

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТИОНОВ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНИОНОВ CO_3^{2-} И NO_3^-

В. И. Шаповал, Е. Д. Лавриненко-Омецинская, В. В. Соловьев

В работе [1] на основании квантовохимического исследования схемы процесса термической диссоциации карбонатсодержащих расплавов при наличии избытка катионов щелочных металлов подтверждено высказанное ранее [2, 3] предположение о металлокомплексном характере электровосстановления кислородсодержащих анионов. Необходимо было конкретизировать особенности поляризации анионов под влиянием катионного окружения. С этой целью в настоящей работе детально изучены процессы взаимодействия анионов CO_3^{2-} и NO_3^- с одно- и двухзарядными катионами. В соответствии с [1] катионами наиболее эффективного действия выбраны Li^+ и Be^{2+} .

Расчеты проводили в рамках метода ССП МО ЛКАО в модифицированном приближении ППДП (вариант Фишера — Кольмара [4, 5]), позволяющем удовлетворительно воспроизводить не только геометрические, но и энергетические параметры соединений. На основании предварительно проведенной оптимизации геометрических параметров карбонат- и нитрат-анионов установлено равновесное расстояние $\text{C}-\text{O}$ в карбонат-ионе 0,129 нм, а в нитрат-ионе — 0,120 нм (соответствующие значения экспериментальных величин $R_{\text{C}-\text{O}}=0,124-0,129$ и $R_{\text{N}-\text{O}}=0,122$ нм [6] при угле связи $\text{OEO}=120^\circ$ ($\text{E}=\text{C}, \text{N}$)). В дальнейшем длины связей $\text{E}-\text{O}$ принимали равными оптимизированным и не варьировали в процессе расчета. Энергии образования связей $\Delta E_{\text{O}-\text{M}}$ определяли по разности полной энергии комплекса и суммы энергий взаимодействующих фрагментов. Энергию связи $\Delta E_{\text{E}-\text{O}}$ в изолированном анионе оценивали из соотношений

$$\Delta E_{\text{C}-\text{O}} = \frac{1}{3} [E_{\text{CO}_3^{2-}} - (E_{\text{C}} + E_{\text{O}_3^{2-}})];$$

$$\Delta E_{\text{N}-\text{O}} = \frac{1}{3} [E_{\text{NO}_3^-} - (E_{\text{N}} + E_{\text{O}_3^-})].$$

В металлокомплексах $\text{M}^{n+} - \text{EO}_3^{m-}$ $\Delta E_{\text{E}-\text{O}(1,2)}$ определяли по одной из формул:

$$\Delta E_{\text{C}-\text{O}} = [E_{[\text{MeCO}_3]^{n-2}} - (E_{\text{CO}_2} + E_{\text{MeO}^{n-2}})];$$

$$\Delta E_{\text{N}-\text{O}} = [E_{[\text{MeNO}_3]^{n-1}} - (E_{\text{NO}_2} + E_{\text{MeO}^{n-2}})].$$

При анализе причин, вызывающих поляризацию анионов и их дальнейший распад, важное значение имеет выяснение места атаки анионных кислородов катионами металла. С этой целью в плоскости XY была проведена оптимизация полных энергий комплексов при радиальной атаке анионов катионами лития и бериллия в диапазоне изменения валентного угла $\text{OEO}(\text{M})$ $0-120^\circ$ с шагом 10° (рис. 1, 2)*.

Анализ энергетических профилей дна долин потенциальных поверхностей комплексов показал, что преимущественным направлением взаимодействия катионов с анионами можно считать биссектрису любого из валентных углов $\text{OEO}(\text{M})$. Кроме того, существуют локальные минимумы энергии, соответствующие взаимодействию катиона с одним из атомов кислорода по направлению связи $\text{E}-\text{O}$. Высота энергетического барьера при переходе из области абсолютного минимума в область локального для анионных комплексов катиона лития существенно ниже, чем для соответствующих комплексов катиона бериллия, что

* Началом отсчета служила ось X .

позволяет предположить большую степень локализации места атаки анионов катионом бериллия по направлению биссектрисы валентного угла ОЭО. При этом энергия взаимодействия М—О в комплексах, образуемых катионом бериллия, приблизительно в 3 раза выше соответствующей величины в комплексах катиона лития (табл. 1). Все это свидетельствует о возможности более эффективного характера внутрианионной поляризации при атаке кислородсодержащих анионов катионами бериллия.

Из рассмотрения значений энергии связей в комплексах следует, что на общем фоне довольно сильного взаимодействия катионов с ани-

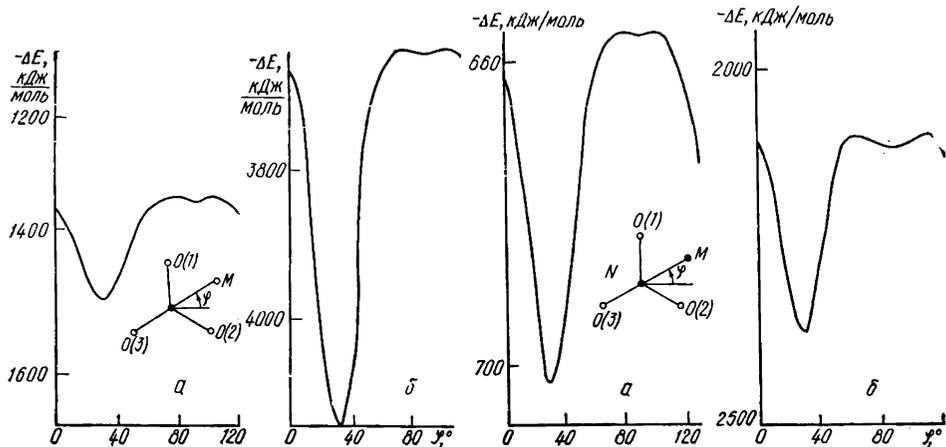


Рис. 1. Энергетический профиль дна долины потенциальных поверхностей взаимодействия катионов лития (а) и бериллия (б) с анионом CO_3^{2-} .

Рис. 2. Энергетический профиль дна долины потенциальных поверхностей взаимодействия катионов лития (а) и бериллия (б) с анионом NO_3^- .

онами обнаруживается заметное различие в характере ослабления связей Э—О под влиянием катиона в анионах CO_3^{2-} и NO_3^- (табл. 1). Если в карбонат-ионе наблюдается ослабление связей С—О (1) и С—О (2) при взаимодействии как с однозарядными, так и двухзарядными катионами, то нитратные комплексы катионов лития и бериллия ведут себя диаметрально противоположно: в $[\text{LiNO}_3]$ происходит заметное (\sim на 200 кДж) усиление связей N—О (1,2), а в $[\text{BeNO}_3]^+$ — наоборот, ослабление почти в 2 раза. Причину следует искать, по-видимому, в особенностях электронного строения центрального атома и катиона.

Анализ малликовенского распределения зарядов на атомах показал (см. табл. 1), что ослабление связей Э—О (1,2) в процессе взаимодействия катионов лития и бериллия с анионами сопровождается переносом заряда с анионных атомов кислорода и центрального атома на катион. Сравнительное рассмотрение заселенностей орбиталей в анионах и их металлокомплексах позволяет установить (табл. 2), что преимущественный перенос заряда осуществляется на орбитали катиона, входящие в состав молекулярных орбиталей σ -типа; роль p_z -орбиталей, входящих в состав π -МО, сравнительно невелика, хотя у катиона бериллия она заметно значительнее, чем лития. Из табл. 2 и 3 можно заключить, что в условиях бидентатного взаимодействия (см. рис. 1) по мере приближения катиона происходит миграция электронной плотности с $2s$ -, $2p_x$ - и $2p_y$ -орбиталей атомов О(1) и О(2) на соответствующие орбитали катиона с образованием связей σ -типа. В случае литиевых комплексов, где вклад $2p_x$ -орбиталей катиона пренебрежимо мал, эффект перераспределения электронной плотности в основном этим ограничивается, что особенно характерно для комплекса $[\text{LiCO}_3]^-$. В бериллиевых комплексах благодаря большей величине положительного заряда катиона наблюдается заметное усиление элект-

Таблица 1

Распределение зарядов и энергетические характеристики анионов CO_3^{2-} и NO_3^- и их металлокомплексов

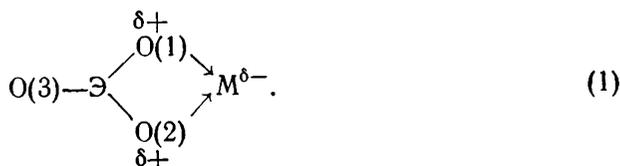
Анион и его металлокомплекс	$-\Delta E$, кДж/моль			$R_{\text{мин}}^{\text{нм}}$	q			
	О—М	Э—О (1,2)	Э—О (3)		М	Э	О (1,2)	О (3)
CO_3^{2-}	—	886,99	886,99	0,129	—	0,499	—0,833	—0,833
$[\text{LiCO}_3]^-$	1491,73	815,52	877,88	0,244	0,329	0,546	—0,615	—0,644
$[\text{BeCO}_3]^0$	4170,77	862,49	429,43	0,185	0,722	0,577	—0,451	—0,397
NO_3^-	—	2134,74	2134,74	0,120	—	0,605	—0,535	—0,535
$[\text{LiNO}_3]^0$	702,04	2349,27	2999,69	0,270	0,684	0,641	—0,469	—0,387
$[\text{BeNO}_3]^+$	2362,04	1385,03	2778,96	0,195	1,160	0,561	—0,346	—0,030

Таблица 2

Заселенности орбиталей в анионах CO_3^{2-} и NO_3^- и их металлокомплексах

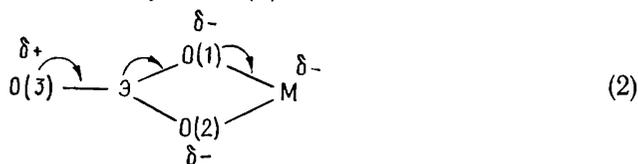
Атом	АО	CO_3^{2-}	$[\text{LiCO}_3]^-$	$[\text{BeCO}_3]^0$	NO_3^-	$[\text{LiNO}_3]^0$	$[\text{BeNO}_3]^+$
Э	2s	1,141	1,118	1,049	1,247	1,238	1,188
	2p _x	0,895	0,896	0,853	1,138	1,137	1,068
	2p _y	0,895	0,869	0,822	1,138	1,131	1,099
	2p _z	0,572	0,561	0,703	0,835	0,853	1,077
О (1)	2s	1,694	1,569	1,505	1,723	1,641	1,550
	2p _x	1,983	1,915	1,735	1,989	1,968	1,852
	2p _y	1,345	1,299	1,401	1,112	1,094	1,095
	2p _z	1,809	1,825	1,820	1,721	1,774	1,848
О (2)	2s	1,694	1,569	1,502	1,723	1,641	1,550
	2p _x	1,504	1,383	1,386	1,332	1,289	1,206
	2p _y	1,824	1,832	1,753	1,771	1,773	1,741
	2p _z	1,808	1,824	1,819	1,721	1,775	1,848
О (3)	2s	1,694	1,688	1,698	1,722	1,718	1,717
	2p _x	1,504	1,458	1,416	1,332	1,327	1,392
	2p _y	1,823	1,806	1,790	1,771	1,768	1,790
	2p _z	1,808	1,724	1,496	1,721	1,581	1,138
М	2s	—	0,216	0,491	—	0,087	0,313
	2p _x	—	0,164	0,227	—	0,101	0,175
	2p _y	—	0,211	0,364	—	0,082	0,257
	2p _z	—	0,064	0,159	—	0,016	0,087

троноакцепторного эффекта катиона (по величине в 2—3,5 раза большего, чем в соответствующих комплексах катиона лития). В результате на атомы кислорода О(1) и О(2) переносится эффективный положительный заряд δ^+ :



Комплекс	Состав МО, %																Тип МО	
	МО	М				Э				О (1)				О (3)				
		2s	2p _x	2p _y	2p _z	2s	2p _x	2p _y	2p _z	2s	2p _x	2p _y	2p _z	2s	2p _x	2p _y		2p _z
CO ₃ ²⁻	ВЗМО	—	—	—	—	—	5,34	6,81	—	0,26	12,11	17,10	—	0,26	12,46	16,31	—	σ
	НВМО	—	—	—	—	—	—	—	71,74	—	—	—	9,42	—	—	—	9,42	π
	НВМО+1	—	—	—	—	43,07	—	—	—	5,33	—	13,63	—	5,33	10,22	3,40	—	σ
[LiCO ₃] ⁻	ВЗМО	5,52	0,27	0,09	—	—	11,76	3,98	—	—	14,98	7,56	—	1,32	23,91	7,98	—	σ
	НВМО	69,72	19,64	6,65	—	0,03	0,13	0,04	—	0,28	0,85	0,56	—	—	0,31	0,10	—	σ
	НВМО+1	—	—	—	96,84	—	—	—	0,36	—	—	—	1,26	—	—	—	—	π
[BeCO ₃] ⁰	ВЗМО	—	—	—	1,35	—	—	—	10,30	—	—	—	9,92	—	—	—	68,39	π
	НВМО	47,20	29,16	9,73	—	0,28	0,24	0,08	—	0,56	4,33	1,37	—	0,01	0,61	0,20	—	σ
	НВМО+1	—	—	—	89,35	—	—	—	0,04	—	—	—	5,16	—	—	—	0,26	π
NO ₃ ⁻	ВЗМО	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20,83	—	—	—	55,99	π
	НВМО	—	—	—	—	—	—	—	60,74	—	—	—	13,08	—	—	—	13,08	π
	НВМО+1	—	—	—	—	35,71	—	—	—	4,21	—	17,24	—	4,21	12,90	4,30	—	σ
[LiNO ₃] ⁰	ВЗМО	—	—	—	0,30	—	—	—	1,37	—	—	—	17,56	—	—	—	63,26	π
	НВМО	81,90	12,78	4,28	—	—	—	—	—	0,23	0,14	0,12	—	0,01	0,02	—	—	σ
	НВМО+1	—	—	—	98,78	—	—	—	0,77	—	—	—	0,10	—	—	—	0,23	π
[BeNO ₃] ⁺	ВЗМО	—	—	—	1,80	—	—	—	12,32	—	—	—	20,43	—	—	—	45,02	π
	НВМО	62,09	24,30	8,12	—	0,11	0,04	0,10	—	0,53	1,59	0,44	—	0,02	0,14	0,05	—	σ
	НВМО+1	—	—	—	4,23	—	—	—	44,62	—	—	—	3,93	—	—	—	43,29	π

Это, в свою очередь, способствует проявлению электронодонорного эффекта p_z -орбиталей атома кислорода O(3) по схеме



Максимальная миграция электронной плотности по p_z -орбиталям, образующим π -МО, закономерно наблюдается в комплексе $[\text{BeNO}_3]^+$. В этом случае электронная плотность, мигрирующая с p_z -орбиталей атома кислорода O(3), составляет $\delta=0,583$ е (аналогичная величина в $[\text{BeCO}_3]$ равна 0,312 е). Именно перераспределением электронной плотности по π -связям объясняется наблюдаемое в нитрат-ионе при взаимодействии с катионом бериллия резкое падение отрицательного заряда на атоме кислорода O(3) с $-0,535$ до $-0,030$. Как следует из данных по заселенности орбиталей (см. табл. 2), перераспределение электронной плотности по схеме 2 носит затухающий характер — максимальная локализация π -электронной плотности ($\delta=0,242$ е) приходится на атом N, тогда как на каждом из лигандных кислорода O(1) и O(2) электронная плотность в два раза меньше ($\delta=0,127$ е), а на p_π -орбитали катиона Be^{2+} $\delta=0,087$ е. Присходящая в комплексе $[\text{BeNO}_3]^+$ активная миграция π -электронной плотности оказывается настолько ощутимой, что для атома азота наблюдается снижение атомного заряда с $+0,605$ до $+0,561$. В комплексе $[\text{LiNO}_3]$ ослабление по сравнению с катионом Be^{2+} электроноакцепторного эффекта катиона Li^+ приводит к уменьшению наведенного электроноакцепторного эффекта атома азота. В этом случае последний приобретает небольшой положительный заряд, а миграция электронной плотности по π -связям проходит в пределах аниона и сопровождается усилением связи N—O(3). Существенная роль π -составляющей в нитратокомплексах подтверждается спектроскопическим исследованием их электронного строения [7].

В комплексах $[\text{LiCO}_3]^-$ и $[\text{BeCO}_3]$ поляризующее действие катиона проявляется главным образом в электроноакцепторной атаке лигандных атомов кислорода, приводящей, по схеме (1), к ослаблению связей Э—O(1, 2). Вклад π -составляющей в перераспределение электронной плотности заметно сказывается только в комплексе BeCO_3 и приводит к ослаблению связи C—O(3) в результате миграции электронов с p_z -орбиталей атома O(3) на p_z -орбитали атомов O(1), O(2) и Be.

Сущность воздействия, которое катион оказывает через центральный атом на электронное распределение в рассматриваемых анионах, во многом аналогична механизму трансвлияния в комплексах переходных металлов, объясняемому на основании учета взаимозависимости между донорно-акцепторными свойствами δ - и π -орбиталей. Согласно [8, 9], смысл этой концепции заключается в том, что проявляемые, например, одним из лигандов δ -акцепторные свойства в процессе образования связи стимулируют параллельное возникновение π -связей с электронодонорным эффектом (если данный лиганд — в нашем случае катион — обладает свободными орбиталями, способными к взаимодействию по π -типу).

Таким образом, возникновение в процессе взаимодействия катиона M с атомами кислорода O(1) и O(2) электроноакцепторного эффекта позволяет реализоваться наведенному π -эффекту, затрагивающему трансатом Э и примыкающий к нему атом кислорода O(3), электронная плотность с которого перераспределяется по всей π -акцепторной

частице $\left[\text{Me} \begin{array}{c} \text{O}(1) \\ \text{O}(1) \end{array} \text{Э} \right]^{\delta+}$ с доминантой на центральном атоме.

Отсюда становится понятным различие в предполагаемом характере

диссоциации — как термической, так и электрохимической — нитратных и карбонатных анионов. Термическая диссоциация, по-видимому, должна проходить по связям Э—О(1, 2). При этом наличие π -связывания в нитратных комплексах усиливается за счет дополнительного вклада ковалентной составляющей энергии связей N—O по сравнению со связями C—O. Поэтому энергия термической диссоциации аниона NO_3^- должна быть выше, чем CO_3^{2-} , в соответствии с проведенным расчетом: $\Delta H_{f,298}(\text{NO}_3^-) = 335,1$; $\Delta H_{f,298}(\text{CO}_3^{2-}) = 145,6$ кДж/моль [10].

Однако наличие у катиона способных к акцептированию π -орбиталей (как, например, у катиона $\text{V}e^{2+}$) позволяет создать на атоме кислорода О(3) в нитрат-анионе близкий к единице положительный заряд и таким образом создает два центра электронной атаки при электровосстановлении — не только катион, но и трансатом кислорода, — что подтверждается коэффициентами при АО в НВМО и НВМО+1 металлокомплексов (см. табл. 3). Изучение процессов электрохимического восстановления анионов CO_3^{2-} и NO_3^- требует специально проведенных квантовохимических расчетов, однако и на основании полученных результатов можно сделать предположение, что и в нитратных комплексах посадка электрона по связи Э—О(3) будет существенно облегчена по сравнению с металлокомплексами аниона CO_3^{2-} .

На основании проведенных квантовохимических расчетов можно заключить, что влияние катионов металла на внутримолекулярную поляризацию кислородсодержащих анионов проявляется не только в отрыве близлежащих атомов кислорода, но и в инициировании перераспределения электронной плотности в комплексе по π -механизму с созданием на трансатоме кислорода избыточного положительного заряда, делающего его центром возможной электронной атаки в процессах электровосстановления. Этим подтверждается предположение, высказанное в [1], о том, что процесс электровосстановления кислородсодержащих анионов в расплавах солей можно отнести к металлокомплексному катализу.

1. Шаповал В. И., Лавриненко-Омецинская Е. Д., Стрелко В. В. О возможности металлокомплексного механизма восстановления кислородсодержащих анионов.— Теорет. и эксперим. химия, 1981, 18, № 6, с. 828—833.
2. Шаповал В. И., Делимарский Ю. К. Уравнения катодных полярограмм с учетом кислотно-основных свойств расплавленных электролитов.— Там же, 1972, 8, № 4, с. 748—756.
3. Шаповал В. И., Резник Г. В. К теории нестационарных процессов электровосстановления анионов в расплавленных солях.— Ионные расплавы, 1974, вып. 2, с. 134—136.
4. Fischer H., Kollmar H. A parametrization of the CNDO method. I. Hydrocarbons.— Teoret. Chim. Acta., 1969, 13, N 3, p. 213—219.
5. Соловьев В. В., Коломиец В. Н. Программа для полупирических расчетов молекул с открытой оболочкой.— Изв. вузов. Физика.— Рукопись деп. в ВИНТИ, № 2929-80 Деп.
6. Гиллеспи Р. Геометрия молекул.— М.: Мир, 1975.— 72 с.
7. Волков С. В. Характеристика нитратокомплексов 3d-металлов в расплавленных солях по данным электронной спектроскопии.— Журн. неорган. химии, 1976, 21, № 6, с. 1676—1680.
8. Берсукер И. Б. Строение и свойства координационных соединений.— Л.: Химия, 1971.— 312 с.
9. Берсукер И. Б. К объяснению трансвлияния.— Журн. неорган. химии, 1964, 9, № 1, с. 36—41.
10. Молекулярные постоянные неорганических соединений / Под ред. К. С. Краснова.— Л.: Химия, 1979.— 448 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила
17.09.82