

Ісаєв С. Д., Янку Йозеф

МЕХАНІЗМ ДЕГІДРАТАЦІЇ 4-ГІДРОКСИМЕТИЛ-12-ГІДРОКСИТЕТРАЦИКЛО[7.3.1.^{2,7}.0^{6,11}]ТРИДЕКАНА

Використовуючи напівемпіричну квантово-хімічну програму РМЗ, зроблена ревізія запропонованої раніше схеми перетворень 4-гідроксиметил-12-гідрокситетрацикло[7.3.1.^{2,7}.0^{6,11}]тридекана в гарячій фосфорній кислоті. Згідно з новою схемою, в якій відсутні термодинамічно невігідні стадії перегрупування Вагнера-Мейвейна, кінцевим продуктом має бути 4-метил-5-оксотетрацикло[7.3.1.^{2,7}.0^{6,11}]тридекан. Запропоновано пояснення причин відсутності у продуктах реакції циклічних ефірів, як це має місце у випадку ізомерного 4-гідрокси-12-гідроксиметилтетрацикло[7.3.12.^{7,06,11}]тридекана.

УДК 548:539.192

Гребенюк А. Г.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ УТВОРЕННЯ ІОННИХ СТРУКТУР У МОЛЕКУЛЯРНИХ АСОЦІАТАХ ПЕНТАХЛОРИДУ ФОСФОРУ

Методом СУП МО ЛКАО у напівемпіричному наближенні РМЗ розраховано рівноважну геометрію й ентальпію утворення молекулярних та іонізованих асоціатів пентахлориду фосфору. Виявлено, що мінімальний зародок кристалічної фази складається принаймні з восьми формульних одиниць.

Сучасна хімія неорганічних сполук багато уваги приділяє дослідженню будови та властивостей частинок речовини, розміри яких є проміжними між молекулами та кристалами і вимірюються нанометрами. Найважливішою рисою таких об'єктів є можливість структурно-хімічних перетворень, зумовлених зміною їхніх розмірів. Саме до таких сполук належать галогеніди [1], зокрема, пентахлорид фосфору [2, 3]. Пропонована стаття присвячена дослідженню особливостей просторової та електронної будови, а також енергетики малих частинок цієї речовини, які можуть брати участь у процесах утворення твердої фази.

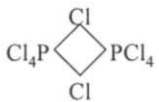
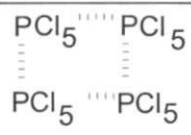
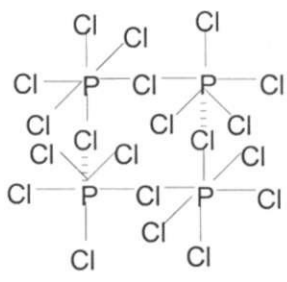
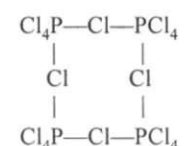
Квантово-хімічні розрахунки виконано напівемпіричним методом СУП МО ЛКАО РМЗ [4, 5], який добре зарекомендував себе у дослідженнях гіпервалентних структур та міжмолекулярної вза-

ємодії, за допомогою програми [6]. Результати розрахунків наведено в таблицях 1 та 2.

У газоподібному стані пентахлорид фосфору складається переважно з мономерів, з невеликою домішкою димерних молекул, тоді як у твердому стані за нормальних умов — з іонів $[\text{PCl}_4]^+$ та $[\text{PCl}_6]^-$, хоча при охолодженні до $90\text{ }^\circ\text{K}$ можливе утворення твердої форми речовини, кристалічна гратка якої складається з окремих молекул [3].

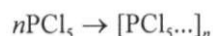
За даними [7, 8], молекула PCl_5 має форму тригональної біпіраміди з довжиною аксіального зв'язку $\text{P}-\text{Cl}$ 212, а екваторіального — 202 пм; ентальпія утворення її становить -371 кДж/моль. Розрахунок методом РМЗ цілком задовільно відтворює ці величини (відповідно 209, 205 пм та -467 кДж/моль). Кристалічний пентахлорид фосфору утворює тетрагональні кристали [9], побу-

Таблиця 1. Розраховані ентальпії утворення ди-, три- та тетрамерів пентахлориду фосфору та їх іонізованих форм (ΔH_f , кДж/моль)

№ п/п	Структура	ΔH_f
I	$\text{PCl}_5 \dots \text{PCl}_5$	-935
II	$\text{Cl}-\text{PCl}_3-\text{Cl}-\text{PCl}_4-\text{Cl}$	-934
III		-900
IV	$\text{PCl}_6^- \dots \text{PCl}_5$	-1451
V	$[\text{Cl}_5\text{P}-\text{Cl}-\text{PCl}_5]^-$	-1504
VI	$[\text{Cl}-\text{PCl}_3-\text{Cl}-\text{PCl}_3-\text{Cl}]^+$	-97
VII	$\text{PCl}_5 \dots \text{PCl}_5 \dots \text{PCl}_5$	-1400
VIII	$\text{Cl}-\text{PCl}_3-\text{Cl}-\text{PCl}_4-\text{Cl}-\text{PCl}_4-\text{Cl}$	-1394
IX	$[\text{Cl}-\text{PCl}_3-\text{Cl}-\text{PCl}_4-\text{Cl}-\text{PCl}_3-\text{Cl}]^+$	-590
X	$\text{PCl}_5 \dots \text{PCl}_6^- \dots \text{PCl}_5$	-1927
XI	$[\text{Cl}-\text{PCl}_4-\text{Cl}-\text{PCl}_4-\text{Cl}-\text{PCl}_4-\text{Cl}]^-$	-2008
XII		-1872
XIII		-1882
XIV		-1922

довані з тетраедричних катіонів PCl^+_5 з довжиною зв'язку 190 пм та октаедричних аніонів PCl^-_6 з довжиною зв'язку від 211 до 216 пм. Ентальпія утворення твердої речовини дорівнює -446 кДж/моль [10]. Квантово-хімічними розрахунками визначено, що довжина зв'язку катіонів у вакуумі становить 203 пм і ентальпія утворення +442 кДж/моль, аніонів — відповідно 211 пм та -975 кДж/моль.

Згідно з нашими розрахунками, асоціатам PCl^5 притаманна дуже невелика енергія міжмолекулярної взаємодії: величина ΔH для процесу



становить від -1 кДж/моль для димера (I) до -23 кДж/моль для октамера (див. табл. 2, I), причому рівноважна відстань P...P змінюється відпо-

відно від 570 до 740 пм, що є досить близьким до міжіонних відстаней у твердій речовині (від 541 до 675 пм). Це свідчить про те, що процес утворення іонів у твердому PCl^5 протікає головним чином шляхом переміщення хлорид-іонів від однієї молекули до іншої, без істотних змін координат самих молекул. У газовій фазі утворення іонної пари $[\text{PCl}^+_4][\text{PCl}^-_6]$ видається неймовірним, оскільки, за даними розрахунків, ентальпія реакції



надто велика і становить +400 кДж/моль.

Крім молекулярного асоціата, димер пентахлориду фосфору може існувати у формі координаційних асоціатів з одним або двома місточковими

Таблиця 2. Розраховані ентальпії утворення октамерів пентахлориду фосфору (ΔH_f , кДж/моль)

№ п/п	Структура	ΔH_f
I	$\begin{array}{ccc} & \text{PCl}_5 & \text{PCl}_5 \\ & / \quad \backslash & / \quad \backslash \\ \text{PCl}_5 & & \text{PCl}_5 \\ & \backslash \quad / & \backslash \quad / \\ & \text{PCl}_5 & \text{PCl}_5 \end{array}$	-3759
II	$\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{PCl}_3-\text{Cl}-\text{PCl}_4-\text{Cl} \\ \text{Cl}-\text{PCl}_4-\text{Cl}-\text{PCl}_3-\text{Cl} \\ \text{Cl}-\text{PCl}_3-\text{Cl}-\text{PCl}_4-\text{Cl} \\ \text{Cl}-\text{PCl}_4-\text{Cl}-\text{PCl}_3-\text{Cl} \end{array}$	-3761
III	$\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{PCl}_3-\text{Cl}-\text{PCl}_4-\text{Cl} \\ \text{Cl}-\text{PCl}_4-\text{Cl}-\text{PCl}_3-\text{Cl} \\ \text{PCl}_6^- \quad \text{PCl}_4^+ \\ \text{PCl}_4^+ \quad \text{PCl}_6^- \end{array}$	-3669
IV	$\begin{array}{c} \text{PCl}_6^- \quad \text{PCl}_4^+ \\ \text{PCl}_4^+ \quad \text{PCl}_6^- \\ \text{PCl}_4^+ \quad \text{PCl}_6^- \\ \text{PCl}_6^- \quad \text{PCl}_4^+ \end{array}$	-3540

атомами хлору (табл. 1, II та III), хоча утворення таких структур не супроводжується виграшем енергії. Аналогічним чином може бути утворений координаційний тример (VIII) та вищі олігомери. Довжина зв'язку P—Cl в таких містках може коливатись від 220 до 236 пм. Необхідно зазначити, що ланцюжкові координаційні структури характерні для кристалів пентафториду вісмуту [11].

Катіони PCl^+_4 можуть утворювати з молекулами PCl^5 структури (VI, IX) з місточковими атомами хлору. За розрахунками, приєднання однієї та двох молекул до катіона є енергетично вигідним (ентальпія реакції становить відповідно -72 та -98 кДж/моль). Аналогічно, аніони PCl^-_6 при взаємодії з молекулами PCl^5 можуть утворювати два типи сполук. Спершу утворюються іон-молекулярні асоціати (IV, X), в яких геометрія обох учасників не зазнає істотних змін, відстань P...P перевищує 600 пм, а ентальпія реакції дорівнює лише -9 кДж/моль у випадку однієї або -16 кДж/моль — у випадку двох молекул PCl^5 . Більш тісна взаємодія (V, XI) призводить до вирівнювання довжини зв'язків P—Cl у містках P—Cl—P, відстань P...P скорочується до величини, меншої за 460 пм, а ентальпія реакції збільшується відповідно до -62 та -97 кДж/моль.

Спроба оптимізації геометрії іонної пари, що складається з одно-, дво- або триядерних катіонів та аніонів, призводить до утворення координаційних олігомерів або асоціатів таких олігомерів.

Тетрамери пентахлориду фосфору можуть існувати у формі молекулярного асоціата (XII, енергія взаємодії становить -4 кДж/моль), циклічного координаційного асоціата (XIV), в якому атоми

фосфору мають октаедричне координаційне оточення (енергія взаємодії дорівнює -54 кДж/моль, відстань між атомами фосфору та місточковими атомами хлору збільшується до 229 пм), а також молекулярного асоціата (XIII), утвореного двома координаційними димерами, що мають лінійні містки P—Cl—P (енергія утворення з окремих молекул дорівнює -15 кДж/моль). Зауважимо, що в працях [12, 13] теоретично доведено існування у газовій фазі циклічних координаційних тетрамерів пентафторидів ніобію та молібдену.

Досі йшла мова лише про електронейтральні або заряджені іонні структури. Але твердий пентахлорид фосфору являє собою незаряджену іонну структуру. Збільшення кількості молекул PCl^5 , що беруть участь в утворенні молекулярної моделі твердого тіла, до восьми (див. табл. 2) дозволяє відтворити не лише чисто молекулярний асоціат (I) та асоціат (II), утворений чотирма координаційними димерами з лінійними містками P—Cl—P (енергія міжмолекулярної взаємодії дорівнює -26 кДж/моль), а й структуру (IV), що складається лише з іонів PCl^+_4 та PCl^-_6 (ентальпія реакції утворення з восьми молекул PCl^5 дорівнює +195 кДж/моль, а середня відстань P...P (610 пм) відповідає кристалічному стану), а також змішану структуру (III), утворену двома іонними парами $[\text{PCl}^+_4][\text{PCl}^-_6]$ та двома координаційними димерами з лінійними містками P—Cl—P (ентальпія реакції утворення відносно молекул дорівнює +67 кДж/моль). Ефективний сумарний електричний заряд комплексних іонів у таких структурах, розрахований за Маллікеном, дорівнює приблизно 0,7 а.о. Отже, взаємодія між іонами не є суто

електростатичною. На користь цього твердження свідчить також те, що один із зв'язків P—Cl аніонів у цих структурах має значно більшу довжину (226 пм), ніж решта (від 206 до 210 пм), тоді як для катіонів ці величини майже однакові (від 204 до 210 пм).

Попри позитивне значення ентальпії реакції утворення, існування таких структур є цілком ймовірним, оскільки ці структури відповідають локальним мінімумам на поверхні потенціальної енергії та відокремлені від інших структур певними енергетичними бар'єрами. Відзначимо також, що присутність у молекулярних асоціатах окремих молекул чи координаційних олігомерів повинно стабілізувати іонні пари за рахунок сольватційних ефектів. Крім того, потенціал Маделун-

га твердого PCl_5 повинен стабілізувати іонну структуру.

Висновок про можливість існування в газовій фазі структур з участю іонних пар, що впливає з розглянутого матеріалу, не є унікальним. Так, у працях [14–16] доведено існування іонних пар у кластерах, що складаються з молекул води, а в праці [17] — в кластерах, утворених молекулами NH_3 та HF .

Таким чином, аналіз наведених розрахунків свідчить про можливість утворення незаряджених іонних структур у молекулярних асоціатах пентахлориду фосфору, причому мінімальний зародок кристалічної фази складається щонайменше з восьми формульних одиниць.

1. Hargittai M. Molecular structure of metal halides // Chem. Rev.— 2000.— 100, N 6.— P. 2233–2301.
2. Фридланд С. В., Чернокальський Б. Д. Структура и реакционная способность пятихлористого фосфора // Усп. химии.— 1978.— 47, № 8.— С. 1397–14123.
3. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии / Пер. с англ.— М: Мир, 1982.— 680 с.
4. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method // J. Comput. Chem.— 1989.— 10, N 2.— P. 209–220.
5. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. II. Applications // J. Comput. Chem.— 1989.— 10, N 2.— P. 221–264.
6. Пилипенко А. Т., Заец В. А., Хаврюченко В. Д., Фалендыш Е. Р. Программа, реализующая метод МПДП/ВС с аналитическим вычислением первых производных и расчетом колебательных спектров // Журн. структурн. химии.— 1987.— 28, № 5.— С. 155–156.
7. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник / К. С. Краснов, Н. В. Филиппенко, В. А. Бобкова и др. / Под ред. К. С. Краснова.— Л.: Химия, 1979.— 448 с.
8. Поллинг Л. Общая химия.— М.: Мир, 1974.— 848 с.
9. Preiss H. Strukturverfeinerung und Untersuchung der thermischen Schwingunge Nam festen Phosphor(V)-chlorid // Zs. anorg. allg. Chem.— 1971.— 380, N. 1.— S. 51–55.
10. Химия. Справочное руководство / Пер. с нем. под ред. Гаврюченкова Ф. Г., Курочкиной М. И., Потехина А. А., Рабиновича В. А.— Л.: Химия, 1975.— 576 с.
11. Hebecker C. Zum Kristallstruktur von Wismutpentafluorid // Zs. anorg. allg. Chem.— 1971.— 384, N. 2.— S. 111–114.
12. Воїт Е. И., Воїт А. В., Гончарук В. К., Сергиенко В. И. Квантово-химическое исследование геометрического и электронного строения пентафторида ниобия // Журн. структурн. химии.— 1999.— 40, № 4.— С. 623–629.
13. Воїт Е. И., Воїт А. В., Гончарук В. К., Сергиенко В. И. Квантово-химическое исследование геометрического и электронного строения пентафторида молибдена // Журн. структурн. химии.— 1999.— 40, № 3.— С. 459–467.
14. Lee C., Sosa C., Novoa J. J. Evidence of the existence of dissociated water molecules in water clusters // J. Chem. Phys.— 1995.— 103, N 10.— P. 4360–4362.
15. Jensen J. O., Samuels A. C., Krishnan P. N., Burke L. A. Ion pair formation in water clusters: a theoretical study // Chem. Phys. Lett.— 1997.— 276, N 1–2.— P. 145–151.
16. Cardenas R., Lagunez-Otero J., Flores-Rivero A. Ab initio study of the reaction mechanism of water dissociation into the ionic species OH^- and H_3O^+ // Int. J. Quant. Chem.— 1998.— 68, N 4.— P. 253–259.
17. Heidrich D. Ion pair formation modelled by $NH_3(HF)_n$ ($n=3-5$) // J. Mol. Struct. Theochem.— 1998.— 429, N 1.— С. 87–94.

Grebnyuk A. G.

A QUANTUM CHEMICAL STUDY ON THE FORMATION OF IONIC STRUCTURES WITHIN MOLECULAR ASSOCIATES OF PHOSPHORUS PENTACHLORIDE

The equilibrium geometries and formation enthalpies have been calculated of the molecular and ionized phosphorus pentachloride associates within the frameworks of semiempirical SCF MO LCAO PM3 method. A minimal germ of the crystalline phase has been revealed to consist at least of eight formula units.