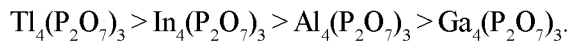


КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ФОСФАТОВ p¹-ЭЛЕМЕНТОВ

Настоящая работа является продолжением систематического исследования устойчивости конденсированных фосфатов, образуемых s, p, d-элементами периодической системы. В ранее проведенных работах по изучению устойчивости дифосфатов, образуемых p¹-элементами были установлены ряды их устойчивости в воде. Результаты кинетических исследований позволили получить следующий ряд по склонности к гидролизу:



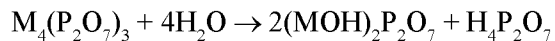
Для изучения электронного и пространственного строения ряда линейных фосфатов, а также выяснения природы гидролитического расщепления рассматриваемых дифосфатов были проведены квантово-химические расчеты методом РМЗ [1]. Этот метод представляет полуэмпирический вариант метода молекулярных орбит

(МО ЛКАО) самосогласованного поля Хартри-Фока-Рутана. Были использованы программы МОРАС 6 и HyperChem 7.01.

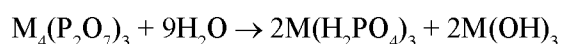
Для всех молекул проводилась полная оптимизация геометрии, сначала предварительно методом молекулярной механики (ММ) [2], затем методом РМЗ. Квантово-химические расчеты были проведены для ди- и трифосфатов p¹-элементов: $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{Ga}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{Al}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$, $\text{Ga}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$, $\text{In}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$.

Известно, что результат гидролиза зависит от природы катиона и аниона, входящих в состав соединения. Поэтому с целью определения преобладающей роли ионов в дифосфатах, образуемых p¹-нами были рассмотрены все три возможных варианта реакции протекания гидролиза:

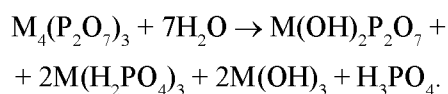
Гидролиз по катиону:



Гидролиз по аниону:



Гидролиз по катиону и по аниону:



Расчеты проведены для каждого из перечисленных случаев. Результаты расчетов представлены в табл. 1–4.

Распределение зарядов в дифосфатах р¹-элементов показывает, что заряды на металлах наиболее положительны на индии, наименее положительны на галлии. Заряды на атомах кислорода около металла в случае галлия и алюминия, менее отрицательны, чем в цепи Р-О-Р. А в случае индия заряды на атомах кислорода около металла наиболее отрицательны, чем в цепи Р-О-Р. На атомах фосфора очень большой положительный заряд.

Таблица 1. Распределение зарядов в дифосфатах р¹-элементов

Металл	M	P	=O	-O-	-O-(M)
Al	1,031-1,13	2,29-2,32	- 0,82 – - 0,89	- 0,79 – - 1,06	- 0,79 – - 0,84
Ga	0,60-0,74	2,24-2,26	- 0,78 – - 0,86	- 1,01 – -1,04	- 0,56 – - 0,72
In	1,38-1,54	2,26-2,42	- 0,82 – - 0,91	- 0,84 – - 0,97	- 1,01 – - 1,98

Таблица 2. Порядки связей в дифосфатах р¹-элементов

Металл	P = O	P-O(-O)	P-O(-M)	M-O
Al	1,15 – 1,32	0,15 – 1,32	0,67 – 0,89	0,74 – 0,92
Ga	1,24 – 1,28	0,46 – 0,86	0,19 – 1,50	0,29 – 0,48
In	1,25 – 1,33	0,68 – 1,15	0,72 – 0,91	0,86 – 0,91

Таблица 3. Расстояния (Å) в дифосфатах р¹-элементов

Металл	В пределах пары	Между парами	M-O
Al – Al	6,19-6,24	5,09-12,43	1,72-1,77
Ga – Ga	2,42-6,26	6,26-10,25	1,78-1,87
In - In	3,11-6,24	3,21-7,18	1,73-1,75

Таблица 4. Полные энергии (эВ) в дифосфатах р¹-элементов

	Al	Ga	In
$M_4(P_2O_7)_3$	- 7129,18	- 7177,19	- 7120,73
$M(OH)_2P_2O_7$	- 3030,62	- 3051,01	- 3027,36
$M(H_2PO_4)_3$	- 4046,12	- 4058,36	- 4044,18

Очевидно, гидролиз протекает и по катиону и по аниону. Молекулы $M_4(P_2O_7)_3$ в ряду Al, Ga, In вели себя по-разному. На рис. 1–3 представлены геометрические модели продуктов гидролиза рассматриваемых дифосфатов. Для всех исходная конфигурация перед оптимизацией геометрии задавалась как квазилинейная и для дифосфата Al и In она такой и осталась, но для ди-

фосфата Ga конфигурация свернулась в клубок (рис. 2). Далее для дифосфатов Al и In расчеты были повторены со стартовой геометрией соответствующей дифосфату Ga (с полной оптимизацией геометрии). Для дифосфата Ga все попытки рассчитать «линейный» комплекс не увенчались успехом – молекула каждый раз «сворачивалась» в цикл.

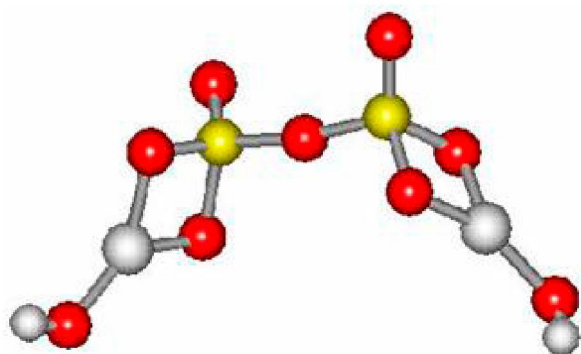


Рис. 1. Геометрическая модель молекулы $(AlOH)_2P_2O_7$

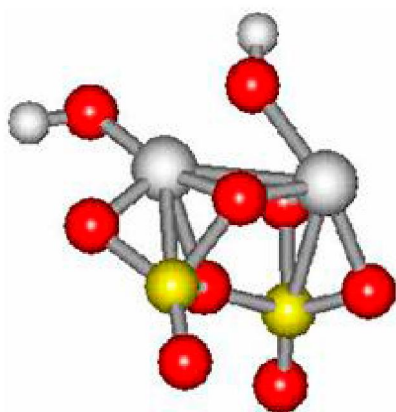
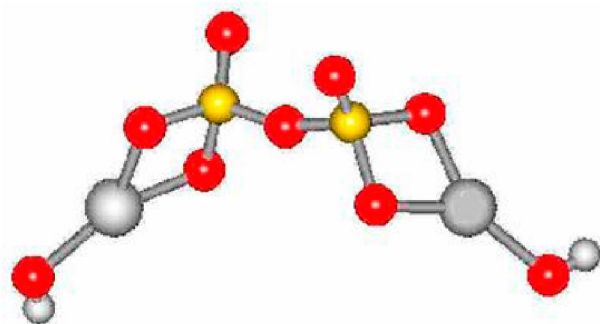


Рис. 2. Геометрическая модель молекулы $(GaOH)_2P_2O_7$



Обозначения:



Рис. 3. Геометрическая модель молекулы $(InOH)_2P_2O_7$

Для каждого из перечисленных вариантов реакций рассчитаны тепловые балансы (Q) реакций (табл. 5). Значение теплового баланса реакции наиболее отрицательное для трифосфата In, свидетельствующее о том, что реакция наиболее осуществима и термодинамически выгодна по третьему типу (по катиону и по аниону).

Таблица 5. Тепловой баланс реакций 1-3 (кДж/моль)

Реакции	Al	Ga	In
1. По катиону	23551,61	23718,14	23507,24
2. По аниону	- 263,93	219,08	- 392,29
3. По катиону и по аниону	- 23610,41	- 23386,11	- 23648,01

Анализ квантово-химических расчетов показал, что устойчивость дифосфатов увеличивается от дифосфата In к Al, далее к Ga, о чем свидетельствует возрастание отрицательных величин энтальпии (табл. 6). Подтверждением этому является значительно меньшая величина потенциала ионизации дифосфата галлия по сравнению с дифосфатом индия.

Таблица 6. Энергетические характеристики дифосфатов p¹-элементов

Дифосфаты	- Δ _f H, кДж/моль	IP, эВ
Al ₄ (P ₂ O ₇) ₃	6827,11	11,71
Ga ₄ (P ₂ O ₇) ₃	7586,03	10,64
In ₄ (P ₂ O ₇) ₃	4586,59	11,99

Таким образом, анализ геометрической модели дифосфатов p¹-элементов и квантово-химических расчетов указывает на устойчивость дифосфата галлия, вследствие образования цикла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия // Сер. Теоретические основы химии. Изд: Мир, 2001.
2. Майер И. Избранные главы квантовой химии: доказательства теорем и вывод формул. Изд: Бинум. Лаборатория знаний, 2006.

Резюме

PM3 әдісі арқылы p¹-элементтер фосфаттарының кеңестік және электрондық құрылысының квант-химиялық есептеулері өткізілді. Қарастырылған фосфаттарының энергетикалық сипаттамалары мен геометриялық модельдері есептелді.

Summary

Provided the quant-chemical calculations of space and electronic structure of phosphates p¹-elements by method PM3. The energetic characteristics and geometrical models are calculated by obzerved phosphates.

УДК 661.632.72

Казахский национальный университет
им. аль-Фараби;

Казахский национальный технический
университет им. К. Сатпаева

Поступила 8.06.07г.