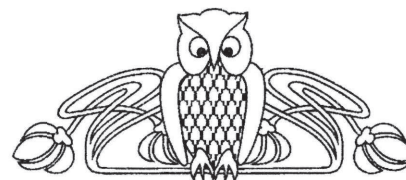


КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С АПРОТОННЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

С.П. Муштакова, Ю.Б. Монахова, Т.М. Варламова

Саратовский государственный университет,
кафедра общей и неорганической химии
E-mail: MushtakovaSP@info.sgu.ru



С использованием метода функционала плотности изучено строение комплексов катионов лития, натрия и калия с молекулами апротонных растворителей – диэтилкарбонатом, диметилсульфоксидом и диметилформамидом. Рассмотрено изменение геометрии и электронного строения молекул растворителя при координации их с ионом щелочного металла. Показан значительный донорно-акцепторный характер связи между катионом щелочного металла и атомом кислорода молекулы растворителя, рассчитаны энергии связи, колебательный спектр и энергии нулевых колебаний молекул доноров и комплексов.

A Quantum Chemical Study of the Alkaline Metal Complexes with Some Aprotic Solvents

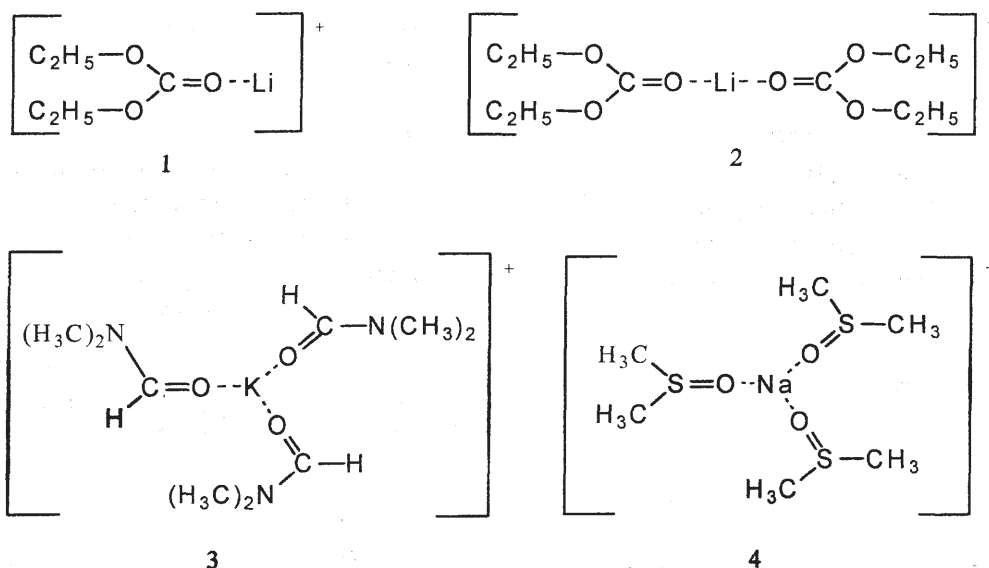
S.P. Mushtakova, Yu.V. Monakhova, T.M. Varlamova

The structure of complexes of lithium, sodium, and potassium cations with molecules of several aprotic solvents (diethyl carbonate, dimethyl sulfoxide, and dimethyl formamide) was studied by means of the density functional method. Changes in the geometry and electronic structure of the solvent molecules at their coordination with an alkaline metal ion are considered. A significant donor-acceptor character of the bond between the alkaline metal cation and an oxygen atom of the solvent molecule is shown. The corresponding bond energies, vibration spectra, and zero vibration energies of both donor and complex molecules were calculated.

На протяжении ряда лет на кафедре общей и неорганической химии Саратовского государственного университета проводятся

политермические исследования по изучению растворимости солей щелочных металлов в апротонных растворителях [1–4]. В ряде таких двойных систем, как LiX-диэтилкарбонат (ДЭК), где X – BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , KI-диметилформамид (ДМФА), NaBr-диметилсульфоксид (ДМСО), образуются кристаллосольваты: $\text{LiBF}_4 \cdot \text{ДЭК}$, $\text{LiPF}_6 \cdot 2\text{ДЭК}$, $\text{LiClO}_4 \cdot 2\text{ДЭК}$, $\text{KI} \cdot 3\text{ДМФА}$, $\text{NaBr} \cdot 3\text{ДМСО}$, состав которых подтвержден химическим и термogrавиметрическим анализом, а индивидуальность доказана рентгенофазовым и ИК-спектроскопическими методами.

Целью настоящей работы явилось квантовохимическое изучение строения комплексов катионов щелочных металлов с молекулами апротонных растворителей, таких как ДЭК, ДМСО и ДМФА. В качестве объектов исследования выбраны комплексы, стехиометрия которых соответствует катионам выделенных кристаллосольватов: $\text{Li}(\text{ДЭК})^+$, $\text{Li}(\text{ДЭК})_2^+$, $\text{K}(\text{ДМФА})_3^+$, $\text{Na}(\text{ДМСО})_3^+$ (рисунок).



Комплексы щелочных металлов с апротонными растворителями: 1, 2 – литий с диэтилкарбонатом; 3 – калий с диметилформамидом; 4 – натрий с диметилсульфоксидом

Расчеты электронной структуры указанных комплексов выполнены с использованием метода функционала плотности и программы HyperChem Professional 7.01 с полной оптимизацией геометрии в базисе 3-21G.

Комплексы катиона лития-диэтилкарбонат

Результаты изучения комплексов лития с одной и двумя молекулами диэтилкарбоната (комплексы 1 и 2, см. рисунок) приведены в табл.1.

Таблица 1

Основные характеристики молекулы ДЭК и комплексов 1 и 2

Характеристики	ДЭК	1	2
$q(\text{Li})$		-2,560	-2,796
$q(\text{=O})$	-0,011	-0,284	-0,274
$q(\text{=C-})$	0,087	0,354	0,349
$q(\text{-O-})$	-0,023	0,057	0,052
$l(\text{Li-O}), \text{\AA}$		1,849	1,869
$l(\text{C=O}), \text{\AA}$	1,211	1,223	1,223
$l(\text{C-O}), \text{\AA}$	1,356	1,346	1,348
$r(\text{Li-O})$		0,902	0,838
$r(\text{C=O})$	1,559	1,428	1,430
$r(\text{C-O})$	1,016	1,127	1,072
$E_{\text{полн}}, \text{кДж/моль}$	-956455	-971679	-1928435
$E_{\text{св}}, \text{кДж/моль}$		569	435
$\nu_{\text{C=O}}, \text{см}^{-1}$	1657	1612	1637
$E_0, \text{кДж/моль}$	(1740)* 171	(1640) 468	(1716) 364

Примечание. В скобках (табл. 1–3) приведены экспериментальные данные.

Как видно из табл.1, взаимодействие катиона лития с молекулой ДЭК приводит к значительной поляризации связи C=O , что проявляется в возрастании электронной плотности на атоме кислорода и ее уменьшении на карбоксильном атоме углерода и оксиэтильных атомах кислорода. При этом наблюдается положительный мезомерный эффект последних, следствием которого является увеличение порядка связи оксиэтильного атома кислорода с карбоксильным атомом углерода и уменьшение порядка связи C=O . Координация второй молекулы диэтилкарбоната при образовании комплекса 2 ослабляет указанные эффекты, но приводит к еще большему возрастанию электронной плотности на атоме лития.

Рассчитаны частоты валентных колебаний связи C=O в ДЭК (1657 см^{-1}), комплексах 1 (1612 см^{-1}) и 2 (1637 см^{-1}) и соответствующие им энергии нулевых колебаний. Полученные результаты хорошо согласуются с изменением частоты данных колебаний в ИК-спектрах кристаллосольватов [3]. При взаимодействии катиона лития с молекулой ДЭК частота поглощения смещается от 1740 в растворителе до 1640 см^{-1} в кристаллосольвате с катионом 1, а присоединение второй молекулы ДЭК приводит к смещению полосы поглощения в коротковолновую область



до 1716 см^{-1} в кристаллосольвате с катионом 2. Таким образом, результаты расчета вместе с данными ИК-спектроскопии подтверждают координацию атома лития именно по карбоксильному кислороду.

Согласно расчетам, отрицательный заряд на атоме лития и значительный порядок связи Li–O, указывает на ярко выраженный донорно-акцепторный характер связи катиона лития с ДЭК.

Исходя из рассчитанных величин полных энергий, приведенных в табл. 1 и 4, вычислены энергии связи Li–O, которые оказались равными 569 (комплекс 1) и 435 кДж/моль (комплекс 2).

Таким образом, взаимодействие жесткой кислоты Льюиса – катиона лития с жестким основанием Льюиса – атомом кислорода ДЭК приводит к стабилизации сопряжения связей C=O и C–O в молекуле ДЭК, энергетически менее выгодного в изолированной молекуле.

Комплекс катион калия – диметилформамид

Результаты расчетов комплекса катиона калия с тремя молекулами диметилформамида (комплекс 3) (табл.2) показывают, что при взаимодействии катиона с лигандом так же, как в случае образования комплекса катион лития – ДМФА [4], происходит удлинение связи C=O и незначительное укорачивание связи C–N во фрагменте ДМФА по сравнению с изолированной молекулой лиганда: соответствующие порядки связей изменяются от 1,948 в ДМФА до 1,754 в комплексе 3 для связи C=O и от 1,313 до 1,351 для связи C–N, что соответствует изменению длин связей C=O от 1,207 до 1,310 Å и C–N от 1,384 до 1,379 Å. Рассчитанные частоты валентных колебаний связи C=O, которые оказались равными 1653 в растворителе и 1637 см^{-1} в комплексе 3, а также значения энергии нулевых колебаний (117 кДж/моль в ДМФА и 318 кДж/моль в комплексе 3) соответствуют данным ИК-спектроскопии [1]. Согласно [1], полосы поглощения, принадлежавшие валентным колебаниям C=O группы ДМФА, смещаются в спектре кристаллосольвата в сторону более низких частот. Равновесная

длина связи K–O составила 3,652 Å, а ее порядок – 0,243, что указывает на менее эффективное взаимодействие данного лиганда с катионом лития [4]. Слабое донорно-акцепторное взаимодействие в данном случае объясняется значительной разницей энергий донорной 2p-орбитали атома кислорода (жесткого основания Льюиса) и акцепторных 4s и 4p-орбиталей калия (мягкой кислоты Льюиса).

Таблица 2

Основные характеристики молекулы ДМФА и комплекса 3

Характеристики	ДМФА	3
q(K)		-2,349
q(=O)	0,070	-0,030
q(C-)	0,114	0,139
q(C-N)	-0,141	-0,090
l(K–O), Å		3,652
l(C=O), Å	1,207	1,310
l(C-N), Å	1,384	1,379
p(K-O)		0,243
p(C=O)	1,948	1,754
p(C-N)	1,313	1,351
E _{полн} , кДж/моль	-560250	-3160176
E _{св} , кДж/моль		288
$\nu_{\text{C=O}}$, см^{-1}	1653 (1670, 1680, 1695)	1637 (1660, 1692)
E ₀ , кДж/моль	117	318

Изменение полной энергии при образовании комплекса из молекул ДМФА и катиона калия составляет 865 ккал/моль, что соответствует удельной энергии связи K–O 288 кДж/моль. Таким образом, в данном случае слабое донорно-акцепторное взаимодействие приводит к уменьшению энергии связи и незначительной стабилизации сопряжения связей C=O и C–N.

Комплекс катион натрия – диметилсульфоксид

Результаты изучения комплекса катиона натрия с тремя молекулами ДМСО приведены в табл.3. Расчеты показывают значительный донорно-акцепторный характер связи натрий-кислород, однако менее выраженный, чем в случае комплексов лития с ДМФА и ДЭК. Так, координация трех молекул ДМСО



приводит к появлению на атоме Na значительного отрицательного заряда. При этом наблюдается уменьшение электронной плотности на атомах кислорода фрагментов ДМСО от $-0,173$ до $0,017$ и увеличение положительного заряда на атомах серы (от $0,628$ до $0,696$) при небольшом изменении заряда на атомах углерода. Отсутствие у атома серы в соседнем положении атомов с неподеленной электронной парой (такими являются для атома углерода кислород в ДЭК и азот в ДМФА) приводит к незначительному уменьшению электронной плотности на атоме кислорода, в то время как в комплексах щелочных металлов с ДЭК и ДМФА наблюдается ее увеличение. Образование донорно-акцепторной связи натрий-кислород приводит к уменьшению порядка связи S=O от $1,913$ до $1,881$ и увеличению ее длины от $1,480$ до $1,501$ Å, а также к уменьшению частоты валентных колебаний связи S=O от 988 ($E_0 = 79$ кДж/моль) до 975 см^{-1} ($E_0 = 259$ кДж/моль), что хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым в ИК-спектре смещением данной полосы поглощения в длинноволновую область от 1044 см^{-1} в ДМСО до 1028 см^{-1} в кристаллосольвате NaBr·3ДМСО.

Таблица 3

Основные характеристики молекулы ДМСО и комплекса 4

Характеристики	ДМСО	4
q(Na)		-2,753
q(=O)	-0,173	0,017
q(=S-)	0,628	0,696
q(-C-)	-0,411	-0,422
l(Na-O), Å		2,461
l(S=O), Å	1,480	1,501
l(C-S), Å	1,805	1,797
p(Na-O)		0,564
p(S=O)	1,913	1,881
p(C-S)	0,947	1,049
$E_{\text{полн}}$, кДж/моль	-1321394	-4351138
$E_{\text{св}}$, кДж/моль		407
$\nu_{\text{S=O}}$, см^{-1}	988 (1044)	975 (1028)
E_0 , кДж/моль	79	259

Изменение полной энергии при образовании комплекса из молекул ДМСО и катиона натрия составляет 1221 кДж/моль, что соответствует удельной энергии связи Na-O 407 кДж/моль. Донорно-акцепторное взаимодействие атома кислорода лиганда с атомом натрия в комплексе 4 более слабое, чем с атомом лития в комплексах 1 и 2, однако более сильное, чем с атомом калия в комплексе 3, что объясняется соответствующим изменением разницы энергий ВЗМО донора – атома кислорода и НСМО акцептора, увеличивающимся в ряду $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$ (табл. 4).

Таблица 4

Полные энергии катионов щелочных металлов

Катион	$E_{\text{полн}}$, кДж/моль
Li^+	-14655
Na^+	-385735
K^+	-1478562

Таким образом, данные квантово-химических расчетов хорошо согласуются с результатами ИК-спектроскопических исследований [1–4] и подтверждают координацию молекул апротонных растворителей (ДЭК, ДМФА и ДМСО) с катионами щелочных металлов через атом кислорода. Расчеты энергий связи, проведенные в данной работе, дают возможность сравнить устойчивость комплексов в зависимости от строения лиганда и природы катиона.

Библиографический список

1. Варламова Т.М., Ильин К.К., Демахин А.Г., Пикрашина Н.И. Изучение диаграмм растворимости тройной системы иодида калия – N,N – диметилформамид – ацетонитрил при 25°C // ЖФХ. 1984. Т.58, №11. С.2730–2735.
2. Варламова Т.М., Смушкин М.И., Муштакова С.П. Система бромид натрия – диметилсульфоксид – ацетонитрил // Химические науки – 99. Саратов: Изд-во ГУНЦ «Колледж», 1999. С.30–34.
3. Варламова Т.М., Овсянников В.М., Юрина Е.С. Электролитные системы на основе диэтилкарбоната // ЖОХ. 2000. Т.70, №4. С.548–552.
4. Врядий С.В., Варламова Т.М., Демахин А.Г., Муштакова С.П. Система перхлорат лития – диметилформамид // ЖОХ. 1996. Т.66, вып.1. С.17–20.