

Литература.

1. Об охране окружающей среды: федер. закон Рос. Федерации от 10.01.2002 № 7-ФЗ // СЗ РФ, 14.01.2002, № 2, ст. 133.
2. Кичигин И.В. Законодательное обеспечение экономического механизма охраны окружающей среды // Журнал российского права. 2008. № 10. С. 45–51.
3. Боголюбов С.А. Соотношение публично-правовых и частноправовых средств в обеспечении экономических прав граждан // Журнал российского права. 2005. № 7. С. 24.
4. О федеральном бюджете на 2010 год и на плановый период 2011 и 2012 гг.: федер. закон Рос. Федерации от 02.12.2009 № 308-ФЗ // СЗ РФ, 21.12.2009, № 51, ст. 6151.
5. О федеральном бюджете на 2013 год и на плановый период 2014 и 2015 гг.: федер. закон Рос. Федерации от 03.12.2012 (в ред. от 07.06.2013) № 216-ФЗ // СЗ РФ, 10.12.2012, № 50 (ч. 1), ст. 6939 (Закон, прил. 1 – 5, 7).
6. Краснова И.О. Правовое регулирование возмещения экологического вреда // Экологическое право. 2006. № 4. С. 26–33.
7. Круглов В.В. Экологические права граждан РФ и их организационно-правовое обеспечение // Права человека: Регулирование, реализация, защита. Материалы конференции (14 декабря 2007 г.). Екатеринбург: Филантроп. 2008. С. 15.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ КРЕМНИЯ И ОЛОВА

*О.Х. Полещук, д.х.н., проф., Н.О. Скурневский, аспирант, Е.В. Полицинский, к.п.н., доцент
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск пр. Ленина, 30, тел. (3822)-12-34-56
E-mail: olegpoleshchuk@mail.ru*

Способность нейтральных («валентно-насыщенных») молекул образовывать координационные соединения определенной стехиометрии, получившие название «молекулярные комплексы», была установлена еще в первой половине нашего века. В последующие годы интерес такого рода межмолекулярной ассоциации, играющей важную роль во многих физических, химических и биологических процессах и явлениях, постоянно возрастал и не иссякает до сих пор. Большую положительную роль в развитии представлений о природе сил, обуславливающих стабилизацию и формирование электронной и пространственной структуры молекулярных комплексов, сыграла получившая широкое распространение концепция комплексов с переносом заряда (КПЗ) или электронодонорно-акцепторного (ЭДА) взаимодействия молекул, предложенная Малликеном [1]. Межмолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие обычно ассоциируется с взаимодействием молекулярных орбиталей. При этом образование донорно-акцепторной связи между двумя молекулами объясняется переносом электрона с высшей заполненной орбитали донора на низшую незанятую молекулярную орбиталь акцептора [2]. Если такой переход электрона сопровождается понижением энергии системы, то происходит образование донорно-акцепторной связи. Свойства и структура комплексов в значительной мере зависят от того, какие из орбиталей участвуют в переносе электрона. В основе существующей классификации донорно-акцепторных комплексов лежит тип орбиталей, принимающих участие в образовании межмолекулярных связей. При рассмотрении молекулярных комплексов большое значение имеют величины эффективных зарядов атомов доноров и акцепторов, энергии и локализации граничных орбиталей. Об этом говорит применение теории возмущений к широко известному принципу жестких и мягких кислот и оснований [3]. Донорные свойства молекул связаны с неподеленной электронной парой атома, участвующего в координации с акцептором. Галогениды металлов взаимодействуют с донором за счет свободной разрыхляющей орбитали.

Целью работы явился анализ изменения параметров химической связи некоторых комплексов хлорида кремния и олова. Для этого необходимо провести расчеты некоторых комплексных соединений тетрахлорида кремния и олова неэмпирическим квантово-химическим методом функционала плотности, сравнить гибридные донорно-акцепторные связи комплексов тетрахлоридов кремния и олова, определить заселенность d-орбиталей центральных атомов, оценить зависимость между энергией образования комплексов и зарядовыми и энергетическими параметрами доноров.

Полная оптимизация геометрии была осуществлена методом функционала плотности с обменным функционалом Бекке (B3) [4] и корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра (LYP) [5], обозначаемый B3LYP по программе GAUSSIAN'98W [6]. Нами использован как стандартный пол-

ноэлектронный базисный набор 6-31G(d) для всех атомов. Полученные структуры являются минимумами на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Это следует из проведенных нами расчетов частот колебаний во всех комплексах, показывающих отсутствие мнимых значений. Оптимизированные структуры были также использованы нами для расчета комплексов методом функционала плотности в программе Амстердамский функционал плотности (АФП) [7]. Эта программа в отличие от программы Гауссиан использует не Гауссовы, а Слетеровские волновые функции, которые в принципе лучше описывают распределение электронной плотности вблизи ядра. Для оценки гибридизации атомов использован метод натуральных орбиталей связи [8].

При анализе электронного строения большой интерес представляет прочность комплексов. Комплексообразование сопровождается изменением энергии связи в молекулах доноров и акцепторов. По величине энергии донорно-акцепторной связи можно судить об устойчивости комплексов различных акцепторов относительно друг друга.

В таблице 1 приведены рассчитанные значения энергий акцепторной молекулы ($E^{\text{акц}}$), доноров ($E^{\text{дон}}$) и комплексов ($E^{\text{комп}}$) MCl_4L_2 , а также вычисленные величины энергий донорно-акцепторных связей:

$$E_{\text{ДА}} = E^{\text{комп}} - (E^{\text{акц}} + \sum E^{\text{дон}})$$

Кроме того, в таблице также приведены значения энергии ДА-связи, рассчитанной аналогичным методом в программе ADF.

Из таблицы 2 видно, что если в самом акцепторе гибридизация атома кремния практически sp^3 с тетраэдрическим строением, то в их комплексах происходит значительное изменение гибридизации, практически до sp^3d^2 для донорно-акцепторных связей. Это достаточно необычно, так как для комплексов тетрахлорида олова такие связи практически не включают вакантные d-орбитали атома олова. В результате мы видим, что и прочность комплексов кремния и олова различается. Кроме того, и полярность связей металл-лиганд существенно увеличивается при комплексообразовании. Полученные значения энергий ДА-связей, рассчитанные обоими методами, хорошо коррелируют между собой (рис. 1), что свидетельствует о правильной оценке энергии комплексообразования для обоих акцепторов. Экспериментальные данные по энтальпиям образования этих комплексов известны для комплексов тетрахлорида олова с ацетонитрилом (12 ккал/моль) и диметисульфидом (13 ккал/моль) [2]. Видно, что данные значения практически совпадают с рассчитанными нами обоими методами.

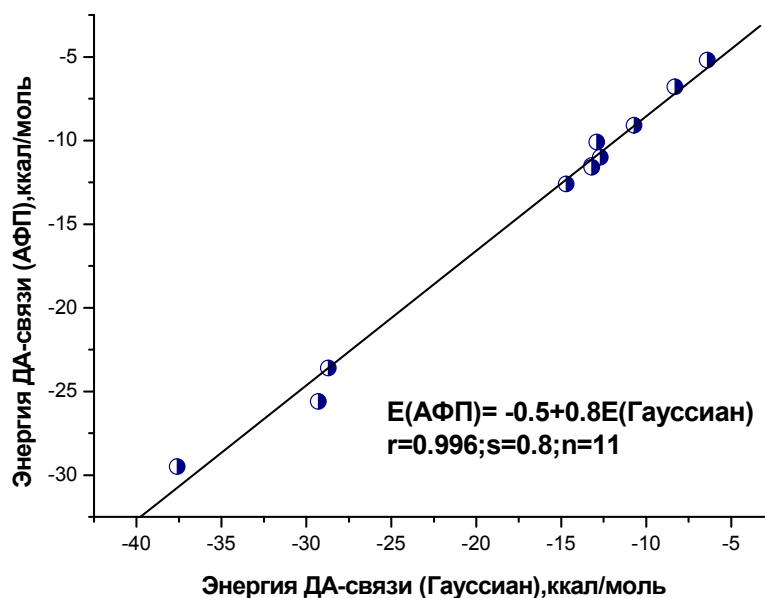


Рис. 1. Зависимость между энергией донорно-акцепторной связи, рассчитанной в программе Гауссиан и программе АФП

Помимо значений энергии донорно-акцепторной связи прочность комплексов может характеризоваться значениями перенесенной электронной плотности. Для выяснения вопроса о том, что же происходит с электронной плотностью на атомах акцепторов при комплексообразовании, мы провели сравнение комплексов кремния и комплексов олова.

Из таблицы 3 видно, что в изученных комплексах на атомах кремния и олова происходит увеличение или неизменность положительного заряда при комплексообразовании. Комплексообразовательные центры Si и донор являются лишь инициаторами переноса заряда и его проводниками. Перенесенная электронная плотность с донора локализуется не на атоме кремния, а переносится на атомы хлора. В результате увеличивающейся поляризации молекулы на атомах хлора локализуется не только электронная плотность, перенесенная с донора, но и часть электронной плотности атома кремния. Такое же изменение эффективного заряда наблюдается и на атоме олова в комплексах олова.

Можно рассмотреть полученные энергетические характеристики комплексов с точки зрения теории жестких и мягких кислот и оснований, в рамках которой энергия взаимодействия ($E_{ДА}$) донора и акцептора зависит от зарядов непосредственно взаимодействующих атомов и энергетической разницы фронтальных орбиталей донора и акцептора [9].

$$E_{ДА} = -24 - 10q_L + 124\epsilon_i \quad (r=0.982; s=1.7; n=5)$$

В этом уравнении q_L – заряды на координирующем атоме донора в свободном состоянии, $E_{ДА}$ – энергия комплексообразования, ϵ_i – энергия высшей занятой молекулярной орбитали донора (фронтальная орбиталь). Можно видеть, что в случае комплексов тетрахлорида кремния их прочность определяется в основном ковалентными взаимодействиями между донором и акцептором. На это указывает значительно меньший коэффициент при заряде на координирующем атоме донора по сравнению с коэффициентом при энергии орбиталей.

Из таблиц 1 и 3 видно, что отсутствует корреляция между переносом заряда и энергией комплексообразования. Такое положение не удивительно, еще Френкинг [10] и Тимошкин [11] с соавторами показали, что линейная корреляция между переносом заряда и энергией связи, основанная на приближении Малликена, не действительна для комплексов галогенидов металлов III и V групп элементов. Используя анализ разделения энергии, включенный в программу ADF, нами была проанализирована межмолекулярная связь в рассчитанных комплексах. Энергетические составляющие могут быть идентифицированы с тремя главными компонентами химической связи, то есть с отталкиванием Паули, электростатическим притяжением и ковалентным взаимодействием. Френкинг и соавторы [12] предложили, чтобы член $\Delta E_{электр.}$ использовался для оценки силы электростатического связывания, а $\Delta E_{орб.}$ – для ковалентного связывания. Из анализа результатов расчета видно, что взаимодействие между донором и акцептором в данном случае определяется в основном орбитальными взаимодействиями, т. е. ковалентными, как и при использовании метода Клопмана [9], в которые входят как перенос заряда, так и поляризация связей. Анализ разложения энергии показывает, что эффекты поляризации дают существенные вклады в перераспределение электронной плотности, так же как и в полную энергию связи. Таким образом, теоретически нет никакой причины ожидать, что в комплексах должны существовать линейные отношения между энергией связи и количеством переносимого заряда, что и не наблюдается в проведенных расчетах.

Таблица 1

Рассчитанные энергетические характеристики комплексов кремния и олова

Соединение	$E_{общ.}$, [a.e.]	$E_{донора}$, [a.e.]	$E_{ДА}$, [ккал/моль], Гауссиан	$E_{ДА}$, [ккал/моль], АФП
SiCl ₄ ((CH ₃) ₃ PO) ₂	-3203.20	-536.353	-13.2	-11.5
SiCl ₄ ((CH ₃) ₂ SO) ₂	-3236.864	-553.187	-10.7	-9.1
SiCl ₄ (CH ₃ CN) ₂	-2395.952	-132.755	-6.4	-5.2
SiCl ₄ ((CH ₃) ₂ S) ₂	-3086.467	-478.014	-8.3	-6.8
SiCl ₄ (Py) ₂	-2627.042	-248.285	-12.7	-11.0
SiCl ₄ (NH ₃) ₂	-2243.590	-56.548	-13.2	-11.6
SnCl ₄ ((CH ₃) ₃ PO) ₂	-2917.142	-536.469	-37.6	-29.5
SnCl ₄ ((CH ₃) ₂ SO) ₂	-2951.073	-553.279	-29.3	-25.6
SnCl ₄ (CH ₃ CN) ₂	-2110.071	-132.796	-12.9	-10.1
SnCl ₄ ((CH ₃) ₂ S) ₂	-2800.628	-478.070	-14.7	-12.6
SnCl ₄ (Py) ₂	-2340.965	-248.603	-28.7	-23.6

Таблица 2

Рассчитанные характеристики химических связей в комплексах кремния

Комплекс	x, %	Гибридизация связей		
		S, %	P, %	D, %
SiCl ₄ ((CH ₃) ₃ PO) ₂	92.3	16.4	53.3	30.3
SiCl ₄ ((CH ₃) ₂ SO) ₂	92.2	15.6	53.4	31.1
SiCl ₄ (Py) ₂	91.8	13.2	52.8	34.0
SiCl ₄ ((CH ₃) ₂ S) ₂	84.0	14.7	50.1	35.2
SiCl ₄ (NH ₃) ₂	91.6	13.6	50.2	36.2
SiCl ₄	74.0	25.0	72.5	2.5
SnCl ₄	76.7	25	73.6	1.4
SnCl ₄ ((CH ₃) ₃ PO) ₂	93.24	18.75	81.25	0.13
SnCl ₄ ((CH ₃) ₂ SO) ₂	92.77	22.79	77.21	0.12
SnCl ₄ (CH ₃ CN) ₂	93.36	12.86	87.14	0.07
SnCl ₄ ((CH ₃) ₂ S) ₂	87.76	15.19	84.67	0.13
SnCl ₄ (Py) ₂	92.46	28.27	71.73	0.01

Таблица 3

Перераспределение электронной плотности при комплексообразовании

Комплекс	Δq (D→A)	Δq_M	Δq_{Cl}
SiCl ₄ [NCCH ₃] ₂	0.28	-0.01	0.29
SiCl ₄ [S(CH ₃) ₂] ₂	0.72	0.30	0.42
SiCl ₄ [OS(CH ₃) ₂] ₂	0.34	-0.18	0.52
SiCl ₄ [NH ₃] ₂	0.38	-0.07	0.45
SiCl ₄ Py ₂	0.36	-0.04	0.40
SiCl ₄ [OP(CH ₃) ₃] ₂	0.29	-0.12	0.41
SnCl ₄ ((CH ₃) ₃ PO) ₂	0.28	-0.12	0.40
SnCl ₄ ((CH ₃) ₂ SO) ₂	0.33	-0.09	0.42
SnCl ₄ (CH ₃ CN) ₂	0.23	0.01	0.22
SnCl ₄ ((CH ₃) ₂ S) ₂	0.68	0.32	0.36
SnCl ₄ (Py) ₂	0.32	0.02	0.30

Зарядовое донирование $\Delta q(D \rightarrow A)$; изменение эффективных зарядов центральных атомов (Δq_M) и атомов хлора (Δq_{Cl}) акцепторов. Отрицательный знак Δq соответствует уменьшению электронной плотности на атомах при комплексообразовании.

Литература.

- Mulliken R. S., Pearson W. B. Molecular complexes. N.Y.: Willey. 1969. 498 p.
- Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия. 1973. 400 с.
- Gutmann V. Coord. Chem. Rev. 1975, 15, 207.
- Becke A. D. J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648.
- Lee C.; Yang W.; Parr R. G. Phys. Rev. 1988, 37, 785.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala P. Y.; Chen, W.; Wong M. W.; Andress, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defress, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, Gonzales, C.; Pople, J. A. Gaussian 98, Revision A; Gaussian, Inc: Pittsburg, PA, 1998.
- ADF 2002.03, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands. <http://www.scm.com>
- Glendening E. D.; Reed A. E.; Carpenter J. E.; Weinhold F. NBO Version 3.1.
- Реакционная способность и пути реакций/ Ред. Клопман Г.-М.: Мир. 1977. 383 с.
- Frenking G., Fröhlich N. Chem. Rev. 2000, 100, 717.
- Timoshkin A.V., Suvorov A.V., Bettinger H.F., Schaefer H.F. J. Am. Chem. Soc. 1999. 121. 5687.
- Frenking G., Wichmann K., Fronlich N., Loschen C., Lein M., Frunzke J., Rayon V.M. Coord. Chem. Rev. 2003. 238-239. 55.