

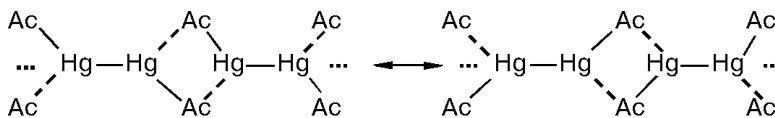
УДК 536.19

О.Б. ТОМИЛИН, И.И. ТЕРЕХИН, Л.В. АКАМОВА

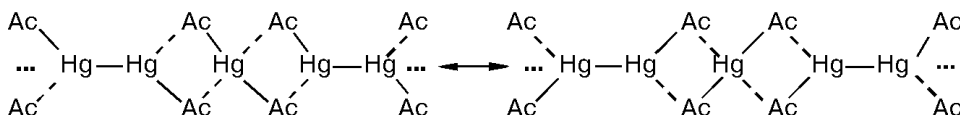
ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ РТУТИ

В рамках метода MNDO обсуждается проблема стабилизации циклических кластеров ртути. Показано, что одним из необходимых критериев относительной стабильности таких систем является связывающий характер верхней занятой молекулярной орбитали. Найдено, что этому критерию могут удовлетворять структуры, в которых реализуется как непосредственное связывание атомов ртути, так и их объединение через мостиковые атомы хлора.

Исследования методами квантовой химии факторов, определяющих стабильность малых линейных кластеров ртути [1, 2], показали важное значение вида координационного окружения кластерного ядра акцепторными группами. Структурно эта задача рассматривалась путем представления кластерного ядра в виде линейной цепочки атомов ртути конечной протяженности при координации акцепторами как вдоль оси ртутного фрагмента системы, так и по его концам. Относительная стабильность кластерных систем в рамках такого молекулярного дизайна значительным образом определяется характером верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), а именно: если структура ВЗМО обеспечивает связывание атомов молекулярной системы, то такая система обладает большей стабильностью. Важным результатом, следующим из данных исследований, являлось установление относительной стабильности циклической молекулы Hg_2Cl_2 , изомерной "каломели" Hg_2Cl_2 . Стабильность циклической системы Hg_2Cl_2 характеризовалась как отрицательным значением энтальпии образования ($\Delta H_f < 0$), так и связывающим характером ВЗМО. Это позволило продемонстрировать возможность представления линейных ртутных кластеров достаточной протяженности в виде совокупности взаимодействующих с образованием стабильного цикла Hg_2Cl_2 устойчивых конечных линейных молекул, таких как Hg_2Cl_2 , HgCl_2 .



или



Представленная схема стабилизации "полимерных" молекул естественным образом формулирует задачу исследования возможности существования

"олигомерных" циклических (димерных, трехмерных и т.д.) систем из устойчивых конечных молекул Hg_2Cl_2 , HgCl_2 . Подобные системы могут иметь не только необычный молекулярный дизайн, но и представлять собой значительный интерес в препаративных или иных целях.

В структурном аспекте такие "олигомерные" системы можно представить объединением конечных молекул Hg_nCl_2 ($n = 1, 2$) как через общий атом ртути, так и через общий атом хлора. "Олигомерные" системы первого типа, образованные из молекул "каломели" Hg_2Cl_2 , можно получить, выбирая любой многоугольник или многогранник, в вершинах которого расположены атомы ртути, связанные с атомами хлора, которые могут располагаться как вне-, так и внутри указанных геометрических структур. "Олигомерные" системы второго типа, образованные из молекул Hg_2Cl_2 , HgCl_2 и их сочетаний, можно получить, заменяя в вершинах соответствующих многоугольников или многогранников атомы ртути на атомы хлора.

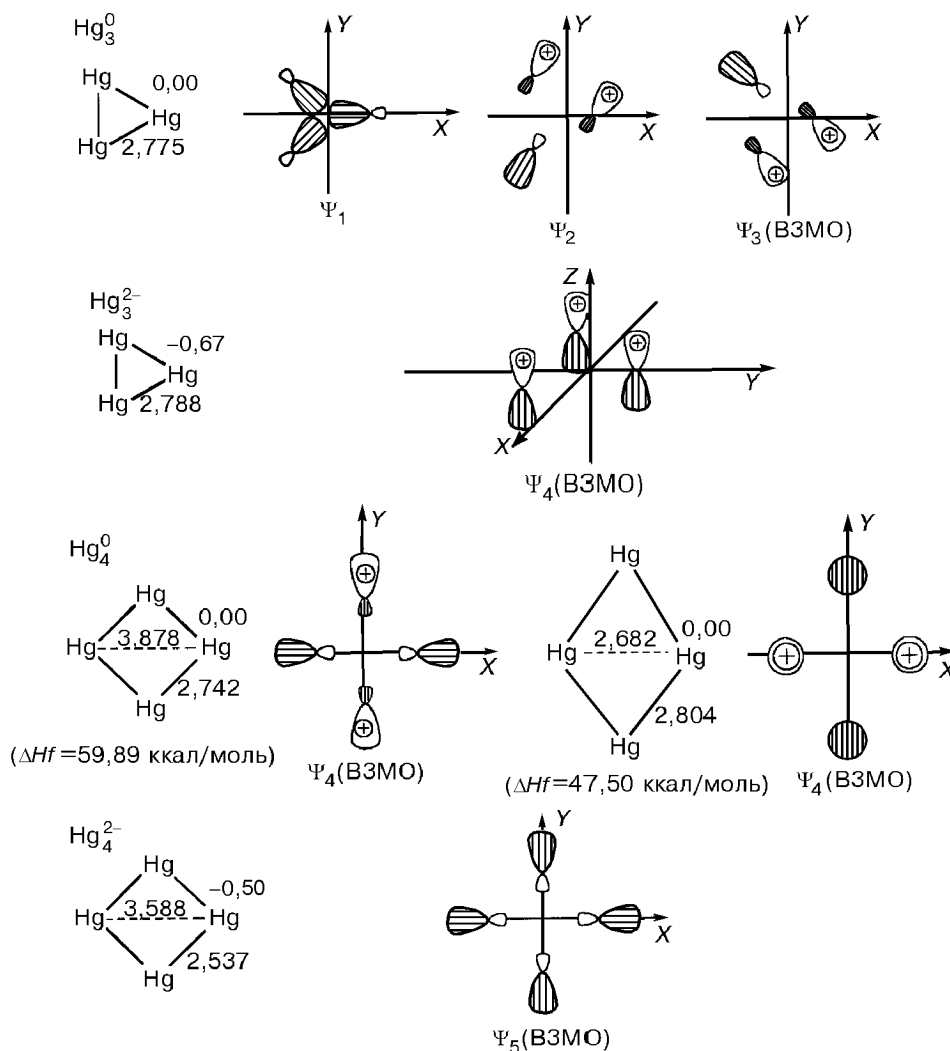


Рис. 1. Структурные параметры, распределение эффективных зарядов (ат. ед.) и строение МО молекулярных систем Hg_n^0 и Hg_n^{2-} ($n = 3, 4$)

Как и в [1, 2], расчет электронного строения молекулярных систем проводился в варианте ограниченного метода Хартри—Фока (ОХФ) с использованием параметризации MNDO [3—5] с полной оптимизацией структурных параметров.

Рассмотрим закономерности механизма стабилизации циклических ртутных кластеров на примере гомоатомных циклов общей формулы Hg_n . В этом случае bs -атомные орбитали атомов ртути образуют n молекулярных орбиталей, которые являются полностью заполненными. Молекулярная орбиталь с самой низкой энергией представляет собой безузловую функцию, структура которой обеспечивает связывание всех атомов цикла в единую систему. Остальные занятые электронами МО являются в этом смысле разрыхляющими. Такая структура МО рассматриваемых систем Hg_n не способствует стабилизации циклических гомоатомных ртутных кластеров. Исходя из этого стабильность циклов Hg_n может быть повышена путем перевода системы Hg_n в положительно заряженную Hg_n^{q+} , где $q = 2n - 2$. В этом случае верхняя занятая молекулярная орбиталь имеет связывающий характер. С учетом имеющихся вакантных br -атомных орбиталей атомов ртути нижняя ва-

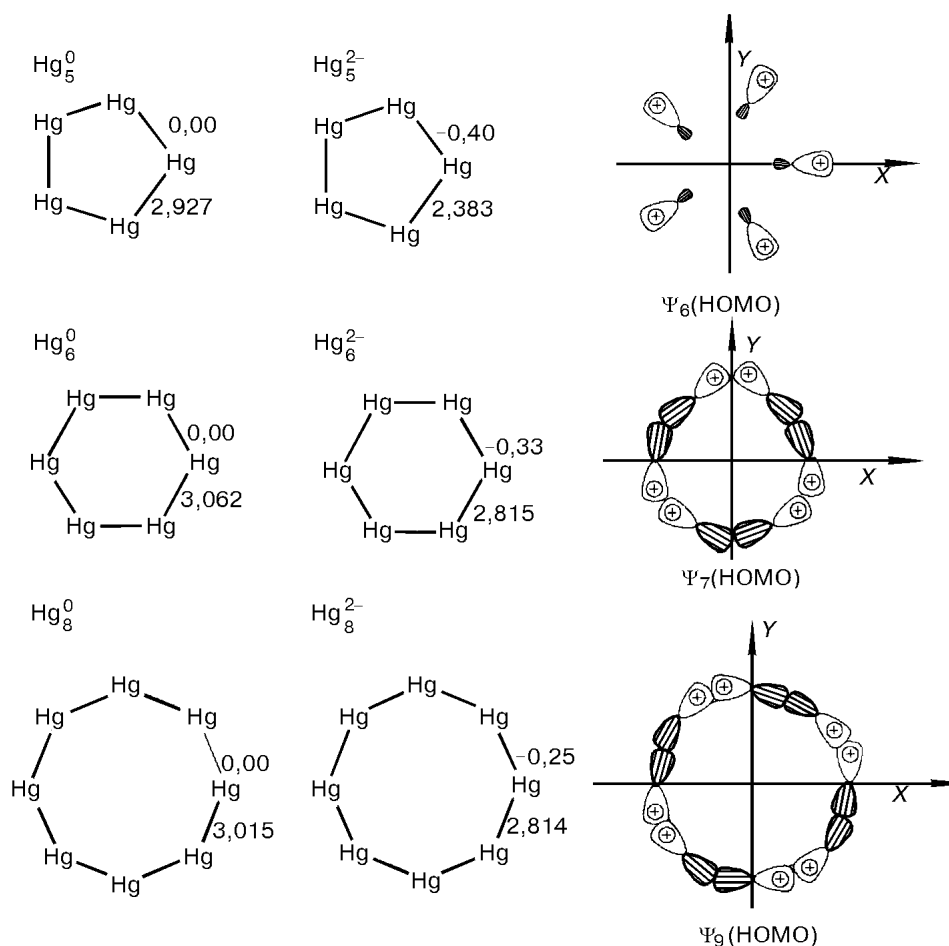


Рис. 2. Структурные параметры, распределение эффективных зарядов (ат. ед.) и строение ВЗМО молекулярных систем Hg_n^0 и Hg_n^{2-} ($n = 5, 6, 8$)

кантная МО циклов Hg_n носит связывающий характер. Это означает, что появляется возможность стабилизации циклов Hg_n переводом их в состояние Hg_n^{1-} или Hg_n^{2-} .

На рис. 1 и 2 представлены результаты расчетов электронной структуры молекулярных систем Hg_n^0 и Hg_n^{2-} для $n = 3\div 8$. Отметим, что на поверхности потенциальной энергии обнаруживаются экстремумы, относящиеся к плоской и объемной структурам Hg_n^0 и Hg_n^{2-} соответственно. В настоящей работе рассмотрены закономерности электронного строения только планарных молекулярных систем. Как следует из рис. 1, для систем Hg_n^0 , Hg_n^{2-} ($n = 3, 4$) полученные результаты подтверждают сделанные выше предположения о характере образующихся молекулярных орбиталей. Это также соответствует представленным на рис. 2 структурам ВЗМО для циклических систем Hg_n^{2-} ($n = 5, 6, 8$).

Анализ полученных структурных данных показывает, что усиление связывающего типа образующихся МО приводит к стабилизации систем, о чем свидетельствуют межатомные расстояния в модельных системах Hg_n^0 , Hg_n^{2-} ($n = 3\div 6, 8$). Наименьшие значения длины связи Hg—Hg реализуются в дианионах по отношению к соответствующим незаряженным системам Hg_n^0 . Следует отметить, что длины связи Hg—Hg в циклических системах Hg_n^{2-} ($n = 3\div 5$), изменяющиеся в интервале 2,383—2,788 Å, достаточно близки к аналогичной величине, найденной для молекулы "каломели" Hg_2Cl_2 (2,548 Å).

В работах [1, 2] показано, что структура ВЗМО, обеспечивающая связывание ртутных атомов, может воспроизводиться лигандами акцепторного типа. Закономерности процесса стабилизации циклических ртутных кластеров под действием акцепторных групп рассмотрим на примере молекулярных систем Hg_nCl_n . Как отмечалось выше, системы Hg_n не являются стабильными, так как структура ВЗМО имеет разрыхляющий характер. Присоединение к ртутному циклу n атомов хлора, обладающих сильно выраженным акцепторным характером, порождает итоговую электронную структуру ртутного фрагмента, аналогичную Hg_n^{q+} , где $q = n$. Таким образом, задача моделирования стабильных молекулярных систем $Hg_nCl_n^{p+}$ сводится к поиску такой комбинации заряда системы p и числа акцепторных групп n , которая бы обеспечила связывающий характер ВЗМО ртутного фрагмента. Легко видеть, что заряд p молекулярной системы $Hg_nCl_n^{p+}$, в которой ВЗМО имеет связывающий характер, равен $p = n - 2$. Как видно из рис. 3, для молекулярных систем $Hg_3Cl_3^{1+}$, $Hg_4Cl_4^{2+}$ это утверждение выполняется. Сопоставляя структурные параметры, можно отметить, что длины связей Hg—Hg и Hg—Cl увеличиваются по отношению к соответствующим параметрам молекулы "каломели" Hg_2Cl_2 не более чем на 0,154 и 0,160 Å соответственно.

Интересно отметить, что экстремумы на поверхности потенциальной энергии соответствуют структурам, когда лиганд принадлежит одновременно двум атомам ртутного цикла, причем атом хлора дополнительно связывает атомы ртути. Отмеченное выше связывание атомов ртути мостиковым атомом хлора может стать единственным способом стабилизации системы.

Дальнейшее моделирование структуры связывающей ВЗМО в циклах Hg_n возможно увеличением числа лигандов. Как следует из изложенной выше гипоте-

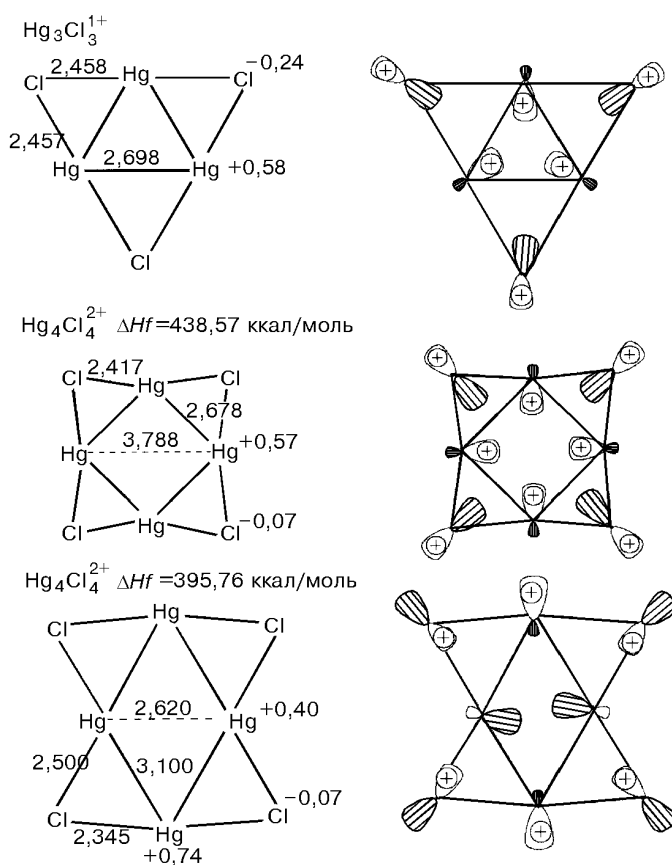


Рис. 3. Структурные параметры, распределение эффективных зарядов (ат. ед.) и строение ВЗМО молекулярных систем $\text{Hg}_3\text{Cl}_3^{1+}$ и $\text{Hg}_4\text{Cl}_4^{2+}$

зы, относительная стабильность циклических систем общей формулы $\text{Hg}_n\text{Cl}_{2n}$ до-стигается в дианионе $\text{Hg}_n\text{Cl}_{2n}^{2-}$ независимо от величины n . На рис. 4 пред-ставлены результаты расчета систем $\text{Hg}_n\text{Cl}_{2n}^{2-}$ ($n = 3, 4$). Из полученных дан-ных следует, что действительно структура ВЗМО обеспечивает связывание всех атомов, воспроизводя связывающий характер МО в Hg_3 . Появление до-полнительного связывания через мостиковые атомы Cl, с одной стороны, по-вышает стабильность системы, но с другой — приводит к увеличению меж-атомных расстояний Hg—Hg по отношению, например, к Hg_3^{2-} . Эта тенден-ция усиливается с увеличением n . По-видимому, при $n > 3$ существование свя-зывания Hg—Hg возможно, но не обеспечивается структурно из-за близкого к нулю перекрытия атомных волновых функций ртути.

Для исследования возможности связывания атомов ртути мостиковыми ато-мами хлора рассмотрены представленные на рис. 5 модели, включающие в цикличе-скую структуру атомы хлора. Стабильность таких систем должна определяться возможностью реализации в ВЗМО структуры связывающих молекулярных орби-талей линейных молекул Hg_2Cl_2 , $\text{Hg}_2\text{Cl}_4^{2-}$. Как следует из рис. 5, можно обнару-жить в системах $\text{Hg}_4\text{Cl}_4^{2+}$, $\text{Hg}_3\text{Cl}_4^{2+}$ верхнюю занятую молекулярную орбиталь

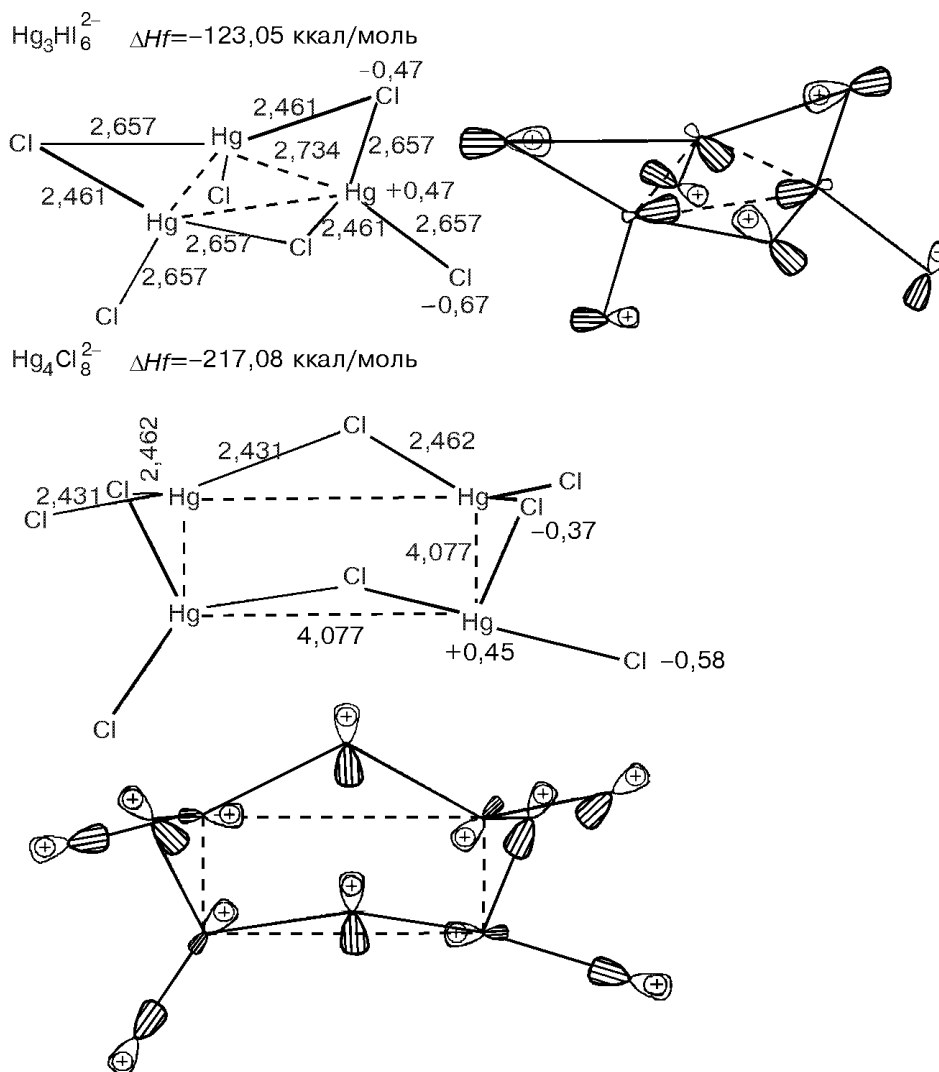


Рис. 4. Структурные параметры, распределение эффективных зарядов (ат. ед.) и строение ВЗМО молекулярных систем $\text{Hg}_n\text{Cl}_{2n}^{2-}$ ($n = 3, 4$)

"каломели" Hg_2Cl_2 , в системе $\text{Hg}_4\text{Cl}_4^{2-}$ — ВЗМО дианиона $\text{Hg}_2\text{Cl}_4^{2-}$. Сопоставляя величины соответствующих структурных параметров, можно заметить, что они также достаточно близки друг к другу, разница длин связей $\text{Hg}-\text{Hg}$ не превышает $0,04 \text{ \AA}$, а разница длин связей $\text{Hg}-\text{Cl}$ — $0,15 \text{ \AA}$.

Резюмируя все изложенное выше, можно отметить, что необходимым условием стабильности циклических кластеров ртути является связывающий характер ВЗМО. Структура ВЗМО, обеспечивающая связывание ртутных атомов, может воспроизводиться как переводом ртутных циклов в заряженное состояние, так и лигандами акцепторного типа. Причем мостиковые лиганды обеспечивают дополнительное связывание всех атомов в единую систему, а в некоторых случаях свя-

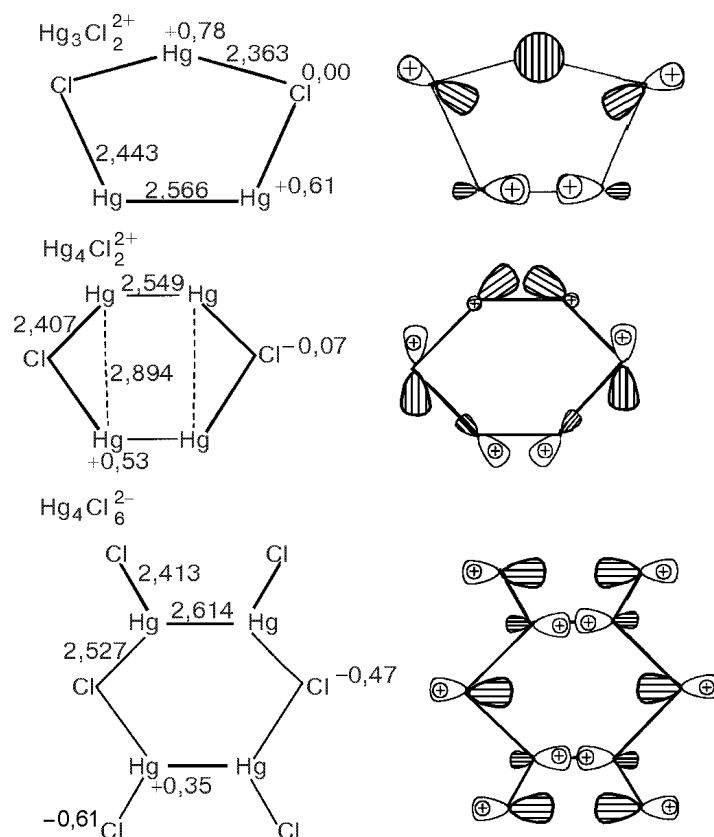


Рис. 5. Структурные параметры, распределение эффективных зарядов (ат. ед.) и строение

ВЗМО молекулярных систем $\text{Hg}_3\text{Cl}_2^{2+}$, $\text{Hg}_4\text{Cl}_2^{2+}$, $\text{Hg}_4\text{Cl}_6^{2-}$

звчание атомов ртути мостиковыми атомами хлора может стать единственным способом стабилизации системы.

Выражаем благодарность И.В. Станкевичу за обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акамова Л.А., Пиняскин В.В., Томилин О.Б. и др. // Журн. структур. химии. – 1995. – 36, № 4. – С. 623 – 629.
2. Акамова Л.А., Томилин О.Б., Терехин И.И. и др. // Там же. – 1998. – 39, № 1. – С. 26 – 34.
3. Dewar M.J., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – 99. – P. 4899.
4. Dewar M.J., Grady G.L., Merz K.M., Stuwart J.F. // Organometallics. – 1985. – N 4. – P. 1964 – 1966.
5. Кларк Т. Компьютерная химия. – М.: Мир, 1990. – 384 с.

Мордовский государственный
университет
Саранск, Россия

Статья поступила
22 июля 1997 г.,
с доработки —
31 июля 1998 г.