

УДК 544.18.143

В.В.Соловьев, Л.А.Черненко

ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ В НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВАХ

На основании сравнительного анализа результатов неэмпирических расчетов энергий НВМО и активационных барьеров восстановления "изолированного" аниона NbF_7^{2-} и его катионизированных форм установлено, что влияние катионного окружения на элементарный акт переноса заряда приводит к активации фторониобата в приэлектродном слое в реакциях электровосстановления.

ВВЕДЕНИЕ. В работе [1] на основании анализа результатов неэмпирических квантово-химических расчетов в рамках модельной схемы катион-анионных взаимодействий [2] установлено влияние катионного состава расплава на поляризацию аниона NbF_7^{2-} в объемной фазе ниобийсодержащих расплавов. Результаты квантово-химической оценки альтернативных путей взаимодействия аниона NbF_7^{2-} с катионами Li^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} показали [1], что катион-анионное взаимодействие может приводить либо к образованию катионизированных металлокомплексов вида $\{M_n^{m+}NbF_7^{2-}\}^{(nm-2)+}$, либо к диссоциации аниона под воздействием катионного поля. Обнаруженная при этом специфичность катион-анионных взаимодействий аниона NbF_7^{2-} с катионами расплава свидетельствует о том, что внешнесферная катионизация аниона NbF_7^{2-} стимулирует проявление дополнительных донорных свойств центрального атома Nb аниона, а главную "нагрузку" в этом процессе принимают на себя *d*-орбитали атома Nb.

Поскольку катионный состав расплава является определяющим в механизме образования катионизированных металлокомплексов [1], целесообразно дать квантово-химическую оценку воздействия катионного состава расплава на изменение реакционной способности катионизированных металлокомплексов расплава.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Квантово-химические *ab initio* расчеты проведены нами в рамках программного пакета GAMESS/Firefly (база SBK и MINI+nd-func) [3, 4]. В качестве объектов исследования выбраны катионизированные металлокомплексы $\{M_n^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(nm-2)+}$, образование которых возможно вследствие катион-анионных взаимодействий $nM^+ \dots NbF_7^{2-}$

($M^+ = Na^+, K^+$), а в качестве катионов наиболее эффективного действия — Li^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} в объемной фазе ниобийсодержащих расплавов. Выбор катионов обоснован в работе [1].

Для оценки реакционной (восстановительной) способности электрохимически активных комплексов (ЭАК) в рамках квантово-химического подхода применяли величины активационных барьеров восстановления ЭАК (δ), которые, согласно теории элементарного акта электродных реакций [5—7], определяли как разность рассчитанных полных энергий ЭАК в момент присоединения *z*-электронов в седловой точке поверхности потенциальной энергии (E^\ddagger) при равновесном значении координаты реакции X_z и полных энергий этих же ЭАК в начальном состоянии (E_0) при равновесном значении координаты реакции X_0 (рис. 1):

$$\delta = E^\ddagger_z - E_0. \tag{1}$$

Величины энергий E_0 для каждой из ЭАК

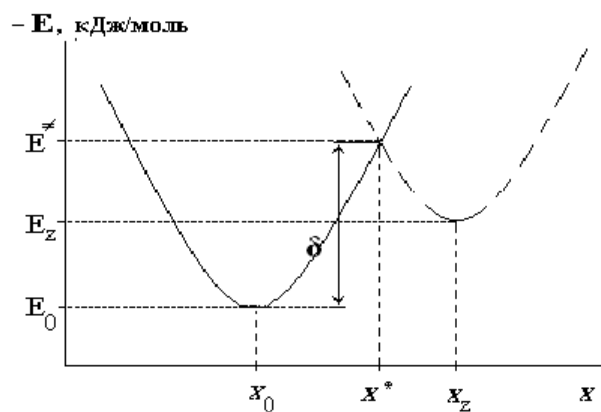


Рис. 1. Потенциальные кривые начального и конечного состояний системы.

Т а б л и ц а 1

Величины активационных барьеров ($\delta \cdot 10^{-3}$, кДж/моль) при 5-электронном переносе

ЭАК	<i>n</i>						
	0	1	2	3	4	5	6
NbF_7^{2-}	7.120	—	—	—	—	—	—
$\{\text{K}_n^+[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(n-2)+}$	—	3.109	1.630	0.625	-0.585	-1.738	-2.345
$\{\text{Na}_n^+[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(n-2)+}$	—	3.631	1.909	0.562	-0.454	-1.696	-2.762
$\{\text{Li}_n^+[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(n-2)+}$	—	4.219	2.056	0.924	-0.509	-1.867	-2.773
$\{\text{Ca}_n^{2+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(2n-2)+}$	—	2.673	-0.525	-3.487	—	—	—
$\{\text{Mg}_n^{2+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(2n-2)+}$	—	2.494	-1.231	-4.463	—	—	—

Т а б л и ц а 2

Величины энергий НВМО ($E' \cdot 10^{-3}$, кДж/моль) для ЭАК

ЭАК	<i>n</i>						
	0	1	2	3	4	5	6
$\{\text{Li}_n^+[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(n-2)+}$	0.834	0.265	-0.001	-0.424	-0.734	-1.058	-1.271
$\{\text{Ca}_n^{2+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(2n-2)+}$	0.834	-0.178	-0.714	-1.468	—	—	—
$\{\text{Mg}_n^{2+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(2n-2)+}$	0.834	-0.242	-0.901	-1.557	—	—	—

рассчитывали обычным образом, а величины E^{\ddagger} , отвечающие переходному состоянию системы (седловые точки на поверхности потенциальной энергии (ППЭ)), — по предусмотренной в программе GAMESS/Fire Fly процедуре.

Сравнительный анализ найденных в соответствии с формулой (1) величин δ для “изолированного” ниобат-иона и катионизированных частиц [8] при 5-электронном переносе заряда [9, 10] указывает на увеличение восстановительной способности аниона NbF_7^{2-} в результате катион-анионного взаимодействия (табл. 1). Анионы и катионы фонового электролита (K, Na/Cl) приводят к снижению величин активационных барьеров восстановления ЭАК [8], но к более “мягкому”, по сравнению с катионами сильного поляризирующего действия (табл. 1). Обнаруженный эффект усиливается как с ростом координационного числа *n* для катионов одного сорта, так и

с увеличением удельного заряда катиона для одинаковых координационных чисел *n* (табл. 1, рис. 2).

Полученные результаты не только указывают на то, что состав фонового электролита принципиально не влияет на восстановительную способность ЭАК, но и подчеркивают справедливость выбранной концепции моделирования механизма формирования ЭАК в расплавах в соответствии с модельной схемой катион-анионного взаимодействия [8].

Сравнительный анализ величин энергий E' нижних вакантных молекулярных орбиталей (НВМО) ЭАК (табл. 2) показал, что катион-анионное взаимодействие приводит к значительному снижению величин E' для катионизированных частиц, по сравнению с “изолированным” анионом NbF_7^{2-} , которое коррелирует со снижением величин активационных барьеров под воздействием катионов в ряду $\text{Li}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$ с увеличением коор-

динационного числа *n* для катионов одного вида. Полученный результат позволяет еще раз подтвердить влияние катионного состава электролита на восстановительную способность фторониобата.

Анализ зарядовых характеристик ЭАК по Левдину позволяет определить положение “реакционных центров” ЭАК при электровосста-

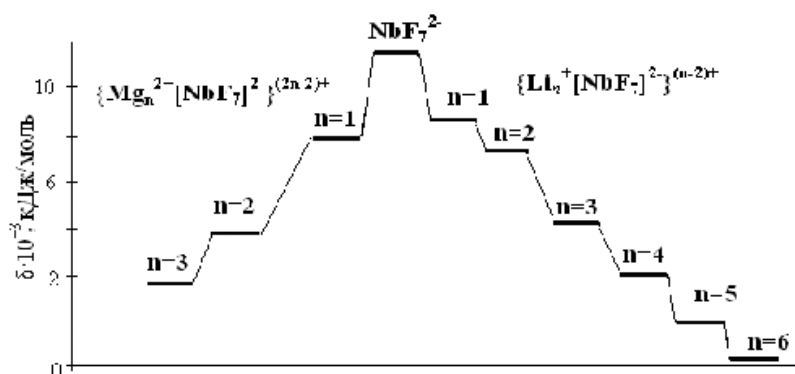


Рис. 2. Сравнительная диаграмма изменения величин активационных барьеров катионизированных форм иона ниобата при 5-электронном переносе.

новлении. Так, при 5-электронном переносе в электродных реакциях на “изолированный” ниобат-ион на атоме ниобия происходит изменение заряда от 0.931 до -3.273 ат.ед., указывая на то, что при восстановлении “изолированного” иона ниобата атом Nb выступает главным центром “электронной атаки” (табл. 3).

При “наращивании” катионов в координационной оболочке аниона наблюдаются два главных центра электронной атаки — атом Nb и катион M^{m+} с доминантой на катионе, на фоне незначительных изменений зарядов на атомах фтора аниона NbF_7^{2-} (табл. 3). Полученный эффект усиливается как с увеличением удельного заряда катиона, так и с ростом координационного числа, проходя через максимум при $n = 3$

в случае $M^{m+} = Li^+$ и $n=2$ — для Ca^{2+} и Mg^{2+} (табл. 3). Так, для частицы $\{Li_3^+[NbF_7]^{2-}\}^+$, участвующей в 5-электронном переносе в электродных реакциях, заряд на атоме Nb изменяется на 0.20, а на катионе лития — на 1.46 ат.ед. Для частиц $\{Ca_2^{2+}[NbF_7]^{2-}\}^{2+}$ заряд на атоме Nb изменяется на 0.33, а для $\{Mg_2^{2+}[NbF_7]^{2-}\}^{2+}$ — на 0.52 ат.ед.; заряд на одном катионе кальция изменяется на 2.85, а на катионе магния — на 1.80 ат.ед. (табл. 3). Следовательно, анализ зарядовых характеристик ЭАК позволил обнаружить два главных центра электронной атаки — атом ниобия и, главным образом, катионы.

Для обеспечения надежности и достоверности полученных результатов в обосновании механизма электродных реакций целесообразным является сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными. Для этого нами дополнительно проведен расчет энергий активаций (активационного барьера) в рамках теории абсолютных скоростей реакций (теория Эйринга, Эванса и Поляни) для частиц ниобийсодержащих расплавов $\{M_n^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$.

Согласно теории абсолютных скоростей реакций, аналогично теории Аррениуса для температурной зависимости константы скорости $k(T)$, величина гетерогенной константы скорости реакции определяется уравнением:

$$k(T) = \chi \frac{k_B T Q^*(T)}{h Q_{AB}(T)} e^{-E_a/RT}, \quad (2)$$

откуда энергия активации

$$E_a = \ln \left[\frac{k(T) h Q_{AB}(T)}{\chi k_B T Q^*(T)} \right] RT, \quad (3)$$

где χ — трансмиссионный коэффициент ($\chi = 1$); h — постоянная Планка; k_B — постоянная Больцмана; E_a — энергия активации; $Q^*(T)$ и $Q_{AB}(T)$ — найденные квантово-химическими методами статистические суммы частиц ЭАК в переходном состоянии при присоединении $6e^-$ и пред-

Т а б л и ц а 3

Заряд на атомах ЭАК* и ЭАК+5e⁻ (выборочные данные)

ЭАК	n	Nb	F ₍₁₎	F ₍₄₎	M ₍₁₎	M ₍₂₎
NbF ₇ ²⁻	0	0.931	-0.415	-0.415	—	—
		-3.273	-0.524	-0.524		
{Li _n ⁺ [NbF ₇] ²⁻ } ⁽ⁿ⁻²⁾⁺	1	1.153	-0.379	-0.460	0.637	—
		0.740	-0.569	-0.494	-3.180	
	2	1.287	-0.344	-0.439	0.736	0.736
		1.739	-0.447	-0.359	-2.007	-2.007
	3	1.251	-0.334	-0.365	0.796	0.750
		0.799	-0.528	-0.572	-0.331	-0.672
4	1.289	-0.253	-0.477	0.801	0.882	
	0.811	-0.497	-0.522	-0.217	0.404	
5	1.392	-0.346	-0.464	0.824	0.895	
	0.540	-0.462	-0.522	-0.101	0.507	
6	1.397	-0.389	-0.414	0.882	0.902	
	1.248	-0.389	-0.420	0.217	-0.125	
{Ca _n ²⁺ [NbF ₇] ²⁻ } ⁽²ⁿ⁻²⁾⁺	1	1.193	-0.296	-0.562	1.719	—
		0.837	-0.475	-0.574	-2.134	
	2	1.307	-0.303	-0.524	1.824	1.824
		0.896	-0.479	-0.560	-1.109	-1.109
	3	1.303	-0.409	-0.416	1.871	1.857
		0.929	-0.459	-0.479	0.037	0.801
{Mg _n ²⁺ [NbF ₇] ²⁻ } ⁽²ⁿ⁻²⁾⁺	1	1.184	-0.293	-0.528	1.509	—
		-0.203	-0.580	-0.781	-0.552	
	2	1.319	-0.279	-0.474	1.678	1.678
		0.766	-0.487	-0.510	-0.132	-0.132
	3	1.451	-0.159	-0.661	1.720	1.851
		0.705	-0.514	-0.688	0.706	0.663

* В числителе — ЭАК, в знаменателе — ЭАК+5e⁻.

Т а б л и ц а 4

Величины рассчитанных квантово-химически полных статистических сумм частиц $\{M_n^{m+} [NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ в начальном ($Q_{AB}(T) \cdot 10^{17}$) и в переходном ($Q^*(T) \cdot 10^{17}$) состояниях при присоединении be^- (выборочные данные)

n	Li ⁺		Mg ²⁺	
	$Q_{AB}(T)$	$Q^*(T)$	$Q_{AB}(T)$	$Q^*(T)$
1	0.0017	0.0019	0.0048	0.0077
2	0.0074	0.0441	0.0573	0.0132
3	0.7032	4.1989	2.0815	0.0516
4	2.1972	28.052	19.1600	1549.43

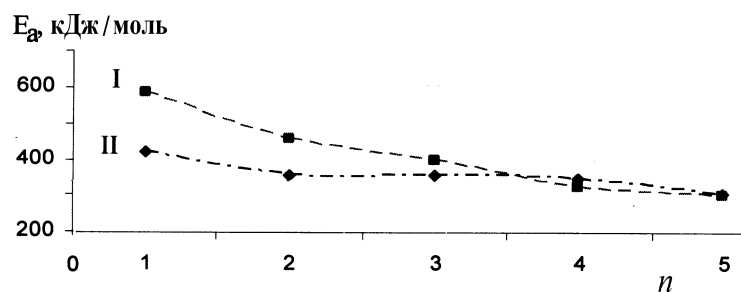


Рис. 3. Зависимость энергии активации 5-электронного переноса на частицу $\{Li_n^+ [NbF_7]^{2-}\}$: I — полученная из расчетных данных (формула (1)); II — при обработке экспериментальных данных (формула (3)).

реакционного комплекса $\{M_n^{m+} [NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$, включающие внутренние степени свободы и вращение частиц.

Сравнение величин энергий активаций, рассчитанных квантово-химически по формуле (1) и найденных по формуле (3) при обработке экспериментальных данных [9, 10] с учетом статистических сумм, представленных в табл. 4, демонстрирует хорошее соответствие результатов квантово-химических расчетов с результатами экспериментальных исследований (рис. 3), а также в очередной раз подтверждает существенное влияние кислотно-основных свойств среды на реакционную способность ЭАК.

Таким образом, в работе на основе результатов анализа квантово-химических расчетов получена информация об энергетических и зарядовых характеристиках ЭАК $\{M_n^{m+} [NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ при 5-электронном переносе заряда в реакциях

восстановления. Обнаружено, что увеличение акцепторных свойств атома ниобия и катионов ЭАК как с увеличением удельного заряда катиона, так и с ростом координационного числа коррелирует со снижением величин активационных барьеров при многоэлектронном переносе заряда. Последнее указывает на влияние катионного состава на увеличение реакционной способности иона ниобата в процессах восстановления. Соответствие величин энергий активаций, полученных на основе экспериментальных данных, и активационных барьеров, полученных квантово-химическим путем, подтверждает правильность выбора теоретического подхода в рамках модельной схемы катион-анионных взаимодействий при моделировании реакции переноса электронов для участвующих в электродных реакциях ЭАК, а также позволяет, не прибегая к проведению экспериментальных исследований, требующих значительных машинных затрат, качественно прогнозировать физико-химические свойства других расплавов на основе результатов квантово-химических методов исследований.

РЕЗЮМЕ. На основі порівняльного аналізу результатів неемпіричних розрахунків енергій НВМО і активационних бар'єрів відновлення "ізолюваного" аніона NbF_7^{2-} та його катіонізованих форм встановлено, що вплив катіонного оточення на елементарний акт переносу заряду приводить до активації фтороніобату в приелектродному шарі в реакціях електровідновлення.

SUMMARY. Based on the results of the comparative analysis of the results of ab initio calculations of the energies of LUMO and activation barriers recovery "isolated" anion NbF_7^{2-} cationic forms and found that the influence of the cationic environment on the elementary act of charge transfer leads to activation fluorine niobate in the sheath in the reactions of the electroreduction.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьев В.В., Черненко Л.А. // Укр. хим. журн. -2012. -78, № 4. -С. 99—104.
2. Шаповал В.И., Соловьев В.В., Мальшиев В.В. // Успехи химии. -2001. -№ 2. -С. 182—199.
3. <http://www.msg.ameslab.dov/GAMESS//GAMESS.html>

4. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. -1993. -№ 11. -P. 1347—1363.
5. Dogonadze R.R., Kuznetsov A.M., Vorotyntsev M.A. // Phys. St. Sol. -1972. -**54**, № 1. -P. 125—134.
6. Dogonadze R.R., Kuznetsov A.M., Vorotyntsev M.A. // Ibid. -1972. -**54**, № 1. -P. 425—430.
7. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М., Левич В.Г. // Электрохимия. -1979. -**3**, № 6. -С. 739—790.
8. Соловйов В.В., Черненко Л.О. // Укр. хим. журн. -2012. -**78**, № 6. -С. 86—90.
9. Кузнецов С.А., Глаголевская А.Л., Гриневич В.В., Стангрит П.Т. // Электрохимия. -1992. -**28**, № 6. -С. 1344—1361.
10. Popova V., Kremenetsky V.G., Solov'ev V.V. et al. // Russian J. Electrochem. -2010. -**46**, №. 6. -P. 671—679.

Полтавский национальный технический университет им. Юрия Кондратюка

Поступила 15.01.2013