

УДК 538.9:539.2

Горбань О.А. (ДонФТИ), Горбань С.В. (ДонНУЭТ)

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОЯДЕРНЫХ АКВА- И ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ Zr(IV)

Рассчитаны электронная структура и геометрические параметры аква- и гидроксокомплексов Zr(IV). Показано, что оптимальные размерности координационного полиэдра аква- и гидроксокомплекса зависят от природы, положения и числа лигандов. Увеличение доли гидроксогрупп в рассматриваемых комплексах Zr(IV) приводит к изменению формы координационного полиэдра (КП).

1. Введение

Важное место в технологии производства циркониевых материалов занимают процессы золе- и гелеобразования водных растворов гидроксида циркония [1]. Отметим, что химия водных растворов циркония очень обширна. Имеющее место вследствие неполного гидролиза солей циркония в растворе, ступенчатое комплексообразование приводит к наличию в растворе различного типа аква- и гидроксокомплексов, а также продуктов их полимеризации, общей формулы $[Zr_p(H_2O)_n(OH)_m]^{(4p-m)+}$. Так, авторы работы [2] в зависимости от pH среды выделяют области преобладания комплексов определенного состава:

$[Zr(OH)(H_2O)_7]^{3+}$	$0 \leq pH \leq 2,0$
$[Zr(OH)_2(H_2O)_6]^{2+}$	$2,0 \leq pH \leq 3,4$
$[Zr(OH)_3(H_2O)_5]^+$	$3,4 \leq pH \leq 4,6$
$[Zr(OH)_4(H_2O)_4]$	$4,6 \leq pH \leq 6,3$
$[Zr(OH)_5(H_2O)_3]^-$	$6,3 \leq pH \leq 8,1$
$[Zr(OH)_6(H_2O)_2]^{2-}$	$pH \geq 8,1$

Считают, что свойства получаемого осадка, в том числе и размеры частиц, будут зависеть от того, при каком pH завершается осаждения компонентов. Имеющийся по этим вопросам большой экспериментальный материал до сих пор является предметом дискуссий [3] и требует теоретического осмысления закономерностей образования, состава и устойчивости образующихся комплексов, их координационной насыщенности.

Поскольку химия комплексов металлов в существующей степени определяется свойствами центрального атома комплекса, целью настоящей работы является теоретическое описание электронной структуры, геометрических параметров и энергетических характеристик моноядерных комплексов Zr(IV) с аква- и гидроксолигандами.

2. Метод расчета

Ab initio расчеты осуществлены с помощью программного пакета GAMESS(US)⁴ (версия PC GAMESS [4]. Координационные сферы комплексов представляли геометрически, как набор идеальных многогранников [5]. Низколежащие по энергии конфигурации для каждого стереоизомерного ряда комплексов отбирались после оптимизации геометрии в базе STO-21N/3 (без

указания типа симметрии) при учете эффекта растворителя в рамках модели РСМ. Структуры комплексов идентифицированы по минимуму энергетического функционала на ППЭ и по отсутствию в колебательном спектре мнимых гармонических частот колебаний. Для каждой оптимизированной структуры выполнялся гармонический вибрационный анализ с целью расчета энергии нулевых колебаний и термодинамических характеристик. Для построения возможных стереоизомеров комплексов использовался графический интерфейс ChemDraw3 и предварительная оптимизация в методе РМЗ.

3. Обсуждение результатов

Для описания структуры аква- и гидроксокомплексов циркония применяли простую модель, согласно которой каждый ион располагался в центре сферы, состоящей из лигандов — воды или гидроксогрупп. В качестве исходных при построении внутренней координационной сферы восьмикоординированного иона циркония (IV) модели трех идеальных полиэдров: правильной архимедовой антипризмы (ПАА), двухшапочной тригональной призмы (ДТП) и

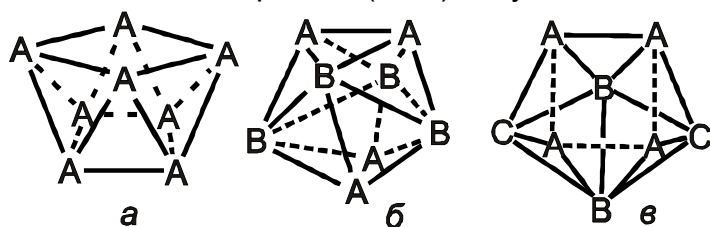


Рис. 1. Идеальные полиэдры с координационным числом 8: а) правильная архимедова антипризма, б) двухшапочная тригональная призмы, в) тригональный додекаэдр.

тригонального додекаэдра (ТДД), см. рис.1а–1в.

Расстояние r_{Zr-O} (\AA), где Zr — ион циркония (IV), O — донорный атом лиганда H_2O , определялось из корреляции с ионными радиусами лантанидов [6]:

$$r_{Me-O} = (0,779 + 0,069) \cdot r_{иона} + (1,701 + 0,060), \quad (1)$$

$$R = 0,988; n = 5,$$

найденной из наилучшего согласия ионных радиусов лантанидов с известными экспериментальными данными для восьмикоординированных аквакомплексов [7]. Полученное значение $r_{Zr-O} = 2,23 \text{\AA}$ использовали в качестве базисного при построении координационных сфер циркониевых комплексов.

Из 30 рассмотренных моноядерных комплексов Zr(IV) с аква- и гидроксолигандами по минимуму энергетического потенциала на ППЭ и по отсутствию в колебательном спектре мнимых гармонических частот колебаний отобраны низколежащие по энергии конфигурации комплексов, характеристики которых приведены в табл.1. Показано, что увеличение доли гидроксогрупп в рассматриваемых комплексах Zr(IV) приводит к медленному изменению формы координационного полиэдра (КП).

Как видно из приведенных в таблице 1 данных, как r_{Zr-OH_2} , так и r_{Zr-OH} , удлиняются с ростом числа гидроксогрупп n в комплексе. При этом наблюдаемые изменения геометрических параметров координационного полиэдра описываются эффектом статистического трансвливания [8].

Начиная с $n=4$, происходит вытеснение воды из внутренней координационной сферы (см. табл.1) с понижением координационного числа последней. И структура этих комплексов теперь может быть описана, как

«искаженная одношапочная тригональная призма». Для комплекса $[Zr(OH)_7](H_2O)_2]^{4-}$, построенного на основе идеального полиэдра ПАА, оптимизация структуры без указания типа симметрии, также приводит к координационной сфере с КЧ=7, вследствие «выброса» гидроксил-иона из внутренней сферы комплекса, ($r_{Zr-OH}=4,03$) и его форма соответствует «пентагональному скаленоедру».

Как отмечалось ранее, химия комплекса в большой степени определяется свойствами центрального атома (ЦА) комплекса. Как следует из спектральных исследований, например [9], при комплексообразовании переходных металлов происходит перераспределение электронной плотности донорного атома лиганда на вакантные орбитали центрального атома комплекса. Другими словами, наблюдается перенос заряда с комплексообразующего иона на молекулы лигандов. Так, для рассматриваемых комплексов наблюдается существенное снижение эффективного заряда (ЭЗ) на ионе циркония (IV) в интервале от 0,931 для $[Zr(H_2O)_8]^{4+}$ до 0,008 для $[Zr(OH)_7](H_2O)_2]^{4-}$ и изменение эффективного заряда на атомах кислорода молекул воды. Например, эффективные заряды на атоме кислорода лиганда H_2O : -0,470 (для изолированной молекулы воды), -0,348, -0,352 (для $[Zr(H_2O)_8]^{4+}$), -0,364, -0,354 (для $[Zr(OH)_2(H_2O)_6]^{2+}$), -0,346, -0,370, -0,365, -0,352, -0,438 (для $[Zr(OH)_3(H_2O)_5]^+$), -0,455, -0,412, -0,372, -0,452 (для $[Zr(OH)_4(H_2O)_4]$, КЧ=8), -0,435, -0,412, -0,359, -0,489 (для $[Zr(OH)_4(H_2O)_3](H_2O)$, КЧ=7), -0,451, -0,476, -0,567, (для $[Zr(OH)_5(H_2O)_2](H_2O)^-$), -0,578, -0,593 (для $[Zr(OH)_6(H_2O)](H_2O)^{2-}$) и -0,666 (для $[Zr(OH)_7](H_2O)^{3-}$).

Таблица 1. Структурные и энергетические характеристики аква- и гидроксокомплексов Zr(IV)

Состав комплекса	Форма КП	E, а.е.	Расстояние от центрального атома Zr(IV) до донорного атома лиганда, Å ⁰							
			r1	r2	r3	r4	r5	r6	r7	r8
$[Zr(H_2O)_8]^{4+}$	ПАА	-4125,86	2,229	2,227	2,228	2,227	2,226	2,226	2,229	2,229
$[Zr(OH)(H_2O)_7]^{3+}$	ДТП	-4125,92	2,274	1,858	2,319	2,260	2,258	2,300	2,346	2,230
$[Zr(OH)_2(H_2O)_6]^{2+}$	ДТП	-4125,79	2,327	2,326	2,352	1,909	1,910	2,352	2,352	2,352
$[Zr(OH)_3(H_2O)_5]^+$	ТДД	-4125,52	1,912	2,345	2,336	2,322	2,345	2,051	2,456	1,985
$[Zr(OH)_4(H_2O)_4]$	ТДД	-4125,10	2,020	2,052	2,507	2,384	2,376	2,013	2,439	2,124
$[Zr(OH)_4(H_2O)_3](H_2O)$	ОТП1	-4125,10	2,003	1,995	2,405	2,039	2,355	2,045	2,369	3,126
$[Zr(OH)_5(H_2O)_2](H_2O)^-$	ОТП	-4124,54	2,083	2,446	2,074	2,405	2,072	2,486	2,044	2,063
$[Zr(OH)_6(H_2O)](H_2O)^{2-}$	ОТП	-4123,82	2,109	2,143	2,949	2,102	3,534	2,165	2,049	2,134
$[Zr(OH)_7](H_2O)^{3-}$	ОТП	-4122,92	2,115	2,306	2,288	2,131	2,117	3,624	2,210	2,210
$[Zr(OH)_7](H_2O)_2]^{4-}$	ПС2	-4122,09	2,147	2,210	2,198	2,159	2,229	4,030	2,204	2,175

1) ОТП — одношапочная тригональная призма, КЧ=7
2) ПС — пентагональный скаленоедр, КЧ=7

При этом, наблюдается хорошая корреляция величины эффективного заряда на атоме кислорода молекулы воды от расстояния между донорным центром лиганда (O_L) и центральным атомом координационной сферы:

$$r(Zr-O_L) = (0,288+0.032)-(0.281+0.015) \cdot Z(O_L), \quad (2)$$

$$R=0,95; n=40$$

Отметим, что выход же молекулы воды из внутренней координационной сферы приводит к повышению заряда на атоме кислорода по сравнению с изолированной молекулой и эта величина возрастает с увеличением числа

гидроксолигандов. Так, для $[\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})$ ЭЗ составляет $-0,489$ ($r_{\text{Zr-OH}}=3,126$); для $[\text{Zr}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})^-$ ЭЗ равен $-0,567$ при $r_{\text{Zr-OH}}=3,405$; и $-0,666$ при $r_{\text{Zr-OH}}=3,030$ для $[\text{Zr}(\text{OH})_7](\text{H}_2\text{O})^{3-}$. Аналогичные закономерности изменения электронной плотности, а следовательно и величины ЭЗ на донорных центрах молекулы лиганда от расстояния до комплексообразующего иона наблюдаются и для гидроксолигандов:

$$r(\text{Zr-O}_L) = (0,044+0,028) \cdot (0,303+0,013) \cdot \text{Z}(\text{O}_L), \quad (3)$$

$$R=0,95; n=34.$$

Снижение эффективного заряда на атоме Zr(IV) в полном соответствии с гипотезой Полинга приводит к последовательной реализации структур (как правильных, так и искаженных), характерных для данного комплексообразователя. Построенный нами график зависимости эффективного заряда на комплексообразующем ионе циркония от числа OH-групп (n) имеет скачкообразное изменение в области $n=4$, приводящее к координационному полиэдру с меньшим координационным числом ($\text{KЧ}=7$), см. рис. 2.

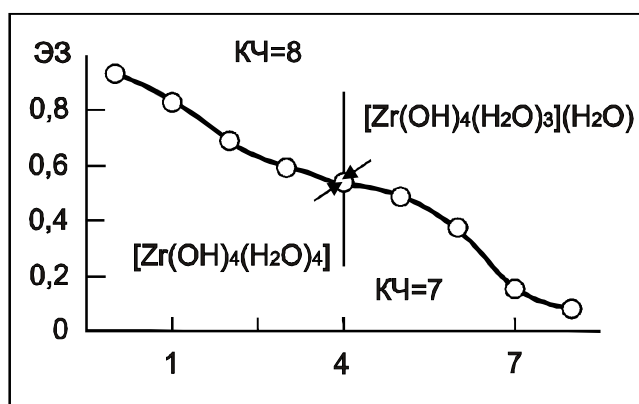


Рис. 2. Зависимость эффективного заряда (ЭЗ) на центральном атоме комплекса от числа OH групп.

Как следует из данных таблицы 1, для $n=4$ равновероятна реализация двух структур моноядерного комплекса со структурой двухшапочной тригональной призмы $[\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ с $\text{KЧ}=8$ и одношапочной тригональной призмы $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})$ с $\text{KЧ}=7$, характеризующихся дипольными моментами 2,22 и 3,38 D и эффективными зарядами на комплексообразующем атоме 0,559 и 0,542

соответственно.

Известно, что структурные особенности (размерность полиэдра, степень его искажения) и поведение комплексообразователя в сильнополярных растворителях (например, в воде), во многом определяются координационной «мягкостью» комплекса (S), т.е. возможностью перехода от одного гибридного состояния к другому. «Мягкость» системы рассчитывали, исходя из представлений Пирсона [10]

$$S=1/2\eta, \quad (4)$$

где η — «жесткость системы», связанная с энергиями низшей свободной ($\epsilon_{\text{НСМО}}$) и верхней занятой ($\epsilon_{\text{ВЗМО}}$) молекулярных орбиталей соотношением $2\eta = (\epsilon_{\text{НСМО}} - \epsilon_{\text{ВЗМО}})$.

Показано, что для циркониевых аква- и гидроксокомплексов с увеличением числа гидроксолигандов «мягкость» системы меняется немонотонно. На рисунке 3 представлена качественная картина изменения величины «мягкости» от числа гидроксогрупп в комплексе.

Как видно из представленных данных, в области структур $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\text{KЧ}=8$) и $[\text{Zr}(\text{OH})_7](\text{H}_2\text{O})^{3-}$ ($\text{KЧ}=7$) наблюдаются максимумы, и

изменение доли гидроксогрупп соответствуют стереоизометрии координационной сферы, т.е. переходу от одного гибридного состояния к другому без изменения координационного числа комплекса.

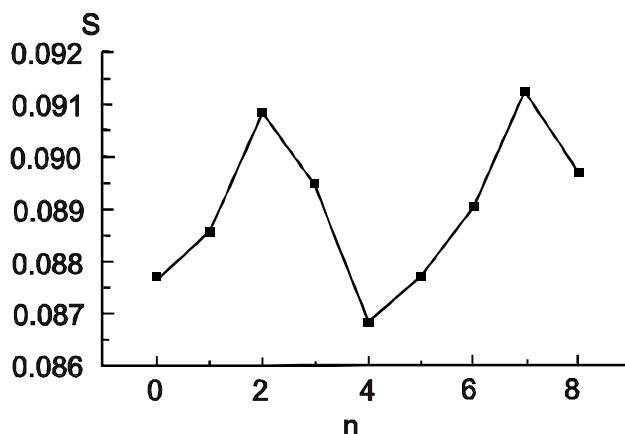


Рис. 3. Зависимость изменения координационной «мягкости» аква- и гидроксокомплексов Zr(IV) от числа OH-групп.

Область минимума соответствует структуре $[\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (см. табл.1 и рис. 2), которая теряет координационную «мягкость», что приводит не к стереоизомерии комплекса при изменении числа OH-групп, а к скачкообразному изменению формы полиэдра и координационного числа.

4. Выводы

Оптимальные размерности координационного полиэдра аква- и гидроксокомплекса зависят от природы, положения и числа лигандов. Показано, что увеличение доли гидроксогрупп в рассматриваемых комплексах Zr(IV) приводит к медленному изменению формы координационного полиэдра и понижению его координационного числа.

В области $n=4$ происходит скачкообразное изменение формы и координационного числа полиэдра. При этом, для данного n равновероятна реализация моноядерного комплекса, как со структурой двухшапочной тригональной призмы $[\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ с КЧ=8, так и одношапочной тригональной призмы $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})$ с КЧ=7.

Показано, что «мягкость» системы, рассчитанная исходя из представлений Пирсона, наиболее максимальна для структур $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (КЧ=8) и $[\text{Zr}(\text{OH})_7](\text{H}_2\text{O})^{3-}$ (КЧ=7), что соответствует переходу от одного гибридного состояния к другому без изменения КЧ комплекса (формы координационного полиэдра без изменения КЧ). Однако изменение числа OH-групп или стереохимии комплекса для более «жесткой» формы $[\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$, ведет к скачкообразному изменению структурных характеристик полиэдра и координационного числа.

Литература

1. Hu M.Z., Hunt R.D., Payzant E.A., Hubbard C.R. // J. Amer. Ceram. Soc., 1999. — V. 82. — № 9. — P. 2313–2317.
2. Повар И.Г. // Журнал неорганической химии, 1993. — Т. 8. — № 11. — С. 1907–1912.
3. Иванова А.С. // Кинетика и катализ, 2001. — Т. 42. — № 3. — С. 394–405.
4. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J.Comput.Chem., 1993. — V. 14. — P. 1347–1363.
5. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. — М.: Металлургия, 1982. — 632 с.

6. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 1988.
7. Hay B.P., Uddin J., Firman T.K. // Polyhedron, 2004. — № 23. — P. 145–154.
8. Левин А.А., Дьячков П.Н. Электронное строение, структура и превращения гетеролигандных молекул. — М.: Наука, 1990.
9. Федотов М.А. Координационная химия, 2002. — Вып. 28. — № 8. — 610 с.
10. Pearson R.G. // Proc.Acad.Sci., 1986. — № 109. — P. 4823–4826.

Ó Горбань О.А., Горбань С.В., 2007

УДК 541.124:530.145

Дмитрук А.Ф. (ДонНУЭТ), Зайцева В.В., Тюрина Т.Г., Заречная О.М. (ИнФОУ НАНУ), Горбань О.А. (ДФТИ НАНУ)

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ РАСКРЫТИЯ ЦИКЛОВ СПИРО-ОРТО-КАРБОНАТОВ

Полуэмпирическим методом PM3 рассчитаны параметры переходных состояний и участки поверхности потенциальной энергии реакций раскрытия циклов радикала 8-метил-1,4,6,9-тетраоксаспиро[4,4]-нонана со свободной валентностью на атоме С(2), которые показывают, что предпочтительно проходит изомеризация радикала, протекающая с образованием линейной структуры $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$. Экспериментально подтверждено наличие в структуре полимера кетонных и карбонатных групп, образование которых вытекает из квантово-химических расчетов.

Введение

Интерес к исследованию ненасыщенных кислородсодержащих спиромономеров связан с применением этих веществ при создании композиций, которые полимеризуются без изменения объема или с его увеличением за счет раскрытия циклов. Анализ немногочисленных работ по рассмотрению структуры полимерной цепи показывает, что процесс свободно-радикальной (со)полимеризации спиро-орто-карбонатов, содержащих экзометиленовую группу, может протекать как по пути раскрытия двойной связи с сохранением спироструктуры в боковой цепи [1, 2], так и за счет раскрытия одного или обоих циклов спиромономера в результате возможных реакций изомеризации растущего радикала [3–5].

Цель работы состоит в изучении методами квантовой химии реакций раскрытия циклов радикала 8-метил-1,4,6,9-тетраоксаспиро[4,4]-нонана со свободной валентностью на атоме С(2), который образуется в процессе радикальной (со)полимеризации спиромономера 8-метил-2-метил-1,4,6,9-тетраоксаспиро[4,4]-нонана.

В качестве объекта исследования (с учетом работ, касающихся образования активных центров при радикальной полимеризации алкилзамещенных 2-метил-1,3-диоксоланов [6] и 2-бутил-7-метил-1,4,6-триоксаспиро[4,4]-нонана [7]) была выбрана схема реакций, протекающих при изомеризации радикала 8-метил-1,4,6,9-тетраоксаспиро[4,4]-нонана (рис.1). Для расчета использована низкомолекулярная модель радикала с группой CH_3 при С(3).