

УДК 544.18.143

В.В.Соловьев, Л.А.Черненко

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ПУТЕЙ
КАТИОН-АНИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВАХ**

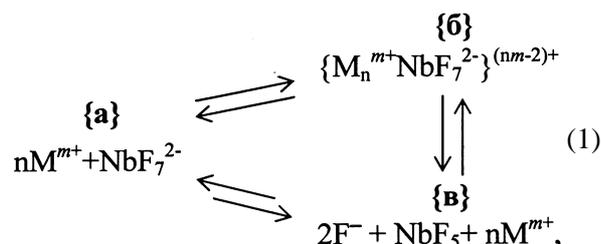
Приведены результаты квантово-химической оценки альтернативных путей взаимодействия аниона NbF_7^{2-} с катионами Li^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} . Показано, что катион-анионное взаимодействие может приводить либо к образованию металлокомплексов вида $\{M_n^{m+}NbF_7^{2-}\}^{(nm-2)+}$, либо к диссоциации аниона под влиянием катионного поля. Определено оптимальное координационное число по катиону для исследуемых металлокомплексов. Установлено, что возможность образования металлокомплексов обусловлена как наличием катионного окружения, так и возникающими под воздействием катионного состава расплава дополнительными электродонорными свойствами атома ниобия.

ВВЕДЕНИЕ. На основании анализа результатов неэмпирических квантово-химических расчетов катион-анионных взаимодействий $nM^{m+} \dots NbF_7^{2-}$ ($M = K^+, Na^+, Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$) в работе [1] было установлено влияние катионного состава расплава на поляризацию аниона NbF_7^{2-} в объемной фазе ниобийсодержащих расплавов. Обнаруженная при этом специфичность взаимодействий аниона NbF_7^{2-} с катионами расплава показала, что внешнесферная катионизация аниона NbF_7^{2-} стимулирует проявление дополнительных донорных свойств центрального атома аниона (атома Nb), а главную “нагрузку” в этом процессе принимают на себя *d*-орбитали атома Nb, превращая его, наряду с катионами, в центр “электронной атаки” в последующих реакциях электровосстановления. Однако полученный результат образования устойчивых металлокомплексов только для монокатионных взаимодействий [1] не позволяет установить механизм формирования электрохимически активных частиц (ЭАЧ) в объемной фазе расплава в случае избытка катионов. Поэтому в данной работе предпринята попытка квантово-химического исследования влияния избытка катионов расплава на процессы образования ЭАЧ в ниобийсодержащих расплавах.

РАСЧЕТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Квантово-химические *ab initio* расчеты проводились нами в рамках программного пакета GAMESS/Firefly (базис SBK и MINI+nd-func) [2, 3], а визуализация результатов расчетов выполнялась с помощью программы ChemCraft [4]. В качестве объектов исследования были выбраны катион-

анионные взаимодействия $nM^{m+} \dots NbF_7^{2-}$ ($M^+ = Li^+, Ca^{2+}$ и Mg^{2+}). Выбор катионов наиболее эффективного действия обоснован в работе [1].

Поскольку экспериментально катион-анионное взаимодействие можно изучить введением в расплав катионов различного типа, а теоретически — путем наращивания катионов в координационной оболочке аниона [5], то схематически процесс катион-анионного взаимодействия в ниобийсодержащих расплавах при избытке катионов можно представить схемой:



где *n* — порядок реакции по катиону (координационное число); *m* — заряд катиона.

Таким образом, катион-анионное взаимодействие может приводить либо к образованию поликоординационных металлокомплексов, либо к разрушению аниона непосредственно под воздействием избытка катионов.

Анализ рассчитанных величин полных энергий взаимодействий $nM^{m+} \dots NbF_7^{2-}$ (схема (1)) и энергий связи (ΔE) анион-катионы, которые определяли как разность полной энергии катионизированной частицы и энергий аниона и катионов:

$$\Delta E = E\{M_n^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(nm-2)+} -$$

$$-E[\text{NbF}_7^{2-}] - E[\text{M}_n^{m+}], \quad (2)$$

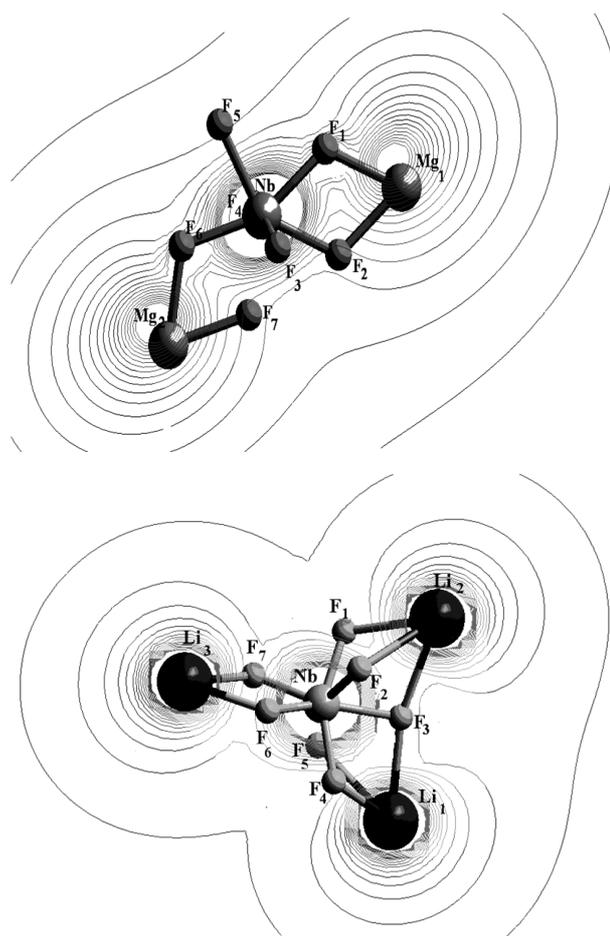
указал на возможность образования в объемной фазе разбавленного расплава устойчивых катионизированных комплексов вида $\{\text{M}_n^{m+} \cdot \text{NbF}_7^{2-}\}^{(mn-2)+}$ (внешнесферная катионизация) с координационными числами $n=1-6$ в результате взаимодействия NbF_7^{2-} с однозарядными катионами и $n=1-3$ — с двухзарядными (табл. 1, рисунок). При последующем увеличении количества катионов в координационной сфере аниона наблюдается тенденция к диссоциации аниона NbF_7^{2-} в соответствии со схемой (1), {в} (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Полная энергия катион-анионных взаимодействий $n\text{M}^{m+} \dots \text{NbF}_7^{2-}$ (E) в соответствии с (1), {а}–{в} и энергия связи (ΔE) анион–катионы в металлокомплексах $\{\text{M}_n^{m+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ (выборочные данные)

$n\text{M}^{m+}$	n	$-E \cdot 10^{-4}$, кДж/моль			$-\Delta E \cdot 10^{-3}$, кДж/моль
		{а}	{б}	{в}	
Li^+	1	58.682	58.783	58.636	1.007
	2	58.682	58.843	58.636	1.611
	3	58.682	58.866	58.636	1.837
	4	58.682	58.858	58.636	1.766
	5	58.682	58.825	58.636	1.427
	6	58.682	58.773	58.636	0.907
	7	58.682	58.623	58.636	-0.100
Ca^{2+}	1	58.682	58.882	58.636	2.000
	2	58.682	58.937	58.636	2.548
	3	58.682	58.880	58.636	2.010
	4	58.682	58.581	58.636	-0.123
Mg^{2+}	1	58.682	58.899	58.636	2.170
	2	58.682	58.959	58.636	2.774
	3	58.682	58.901	58.636	2.191
	4	58.682	58.611	58.636	-0.157

По данным расчета для металлокомплексов $\{\text{M}_n^{m+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ с ростом координационного числа n величины ΔE постепенно увеличиваются, проходя через максимум для $n=3$ в случае катиона Li^+ , и для $n=2$ — для катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (табл. 1), что свидетельствует в пользу внешнесферной катионизации аниона NbF_7^{2-} [1]. Последующее “наращивание” катионов в координационной сфере аниона NbF_7^{2-}



Геометрическое строение и распределение МЭСП для частиц $\{\text{M}_n^{m+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$, где M^{m+} : а — Li^+ ($n=3$; $R(\text{Nb}-\text{F}_{(1),(6)})=1.977$; $R(\text{Nb}-\text{F}_{(3)-(7)})=1.948$; $R(\text{Li}_{(3)}-\text{F}_{(4)})=2.00$ Å; $\angle \text{F}_3\text{NbF}_7=82^\circ$; $\angle \text{F}_2\text{NbF}_7=73^\circ$; $\angle \text{F}_1\text{NbF}_2=145^\circ$); б — Mg^{2+} ($n=2$; $R(\text{Nb}-\text{F}_{(1),(4),(5),(7)})=2.14$; $R(\text{Nb}-\text{F}_{(3),(6)})=1.87$; $R(\text{Mg}-\text{F}_{(4)})=1.913$ Å; $\angle \text{F}_2\text{NbF}_4=80^\circ$; $\angle \text{F}_3\text{NbF}_7=90^\circ$; $\angle \text{NbF}_4\text{Mg}=112^\circ$).

приводит к уменьшению величин ΔE , которые при $n=7$ для катионов Li^+ и $n=4$ для катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} становятся уже положительными, указывая на возможность диссоциации аниона под воздействием катионного окружения и оставая неизменным главный результат — образование устойчивых катионизированных частиц $\{\text{M}_n^{m+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$.

Полученный результат подтверждается величинами порядков связей B_{ij} ($\text{Nb}-\text{F}$) и ($\text{M}^{m+}-\text{F}$) (табл. 2) и свидетельствует о возможности диссоциации аниона под воздействием катионов сильного поляризующего действия в соответ-

Т а б л и ц а 2

Величины порядков связей B_{ij} для комплексов $\{M_n^{m+} [NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ (выборочные данные)

Вид комплекса	n	B_{ij}		
		Nb-F ₍₄₎₋₍₆₎	F(1)-(3),(7)	M ^{m+} -F ₍₄₎₋₍₆₎
$\{Li^+ [NbF_7]^{2-}\}^-$	0	0.654	0.654	—
	1	0.353	0.739	0.221
	2	0.465	0.831	0.203
	3	0.447	0.590	0.190
	4	0.216	0.848	0.152
	5	0.334	0.503	0.150
	6	0.445	0.805	0.122
$\{Ca^{2+} [NbF_7]^{2-}\}$	1	0.263	0.795	0.225
	2	0.263	0.810	0.195
	3	0.234	0.607	0.231
	4	0.004	0.879	0.250
$\{Mg^{2+} [NbF_7]^{2-}\}$	1	0.258	0.821	0.247
	2	0.300	0.850	0.206
	3	0.210	0.512	0.309
	4	-0.115	0.587	0.459

Т а б л и ц а 3

Зарядовые характеристики исследуемых взаимодействий (выборочные данные)

Взаимодействие	n	Nb	-F ₍₁₎	-F ₍₄₎	M ₍₁₎
NbF_7^{2-}	0	1.072	0.433	0.450	—
$nLi^+ \dots [NbF_7^{2-}]$	1	1.153	0.343	0.460	0.637
	2	1.243	0.295	0.514	0.697
	3	1.250	0.364	0.469	0.796
	4	1.288	0.252	0.477	0.797
	5	1.394	0.345	0.463	0.824
	6	1.397	0.389	0.414	0.881
	7	1.405	0.400	0.414	1.000
$nCa^{2+} \dots [NbF_7^{2-}]$	1	1.192	0.298	0.561	1.718
	2	1.307	0.303	0.532	1.823
	3	1.302	0.368	0.465	1.871
	4	1.365	0.372	0.405	1.998
$nMg^{2+} \dots [NbF_7^{2-}]$	1	1.183	0.279	0.528	1.508
	2	1.318	0.206	0.482	1.678
	3	1.391	0.300	0.636	1.703
	4	1.487	0.345	0.616	2.000

вии со схемой (1), {в}.

Анализ энергетических параметров рассчитанных взаимодействий подтверждается результатами сравнительного анализа зарядовых характеристик на атомах по Левдину в “изолированном” анионе NbF_7^{2-} и металлокомплексах и позволяет сделать вывод о том, что внешнесферная катионизация сопровождается перераспределением заряда в целом от аниона к катионам (табл. 3). Степень переноса заряда усиливается как с увеличением удельного заряда катиона, так и с ростом концентрации катионов (табл. 3).

Особенно следует подчеркнуть, что катионы сильного поляризующего действия с увеличением удельного заряда, а также с ростом координационного числа n для катионов одного вида при взаимодействии с анионом стимулируют перераспределение заряда с центрального атома Nb аниона NbF_7^{2-} (большее, чем у атомов фтора) на катионы для всего спектра координационных чисел (табл. 3), вызывая ослабление связей Nb-F (табл. 2) и смещая реакцию (1) по направлению {в}, проходя при этом через стадию образования металлокомплексов $\{M_n^{m+} [NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ (табл. 1).

Сравнительное рассмотрение заселенностей атомных орбиталей (АО) в анионе NbF_7^{2-} и соответствующих металлокомплексах (табл. 4) позволяет установить преимущественный перенос заряда с аниона на s -орбитали катионов. Следует отметить, аналогично монокатионным взаимодействиям [1], роль центрального атома (атома Nb) за счет наличия его d -орбиталей, которые принимают на себя главную “нагрузку” в миграции электронной плотности и тем самым превращая его, наряду с катионами, в наиболее вероятный центр “электронной атаки” в последующих реакциях электровосстановления металлокомплексных частиц.

Ранее на примере монокатионных комплексов было показано, что роль катионов металла в образовании металлокомплексов проявляется не только в непосредственном отрыве примыкающих к катиону атомов фтора, но и в инициировании поляризации аниона по механизму донорно-акцепторного взаимодействия и трансвлияния. При этом возник-

Т а б л и ц а 4

Величины заселенностей АО металлокомплексов $\{M_n^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ (выборочные данные)

Атом	Орби- таль	NbF_7^{2-}	$\{Li_3^+NbF_7^{2-}\}^+$	$\{Ca_2^{2+}NbF_7^{2-}\}^+$	$\{Mg_2^{2+}NbF_7^{2-}\}^+$
Nb	$3d_Z^2$	0.324	0.211	0.208	0.206
	$3d_{XZ}$	0.179	0.341	0.342	0.299
	$3d_{YZ}$	0.178	0.355	0.358	0.385
F ₍₁₎	$2P_Y$	1.356	1.324	1.324	1.351
	$2P_Z$	1.276	1.345	1.349	1.375
F ₍₂₎	$2P_Y$	1.337	1.319	1.320	1.351
	$2P_Z$	1.276	1.373	1.379	1.388
F ₍₃₎	$2P_X$	1.390	1.314	1.308	1.276
	$2P_Y$	1.247	1.323	1.324	1.351
F ₍₄₎	$2P_X$	1.265	1.323	1.315	1.350
	$2P_Y$	1.370	1.332	1.335	1.294
F ₍₅₎	$2P_Y$	1.285	1.311	1.300	1.294
	$2P_Z$	1.335	1.322	1.327	1.330
F ₍₆₎	$2P_Y$	1.302	1.332	1.336	1.294
	$2P_Z$	1.335	1.323	1.327	1.330
F ₍₇₎	$2P_X$	1.251	1.342	1.349	1.350
	$2P_Y$	1.386	1.312	1.301	1.294
M_n^{m+}	<i>s</i>	—	0.053	0.066	0.100

новение в процессе взаимодействия катиона с ближайшими атомами фтора перераспределения заряда вызывает возникновение донорного эффекта не только на отдаленных от катиона атомах фтора, но и, главным образом, на центральном атоме. Эта общая концептуальная схема реализуется с ростом координационного числа по катиону и приобретает наиболее четкий эффект с увеличением удельного заряда катиона. На основании проведенных квантово-химических расчетов можно заключить, что влияние катионов металла на внутримолекулярную поляризацию аниона проявляется в инициировании перераспределения электронной плотности по донорно-акцепторному механизму, создавая 2 основных центра “электронной атаки” в реакциях восстановления — центральный атом (Nb), а также катион (на рисунке показаны линии молекулярного электростатического положительного потенциала (МЭСП), которые наглядно демонстрируют 2 центра электрофильной

атаки — катион и центральный атом, около которых находится область наибольших положительных значений МЭСП).

Таким образом, проведенные квантово-химические расчеты показали, что взаимодействие структурных частиц разбавленного ниобийсодержащего расплава в рамках модели катион-анионных взаимодействий приводит к образованию металлокомплексов вида $\{M_n^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ с широким спектром координационных чисел по механизму донорно-акцепторного взаимодействия. Однако при достижении определенной концентрации катионов по отношению к аниону равновесие (1) может приводить к диссоциации по механизму {в}, указывая на зависимость стехиометрии реакции катион-анионного взаимодействия от удельного заряда и концентрации катионов, объясняя тем самым предположение о том, что процесс последующего электровосстановления анионов NbF_7^{2-} в расплавах солей можно

отнести к металлокомплексному катализу.

РЕЗЮМЕ. Наведено результати квантово-хімічної оцінки альтернативних шляхів взаємодії аніона NbF_7^{2-} з катіонами Li^+ , Ca^{2+} і Mg^{2+} . Показано, що катіон-аніонна взаємодія може приводити або до утворення металокомплексів виду $\{M_n^{m+}NbF_7^{2-}\}^{(mn-2)+}$, або до дисоціації аніона під впливом катіонного поля. Визначено оптимальне координаційне число по катіону для досліджуваних металокомплексів. Встановлено, що можливість утворення металокомплексів зумовлена як наявністю катіонного оточення, так і виникаючими під дією катіонного складу розплаву додатковими електродонорними властивостями атома ніобію.

SUMMARY. The results of quantum-chemical evaluation of the alternative ways anion NbF_7^{2-} with the cations Li^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} interactions; shown that the cation-anion interactions can cause either formation of cationized complexes: $\{M_n^{m+}NbF_7^{2-}\}^{(mn-2)+}$, or to dissociation of anion under influence of cationic field. The optimal coordination numbers of the cation for the study

complexes of the metals. The possibility of the formation complexes of the metal is due to the presence of the cationic environment, as well as emerging under the influence of the cationic composition of the melt properties elektrodonor additional atom of niobium it is established.

Полтавский национальный технический университет
им. Юрия Кондратюка

ЛИТЕРАТУРА

1. *Соловьев В.В., Черненко Л.А.* // Укр. хим. журн. -2012. -№ 4. -С. 98—102.
2. [http:// www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html](http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html)
3. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // Comput. Chem. -1993. -№ 14. -Р. 1347.
4. <http://www.chemcraftprog.com/2011/> Zhurko.htm
5. *Шаповал В.И., Соловьев В.В., Мальшев В.В.* // Успехи химии. -2001. -№ 2. -С. 182—199.

Поступила 25.11.2011