

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ФЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ VA ГРУППЫ

*О.Х. Полещук¹, д.х.н, проф., А.Г. Яркова², к.х.н., М.Ю. Шпак², магистрант,
¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск,
634050, г. Томск пр. Ленина, 30, тел. (3822)-55-91-39
²Томский государственный педагогический университет, г. Томск,
634061, г. Томск ул. Киевская 60
E-mail: olegpoleshchuk@mail.ru*

Проблема, которая является достаточно интересной, касается возможности и степени взаимодействия внешней неподеленной пары электронов гетероатома (НЭП) с π -электронами связанных с ним ароматических групп. В рамках метода МО рл-сопряжение связывается с вкладом НЭП гетероатома в высшие занятые МО (ВЗМО) ароматической системы. При этом сопряжение определяет электронные спектры поглощения, которые связаны с переходом электронов с высших занятых молекулярных орбиталей на низшие свободные молекулярные орбитали (НСМО). Состояние НЭП гетероатома в фенильных производных элементов V группы в значительной мере определяется конформацией молекул и, прежде всего, величиной валентного угла гетероатома [1].

В соответствии с состоянием валентных электронов элементов V группы (s^2p^3) валентные углы в соединениях типа ЭХ_3 в принципе могут варьировать от величин, близких к 90° (σ -связи Э-С образуются при участии р-орбиталей атома Э), до величин, близких к 120° (σ -связи Э-С образуются при участии sp^2 -орбиталей атома Э), и соответственно состояние НЭП элемента в этих соединениях может изменяться от s^2 до p^2 . Чем больше вклад р-состояния в орбиталь НЭП, тем более вероятно перекрытие этой орбитали с π -орбиталями ароматического фрагмента или тем более вероятен (по симметрии) вклад этой орбитали в ВЗМО соответствующего соединения. Известно также, что НЭП находится под влиянием только одного атомного остова, и в максимальной степени стремится заполнить пространство вокруг этого атомного остова. Легко убедиться, что больший размер облака НЭП и ее более симметричное расположение по отношению к центральному остову приводят к уменьшению валентных углов между связывающими электронными парами.

Главная подгруппа пятой группы элементов периодической системы Д. И. Менделеева представляется достаточно интересным объектом изучения. Связано это со сравнительной простотой трехвалентных соединений, имеющих только одну НЭП на центральном атоме, с наличием достаточного набора экспериментальных данных, таких как геометрические параметры (длины связей и валентные углы), дипольные моменты, электронные спектры поглощения и т. п. Такие соединения представляют интерес также с точки зрения квантово-химического расчета [2].

Целью настоящей работы явилось применение метода функционала плотности к анализу электронного строения и спектральных параметров фенильных производных азота, фосфора, мышьяка и сурьмы. Полученные структурные параметры и электронные спектры поглощения сравниваются с экспериментальными дипольными моментами, рентгеноструктурными данными. Кроме того, в приближении локализованных молекулярных орбиталей проведена оценка зависимости структурных параметров от гибридизации центрального атома.

Полная оптимизация геометрии была осуществлена методом функционала плотности sam-B3LYP [3] по программе GAUSSIAN'03W [4]. Нами использован стандартный полноэлектронный базисный набор DGDZVP, позволяющий проводить расчеты молекул с атомами сурьмы [5]. Полученные структуры являются минимумами на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Это следует из проведенных нами расчетов частот колебаний во всех молекулах, показывающих отсутствие мнимых значений.

Достаточно хорошо известно, что качество любых квантово-химических расчетов определяется соответствием между экспериментальными и рассчитанными геометрическими параметрами молекул. Рассчитанные нами длины связей и валентные углы исследованных молекул вместе с доступными экспериментальными данными представлены в таблице 1.

Таблица 1

Рассчитанные и экспериментальные физико-химические параметры для фенильных производных элементов VA группы (в скобках приведены экспериментальные значения [6])

Молекула	$R_{Э-С}$, Å	$\angle_{С-Э-С}$, град.	Длина волны, нм (расчет)	Длина волны, нм (эксперимент)	Отнесение переходов в электронном спектре
NPh ₃	1.418 (1.418)	120 (119.6)	212 221 230 300 316	196 211 230 291 300	VЗМО-1→НСМО+1 VЗМО-1→НСМО+2 VЗМО→НСМО+3 VЗМО→НСМО+1 VЗМО→НСМО
PPh ₃	1.857 (1.842)	102.3 (103.0)	219 224 227 265 275	194 211 212 264 284	VЗМО-1→НСМО+1 VЗМО-1→НСМО+2 VЗМО→НСМО+3 VЗМО→НСМО+1 VЗМО→НСМО
AsPh ₃	1.963 (1.954)	99.9 (100.1)	217 239 262	195 222 248	VЗМО-1→НСМО+1 VЗМО-1→НСМО+2 VЗМО→НСМО
SbPh ₃	2.163 (2.186)	97.0 (97.0)	220 234 248 270 273	195 214 229 255 -	VЗМО-1→НСМО+1 VЗМО-1→НСМО+2 VЗМО→НСМО+3 VЗМО→НСМО+1 VЗМО→НСМО

В таблице 1 приведены рассчитанные и экспериментальные значения длин связей Э-С и валентных углов в рассчитанных соединениях. Видно, что как экспериментальные, так и рассчитанные значения длин связей увеличиваются сверху вниз по группе. При этом рассчитанные значения длин связей Э-С хорошо коррелируют с экспериментальными:

$$R_{Э-С}(\text{эсп.}) = -0,03 + 1,02 R_{Э-С}(\text{расч.}) \quad r=0,999; s=0,016; n=4$$

В этом и следующих корреляционных уравнениях r – это коэффициент корреляции, s – стандартное отклонение, и n – число соединений, входящих в корреляцию.

Рассчитанные значения валентных углов в пределах $0,4^0$ также согласуются с экспериментальными:

$$\angle_{С-Э-С}(\text{эсп.}) = 3,0 + 0,97 \angle_{С-Э-С}(\text{расч.}) \quad r=0,999; s=0,4; n=4$$

Для объяснения изменения валентных углов в ряду N-Sb проведен расчет молекул с точки зрения локализованных МО, позволяющий судить о гибридизации как связывающих орбиталей Э-С, так и НЭП гетероатома.

Таблица 2

Результаты расчета в приближении локализованных МО

Молекула	Связь	Заселенность, e	Гибридизация	Ионность, %
NPh ₃	N-С	1,987	sp^2	61,60
	НЭП	1,651	p	
PPh ₃	P-С	1,959	$sp^{5,1}$	64,70
	НЭП	1,916	sp	
AsPh ₃	As-С	1,956	$sp^{6,7}$	65,74
	НЭП	1,954	$sp^{0,6}$	
SbPh ₃	Sb-С	1,951	$Sp^{10,3}$	71,64
	НЭП	1,947	$sp^{0,3}$	

В таблице 2 приведены результаты такого расчета. Для соединений элементов VA группы энергия гибридизации становится определяющей в строении молекул. Из таблицы 1 видно уменьшение как рассчитанных, так и экспериментальных валентных углов при переходе от первого элемента группы к следующим. Энергетическим фактором, способствующим уменьшению углов, можно считать гибридизацию. Известно, что на sp^3 -гибридизацию, например атома фосфора требуется 620 кДж/моль. На основании этого энергетического барьера наиболее выгодным должно быть использование чистых p-орбиталей для образования связей, что позволит НЭП занять s-орбиталь. Противо-

действием этой тенденции является отталкивание электронов, как связывающих, так и неподеленных, что благоприятствует sp^2 -гибридизации орбиталей центрального атома. Для молекулы NPh_3 из-за небольшого размера атома преобладает отталкивание электронов и валентные углы близки к 120° . Для больших по размерам других центральных атомов энергия гибридации определяет преобладающий р-характер связывающих орбиталей, и валентные углы приближаются к 90° , что характерно для чистых р-связей. Эти общие рассуждения подкрепляются результатами нашего расчета. Из таблицы 2 видно, что при переходе от N к Sb гибридность НЭП гетероатома изменяется от чистой р- до $sp^{0,3}$, что указывает на уменьшение вклада р-орбиталей. По-видимому, уменьшение заселенности НЭП атома азота свидетельствует о значительном перекрывании этой орбитали с π -орбиталями ароматического фрагмента, и существенно меньшем перекрывании в случае остальных гетероатомов. Гибридность связывающих орбиталей Э-С изменяется от sp^2 для азота (что характерно для валентного угла 120°) до $sp^{10,3}$ для сурьмы. Это объясняет уменьшение валентных углов в этом ряду. Кроме того, уменьшение заселенности связывающих орбиталей определяется увеличением длины связи Э-С, а увеличение ионности связи Э-С напрямую связано с уменьшением электроотрицательности центрального атома. При этом необходимо отметить, что в случае азота электронная плотность смещена на него, а в остальных молекулах – к атому углерода.

В таблице 1 приведены экспериментальные и рассчитанные длины волн в электронных спектрах поглощения, а также отнесение наблюдаемых электронных переходов. Можно видеть, что наблюдается хорошее согласие между экспериментальными и рассчитанными длинами волн.

$$\lambda (\text{эксп.}) = -40 + 1,11 \lambda (\text{расч.}) \quad r=0,971; s=8; n=17$$

На рис. 1 приведены визуализированные молекулярные орбитали, переходы электронов с которых дают электронные спектры. Отнесение полос представлено в таблице 1. Можно отметить преимущество расчета в том, что, прежде всего он, позволяет провести отнесение полос к определенным переходам. Во всех соединениях первые две коротковолновые полосы относятся к переходам $\pi \rightarrow \pi$ типа, характерным для бензола, а две длинноволновые полосы можно отнести к переходам $n \rightarrow \pi$, включающим НЭП гетероатома. В третью коротковолновую полосу входят одновременно переходы как $n \rightarrow \pi$, так и $\pi \rightarrow \pi$ типа. Это означает, что данная экспериментальная полоса в электронном спектре образуется в результате наложения ряда полос, соответствующих различным электронным переходам, что требует разложения спектра. В результате расчета получается однозначное отнесение рассчитанных полос поглощения к определенным электронным переходам.

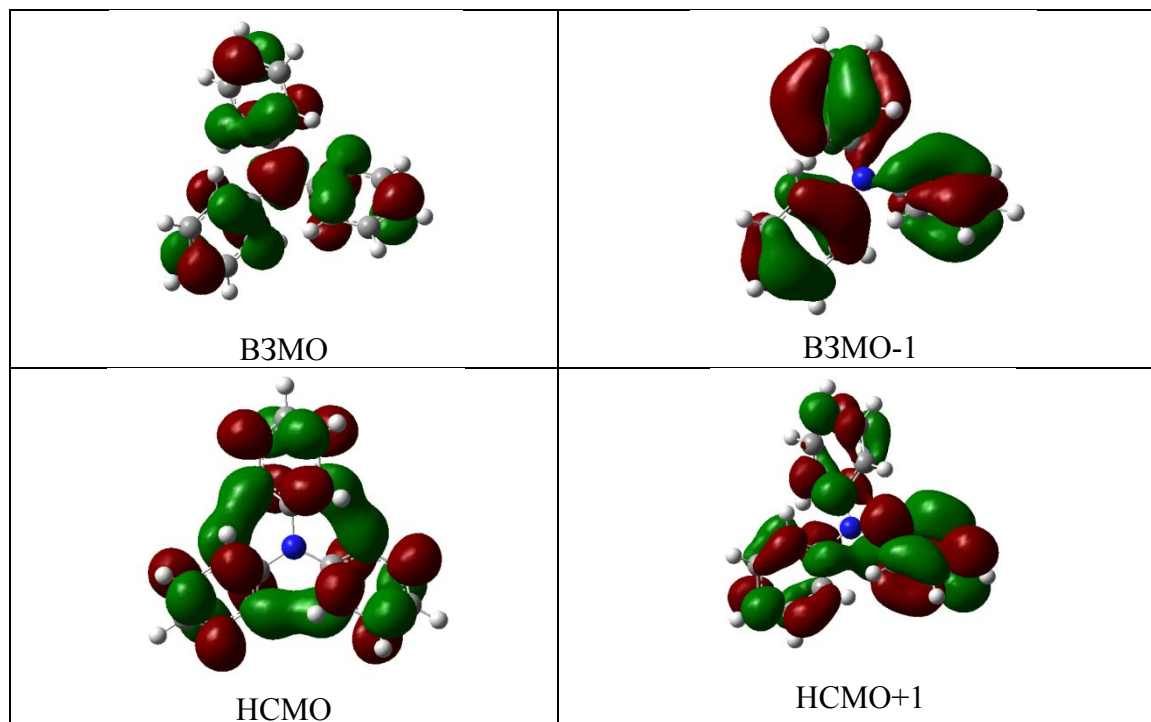


Рис. 1. Визуализированные молекулярные орбитали молекулы NPh_3

Литература.

1. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В трех частях. Ч. 2. М.: Мир, 1988. – 536 с.
2. Цирельсон В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: Бином, 2014. – 495 с.
3. Yanai T., Tew D. P., Handy N. C. // Chem. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 393. – P. 51-57.
4. Frisch G.W., Trucks H.B., Schlegel P.M.W., Gill B.G., Johnson M.A., Robb J.R., Cheeseman T., Keith G.A., Petersson J.A., Montgomery K., Raghavachari M.A., Al-Laham V., Zakrzewski J.V., Ortiz J.B., Foresman J., Cioslowski B.B., Stefanov A., Nanayakkara M., Challacombe C.Y., Peng P.Y., Ayala W., Chen M.W., Wong J.L., Andress E.S., Replogle R., Gomperts R.L., Martin D.J., Fox J.S., Binkley D.J., Defress J., Baker J.P., Pople J. A.. Gaussian 03, Revision A. *Gaussian, Inc: Pittsburg, PA.* 2003.
5. Sosa C., Andzelm J., Elkin B. C., Wimmer E. Et al. // J. Phys. Chem. – 1992. – Vol. 96. – P. 6630-6636.
6. Ромм И. П., Гурьянова Е. Н. // Успехи химии. – 1986. – Т. 55. – С. 225–250.

ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

*А.А. Садыков, Ш.Р. Джаборов, студенты гр. 10741, Л.Г.Деменкова, ст. преп.,
Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского
Томского политехнического университета
652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26, тел. (38451)7-77-62
E-mail: galavarezzz@mail.ru*

В 1800 году, с открытием так называемых «гальванических элементов», итальянский учёный А. Вольта заложил фундамент современных батарей. В 1859 году французский учёный Г. Плант открыл кислотно-свинцовые батареи, которые уже позволяли выполнять перезарядку. Их назвали аккумуляторами. Батареи, не поддерживающие перезарядку, вроде гальванических элементов, назвали первичными элементами, а перезаряжаемые батареи с тех пор относятся ко второй категории. Батареи используют два электрода, опущенных в электролит, и различаются, главным образом, материалом своих электродов и составом электролита. Кроме того, они различаются по своей физической форме. Чаще всего встречаются пальчиковые батарейки и «таблетки», а в сотовых телефонах используются плоские прямоугольные аккумуляторы. Первая щелочная батарея была получена в 1899 году химиком Юнгером. Он применил никель для положительного электрода, а кадмий – для отрицательного. В качестве электролита использовался гидроксид калия. Щелочная природа электролита и обусловила название элемента. Почти через 50 лет (в 1946) Нейман создал первую герметично закрытую никель-кадмиевую батарею. «Первой ласточкой» среди новых типов батарей стали никель-металлгидридные аккумуляторы (NiMH). Они обеспечивают более высокую плотность накопления энергии (максимум 120 Вт/кг) по сравнению с идентичными никель-кадмиевыми элементами (максимум 80 Вт/кг). Кроме того, эти аккумуляторы не используют кадмий – высокотоксичный тяжёлый металл. Однако высокая энергетическая плотность батарей NiMH нивелируется уменьшением срока службы (часто его указывают в виде числа циклов перезарядки). Два-три года назад эти батареи предлагались в качестве более дешёвой альтернативы дорогим литиево-ионным аккумуляторам, впервые появившихся в продаже в 1991 году, особенно в «бюджетных» ноутбуках. Но перезаряжаемые аккумуляторы NiMH до сих пор остаются популярными среди других мобильных устройств, если посмотреть на число применений и количество проданных батарей.

До начала 90-х годов никель-кадмиевые батареи являлись самыми распространёнными аккумуляторами для бытовой электроники. Но в ноутбуках эти аккумуляторы не используются, что связано с появлением новых и более мощных типов батарей. Наиболее часто в мобильных устройствах (ноутбуки, мобильные телефоны, КПК и другие) применяют литий-ионные (Li-ion) аккумуляторы. Это связано с их преимуществами по сравнению с широко использовавшимися ранее никель-металлгидридными (Ni-MH) и никель-кадмиевыми (Ni-Cd) аккумуляторами.

У Li-ion аккумуляторов значительно лучшие параметры. Однако следует учитывать, что Ni-Cd аккумуляторы имеют одно важное достоинство: способность обеспечивать большие токи разряда. Это свойство не является критически важным при питании ноутбуков или сотовых телефонов (где доля Li-ion доходит до 80% и их доля становится все больше и больше), но существует достаточно много устройств, потребляющих большие токи, например всевозможные электронные инструменты, электробритвы и т.п. До сих пор эти устройства являлись вотчиной почти исключительно Ni-Cd аккумуляторов.