

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРОЕНИЯ
И ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ОКСИАНИОНОВ
НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ II И III ПЕРИОДОВ© 2019 г. Н. И. Баранов¹, К. В. Боженко¹, Н. Н. Бреславская²,
Т. Ю. Михайлова², С. П. Долин², *¹Российский университет дружбы народов, Россия, 117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Россия, 119071 Москва, Ленинский пр-т, 31

*e-mail: dolin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 18.06.2018 г.

После доработки 06.08.2018 г.

Принята к публикации 15.08.2018 г.

С использованием различных квантово-химических методов рассмотрены причины различия координационных чисел центральных атомов (Э) в структурах оксианионов непереходных элементов II и III периодов. Изучены изоэлектронные серии — треугольные ЭО₃ и тетраэдрические ЭО₄ — как в изолированном состоянии (ионы), так и с учетом протонного и катионного окружения (кислоты и соли). Путем моделирования элементарного акта реакций присоединения типа Н_кЭО₃ + Н₂О = Н_{к+2}ЭО₄ (даже в такой наиболее упрощенной форме) показано, что в случае Э(II) указанные (часто сильно эндотермические) реакции не протекают, тогда как в случае Э(III) они протекают безбарьерно. Проанализированы имеющиеся немногочисленные отклонения от этого опытного факта. Обсуждены возможные более сложные подходы с учетом среды (прежде всего водной) и проведен анализ роли различных Н-связей.

Ключевые слова: квантовая химия, оксианионы непереходных элементов, Н-связи, внутри- и межмолекулярные Н-связи, элементарный акт химических реакций

DOI: 10.1134/S0044457X19030036

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды и оксианионы непереходных элементов изучались неоднократно, но и в настоящее время они привлекают внимание исследователей, которые продолжают изучать их с применением современных методов, как экспериментальных, так и теоретических [1–4]. Однако имеется ряд вопросов, до сих пор не получивших убедительного объяснения на микроскопическом уровне [5–7]. К ним относится, например, взаимосвязь между пространственным строением оксианионов, включая координационное число (КЧ) центрального атома, и свойствами соответствующих кислот, солей и комплексов на их основе, наиболее важными из которых являются стабильность и реакционная способность.

В настоящей работе изучены оксианионы непереходных элементов II и III периодов. Для элементов II периода характерна тригональная координация центрального атома (КЧ = 3), тогда как для элементов III периода — тетраэдрическая (КЧ = 4). Изучены причины нарушения принципа изоэлектронности для первых систем с цен-

тральным атомом из 6- и 7-ой групп обоих периодов, связанного с отсутствием стабильной тригональной координации систем О₄ и FO₃⁺ и с ее наличием у серы и хлора.

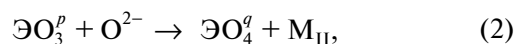
Возможный способ микроописания этой задачи связан с применением различных теоретических (численных) подходов, среди которых квантовая химия (КХ) занимает особое место, поскольку позволяет оценить электронные и структурные параметры [8, 9]. Отметим, что такой КХ-анализ можно проводить разными способами [10–12].

Нами рассмотрены особенности реакции присоединения, которую можно записать в виде:



где Э(II) = В–F, Э(III) = Al–Cl.

Эти модельные газофазные реакции изучены в чисто ионном и протонированном (кислоты) виде:



где $p = -3...+1$; $q = -5...-1$.

Предлагаемый КХ-анализ выполнен в двух вариантах, в первом проанализирована энергетика (тепловые эффекты M_{II} , M_{III}) наиболее простых реакций присоединения, а во втором проведено моделирование элементарного акта их возможного протекания, начиная (для всех изоэлектронных серий) с простейшего газофазного случая.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчеты электронного строения всех указанных выше систем проводили с полной оптимизацией геометрии, а также путем анализа нормальных колебаний и с учетом термических поправок (при 298K, 1 атм) разными методами: RHF, DFT (B3LYP, MO6), MP n ($n = 2-4$), QCISD, CCSD в рамках комплекса программ Gaussian-09.

В подавляющем большинстве расчетов использовали базисный набор гауссовых функций 6-311+G(d,p) – экономный способ получения численных данных для указанных систем с разумной точностью. Этот вывод основан на результатах проведенного нами предварительного анализа (в рамках методов DFT, MP2, QCISD и CCSD) зависимости результатов расчетов с привлечением двух расширенных базисов: 6-311+G(2d,2p) и aug-cc-pVTZ. Кроме того, показано, что расчеты в рамках MP4SDQ/6-311+G(d,p) практически точно воспроизводят электронное строение CO, CO₂ и некоторых других малых молекул.

Для каждой из систем, указанных в уравнениях (2) и (3), методом натуральных орбиталей выполнен анализ распределения электронной плотности [13, 14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ энергетики ионных реакций типа (1) показал, что реакции с участием в качестве центрального атомов 3-, 4- и 5-ой групп обоих периодов являются эндотермическими, аналогичные реакции с участием атомов 6- и 7-ой групп обоих периодов – экзотермическими (табл. 1).

Полученная информация по энергетике не может дать окончательный ответ о стабильности этих систем, но позволяет предположить, что основной причиной стабильности является молекулярный заряд оксианиона. Это предположение подтверждается, в частности, отсутствием надежных данных по строению ионов VO_4^{5-} и AlO_4^{5-} , так как расчеты для них почти во всех методах не удается довести до конца.

В системах с большими отрицательными зарядами сильное отталкивание лигандов должно приводить к значительному удлинению связей Э–О, которое в действительности не наблюдается.

Если считать, что вероятность протекания экзотермических реакций выше, чем эндотермических, то использование изолированных анионов из любого изоэлектронного ряда в качестве модельных для изучения элементарного акта реакций присоединения типа (2) крайне нежелательно. Однако, согласно результатам расчетов энергетики реакций типа (3), реакции с участием протонированных оксианионов В, С, N остаются эндотермическими, тогда как соответствующие реакции с участием оксианионов от Al до Cl меняют свой характер и становятся экзотермическими. С учетом сделанного выше предположения протонированные системы (“кислоты”) даже в изолированном виде гораздо точнее описывают опытные данные. Подчеркнем, что полученные в расчетах всех рассмотренных систем этого типа (тригональных и тетрагональных) межатомные расстояния Э–О с точностью 0.02 Å воспроизводят их средние значения в соответствующих твердотельных системах. Этот же качественный эффект был обнаружен и в расчетах при замене водородного окружения на катионное (как в солях) с участием щелочных металлов (лития и др.), что позволило подтвердить существенную роль второй координационной сферы в строении оксианионов во всех рассмотренных случаях.

Иными словами, нейтральные системы (протонированные или катионные) даже в изолированном виде являются более подходящими структурными моделями при микроописании элементарного акта соответствующих реакций присоединения (3).

Вместе с тем проведенная серия расчетов изолированных анионов (включая многозарядные) показала, что полученные данные по электронной структуре для каждой изоэлектронной серии правильно описывают последовательное возрастание ковалентного характера связи Э–О с ростом порядкового номера Э. Из этих же расчетов следует простое объяснение низкой стабильности тригональных молекул O₄ и FO₃⁺ и тетраэдрических O₅²⁻ и FO₄⁻, поскольку указанные структуры соответствуют в каждом случае только высокоэнергетическим локальным минимумам, а не глобальным.

Таким образом, описанные выше расчеты энергетики реакций (2) и (3) позволили, на наш взгляд, однозначно выбрать протонированные ионы в качестве простых структурных моделей для дальнейшего анализа.

Реакция присоединения (3)

Элементарный акт этой реакции можно изучать по-разному. Чаще всего для таких целей применяют КХ-метод переходного состояния, реализуемый в комплексе программ Gaussian-09 в виде

Таблица 1. Тепловые эффекты реакций типа (2) и (3) с учетом поправок на энергию нулевых колебаний, ккал/моль

Реакция	Эффект	HF	B3LYP	MP2	MP4SDQ	QCISD	CCSD
$\text{BO}_3^{3-} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{BO}_4^{5-}$	Эндо	407.29	—	—	—	—	—
$\text{CO}_3^{2-} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_4^{4-}$	Эндо	392.45	360.60	361.17	356.30	—	—
$\text{NO}_3^- + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{NO}_4^{3-}$	Эндо	150.92	154.69	166.15	157.77	151.60	150.80
$\text{O}_4(\text{d3h}) + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_5^{2-}$	Экзо	-200.29	-150.40	-116.32	-152.70	-157.94	-160.15
$\text{O}_4(\text{d2d}) + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_5^{2-}$	Экзо	-161.62	-144.11	-117.28	-129.64	-136.97	-137.04
$\text{O}_4(\text{d2h}) + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_5^{2-}$	Экзо	-193.35	-78.04	—	-99.47	-89.96	-90.97
$\text{O}_4(\text{c2v}) + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_5^{2-}$	Экзо	-167.72	—	—	-90.56	-89.63	—
$\text{O}_4(\text{c2h}) + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_5^{2-}$	Экзо	-178.84	-94.34	—	-105.43	-104.54	-108.60
$\text{FO}_3^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{FO}_4^-$	Экзо	—	-513.84	-452.71	—	—	—
$\text{SiO}_3^{2-} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{SiO}_4^{4-}$	Эндо	257.16	245.85	251.65	245.61	—	—
$\text{PO}_3^- + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$	Эндо	20.05	33.78	42.22	37.41	30.93	30.12
$\text{SO}_3 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	Экзо	-266.26	-235.06	-221.00	-230.72	-237.26	-240.53
$\text{ClO}_3^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{ClO}_4^-$	Экзо	-591.54	-543.62	-515.18	-536.83	-544.30	-548.55
$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_4\text{BO}_4^-$	Экзо	-45.20	-45.62	-51.32	-51.59	-51.83	-52.12
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{c2v}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{CO}_4(\text{s4})$	Эндо	11.04	11.94	9.21	7.86	7.755	7.30
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{c2v}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{CO}_4(\text{C1})$	Эндо	14.30	14.78	11.97	—	10.60	10.18
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{Cs}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{CO}_4(\text{s4})$	Эндо	23.44	23.82	21.15	19.89	19.76	19.30
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{Cs}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{CO}_4(\text{C1})$	Эндо	12.25	13.30	10.30	—	8.98	8.53
$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{NO}_4$	Эндо	43.46	45.18	49.20	43.73	43.03	42.63
$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-$	Экзо	-91.61	-87.12	-90.85	-91.97	-92.22	-92.67
$\text{AlO}_3^{3-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HAlO}_4^{4-}$	Эндо	—	218.10	204.08	—	—	—
$\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{c2v}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{s4})$	Экзо	-71.70	-60.82	-62.50	-64.27	-64.62	-65.45
$\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{c2v}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{C1})$	Экзо	-70.02	-59.15	-60.85	—	-62.91	-63.74
$\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{Cs}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{s4})$	Экзо	-72.86	-61.92	-63.71	-65.35	-65.67	-66.54
$\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{Cs}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{C1})$	Экзо	-71.17	-60.24	-62.06	—	-63.97	-64.83
$\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$	Экзо	-47.74	-36.58	-37.17	-39.14	-39.59	-40.42
$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	Экзо	-22.00	-11.76	-9.06	-13.25	-14.02	-14.71
$\text{ClO}_3^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{HClO}_4$	Экзо	-277.75	-253.47	-237.28	-251.79	-253.52	-255.13
$\text{SiO}_3^{2-} + \text{SiO}_4^{4-} \rightarrow \text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	Эндо	445.66	437.13	435.98	433.25	—	—
$\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{c2v}) + \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{s4}) \rightarrow \text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	Экзо	-78.57	-65.26	-69.82	-71.70	-71.96	—
$\text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow \text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	Экзо	-81.41	-68.01	-72.29	—	-74.67	—
$\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{c2v}) + \text{H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow \text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	Экзо	-80.25	-66.93	-71.47	—	-73.61	—
$\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{Cs}) + \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{s4}) \rightarrow \text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	Экзо	-79.72	-66.36	-71.04	-72.78	-72.96	—

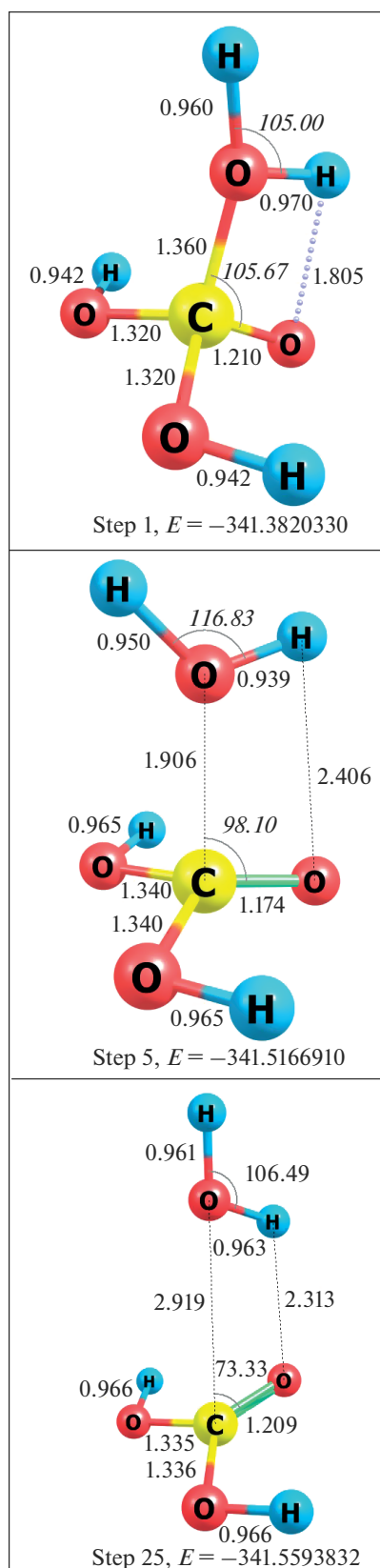


Рис. 1. Сходимость процедуры самосогласования по данным ВЗЛУР/6-311+G(*d,p*) (ат. ед.) для эндотермической реакции (3) с получением H_2CO_3 и H_2O .

процедур поиска переходного состояния (TS) – QST2, QST3 – с последующим построением координаты реакции IRC для проверки. При его реализации обычно исходят из стартового и конечного комплексов реагентов (RgC) и продуктов (PrC) [15–17].

На первом этапе с использованием нескольких вариантов моделирования и расчета были рассмотрены две реакции типа (3): $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{CO}_4$ (рис. 1) и $\text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$ (рис. 2).

Учитывая опыт решения задач, связанных с КХ-моделированием переноса протона при изучении некоторых реакций окисления органических субстратов, а также Н-связанных сегнетоэлектриков, при построении RgC учитывали возможность образования Н-связи(ей) как естественных маршрутов (траекторий) переноса протона. Это предположение себя полностью оправдало в случае Si-систем. Более того, оказалось, что эта реакция присоединения протекает самопроизвольно, т.е. с отсутствием переходного состояния TS независимо от варианта расчета. При этом “скорость” ее протекания особенно высока в случае образования сильной Н-связи с длиной $R_{\text{O}-\text{O}} \approx 2.5 \text{ \AA}$, когда она меняет свой характер и фактически становится внутримолекулярной с последующим ослаблением вплоть до ее разрыва с образованием продукта. В случае С-систем ни в одном из рассмотренных вариантов сближения реагентов с образованием сильных Н-связей реакция присоединения воды не реализуется. Этот результат для обеих реакций полностью сохраняется и при учете среды (вода, спирты) в рамках метода поляризованного континуума (PCM). Подчеркнем, что эти выводы соответствуют опыту и коррелируют с указанными выше энергетическими параметрами этих реакций. Однако в случае изучения реакций (3), несмотря на простейший способ их моделирования и анализа, результаты представляются гораздо более убедительными. Отметим также, что предпринятые многочисленные попытки моделирования реакций присоединения (2) с участием всех изолированных оксианионов (особенно многозарядных) к такому однозначному выводу не приводят.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты описывают опытные данные по строению оксианионов и соответствующих кислот и провоцируют поиск более реалистического моделирования реакций присоединения, а возможно, и реакций иного типа.

Показана определяющая роль второй координационной сферы, прежде всего за счет протонов, что способствует образованию Н-связи(ей), необходимых для протекания реакций с участием атомов III периода, что проиллюстрировано на

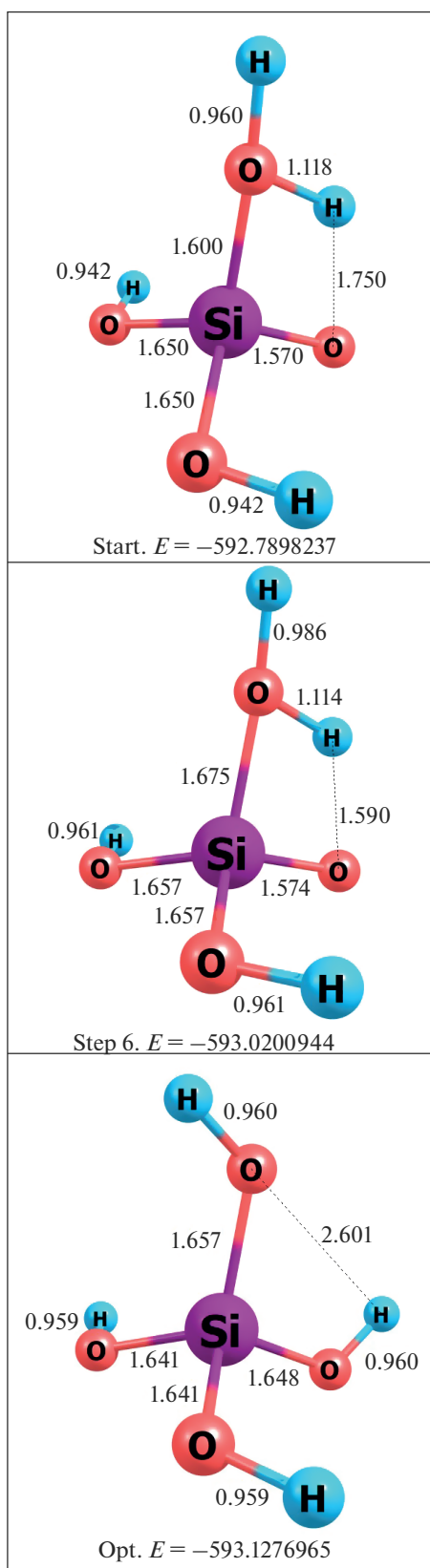


Рис. 2. Сходимость процедуры самосогласования по данным ВЗЛР/6-311+G(d,p) (ат. ед.) для экзотермической реакции присоединения (3) с получением H_4SiO_4 .

Si-системах. Вместе с тем возникает необходимость структурного расширения кластерной модели, где необходимо учитывать окружение, т.е. влияние среды.

Отмеченный ранее вывод об инертной роли среды, полученный только в приближении РСМ, также нуждается в уточнении. Первые попытки учета влияния среды, особенно водной, на атомном уровне привели к интересным заключениям.

Так, на примере $\text{HNO}_3-3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NO}_3^- - 3\text{H}_2\text{O}$ было зафиксировано образование слабых межмолекулярных Н-связей длиной $\approx 3 \text{ \AA}$, которые стабилизируют водный “кластер” за счет сокращения, хотя и небольшого ($\approx 0.01 \text{ \AA}$), средней длины связи Э–О в обоих случаях и выравнивая длин связей Э–О и Э–ОН в первом гетеролигандном случае. На наш взгляд, ярким подтверждением является стабилизация за счет этих связей твердой H_3BO_3 и образование димеров в твердой H_2CO_3 [6]. Не менее ярким примером является строение Н-связанных сегнетоэлектриков, например, KH_2PO_4 , K_2HSO_4 и др., где реализуются сетки Н-связей разной размерности ($0d-3d$), определяющие термодинамические и электрические свойства таких диэлектриков [17]. Напрашивается вопрос об общем характере этих результатов. Наши неокончательные данные для пары $\text{HClO}_4-4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ClO}_4^- - 4\text{H}_2\text{O}$ выглядят оптимистично. Таким образом, полученные данные говорят о двойной роли Н-связей.

Описанная выше возможность образования слабых Н-связей помогает качественно понять сильно различающуюся силу рассмотренных неорганических кислот (правило пяти порядков Полинга [6]). Отметим, что обсуждение кислотных свойств требует проведения детального анализа строения и энергетики с учетом среды на атомном КХ-уровне не только гомолигандных, но и различных гетеролигандных систем типа $\text{ЭO}_m(\text{OH})_n$ [18, 19].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Статья подготовлена при поддержке программы РУДН “5-100”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. Т. 1, 2. М.: Мир, 2004.
2. Muller U. Inorganic structure chemistry. N.Y.: Wiley, 1993.
3. Mingos D.M.P. Essential trends in inorganic chemistry. Oxford: Oxford University Press, 1998.
4. Белл Р. Протон в химии. М.: Мир, 1977.
5. Pearson R.G. In Survey of progress in chemistry / Ed. Scott A.V. Ch. 1. N.Y.: Academ Press, 1969.

6. *Pauling L.* The nature of chemical bond and the structure of molecules and crystals. N.Y.: Itahaca, 1960.
7. *Сыркин Я.К., Дяткина М.Е.* Химическая связь и строение молекул. М.: Госхимиздат, 1946.
8. *Коулсон Ч.* Валентность. М.: Мир, 1965.
9. *Эткинс П.* Кванты: справочник концепций. Пер. с англ. Ядровского Е.Л. М.: Мир, 1977.
10. *Чаркин О.П.* Стабильность и структура газообразных неорганических молекул, радикалов и ионов. М.: Наука, 1980.
11. *Боженко К.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ РАН, 1979.
12. *Закжевский В.Г.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МФТИ, 1979.
13. *Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 899.
14. *Немухин А.В., Вейнхольд Ф.* // Рос. хим. журн. 1994. Т. 38Б. С. 5.
15. *Peng C., Schlegel H.B.* // Israel J. Chem. 1993. V. 33. P. 449.
16. *Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H.B., Frisch M.J.* // J. Comp. Chem. 1996. V. 17. P. 49.
17. *Dolin S.P., Mikhailova T.Yu., Breslavskaya N.N., Levin A.A.* // Int. J. Quant. Chem. 2016. V. 116. № 3. P. 202.
18. *Левин А.А., Дьячков П.Н.* Электронное строение, структура и превращения гетеролигандных молекул. М.: Наука, 1990.
19. *Лазарев А.Н., Щеголев Б.Ф., Смирнов М.Б., Долин С.П.* Квантовая химия молекулярных систем и кристаллохимия силикатов. Л.: Наука, 1988.