

УДК 544.353.21

О. О. Тіщенко, Б. П. Мінаєв, Г. В. Баришніков, В. О. Мінаєва

**КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ СПІНОВИХ ЕФЕКТІВ
В АКВАКОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ**

На основі квантово-хімічних розрахунків у напівемпіричному наближенні РМ3 проведено аналіз та порівняння енергетичних та геометричних параметрів, а також розподілу спінової густини для серії аквакомплексів іонів перехідних металів при різних допустимих значеннях спінової мультиплетності іона-комплексоутворювача. Дані результати дали можливість визначити найстійкіший спіновий стан аквакомплексів та прослідкувати відповідні зміни у геометричній будові комплексів при зміні мультиплетності (M). В залежності від того, скільки неспарених електронів міститься на зовнішньому енергетичному рівні, маємо різні сили взаємодії між атомами, а, відповідно, і різні довжини зв'язків. Чим більше значення мультиплетності, тим помітніші зміни довжини зв'язків – відбувається значне видовження зв'язків при збільшенні M та послаблення сили притягання між катіоном металу та атомом Оксигену. За рахунок такої зміни спостерігається зменшення довжини зв'язку між атомами Оксигену та Гідрогену в молекулах води.

Аквакомплекси є досить цікавими системами з точки зору того, що молекула води належить до лігандів «слабкого поля» і сприяє формуванню високоспінових комплексів, які характеризуються парамагнітними властивостями.

Ключові слова: аквакомплекси, іони перехідних металів, метод РМЗ, мультиплетність, спінова густина.

Вступ

Аквакомплекси – різновид координаційних сполук, в яких лігандами є молекули води. Утворення аквакомплексів характерне для більшості катіонів перехідних металів і зокрема для іонів Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} та Co^{3+} . Для аквакомплексів зазначених іонів координаційний поліедр має форму октаедра: координаційне число рівне 6, а характерний тип гібридизації атомних орбіталей (АО) іона металу – sp^3d^2 . Прояв спінових ефектів у аквакомплексах перехідних металів може впливати на тип гібридизації АО, а саме залучати до хімічного зв'язування електрони незаповненого d-підрівня, тим самим знижуючи сумарний спін комплексу. У квантовій механіці повний спін системи кількох електронів ототожнюють з поняттям мультиплетності, яке має доволі простий математичний зміст: $M = 2S + 1$, де S – сумарне спінове квантове число. Для систем з непарним числом електронів маємо $S = 1/2, 3/2, 5/2$ і т. д.; з парним – $S = 0, 1, 2$ і т. д. Відповідні значення спінової мультиплетності приймають значення $M = 2, 4, 6$ і т. д. (непарне число електронів) та $M = 1, 3, 5$ і т. д. (парне число електронів) [1].

Метою даної роботи є аналіз та порівняння енергетичних та геометричних параметрів, а також розподілу спінової густини для серії аквакомплексів перехідних металів ($[\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+,3+}$, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) при різних допустимих значеннях спінової мультиплетності іона-комплексоутворювача.

Метод дослідження

Повна оптимізація геометричної будови комплексів проведена методом самоузгодженого поля Хартрі-Фока необмеженого за спіном (UHF) у напівемпіричному наближенні РМЗ. Для оптимізованих структур проведено розрахунок ІЧ спектрів поглинання. Відсутність уявних коливальних мод з від'ємним значенням хвильового числа свідчить про знаходження істинного мінімуму енергії досліджуваних комплексів. Всі квантово-хімічні розрахунки проведені в рамках програмного обчислювального комплексу Gaussian 03 [2]. Візуалізація результатів розрахунків проведена з використанням програми ChemCraft v. 1.6 [3].

Результати та обговорення

Оптимізовані структури комплексів $[\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+,3+}$, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ для найбільш енергетично вигідних значень спінової мультиплетності представлені на рис. У рамках наближення РМЗ найбільш енергетично стійкими є комплекси $^5[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $^6[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $^1[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $^4[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $^3[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (табл.). Зокрема, аквакомплекс складу $^5[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ має квінтетний основний стан, причому спінова густина в основному зосереджена на іоні металу (табл.). Триплетний стан даного комплексу також характеризується високим значенням спінової густини на іоні металу. Аксиальні довжини зв'язків Fe–O в комплексі $^5[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ значно коротші ніж в синглетному і триплетному станах; екваторіальні зв'язки є найдовшими. В синглетному стані комплексу Fe(II) нижня вакантна орбіталь є розпушуючою. При цьому її форма нагадує сферу, так як вклад атомів Гідрогену найбільший і вони утворюють товсту «електронну шубу» навколо всього аквакомплексу.

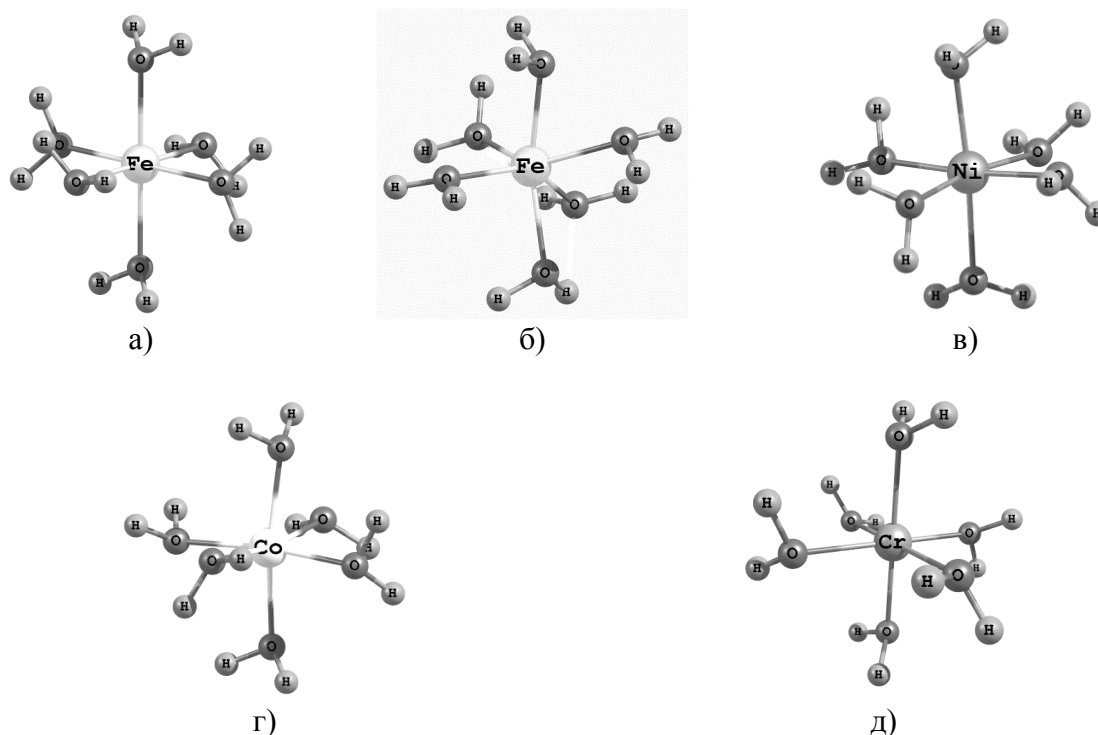


Рис. Оптимізовані методом РМЗ структури комплексів $^5[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (а), $^6[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (б), $^3[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (в), $^1[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (г), $^4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (д)

Для аквакомплексу $^6[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ високоспінові секстетний та кватетний стани є квазівиродженими – різниця енергій між ними складає близько 3 ккал/моль. Подібно до комплексу Fe(II), спінова густина в комплексах $^6[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ та $^4[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ сильно сконцентрована на іоні металу. Також помічено, що для обох аквакомплексів Fe(II) і Fe(III) спостерігається видовження зв'язків Fe–O зі зростанням мультиплетності, що призводить до незначного зменшення довжини зв'язків O–H.

Таблиця

Електронні та енергетичні параметри аквакомплексів іонів перехідних металів, розраховані у напівемпіричному наближенні РМЗ

Аквакомплекс	M	ρ	E_0 , ккал/моль	ν_1 , cm^{-1}	μ , D	ΔH_f , ккал/моль
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2	0.821	-56518	43	3.49	216.7
	4	1.904	-56522	73	3.67	212.9
	6	3.042	-56525	26.	2.11	209.9
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1	0	-56890	99	0.21	-154.9
	3	1.229	-56911	57	1.51	-175.7
	5	2.701	-56942	45	0.01	-206.9
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2	0.774	-49969	45	0.01	397.3
	4	2.401	-49995	66	0.06	371.0
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1	0	-62461	57	0.87	209.1
	3	0.677	-62395	32	1.46	275.0
	5	1.464	-62345	37	0.03	325.3
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1	0	-68700	88	0.03	-164.6
	3	0.573	-68701	88	0.54	-165.5

Примітка: M – спінова мультиплетність; ρ – спінова густина; E_0 – повна енергія комплексу; ν_1 – хвильове число першої коливальної моди; μ – дипольний момент комплексу; ΔH_f – теплота утворення комплексу.

Взаємоперетворення між аквакомплексами Fe(II) і Fe(III) докладно розглядається в контексті механізму реакції Фентона [4]. Зокрема, в роботі [4] показано, що у водному розчині сульфатної кислоти окисненню іонів перехідних металів сприяє введення сульфат SO_4^{2-} -іонів у першу координаційну сферу аквакомплексів.

Комплекс $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, за даними розрахунків, має триплетний основний стан. Однак синглетний стан має енергію лише на 1 ккал/моль вищу, ніж основний триплет, що знаходиться в межах похибки розрахунку. При переході від синглетного до триплетного стану спостерігається видовження координаційних зв'язків Ni–O та незначне зменшення довжини зв'язків O–H в молекулах води. Кути H–O–H в середньому збільшуються на 1.5° . Комплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, по аналогії до комплексу $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ має триплетний основний стан, тоді як більш високоспіновий квінтетний стан має енергію майже на 50 ккал/моль вищу, ніж відповідний основний триплет (табл.). В квінтеті для комплексу Co^{3+} відбувається сильне спотворення октаедричної геометрії комплексу за рахунок ефекту Яна-Теллера. Комплекс $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – єдиний серед досліджуваних комплексів, який має кватетний основний стан. Однак, високе позитивне значення теплоти утворення даного комплексу ($\Delta H_f = 371.0$ ккал/моль) свідчить про його термодинамічну нестійкість. Дублетний стан аквакомплексу Cr(III) також є термодинамічно нестійким ($\Delta H_f = 397.3$ ккал/моль). Дані результати доводять загальновідомий факт про легке взаємоперетворення аквакомплексів Cr(III) у водному розчині [5].

Висновки

Для всіх досліджуваних аквакомплексів високоспінові стани характеризуються найнижчою повною енергією. При збільшенні значення мультиплетності спостерігається видовження аксіальних координаційних зв'язків та зменшення довжини екваторіальних зв'язків. У молекулах води зв'язки O–H також зазнають незначного скорочення при зростанні спінової мультиплетності.

Обмежений за спіном метод Хартрі-Фока (RHF) в загальному випадку для досліджуваних аквакомплексів дає суттєво іншу геометрію і вищу енергію, ніж необмежений за спіном метод UHF.

Список використаної літератури

1. Краснов К. С. Молекулы и химическая связь / К. С. Краснов. – М.: Высш. школа, 1977. – 280 с.
2. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel et. al. Gaussian 03. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
3. Zhurko G. A. ChemCraft v. 1.6. <http://www.chemcraftprog.com>.
4. Zakharov I. I. DFT-based thermodynamics of fenton reactions rejects the 'pure' aquacomplex models / I. I. Zakharov, K. Yu. Kudjukov, V. V. Bondar, N. F. Tyupalo, B. F. Minaev // Comp. and Theor. Chem. – 2011. – Vol. 964, Iss. 1–3. – P. 94–99.
5. Степаненко О. М. Загальна та неорганічна хімія: підруч. для студ. вищ. навч. закладів. – Ч. 1. / О. М. Степаненко, Л. Г. Рейтер, В. М. Ледовських, С. В. Іванов. – Київ: Пед. преса, 2002. – 520 с.

Одержано редакцією 10.01.2013
Прийнято до публікації 18.01.2013

Аннотация. Тищенко Е. А., Минаев Б. П., Барышников Г. В., Минаева В. А. **Квантово-химические расчеты спиновых эффектов в аквакомплексах переходных металлов.** На основе квантово-химических расчетов в полуэмпирическом приближении РМЗ проведен анализ и сравнение энергетических и геометрических параметров, а также распределения спиновой плотности для серии аквакомплексов переходных металлов при различных допустимых значениях спиновой мультиплетности. Данные

результаты позволили определить наиболее устойчивое спиновое состояние аквакомплексов и проследить соответствующие изменения в геометрическом строении комплексов при изменении мультиплетности (M). В зависимости от того, сколько неспаренных электронов находится на внешнем энергетическом уровне, имеем различные силы взаимодействия между атомами, а, соответственно, и разные длины связей. Чем больше значение мультиплетности, тем заметнее изменение длины связей – происходит значительное удлинение связей при увеличении M и ослабление силы притяжения между катионом металла и атомом кислорода. За счет такого изменения наблюдается уменьшение длины связи между атомами кислорода и водорода в молекулах воды.

Аквакомплексы – достаточно интересные системы с точки зрения того, что молекулы воды относятся к лигандам «слабого поля» и способствуют формированию високоспиновых комплексов, которые характеризуются парамагнитными свойствами.

Ключевые слова: аквакомплексы, ионы переходных металлов, неограниченный метод Хартри-Фока PM3, мультиплетность, спиновая плотность.

Summary. Tischenko O. A., Minaev B. F., Baryshnikov G. V., Minaeva V. A. Quantum-chemical calculations of the spin effects in transition metal aquacomplexes. *Analysis and comparison of energy and geometric parameters as well as the distribution of spin density for a series of transition metal aquacomplexes with different possible values of spin multiplicity have been performed on the basis of quantum-chemical calculations at a semiempirical PM3 level. The obtained results make it possible to determine the most stable spin state of aquacomplexes and to trace the appropriate changes in the geometrical structure of the complexes by changing multiplicity (M). Depending on the amount of unpaired electrons, which occupy the outer energy level, we have different interaction forces between atoms and, consequently, the different bond lengths. The higher multiplicity value the more noticeable are the changes in the bonds length – a significant lengthening of bonds with increasing M and weakening the forces of attraction between the metal cation and oxygen atom is observed. Due to this change, a decrease of the bond length between the atoms of oxygen and hydrogen is noticed.*

Aquacomplexes are very interesting systems from the point of view that water molecule belongs to the "weak field" ligands and promotes the high spin complexes formation, which are characterized by paramagnetic properties.

Keywords: aquacomplex, transition metal ions, the unrestricted Hartree-Fock method PM3, multiplicity, spins density.