

At others pH of solution formation of dimeric forms was observed. The constants of stabilities and diagram of distribution was calculated. The complexes Cu (II) with edds has deformed octahedral configuration shown. In this complex bonds between central metal and ligand across NH- and dissociations carboxylic groups was realized.

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты. -М.: Химия, 1988.
2. Жаворонков Н.М. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва. -1984. -29, № 3. -С. 261—265.
3. Wallace A., Wallace G.A. // J. Plant. Nutr. -1983. -6, № 4. -Р. 456—459.
4. Wallace A. // Ibid. -1983. -6, № 4. -Р. 425—428.

5. Мазуренко Е.А., Трунова Е.К. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 7. -С. 24—32.
6. Яцимирский К.Б. Биологические аспекты координационной химии. -Киев: Наук. думка, 1979.
7. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Ч. 3.
8. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.
9. Majer J., Springer V., Kopecka B. // Chem. Zvesti. -1966. -20, № 6. -Р. 414—422.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 11.06.2004

УДК 544.18.143

В.В. Соловйов, Л.О. Черненко

КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ВЗАЄМОДІЙ $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$ У РОЗПЛАВАХ, ЩО МІСТЯТЬ ВОЛЬФРАМАТИ

На основі результатів неемпіричних розрахунків проведено аналіз енергетичних і електронних характеристик взаємодій $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$, що реалізуються на фоні розбавлених хлоридних розплавів. Встановлено, що можливість утворення катіонізованих аніонів $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ обумовлена як наявністю катіонного оточення, так і електронодонорними властивостями атома вольфраму, які стимулюються катіонним складом розплаву.

В роботі [1] була проведена квантово-хімічна оцінка альтернативних шляхів взаємодії структурних часток розбавленого розплаву зі вмістом вольфраматів у рамках моделі катіон-аніонних взаємодій, результати якої показали, що взаємодія аніона WO_4^{2-} з одно- і двозарядними катіонами протікає через стадію утворення стійких катіонізованих аніонів виду $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ з широким спектром координаційних чисел n .

Констатація можливості утворення катіонізованих аніонів [1] в об'ємі розбавленого розплаву на основі порівняльного аналізу тільки енергетичних характеристик квантово-хімічного дослідження не дає повного уявлення про характер взаємодій вольфрамат-йона з катіонами розплаву. Це обумовлює необхідність детально дослідити особливості впливу катіонного оточення на зміну геометричної і електронної будови аніона WO_4^{2-} . З цією метою в даній роботі детально досліджено процеси

взаємодії вольфрамат-йона з одно- і двозарядними катіонами (Li^+ , Ca^{2+} і Mg^{2+}).

Розрахунки проводились за програмним комплексом GAMESS [2] методом Хартрі-Фока у валентно-розщепленому базисі SBK-31G з додаванням на атомах кисню і катіона по шість компонент поляризаційних d -функцій. Часткове врахування ефектів електронної кореляції в екстремальних точках потенціальної поверхні взаємодії $WO_4^{2-} \dots M^{m+}$ здійснювалось із застосуванням теорії збурення Меллера-Плесета 2-го порядку (MP-2) [3], що найбільше відповідає методам і цілям нашої роботи. Особливості використання програми описано в роботі [1].

На рис. 1 представлена оптимізована тетраедрична структура вольфрамат-йона, яка підтверджується даними по спектроскопії в розбавлених розплавах хлоридів лужних металів [4], а відстань $R_{W-O} = 17.89$ нм (рис. 1) знаходиться у доброму узгодженні з експеримен-

© В.В. Соловйов, Л.О. Черненко, 2005

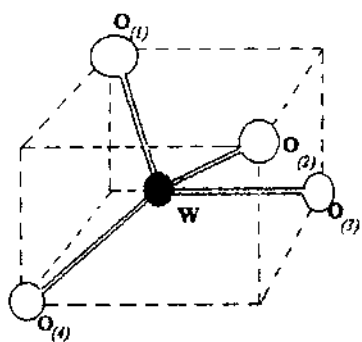


Рис. 1. Геометрична будова аніона WO_4^{2-} . $R(\text{W}-\text{O}_{(1-4)}) = 0.1789$ нм; $\angle \text{O}_{(1)}-\text{W}-\text{O}_{(2)} = 109.479^\circ$.

тальною ($R_{\text{W}-\text{O}} = 0.1706$ нм) [5]. Це відкриває перспективи моделювання фізико-хімічних властивостей взаємодіючих структурних часток розплавів шляхом розрахунку їх енергетичних і зарядових характеристик.

Враховуючи те, що якісна картина взаємодії вольфрамат-йона з катіонами різної поляризуєчої сили залишається однаковою, а кількісні зміни повинні залежати тільки від природи катіона, на рис. 2 представлена потенціальна поверхня взаємодії $\text{Li}^+ \dots \text{WO}_4^{2-}$, яка має два мінімуми енергії. Абсолютний мінімум енергії (область А) відповідає взаємодії аніона з катіоном по бісектрисі кута $\text{O}_{(1)}-\text{W}-\text{O}_{(2)}$, а локальний (область В) — взаємодії аніона з катіоном на продовженні зв'язку $\text{W}-\text{O}_{(1)}$ (рис. 3). Знайдені мінімуми енергії розділені невеликим потенціальним бар'єром ($\delta = 0.168 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль),

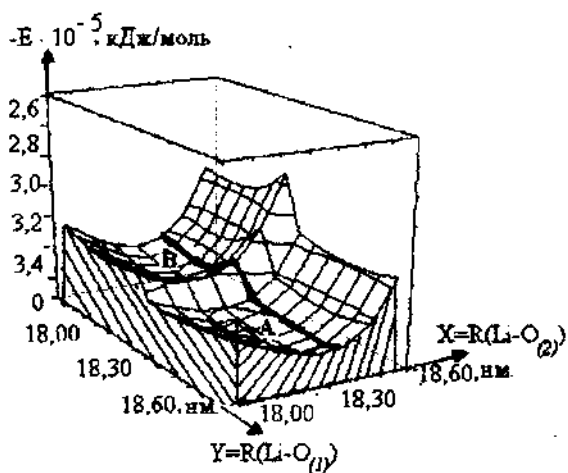


Рис. 2. Потенціальна поверхня взаємодії $\text{Li}^+ \dots \text{WO}_4^{2-}$. Виділена лінія відповідає руху катіона Li^+ вздовж координати реакції між абсолютним (А) та локальним (В) мінімумами енергії.

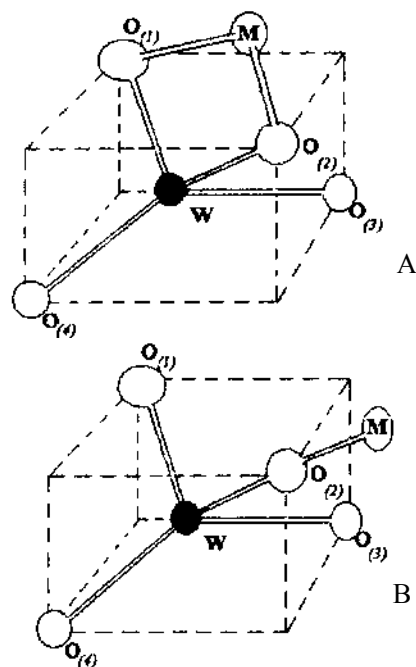


Рис. 3. Оптимізована будова катіонізованого аніона $\{\text{M}^{m+}[\text{WO}_4]^{2-(m-2)+}\}$ в стані А: $R(\text{W}-\text{O}_{(1,2)}) = 0.1825$ (I), 0.1851 (II), 0.1882 (III) нм; $R(\text{W}-\text{O}_{(3,4)}) = 0.1752$ (I), 0.1732 (II), 0.1719 (III) нм; $\angle \text{O}-\text{W}-\text{O} = 92.641^\circ$ (I), 87.139° (II), 85.984° (III); і в стані В: $R(\text{W}-\text{O}_{(1,2)}) = 0.1848$ (I), 0.1880 (II), 0.1926 (III) нм; $R(\text{W}-\text{O}_{(3,4)}) = 0.1760$ (I), 0.1750 (II), 0.1742 (III) нм; $\angle \text{O}-\text{W}-\text{O} = 108.846^\circ$ (I), 106.515° (II), 105.570° (III). $\text{M}^{m+} = \text{Li}^+$ (I), Ca^{2+} (II), Mg^{2+} (III).

що вказує на можливість аніона взаємодіяти з катіоном як по бісектрисі будь-якого з кутів $\text{O}-\text{W}-\text{O}$, так і на продовженні будь-якого із зв'язків $\text{W}-\text{O}$. Оптимальні ядерні конфігурації катіонізованих аніонів $\{\text{Li}_n^+[\text{WO}_4]^{2-(n-2)+}\}$ для $n=2-5$ представлені на рис. 4, а-г. Якісно аналогічні структури для відповідних координаційних чисел мають і катіонізовані аніони, що утворились в процесі взаємодії аніона WO_4^{2-} з двозарядними катіонами.

Як показали отримані в процесі розрахунків значення порядків внутрішньоаніонних зв'язків V_{ij} (табл. 1), при наближенні катіону Li^+ по бісектрисі кута $\text{O}_{(1)}-\text{W}-\text{O}_{(2)}$ вздовж координати реакції до точки абсолютного мінімуму енергії відбувається зменшення величин V_{ij} атома вольфраму з прилеглими до катіона атомами кисню ($\text{W}-\text{O}_{(1,2)}$) приблизно в 2 рази і одночасно — збільшення V_{ij} атома W з віддаленими від катіона атомами кисню ($\text{W}-\text{O}_{(3,4)}$) на 0.097 , порівняно з такими в "ізолюваному" аніоні.

При подальшому "нарощуванні" катіонів у координаційній сфері аніона (табл. 1) від-

бувається зменшення одночасно всіх порядків зв'язків $V_{ij}(W-O_{(1-4)})$, що вказує на можливість дисоціації вольфрамат-йона під впливом надлишку катіонів. Слід відмітити, що процес послаблення внутрішньо-аніонних зв'язків W–O відбувається більш ефективно при наближенні катіонів магнію, ніж катіонів літію, для всього спектру координаційних чисел n (табл. 1), а при наближенні п'яти катіонів магнію відбувається дестабілізація зв'язку W–O₍₄₎ ($V_{ij}(W-O_{(4)}) = -0.239$) і різке (приблизно в 7 разів) послаблення зв'язків W–O₍₁₋₃₎ у порівнянні з такими в "ізолюваному" аніоні.

Для більш чіткого розуміння характеру взаємодій вольфрамат-йона з одно- і двозарядними катіонами розплаву, був проведений порівняльний аналіз зарядових характеристик атомів за Льовдіним в "ізолюваному" WO_4^{2-} і катіонізованих аніонах (табл. 1), який показав, що катіон-аніонна взаємодія приводить до переносу заряду з аніона на катіони Li^+ , Ca^{2+} і Mg^{2+} . При цьому для взаємодії аніона WO_4^{2-} з катіонами Li^+ , Ca^{2+} і Mg^{2+} ефект переносу заряду на катіони збільшується як з ростом координаційного числа n , так і зі збільшенням пи-

тогому заряду катіона, що приводить, наприклад, при взаємодії аніона з п'ятьма катіонами магнію до значного переносу електронного заряду з аніона (табл. 1), в результаті чого відбувається дисоціація WO_4^{2-} . Порівняльний аналіз величин зарядів на атомах в "ізолюваному" аніоні WO_4^{2-} і катіонізованих аніонах $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(m-2)+}$ дозволив виявити пріоритет донорних властивостей атома вольфраму у порівнянні з такими на атомах O₍₁₎–O₍₄₎ (табл. 1), незважаючи на те, що атом W заряджений позитивно. Так, внаслідок взаємодії Li^+ з WO_4^{2-} величина електронного заряду на центральному атомі W зменшилася на 0.293 е, на атомах O₍₁₎, O₍₂₎ — на 0.184 е, на O₍₃₎ — на 0.090 е, а на O₍₄₎ — аналогічно O₍₃₎ (табл. 1). У випадку взаємодії $WO_4^{2-} \dots Mg^{2+}$ на атомі W заряд зменшився на 0.376 е, на O₍₁₎, O₍₂₎ — на 0.161 е, на O₍₃₎ аналогічно O₍₄₎ — на 0.178 е (табл. 1).

Виявлені вище особливості переносу зарядів у процесі катіон-аніонної взаємодії супроводжуються перерозподілом електронної густини на атомних орбіталях досліджуваних об'єктів. Порівняльний аналіз заселеностей атомних орбіталей за Льовдіним (табл. 2) пока-

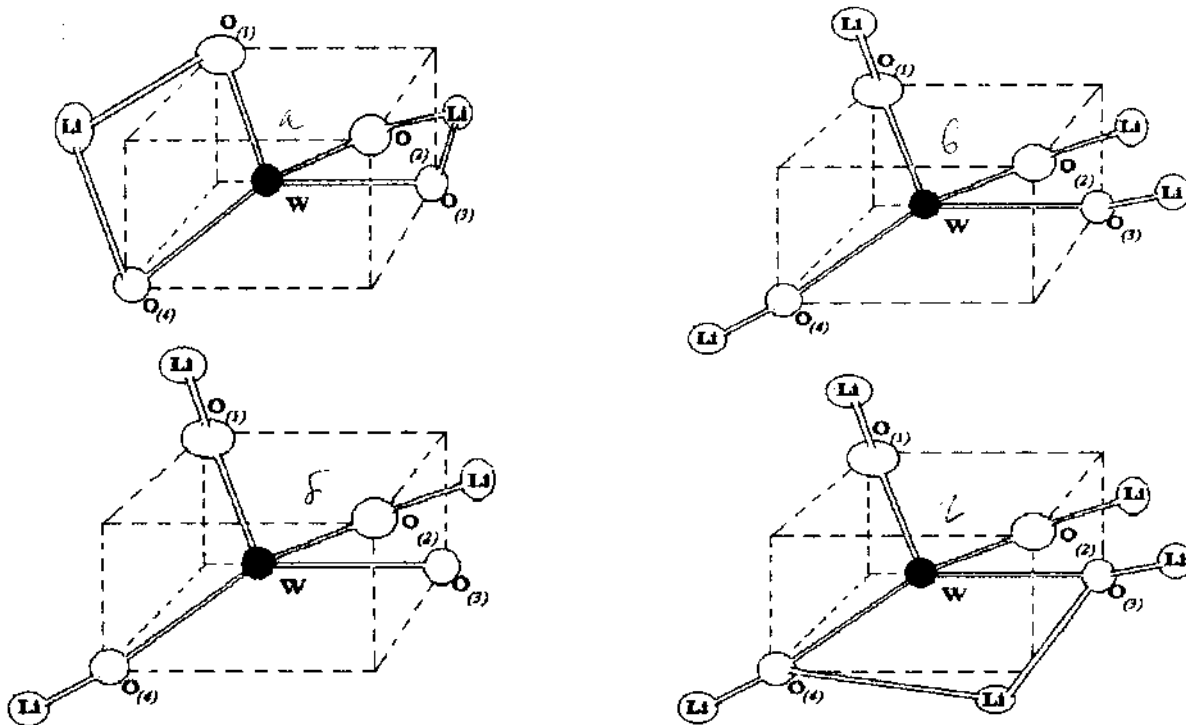


Рис. 4. Геометрична будова катіонізованого аніона $\{Li_n^+WO_4\}^{(n-2)+}$: $n=2$, $R(W-O_{(1-4)}) = 0.1766$, $R(Li-O_{(1)}) = 0.1889$, $\angle O_{(1)}-W-O_{(2)} = 96.8^\circ$ (а); $n=3$, $R(W-O_{(1-3)}) = 0.1789$, $R(W-O_{(4)}) = 0.1716$, $R(Li-O_{(1)}) = 0.1723$ нм, $\angle O_{(1)}-W-O_{(2)} = 101.5^\circ$ (б); $n=4$, $R(W-O_{(1-4)}) = 0.1768$, $R(Li-O_{(1)}) = 0.1782$ нм, $\angle O_{(1)}-W-O_{(2)} = 109.5^\circ$ (в); $n=5$, $R(W-O_{(1,2)}) = 0.1754$, $R(W-O_{(3,4)}) = 0.1848$, $R(Li-O_{(1)}) = 0.1874$ нм, $\angle O-W-O = 107.5^\circ$ (г).

Т а б л и ц я 1

Основні оптимізовані характеристики досліджуваних взаємодій (вибіркові дані)

| Об'єкт | n | B _{ij} | | | Заряд на атомі | | | |
|---|---|--------------------|--------------------|--------------------|----------------|------------------|------------------|----------------|
| | | W-O ₍₁₎ | W-O ₍₄₎ | M-O ₍₁₎ | W | O ₍₁₎ | O ₍₄₎ | M _n |
| WO ₄ ²⁻ | 0 | 1.146 | 1.146 | — | 1.562 | -0.890 | -0.890 | — |
| nLi ⁺ ...[WO ₄] ²⁻ | 1 | 0.574 | 1.243 | 0.596 | 1.855 | -0.706 | -0.800 | 0.159 |
| | 2 | 0.625 | 0.625 | 0.533 | 2.116 | -0.654 | -0.654 | 0.249 |
| | 3 | 0.480 | 1.416 | 0.810 | 2.102 | -0.640 | -0.706 | 0.510 |
| | 4 | 0.623 | 0.623 | 0.684 | 2.227 | -0.622 | -0.622 | 0.566 |
| | 5 | 0.092 | 0.725 | 0.518 | 2.239 | -0.597 | -0.610 | 0.633 |
| nMg ²⁺ ...[WO ₄] ²⁻ | 1 | 0.366 | 1.365 | 0.777 | 1.938 | -0.729 | -0.712 | 0.944 |
| | 2 | 0.549 | 0.549 | 0.564 | 2.213 | -0.647 | -0.647 | 1.187 |
| | 3 | 0.479 | 1.616 | 0.748 | 2.163 | -0.695 | -0.546 | 1.490 |
| | 4 | 0.730 | 0.730 | 0.472 | 2.253 | -0.680 | -0.680 | 1.617 |
| | 5 | -0.239 | 0.178 | 1.134 | 2.806 | -0.262 | -0.156 | 1.242 |

Т а б л и ц я 2

Заселеності атомних орбіталей зовнішніх оболонок для досліджуваних взаємодій (вибіркові дані)

| Атом | Орбіталь | nLi ⁺ ...[WO ₄] ²⁻ | | | nMg ²⁺ ...[WO ₄] ²⁻ | | Атом | Орбіталь | nLi ⁺ ...[WO ₄] ²⁻ | | | nMg ²⁺ ...[WO ₄] ²⁻ | |
|------|------------------|--|-------|-------|---|-------|------------------|------------------|--|-------|-------|---|-------|
| | | n=0 | n=1 | n=5 | n=1 | n=5 | | | n=0 | n=1 | n=5 | n=1 | n=5 |
| W | 5s | 0.967 | 0.964 | 0.964 | 0.961 | 0.956 | O ₍₁₎ | 2s | 0.596 | 0.578 | 0.564 | 0.577 | 0.553 |
| | 5p _x | 1.000 | 0.992 | 1.009 | 0.993 | 0.966 | | 2p _x | 1.109 | 1.072 | 1.108 | 1.053 | 1.159 |
| | 5p _y | 1.000 | 0.992 | 0.994 | 0.986 | 0.988 | | 2p _y | 1.109 | 1.121 | 1.117 | 1.137 | 1.174 |
| | 5p _z | 1.000 | 1.016 | 0.990 | 1.029 | 0.991 | | 2p _z | 1.109 | 1.140 | 1.145 | 1.165 | 1.191 |
| | 5d _{xx} | 0.344 | 0.344 | 0.416 | 0.347 | 0.598 | | O ₍₄₎ | 2s | 0.596 | 0.601 | 0.577 | 0.605 |
| | 5d _{yy} | 0.344 | 0.448 | 0.417 | 0.461 | 0.381 | 2p _x | | 1.109 | 1.132 | 1.105 | 1.150 | 0.999 |
| | 5d _{zz} | 0.344 | 0.380 | 0.426 | 0.336 | 0.447 | 2p _y | | 1.109 | 1.130 | 1.130 | 1.131 | 1.221 |
| | 5d _{xy} | 0.490 | 0.520 | 0.373 | 0.559 | 0.419 | 2p _z | | 1.109 | 1.054 | 1.119 | 1.018 | 1.260 |
| | 5d _{xz} | 0.490 | 0.481 | 0.361 | 0.452 | 0.308 | M | | s* | — | 0.122 | 0.144 | 0.135 |
| | 5d _{yz} | 0.490 | 0.325 | 0.451 | 0.320 | 0.433 | | | | | | | |
| | 6s | 0.568 | 0.565 | 0.565 | 0.562 | 0.569 | | | | | | | |

* Орбіталі зовнішніх оболонок для катіонів Li⁺ (L-оболонка) і Mg²⁺ (M-оболонка).

зав, що для взаємодії WO₄²⁻...nM^{m+} (n=1) відбувається заповнення орбіталей валентних оболонок катіонів M^{m+}. Прояв акцепторних властивостей катіона у процесі катіон-аніонної взаємодії не тільки супроводжується зменшенням електронної густини переважно на 2s- і 2p_x-ор-

біталах атомів кисню O_(1,2) та на 2p_z-орбіталах атомів кисню O₍₃₎ і O₍₄₎, а й ініціює виникнення донорних властивостей аніона, що викликає відтік електронної густини переважно з 5d_{yz}-орбіталей атома вольфраму (табл. 2). Так, внаслідок взаємодії WO₄²⁻ з катіоном Li⁺ елек-

тронна густина на $5d_{yz}$ -орбіталі атома вольфраму зменшилася на 0.165 е, на $2s$ - і $2p_x$ -орбіталах атомів кисню $O_{(1,2)}$ вона зменшилася відповідно на 0.018 е і 0.037 е, а на $2p_z$ -орбіталах атомів кисню $O_{(3)}$ і $O_{(4)}$ — на 0.055 е.

Приведені вище результати вказують на те, що основний донорний вклад аніона в процес катіон-аніонної взаємодії належить d -орбіталам центрального атома W (табл. 2). Слід відмітити незначний ефект превалювання переносу електронної густини з аніона (з домінантою на центральному атомі) на катіони з більшою поляризуючою силою (наприклад, Mg^{2+}) порівняно з катіоном Li^+ у досліджуваних взаємодіях (табл. 2), який посилюється зі зростанням координаційного числа. Це викликає різке послаблення внутрішньоаніонних зв'язків W–O. А при взаємодії аніона з п'ятьма катіонами магнію відбувається навіть дестабілізація зв'язку W– $O_{(4)}$, викликана як проявом акцепторних властивостей катіонів, так і електронодонорним ефектом центрального атома аніона, що ілюструється інтенсивним зменшенням електронної густини переважно $5d_{xy}$ -, $5d_{xz}$ -, $5d_{yz}$ -орбіталей атома вольфраму — відповідно на 0.071 е, 0.182 е, 0.057 е; $2s$ - і $2p_x$ -орбіталей атома $O_{(4)}$ — відповідно на 0.035 е і 0.110 е та $2s$ -орбіталей атомів $O_{(1-3)}$ — на 0.043 е (табл. 2) внаслідок катіон-аніонних взаємодій.

Таким чином, результати неемпіричних розрахунків енергетичних і електронних характеристик взаємодій $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$ показали, що присутність катіонів у сольватній оболонці аніона, а також виявлений значний електронодонорний ефект атома вольфраму, що виникає в процесі катіон-аніонної взаємодії, — два головних фактори, що ініціюють не тільки послаб-

лення внутрішньоаніонних зв'язків, а й дисоціацію вольфрамат-йона в результаті впливу надмірної кількості катіонів сильної поляризуючої дії, залишаючи незмінним головний результат — утворення катіонізованих аніонів виду $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ в об'ємі розплаву.

РЕЗЮМЕ. На основе результатов неэмпирических расчетов проведен анализ энергетических и электронных характеристик взаимодействий $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$, реализующихся на фоне разбавленных хлоридных расплавов. Установлено, что возможность образования катионизированных анионов $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ обусловлена как наличием катионного окружения, так и электронодонорными свойствами атома вольфрама, которые проявляются под влиянием катионного состава расплава.

SUMMARY. On the basis of the results of the not empirical calculations the analysis of the power and the electronic characteristics of the interactions $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$, sold on the background of the diluted chloride melts is carried spent. It is established, that formation of the cations anions $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ is caused as the presence of the cations environments, and by the electrons donors properties of the tungsten, arising under the influence cations structure in melts.

1. Соловійов В.В., Черненко Л.О. // Укр. хім. журн. -2004. -70, № 12. -С. 84—87.
2. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // Comput. Chem. -1993. -14, № 11. -P. 1347—1363.
3. Frisch M.J., Head-Gordon M., Pople J.A. // Chem. Phys. -1990. -166, № 4. -P. 275—280.
4. Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. Координационная химия солевых расплавов. -К.: Наук. думка, 1977.
5. Clark G.M., Doyle W.P. // Spectrochim. Acta. -1966. -22. -P. 1441—1447.

Полтавський національний технічний університет
ім. Юрія Кондратюка

Надійшла 16.02.2004

УДК 547.924

Ю.Б. Трач, М.О. Черній

ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗКЛАДУ ГІДРОПЕРОКСИДУ ТРЕТБУТИЛУ В ПРИСУТНОСТІ БОРИДУ МОЛІБДЕНУ

Досліджено закономірності розкладу гідропероксиду третбутилу в присутності бориду молібдену MoB. Вивчено вплив початкових концентрацій гідропероксиду, каталізатора, води, 1,2-епоксиоктану, третбутанолу і його ізомерів на перебіг реакції. Запропоновано кінетичну схему та розраховано кінетичні параметри процесу.

© Ю.Б. Трач, М.О. Черній, 2005