

УДК 541.13

Volodymyr O. Seredyuk, Viktor F. Vargaluyk*

*Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave.,
Dnipropetrovsk 49010, Ukraine***ANALYSIS OF WATER MOLECULES EXCHANGE MECHANISM IN
3D CATION AQUACOMPLEX**

Владимир А. Середюк, Виктор Ф. Варгалюк

*Днепропетровский национальный университет имени Олеса Гончара, пр. Гагарина, 72,
Днепропетровск 49010, Украина***ОЦЕНКА МЕХАНИЗМА ОБМЕНА МОЛЕКУЛ ВОДЫ В
АКВАКОМПЛЕКСАХ 3D-КАТИОНОВ**

Володимир О. Середюк, Віктор Ф. Варгалюк

*Дніпропетровський національний університет імені Олеса Гончара, пр. Гагаріна, 72,
Дніпропетровськ 49010, Україна***ОЦІНКА МЕХАНІЗМУ ОБМІНУ МОЛЕКУЛ ВОДИ У
АКВАКОМПЛЕКСАХ 3D-КАТІОНІВ**

Швидкість обміну лігандів є ключовим елементом в кінетиці реакцій з участю комплексних сполук. В роботі розглянута можливість застосування квантово-хімічних методів для визначення типу інтермедиату та механізму обміну лігандів в аквакомплексах 3d-металів через кореляцію відомих значень швидкості обміну молекул води у внутрішній координаційній сфері в аквакомплексах з розрахованими енергіями утворення відповідних інтермедиатів. Показано, що для більшості двохвалентних аквакомплексів реалізується дисоціативний механізм обміну молекул води, причому швидкість обміну лігандів зворотно пропорційна логарифму енергії утворення п'ятилігандного інтермедиату. Тільки для аквакомплексів Ti^{2+} можлива реалізація обох механізмів, асоціативного і дисоціативного. Для трьохзарядних аквакомплексів Титану, Ванадію, Мангану та Феруму реалізується асоціативний механізм, тоді як для відповідних сполук Хрому та Кобальту асоціативний механізм заборонений і обмін молекул води реалізується через складний для даних катіонів дисоціативний механізм.

Ключові слова: аквакомплекси; 3d-метали; швидкість обміну лігандів; квантово-хімічне моделювання.

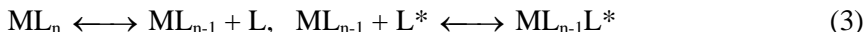
Вступ. Як відомо, координаційні сполуки у розчинах приймають участь у реакціях обміну лігандів, які у загальному вигляді описуються схемою



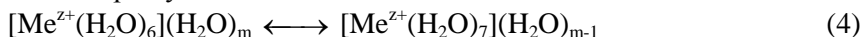
Цей процес може реалізовуватись двома шляхами: або за асоціативним механізмом



або за дисоціативним механізмом



У випадку аквакомплексів металів, що знаходяться у водному розчині, реакції (2) та (3) дещо спрощуються



* Corresponding author: Tel.: +380567768253; fax: +380563749841; e-mail address: vargaljuk@i.ua

Для здійснення асоціативного механізму центральному атому комплексної сполуки необхідно мати таку електронну конфігурацію валентної оболонки, яка була б здатна утримувати 7 монодентатних лігандів.

Очевидно, що при неможливості утворення гепталігандних структур процес обміну лігандами перебігатиме виключно за дисоціативним механізмом.

У принципі вірогідність реалізації того чи іншого механізму реакції (1) залежить від співвідношення енергій активації (ΔE_a) стадій утворення інтермедіатів $[Me^{Z+}(H_2O)_7]$ або $[Me^{Z+}(H_2O)_5]$ з вихідних гексааквакомплексів. Є усі підстави вважати, що ΔE_a прямопропорційна різниці енергій утворення октаедричних аквакомплексів і відповідних структур з більшим або меншим координаційним числом, тобто – величині ΔE реакцій (4) або (5).

Представлена робота є спробою використати кореляційну залежність між ΔE та експериментальними значеннями констант швидкості лігандного обміну для ідентифікації механізму цього процесу.

У якості об'єкта дослідження були обрані аквакомплекси 3d-металів, для яких є широкий спектр надійних експериментальних даних.

Методика роботи. Дослідження виконувалось шляхом комп'ютерного моделювання з використанням програми GAMESS [1]. Система $[Me^{Z+}(H_2O)_n](H_2O)_m$ розраховувалась за допомогою необмеженого по спіну метода Хартрі-Фока.

Центральний атом металу описували базисом CRENBL ECP, атоми лігандів – базисом 6-311G. В розрахунках також застосовували теорію функціонала щільності DFT з гібридним методом B3LYP. Вплив розчинника враховували за допомогою моделі поляризаційного континууму. Адекватність обраного методу була продемонстрована в роботі [2].

Результати експериментів та обговорення. Результати розрахунків представлені у вигляді таблиці та відповідних кореляційних залежностей (рис. 1 і рис. 2).

Таблиця

Енергетичний ефект реакцій (4) і (5), кДж/моль (прочерк відповідає ситуації, коли стійка система не фіксується).

Центральний атом	ΔE , реакція (4)	ΔE , реакція (5)	Експериментальні величини k [3]	Розраховані величини з кореляційних залежностей k_4	Розраховані величини з кореляційних залежностей k_5
Ti ³⁺	-20	121	$1.8 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^{-2}$
Ti ²⁺	7	64	-	$3 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^3$
V ³⁺	-9	133	$5.0 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^{-3}$
V ²⁺	-	71	87.0	-	$9 \cdot 10^2$
Cr ³⁺	-	174	$2.4 \cdot 10^{-6}$	-	$8 \cdot 10^{-7}$
Cr ²⁺	-	9	-	-	$2 \cdot 10^8$
Fe ³⁺	14	124	$1.6 \cdot 10^2$	80	$2 \cdot 10^{-2}$
Fe ²⁺	-	22	$4.4 \cdot 10^6$	-	$2 \cdot 10^5$
Co ³⁺	-	118	-	-	$7 \cdot 10^{-2}$
Co ²⁺	-	30	$3.2 \cdot 10^6$	-	$4 \cdot 10^6$
Mn ³⁺	2	95	-	$7 \cdot 10^2$	7
Mn ²⁺	23	33	$2.1 \cdot 10^7$	14	$2 \cdot 10^6$
Ni ²⁺	-	46	$3.2 \cdot 10^4$	-	$1 \cdot 10^5$
Cu ²⁺	-	6	$5.0 \cdot 10^9$	-	$5 \cdot 10^8$

Як і можна було очікувати, не всі йони мають здатність акцептувати сьомий ліганд. Ця властивість характерна для п'яти представників дослідженого ряду – це

іони Ti^{3+} , Ti^{2+} , V^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} . При цьому термодинамічно вигідною реакція (4) є лише у двох йонів: Ti^{3+} і V^{3+} .

Дисоціювати можуть усі гексааквакомплекси, але з різним енергетичним ефектом, котрий змінюється від 6 кДж/моль у йонів Cu^{2+} до 174 кДж/моль у йонів Cr^{3+} . Зменшення заряду центрального атома з 3+ до 2+ приводить до закономірного зменшення енергії дисоціації гексааквакомплексів. Інтенсивність зміни $\Delta E(5)$ залежить від природи елемента-комплексоутворювача. Так, у парі Ti^{3+}/Ti^{2+} зменшення $\Delta E(5)$ складає 67 кДж/моль, а у парі Cr^{3+}/Cr^{2+} сягає 165 кДж/моль.

З рис. 1 видно, що залежність між логарифмом константи швидкості лігандного обміну і енергетичного ефекту реакції (5) дійсно прямолінійна і має непогані характеристики ($a = 9.2 \pm 0.5$, $b = -0.088 \pm 0.007$, коефіцієнт кореляції 0.964), якщо вилучити з кореляційної серії ті йони, які різко випадають: Ti^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} .

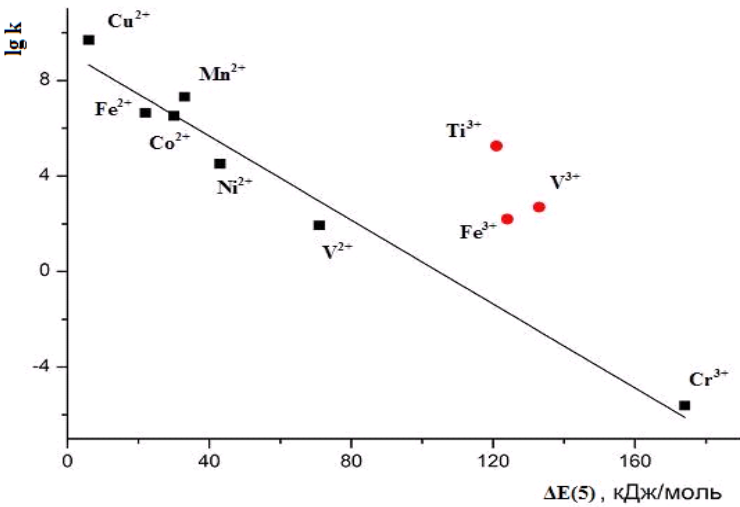


Рис. 1. $\log k$, $\Delta E(5)$ – кореляційна залежність для аквакомплексів 3d-металів

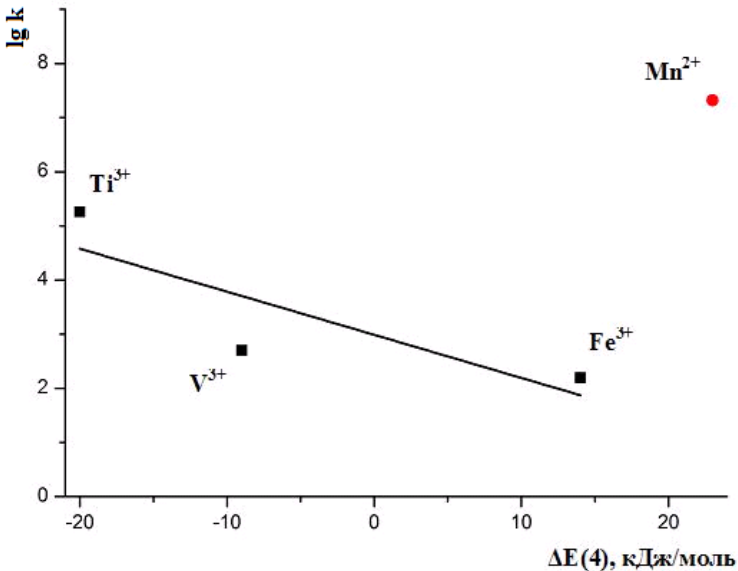


Рис. 2. $\log k$, $\Delta E(4)$ – кореляційна залежність для аквакомплексів 3d-металів, для яких можливий асоціативний обмін молекул води у внутрішній координаційній сфері

Співставлення величин $\Delta E(4)$ і $\Delta E(5)$ у цих іонів вказує на термодинамічну невідповідність дисоціативного процесу ($\Delta E(5) > 100$ кДж/моль) при наявній можливості утворювати гепталігандні аквакомплекси з мінімальними енергетичними затратами: $\Delta E(4)$ у Fe^{3+} становить всього 14 кДж/моль, а у іонів Ti^{3+} і V^{3+} це взагалі від'ємна величина. Звідси слідує, що за виключенням іонів Ti^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} в усіх інших досліджених системах реалізується дисоціативний механізм лігандного обміну.

Оскільки в аквакомплексах Ti^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} лігандний обмін здійснюється альтернативно за асоціативним механізмом, вони і складають кореляційну серію рис. 2. Обмеженість кількості членів даної групи погіршує кореляційні характеристики $\lg k$, $\Delta E(4)$ – залежності, але все-таки чітко вказує на її існування.

Як видно з рис. 2, лігандний обмін в аквакомплексах Mn^{2+} перебігає не за асоціативним механізмом, а за дисоціативним і тому він присутній в кореляційній серії рис. 1.

Висновки. Таким чином, з нашої точки зору використання отриманих $\log k$, ΔE – кореляційних залежностей дозволяє чітко ідентифікувати механізм лігандного обміну, принаймні в досліджених нами системах.

Окрім цього можна також кількісно оцінити швидкість лігандного обміну і у інших аквакомплексів 3d-катіонів, для яких відомості про константи швидкості в літературі відсутні.

Так, у випадку трьохзарядного комплексу мангану повинен реалізовуватись зовнішньосферний асоціативний механізм з низькою енергією перетворення, і відповідно зі значною швидкістю обміну. Тоді як для низькоспінового катіону Co^{3+} асоціативний механізм заборонений по схожій причині, що і для катіону Cr^{3+} , тому можлива реалізація тільки дисоціативного механізму. В той же час енергія переходу у п'ятикоординаційних стан у катіону Co^{3+} відчутно легший, відповідно трьохзарядний катіон кобальту повинен займати середнє положення по швидкості обміну лігандів між Cr^{3+} та іншими трьохзарядними катіонами.

Серед двохзарядних катіонів обмін молекул води відбувається в основному через дисоціативний механізм, асоціативний механізм може реалізується тільки у катіону титану. Так, у Ti^{2+} розрахована по кореляційній прямій константа швидкості обміну молекул води через асоціативний механізм дорівнює $k(4) = 3 \cdot 10^2$, хоча це і дещо нижче, ніж через дисоціативний механізм $k(5) = 7 \cdot 10^3$.

Для катіону Cr^{2+} реалізується тільки дисоціативний механізм, причому через ефект Яна-Теллера дисоціація проходить з невеликими енергетичними витратами (9 кДж/моль). Відповідно, обмін лігандами у Cr^{2+} і Ti^{2+} повинен відбуватися з великою швидкістю, особливо у катіону хрому, який повинен наближатися за цією характеристикою до катіону міді.

Бібліографічні посилання

1. Gordon M. S. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later/ M.S. Gordon, M.W. Schmidt / Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years, Elsevier, Amsterdam, 2005, pp. 1167-1189
2. Середюк В. А. Оценка надежности квантово-химических расчетов электронных переходов в аквакомплексах переходных металлов / В. А. Середюк, В. Ф. Варгалюк // М.: Электрохимия, 2008 - Т.44, №10 - С. 20-27.
3. Скопенко В. В.. Координаційна хімія / В.В. Скопенко, Л.І. Саврянський. – К.: Либідь, 1997. – 336 с.

Скорость обмена лигандов является ключевым элементом в кинетике реакций с участием комплексных соединений. В работе рассмотрена возможность применения квантово-химического метода определения типа интермедиатов и механизма обмена лигандов через корреляцию рассчитанных энергий образования соответствующих интермедиатов с известными значениями скорости обмена молекул воды во внутренней координационной сфере в аквакомплексах 3d-катионов. Показано, что для большинства двухвалентных аквакомплексов реализуется диссоциативный механизм обмена молекул воды, причем скорость обмена лигандов обратно пропорциональна логарифму энергии образования пятилигандного интермедиата. Только для аквакомплексов Ti^{2+} возможно реализация обоих механизмов, диссоциативного и ассоциативного. Для трехвалентных аквакомплексов Титана, Ванадия, Марганца и Железа реализуется ассоциативных механизм, тогда как для соответствующих соединений Хрома и Кобальта ассоциативный механизм запрещен и обмен внутрисферных молекул воды реализуется через сложный для данных катионов диссоциативный механизм.

Ключевые слова: аквакомплексы; 3d-катионы; скорость обмена лигандов; квантово-химическое моделирование.

The ligand exchange rate is the significant part of complex compound kinetic. The mechanism of this process may be different. In the article the ability to apply the quantum-chemical method for determination of intermediates type and ligand exchange mechanism have been estimated. Our calculations have shown that the dissociative mechanism of water molecules exchange dominates for the majority of divalent 3d-cations aqua complexes. It was found that rate of ligand exchange is inversely proportional to the energy logarithm of five intermediate ligand formative as associative mechanisms possible only for Ti^{2+} aqua complexes. The associative mechanism is to be place for trivalent cations Ti^{3+} , V^{3+} , Mn^{3+} and Fe^{3+} aqua complexes. Associative compounds of Cr^{3+} and Co^{3+} is forbidden and exchange of inner water molecules implement through the complex for such cations dissociative mechanism. This method allow to determine the ligand exchange rate in the complexes which haven't these values and to estimate the labilite of the short-lived intermediate complexes.

Keywords: aqua complexes; 3d-cations; exchange rate of ligand; quantum-chemical calculation.

References

1. Gordon, M. S., Schmidt, M. W. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later, Elsevier, Amsterdam, 2005, p. 1167-1189.
2. Seredyuk, V. O., Vargaluyk, V. F. Estimation of reliability of quantum-chemical calculations of electronic transitions in aqua complexes of transition metals. Russian Journal of Electrochemistry, 2008, vol. 44, no. 10, p. 1105-1112.
3. Skopenko, V. V., Savrunski, L. I. Koordynatsiyna khimiya, Kyiv: Lybyd, 1997, 336 p.

Надійшла до редколегії 13.06.13