

УДК 621.039.3+541.11

ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА
ДВУХАТОМНЫХ ГИДРИДОВ И ОКСИДОВ

Л. Л. ДМИТРЕВСКИЙ, С. К. МЫРЗАЛИЕВА
(Кафедра неорганической и аналитической химии)

В последнее время при изучении механизмов химических реакций широко применяются методы, основанные на изотопных эффектах. В частности, при их использовании получены важные данные о процессах, протекающих в живых организмах, таких, например, как ассимиляция и дыхание [4, 7]. По изотопным эффектам надежно определяются растения C_3 и C_4 типов [6, 8], сильно различающиеся по скорости накопления биомассы. С помощью изотопных эффектов удалось выявить важные стадии метаболических циклов [2].

В основе данных методов лежит точное знание изотопных эффектов, определяемых расчетным путем. Систематизация и классификация изотопных эффектов, базирующиеся на анализе силовых полей молекул, наиболее полно представлены в работах [1, 3].

В настоящей статье приводятся результаты исследований зависимости изотопных эффектов от структуры химических связей двухатомных гидридов и оксидов с позиции теории молекулярных орбиталей.

Эту зависимость целесообразно рассмотреть на примере самых простых двухатомных молекул II периода, так как у атомов этих элементов наиболее простая структура электронных уровней. Образование двухатомных молекул гидридов и оксидов элементов II периода сопровождается взаимодействием s - и p -атомных орбиталей и не осложнено наличием d - и f -подуровней.

Изотопные эффекты водорода и кислорода определяли путем расчета значений соответствующих β -факторов по общему уравнению [5]:

$$\beta = \frac{\text{sh}(u_i^{(1)}/2)}{\text{sh}(u_i^{(2)}/2)} \cdot \frac{u_i^{(2)}}{u_i^{(1)}}$$

где $u_i = (hc/kT)\omega_i$ — приведенная частота; ω_i — колебательная частота молекулы; h — постоянная Планка; k — постоянная Больц-

мана; c — скорость света; T — абсолютная температура.

Индексы (1) и (2) относятся соответственно к молекулам с легким и тяжелым изотопами.

В случае отсутствия экспериментальных изотопных частот их рассчитывали по уравнению

$$\omega_e^i/\omega_e = \sqrt{\mu/\mu^i}$$

где ω_e и ω_e^i — колебательные частоты молекулы соответственно с естественным и изотопным составом; μ и μ^i — приведенные массы молекулы соответственно с естественным и изотопным составом.

Результаты расчета β -факторов двухатомных молекул представлены в табл. 1 и 2.

Для гидридов элементов II периода изменение β -фактора в зависимости от порядкового номера элемента носит монотонный характер. А для оксидов элементов того же периода кривая данной зависимости имеет максимум (на оксиде двухвалентного углерода). Теория молекулярных орбиталей позволяет объяснить причину указанных различий.

При образовании рассматриваемых двухатомных гидридов возникает система из шести молекулярных орбиталей (МО) — одна s -орбиталь атома водорода, две s - и три p -орбитали атома элементов II периода. На этих шести МО может быть размещено 12 электронов. Причем заполнение единственной разрыхляющей МО начинается только с появлением в молекулярной системе 11-го электрона. Для двухатомных гидридов элементов II периода сумма электронов меняется от 4 (LiH) до 10 (HF). Следовательно, единственная разрыхляющая МО в двухатомных гидридах, находящаяся в основном состоянии, никогда не заполняется. Химическая связь в данных молекулах всегда определяется только од-

Таблица 1

Значения β_H -факторов для двухатомных гидридов элементов II периода

	LiH	BeH	BH	CH	NH	OH	HF
$\omega, \text{см}^{-1}$	1405,65	2060,78	2366,90	2861,4	3316,5	3737,9	4141,03
$\ln\beta_H$	0,5198	0,9084	1,0936	1,3853	1,6310	2,1207	2,2166

Значения β_0 -факторов для двухатомных оксидов элементов II периода

	LiO	BeO	BO	CO	NO	O ₂	FO
ω_e	854,4	1487,32	1885,44	2169,81	1816,77	1579,78	1028,9
$\text{Im}\beta_0$	0,0100	0,0275	0,0428	0,0520	0,0478	0,0400	0,02419

ной парой электронов, расположенной на связывающей МО.

Увеличение прочности связи и частоты валентных колебаний в ряду гидридов является следствием понижения энергетического уровня связывающей МО при возрастании заряда ядра от лития к фтору. Таким образом, увеличение β -фактора в ряду двухатомных гидридов элементов II периода обуславливается понижением энергии связывающей МО.

Максимальное значение β -фактора в ряду двухатомных гидридов II периода должно приходиться именно на HF и уменьшаться для следующего гидрида HNe, так как у последнего 11-й электрон должен оказаться на разрыхляющей МО, что ослабит связь. К сожалению, в литературе не обнаружены данные, необходимые для расчета β -фактора последнего гидрида.

Зависимость изотопных эффектов кислорода в ряду оксидов элементов II периода носит более сложный характер и может быть проанализирована на примере молекулы CO, энергетическая диаграмма которой представлена на рис. 1.

Схема энергетических уровней МО молекулы CO в основном справедлива для всех рассматриваемых оксидов, за исключением гомоядерной молекулы O₂.

Структура химической связи, ее прочность в гетероядерных двухатомных оксидах определяется тремя факторами. Первый фактор — исходные системы атомных орбиталей (АО). Из рис. 1 видно, что при возрастании заряда ядра происходит понижение энергий атомных орбиталей и их значения для атома кислорода лежат ниже значений для одноименных атомных орбиталей углерода. Уменьшение энергетического уровня АО обуславливает пониже-

ние энергетических уровней и молекулярных орбиталей, что приводит к упрочнению связи. Вторым фактором, влияющим на систему молекулярных орбиталей, является гибридизация атомных орбиталей. Перераспределение энергии между гибридными атомными орбиталями приводит к изменению энергии и молекулярных орбиталей. Третий фактор — взаимодействие гибридных и негибридных атомных орбиталей.

Кроме связывающих (σ , π), и разрыхляющих МО (σ^* и π^*), следует учитывать и несвязывающие МО (σ_n). Последние, являясь по своему характеру атомными орбиталями, не принимают существенного участия в образовании молекулы, но влияют на общий баланс связывающих и разрыхляющих электронов. В молекуле оксида углерода (II), например, две пары электронов находятся на несвязывающей МО, от них не зависит прочность связи.

Известно, что при заполнении системы МО двухатомных оксидов элементов II периода существует прямая связь β_0 -фактора с разницей между числом связывающих и разрыхляющих электронов. В ряду двухатомных оксидов II периода разница между количествами связывающих и разрыхляющих электронов достигает максимального значения (6 электронов) для молекулы CO. Затем идет последовательное уменьшение этой разницы до 5, 4 и 3 электронов соответственно для NO, O₂ и FO, так как начиная с молекулы NO начинается заполнение разрыхляющих σ^* - и π^* -орбиталей и соответственное уменьшение β_0 -фактора.

Как и в случае рассмотренных выше двухатомных гидридов, в ряду двухатомных оксидов элементов II периода увеличение заряда ядра и в результате этого понижение энергетических уровней молекулярных орбиталей должны приводить к монотонному возрастанию β_0 -фактора от лития к фтору. Однако этого не наблюдается, поскольку эффект уменьшения разницы между числом связывающих и разрыхляющих электронов для оксидов, следующих после CO, сильнее эффекта возрастания заряда ядра, что и приводит к уменьшению β_0 -фактора для оксидов азота, кислорода и фтора.

В отличие от всех других оксидов элементов II периода, являющихся гетероядерными и не имеющих центра инверсии, молекула кислорода является гомоядерной и имеет центр инверсии. В ней происходит дополнительное взаимодействие молекулярных орбиталей одинакового типа, снижаются энергетические уровни более низких молекулярных орбиталей и повышаются — более высоких. На рис. 2 представлена диаграмма энергии молекулярных орбиталей молекулы кислорода.

В современных количественных методах

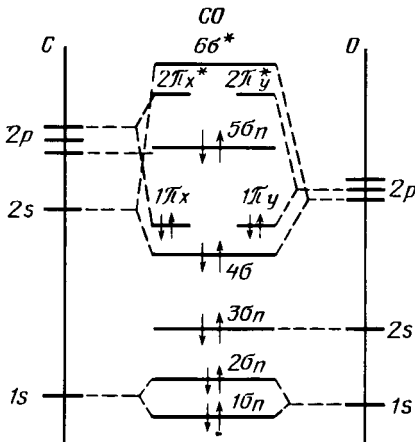


Рис. 1.

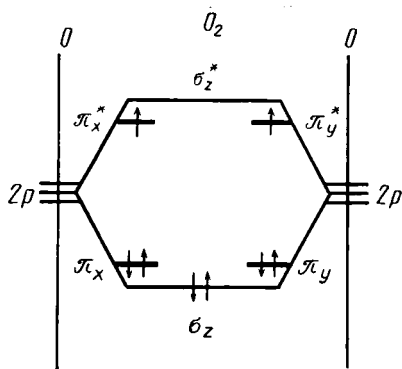


Рис. 2.

оценки изотопных эффектов в качестве исходных используются силовые постоянные молекулы, которые отражают все особенности строения молекул. Анализ корреляции β -факторов с электронным строением молекул позволяет вскрыть причины изменчивости самих силовых постоянных. К факторам, определяющим электронное строение молекул и структуру силовых постоянных, следует отнести:

- типы атомных орбиталей элементов, образующих молекулу;
- значения энергий уровней АО, которые зависят от заряда ядра;
- гибридизацию АО;
- способ образования МО из АО с учетом симметрии МО;
- общее количество электронов в системе МО.

Зависимость β -факторов от электронного строения молекул позволяет прогнозировать изотопные эффекты по принципу принадлежности атомов, образующих связь, к группам элементов периодической системы. Учитывая возможность применения правила аддитивности при оценке β -факторов, можно полагать, что аналогичный подход применим и в случае многоатомных молекул.

Выводы

1. Изотопные эффекты определяются системой молекулярных орбиталей (МО) и степенью заполнения ее электронами.

2. Возрастание зарядов ядра в пределах периода приводит к увеличению изотопных эффектов в результате понижения уровней МО.

3. При увеличении разницы между количеством связывающих и разрыхляющих электронов изотопные эффекты растут.

4. В ряду двухатомных гидридов элементов II периода возрастание изотопных эффектов водорода наблюдается до заполнения системы МО 10 электронами. Следует ожидать, что при появлении в системе МО 11 и 12 электронов β -фактор должен уменьшаться в результате заполнения разрыхляющей МО.

5. В ряду двухатомных оксидов элементов II периода увеличение изотопных эффектов кислорода происходит при возрастании общего числа электронов до 14. При дальнейшем увеличении их числа изотопный эффект кислорода уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жаворонков Н. М. и др. Термодинамическая классификация реакций химического изотопного обмена. — ЖФХ, 1977, т. 51, вып. 2, с. 1—10. — 2. Ивлев А. А. Вопросы теории фракционирования изотопов углерода в фотосинтезирующих организмах. — Успехи совр. биологии, 1976, т. 81, вып. 1, с. 84—105. — 3. Князев Д. А. Закономерности реакций изотопного обмена и проблема химического разделения изотопов средних и тяжелых элементов. — Автореф. докт. дис. М., 1971. — 4. Магомедов И. М. Фотосин-

тез и метаболизм углерода у растения с циклом дикарбоновых кислот. — Бот. журн., 1974, т. 596, вып. 1, с. 123—129. — 5. Bigeleisen Y., Mayer M. G. — J. Chem. Phys. N. Y., 1947, vol. 15, p. 261—267. — 6. Bryce N., Smith B., Epstein S. — Plant Physiol., 1971, vol. 47, p. 3804—3810. — 7. Goldhaber M. B., Caplan I. R. — Marine Chem., 1974, N 5, p. 569—651. — 8. Trgunna E. B. e. a. — Can. J. Bot., 1976, vol. 48, p. 1209—1213.

Статья поступила 20 февраля 1984 г.

SUMMARY

The calculation has been made of reduced isotopic partition function ratio for biatomic hydrides and oxides of the elements of the 2nd period. The account of the results has been made with the application of molecular orbitals theory.