

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЧАСТОТЫ СИММЕТРИЧНОГО ВАЛЕНТНОГО КОЛЕБАНИЯ СВЯЗИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ II-IV ПЕРИОДОВ С МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АКВАИОНОВ

Г. П. Михайлов

УДК 543.4:544.18

Уфимский государственный авиационный технический университет,
Уфа, Россия; e-mail: gpmihailov@mail.ru

(Поступила 1 июня 2021)

Методом теории функционала плотности в приближении M062x/6-311+G(d,p) выполнен расчет оптимальной геометрии и спектра комбинационного рассеяния света аквакомплексов металлов II-IV периодов $[M(H_2O)_6]^{n+}$ ($M^{n+} = Na^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Sc^{2+}, Ti^{3+}, V^{2+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}$ и Li^+ ($m = 4$)). Предложены корреляционные зависимости частоты симметричного валентного колебания связи иона металла с молекулами воды и термодинамических функций образования акваионов.

Ключевые слова: акваион, колебательный спектр, теория функционала плотности, термодинамическая функция.

Using the density functional theory method in the approximation of M062x/6-311+G(d,p), the calculation was performed of the optimal geometry and Raman spectra of metal aquacomplexes of periods II-IV $[M(H_2O)_6]^{n+}$, where $M^{n+} = Na^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Sc^{2+}, Ti^{3+}, V^{2+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}$, and Li^+ ($m = 4$). Correlation dependences of the frequency of the symmetric stretching vibration of the bond of a metal ion with water molecules and the thermodynamic functions of the formation of aquaions are proposed.

Keywords: aquaion, vibrational spectrum, density functional theory, thermodynamic functions.

Введение. Соединения металлов в водных растворах приводят к образованию акваионов металлов, которые широко используются в различных областях катализа, производства красителей на водной основе, а также в гидрометаллургии, где важно знание физико-химических свойств ионов металлов в водной среде [1]. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) как бесконтактный метод диагностики применяется для мониторинга акваионов металлов и обладает высокой чувствительностью количественных параметров спектральных полос к типу и концентрации растворенных веществ в водной среде. Для структурно-группового анализа аквакомплексов $M(H_2O)_m^{n+}$ (m — гидратное число, n — заряд иона металла M) представляет интерес область колебаний связи $M^{n+}-O$, изучение которой наиболее эффективно посредством регистрации изотропного спектра КР. Частота симметричного валентного колебания связи $M^{n+}-O$ ($\nu_s(M-O)$) определяется силовой постоянной, а следовательно, и прочностью связи. В то же время прочность связи $M^{n+}-O$ определяется ее длиной и энергией. Поэтому должна существовать корреляция между частотой $\nu_s(M-O)$ и термодинамическими функциями (энтальпией образования ΔH_{298} , свободной энергией Гиббса ΔG_{298}) образования аквакомплексов $[M(H_2O)_6]^{n+}$. Интенсивность колебательных полос в спектре КР жидкого раствора характеризуется двумя составляющими: изотропного и анизотропного рассеяний. В случае многокомпонентной жидкой системы изотропные и анизотропные части спектров КР различных компонентов перекрываются, что создает трудности в определении ее состава. Поэтому наиболее эффекти-

RELATIONSHIP OF THE FREQUENCY OF SYMMETRIC STRETCHING VIBRATION OF THE BOND OF METAL IONS OF II-IV PERIODS WITH WATER MOLECULES AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF AQUAION FORMATION

G. P. Mikhailov (Ufa State Aviation Technical University, Ufa, Russia; e-mail: gpmihailov@mail.ru)

вен спектроскопический подход посредством регистрации изотропного спектра КР. Способ анализа многокомпонентной жидкой системы заключается в облучении анализируемой среды лазерным линейно поляризованным монохроматическим светом и последовательной регистрации двух спектров КР: для первого $J_{\parallel}(\nu)$ электрический вектор рассеянного света параллелен электрическому вектору возбуждающего лазерного излучения, для второго $J_{\perp}(\nu)$ — ортогонален, и затем построении изотропного спектра $J_{\text{изот}}(\nu) = J_{\parallel}(\nu) - 4/3 J_{\perp}(\nu)$. Путем регистрации изотропного спектра КР водных растворов солей элементов II–IV периодов периодической системы [2—12], тяжелых редкоземельных металлов [13, 14] определены частоты $\nu_s(\text{M-O})$ (см. табл. 1). В работах [3—5, 8—12, 15, 16] при сравнении экспериментальных и рассчитанных частот $\nu_s(\text{M-O})$ показано, что для ионов металлов II–IV периодов наиболее характерна гексакоординированная форма аквакомплексов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$. Для расчета оптимальной геометрии и колебательного спектра $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ использованы методы Хартри-Фока (HF), теории возмущений Мёллера—Плессета второго порядка (MP2) и теории функционала плотности DFT/B3LYP с различными базисами волновых функций. Расчет энергии образования $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ проведен только для ограниченного числа ионов металлов Al^{3+} [4, 17], Ga^{3+} [12]. Для сравнительного анализа физико-химических свойств акваионов и установления корреляционных зависимостей представляют интерес квантово-химические расчеты широкого круга аквакомплексов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ на одном уровне теории.

Цель настоящей работы — расчет спектра КР аквакомплексов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ (M^{n+} : $\text{Li}^+(m=4)$, Be^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{3+} , V^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ga^{3+}) и выявление корреляционных зависимостей частоты $\nu_s(\text{M-O})$ и термодинамических функций образования акваионов.

Методика расчетов. Полная оптимизация геометрии акваионов проведена методом теории функционала плотности в приближении M062x/6-311+G(d,p) с использованием программного пакета GAUSSIAN 09 [18]. Выбор функционала M06-2x важен для исследования нековалентных взаимодействий, так как позволяет учитывать дисперсионные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Нахождение стационарной точки при оптимизации геометрии контролировалось тем, чтобы все рассчитанные колебательные частоты оказывались действительными. Для сравнения теоретических и экспериментальных частот проведен расчет спектров КР акваионов. Стандартные значения изменения энтальпии (ΔH_{298}) и свободной энергии Гиббса (ΔG_{298}) рассчитаны как разность суммы полной энтальпии или свободной энергии Гиббса для продуктов реакции и соответствующей суммы для исходных реагентов. При вычислении термодинамических функций образования аквакомплексов учитывали поправку BSSE (basis set superposition error) при фиксированной геометрии с помощью стандартного метода противовесов (counterpoise correction procedure) [18]. Для рассчитанных аквакомплексов поправка BSSE изменяется в пределах 3.05—14.06 ккал/моль. Учет BSSE приводит к уменьшению ΔH_{298} , ΔG_{298} на 1—4 и 1—7 % от значений, рассчитанных без учета BSSE.

Результаты и их обсуждение. Для большинства акваионов характерна октаэдрическая (T_h) форма комплексов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$, при которой длины шести связей $\text{M}^{n+}\text{—O}$ одинаковы (рис. 1, а). Для комплексов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$), для которых имеет место эффект Яна–Теллера, наблюдается понижение симметрии до C_1 [19]. Комплексы $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ ($\text{M}^{n+} = \text{Co}^{2+}$, Cr^{3+}) (симметрия D_{2h}) характеризуются двумя удлиненными осевыми связями $\text{M}^{n+}\text{—O}$ и четырьмя укороченными экваториальными связями $\text{M}^{n+}\text{—O}$.

Для комплексов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ ($\text{M}^{n+} = \text{V}^{2+}$, Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) симметрии D_{2h} характерны три пары связей с одинаковыми длинами связей в каждой из них (рис. 1, б). Рассчитанные длины связи $\text{M}^{n+}\text{—O}$ коррелируют с экспериментальными значениями [1] $d_{\text{экс}} = 1.32d_{\text{расч}} - 0.67$ (достоверность аппроксимации $R^2 = 0.873$, число пар $n = 16$) (табл. 1). Отнесение полосы в спектре КР, соответствующей колебанию $\nu_s(\text{M-O})$, проведено на основании анализа формы колебания с помощью программы Chemcraft [20], позволяющей анимировать движение атомов, расчета распределения потенциальной энергии по нормальным колебаниям [18] и степени деполяризации полосы КР. Для колебания $\nu_s(\text{M-O})$ исследуемых комплексов характерна близкая к нулю степень деполяризации, т. е. для данной полосы справедливо соотношение интенсивностей $J_{\parallel}(\nu) \gg J_{\perp}(\nu)$. В то же время полосы КР колебаний, близко расположенных к $\nu_s(\text{M-O})$, имеют высокую степень деполяризации (интенсивности в спектрах $J_{\parallel}(\nu)$ и $J_{\perp}(\nu)$ сравнимы). Поэтому регистрация изотропного спектра КР $J_{\text{изот}}(\nu) = J_{\parallel}(\nu) - 4/3 J_{\perp}(\nu)$ позволяет четко выделить симметричное валентное колебание связи $\text{M}^{n+}\text{—O}$ и определить его частоту [2—12]. Между рассчитанными и экспериментальными частотами колебания $\nu_s(\text{M-O})$ существует хорошая линейная корреляция $\nu_{\text{экс}} = 1.26\nu_{\text{расч}} - 73.7$ ($R^2 = 0.94$, $n = 15$) (табл. 1). Проведенная оптимизация

геометрии комплексов $[M(H_2O)_6]^{n+}$ удовлетворительно воспроизводит экспериментальные длины связи и частоты $\nu_s(M-O)$ и используется для расчетов термодинамических функций образования аквакомплексов. В табл. 1 представлены энтальпия ΔH_{298} и свободная энергия Гиббса ΔG_{298} образования аквакомплексов $[M(H_2O)_6]^{n+}$. Следует отметить, что $\Delta H_{298} = -721.33$ ккал/моль $[Ga(H_2O)_6]^{3+}$ хорошо совпадает с рассчитанным в приближении MP2/6-31g(d) значением -722.84 ккал/моль [12]. Близки также рассчитанные частоты $\nu_s(Ga-O)$ 467 (данная работа) и 464 cm^{-1} [12].

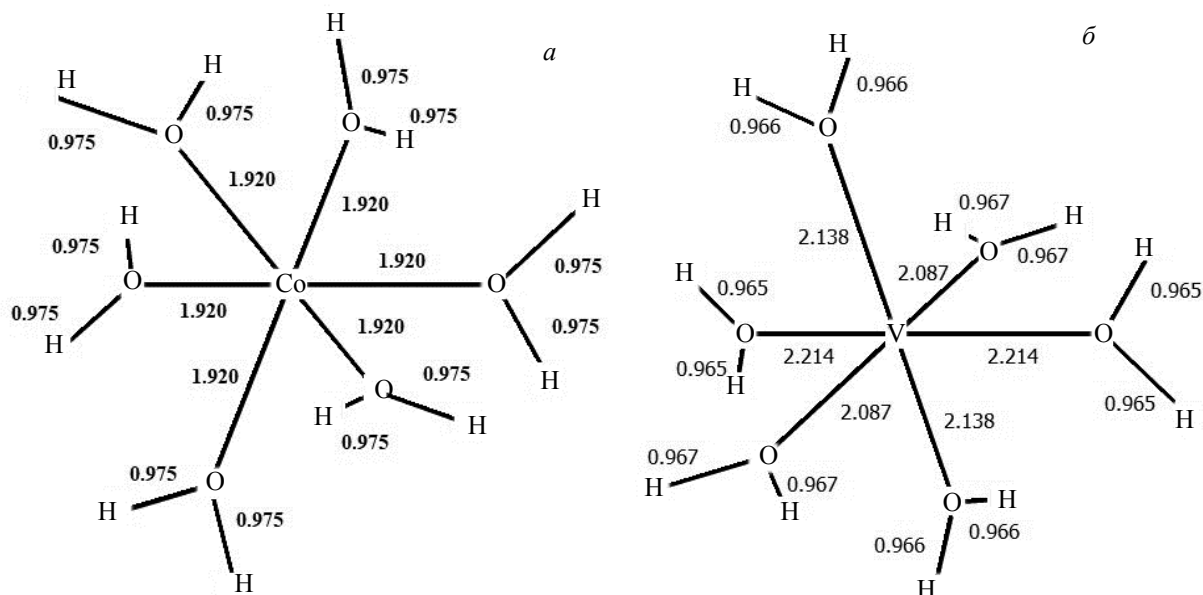


Рис. 1. Геометрия комплексов $Co(H_2O)_6^{3+}(T_h)$ (а) и $V(H_2O)_6^{2+}(D_{2h})$ (б)

Т а б л и ц а 1. Рассчитанные длины связи $M^{n+}-O$ (d) (в скобках экспериментальные значения [1]), частоты $\nu_s(M-O)$ (в скобках экспериментальные значения [2—12]) и термодинамические функции (ккал/моль) образования аквакомплексов

Комплекс (симметрия)	d , Å	$\nu_s(M-O)$, cm^{-1}	$-\Delta H_{298}$	$-\Delta G_{298}$
$Li(H_2O)_4^+(C_1)$	1.921 (1.95)	247 (255 [2])	102.87	74.21
$Na(H_2O)_6^+(S_6)$	2.364 (2.43)	226	105.39	52.05
$Be(H_2O)_6^{2+}(T_h)$	1.830 (1.615)	407	432.79	372.61
$Mg(H_2O)_6^{2+}(T_h)$	2.067 (2.10)	341 (356 [3])	328.79	271.55
$Al(H_2O)_6^{3+}(T_h)$	1.917 (1.89)	477 (525 [4])	712.46	650.0
$Ca(H_2O)_6^{2+}(T_h)$	2.364 (2.46)	284 (283 [5])	247.53	195.88
$Sc(H_2O)_6^{3+}(T_h)$	2.140	414 (430 [8])	553.67	494.98
$Ti(H_2O)_6^{3+}(C_1)$	2.099 (2.03)	440 (517 [7])	603.71	545.60
$V(H_2O)_6^{3+}(C_1)$	2.028+2.03 (1.994)	456 (525 [7])	654.52	595.84
$V(H_2O)_6^{2+}(D_{2h})$	2.087+2.214 (2.14)	365	323.71	268.80
$Cr(H_2O)_6^{3+}(D_{2h})$	2.004+2.005 (1.95)	469 (522 [6])	706.18	645.32
$Mn(H_2O)_6^{2+}(D_{2h})$	2.029+2.092 (2.20)	383 (354 [10])	368.88	311.78
$Fe(H_2O)_6^{2+}(T_h)$	2.033 (2.120)	379 (379 [7])	379.70	321.60
$Fe(H_2O)_6^{3+}(D_{2h})$	1.908+1.967 (2.00)	491 (523 [7])	757.68	696.62
$Co(H_2O)_6^{3+}(T_h)$	1.920 (1.87)	486	782.60	720.85
$Co(H_2O)_6^{2+}(D_{2h})$	2.00+2.188 (2.08)	407	382.50	327.96
$Ni(H_2O)_6^{2+}(D_{2h})$	2.077+2.079 (2.055)	382 (396 [9])	369.48	313.19
$Cu(H_2O)_6^{2+}(D_{2h})$	2.03+2.226 (1.96+2.28)	383 (435 [10])	361.24	306.21
$Zn(H_2O)_6^{2+}(T_h)$	2.108 (2.08)	368(390 [11])	353.77	297.98
$Ga(H_2O)_6^{3+}(T_h)$	1.996 (1.96)	467 (526 [12])	711.58	650.77

Корреляция между ΔH_{298} , ΔG_{298} и частотой $\nu_s(\text{M-O})$ (рис. 2) хорошо описывается уравнениями:

$$-\Delta H_{298} = 74 \cdot 10^{-4} \nu^2 - 2.77\nu + 367.45 \quad (R^2 = 0.97, n = 20),$$

$$-\Delta G_{298} = 75 \cdot 10^{-4} \nu^2 - 2.95\nu + 358.44 \quad (R^2 = 0.97, n = 20).$$

Рассчитанные значения энтропийного вклада ($T\Delta S$) для температуры $T = 300$ К при образовании $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ изменяются в диапазоне 51.6—62.8 ккал/моль и практически не коррелируют с частотой $\nu_s(\text{M-O})$, так как данный вклад определяется преимущественно строением и составом гидратной оболочки иона.

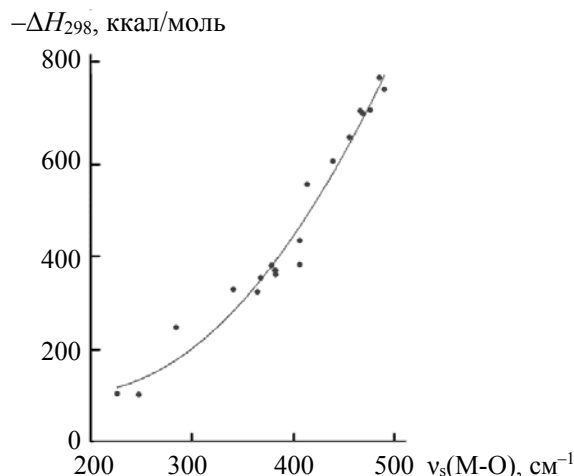


Рис. 2. Корреляционная зависимость между энтальпией образования аквакомплексов и частотой $\nu_s(\text{M-O})$

Заключение. Полученные корреляционные зависимости могут быть применены для сравнительной оценки прочности связей ионов металлов с молекулами воды и определения их роли в формировании кристаллогидратов и гидратной оболочки ионов. Взаимосвязь частоты симметричного валентного колебания связи $\text{M}^{n+}\text{-O}$ и термодинамических функций образования аквакомплексов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ важна для расширения объема информации о нековалентных взаимодействиях и полученные результаты могут быть полезны для мониторинга акваионов в жидких растворах с использованием КР-спектроскопии.

- [1] I. Persson. Pure Appl. Chem., **82**, N 10 (2010) 1901—1917, <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-09-10-22>
- [2] W. Rudolph, H. B. Murray, C. C. Pye. J. Phys. Chem., **99**, N 11 (1995) 3793—3797, <http://dx.doi.org/10.1021/j100011a055>
- [3] C. C. Pye, W. W. Rudolph. J. Phys. Chem. A, **102**, N 48 (1998) 9933—9943, <https://doi.org/10.1021/jp982709m>
- [4] W. W. Rudolph, R. Mason, C. C. Pye. Phys. Chem. Chem. Phys., **2**(22) (2000) 5030—5040, <https://doi.org/10.1039/B003764H>
- [5] W. W. Rudolph, G. Irmer. Dalton Trans., **42** (2013) 3919—3935, <https://doi.org/10.1039/c2dt31718d>
- [6] R. Åkesson, L. G. M. Petersson, M. Sandström, U. Wahlgren. J. Am. Chem. Soc., **116** (1994) 8691—8704, <https://doi.org/10.1021/ja00098a032>
- [7] S. P. Best, J. K. Beattie, R. S. Armstrong. J. Chem. Soc., Dalton Trans., **12** (1984) 2611—2624, <https://doi.org/10.1039/DT9840002611>
- [8] V. Vchirawongkwin, C. Kritayakornpong, A. Tongraar, B. M. Rode. Dalton Trans., **41** (2012) 11889—11897, <https://doi.org/10.1039/C2DT31117H>
- [9] H. G. M. Edwards, A. Knowles. J. Mol. Struct., **268** (1992) 13—22, [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(92\)85056-M](https://doi.org/10.1016/0022-2860(92)85056-M)
- [10] R. Åkesson, L. G. M. Pettersson, M. Sandstroem, P. E. M. Siegbahn, U. Wangren. J. Phys. Chem., **97**, N 15 (1993) 3765—3774, <https://doi.org/10.1021/j100117a023>

-
- [11] **C. C. Pye, C. R. Corbeil, W. W. Rudolph.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8** (2006) 5428—5436, <https://doi.org/10.1039/B610084H>
- [12] **W. W. Rudolph, C. C. Pye, G. Irmer.** *J. Raman. Spectrosc.*, **33**, N 3 (2002) 177—190, <https://doi.org/10.1002/jrs.842>
- [13] **W. Rudolph, G. Irmer.** *Molecules*, **24**, N 10 (2019) 1953, <https://doi.org/10.3390/molecules24101953>
- [14] **W. Rudolph, G. Irmer.** *Molecules*, **23**, N 12 (2018) 3237, <https://doi.org/10.3390/molecules23123237>
- [15] **Francesco Stellato, Matteo Calandra, Francesco D'Acapito, Emiliano De Santis, Giovanni La Penna, Giancarlo Rossi, Silvia Morante.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20** (2018) 24775—24782, <https://doi.org/10.1039/C8CP04355H>
- [16] **D. Z. Caralampio, J. M. Martínez, R. R. Pappalardo, E. S. Marcos.** *Theor. Chem. Acc.*, **136** (2017) 47, <https://doi.org/10.1007/s00214-017-2075-1>
- [17] **Shaonan Dong, Jing Zhang, Xiaohan Yuan, Shuping Bi.** *ACS Earth Space Chem.*, **3**, N 10 (2019) 2315—2322, <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00174>
- [18] Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2013)
- [19] **B. Kallies, R. Meier.** *Inorg. Chem.*, **40**, N 13 (2001) 3101—3112, <https://doi.org/10.1021/ic001258t>
- [20] **Z. A. Zhurko.** Chemcraft. Version 1.6 [site]. URL, www.chemcraftprog.com