

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ РЕАКЦИЙ АКВА- И СМЕШАНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА (III)

З використанням методу DFT та поляризаційного континууму досліджено реакцію $\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ в аква- і змішанолігандних комплексів хрому (III). Показано, що входження у внутрішню координаційну сферу аніонів органічних кислот приводить до зменшення швидкості електровідновлення, але без структурних змін.

Исследование выполнялось путем компьютерного моделирования с использованием программы GAMESS [1]. Система $[\text{Cr}^{+z}(\text{H}_2\text{O})_n\text{L}_m]$ рассчитывалась с помощью неограниченного по спину метода Хартри-Фока. Центральный атом металла описывался базисом CRENBL ECP, атомы лигандов – базисом 6-311G. В расчетах также применяли теорию функционала плотности DFT с гибридным методом B3LYP [2,3]. Учет влияния растворителя осуществляли с применением модели поляризационного континуума [4].

Тепловые эффекты переноса электрона определяли как разницу изменения внутренней энергии рассматриваемого кластера и энергии выхода электрона из катода. Для расчета последней использовали корреляционную зависимость потенциала от энергии одноэлектронного перехода [5]. Расчеты проводились для $E = -0.408$ В, соответствующего стандартному потенциалу реакции $\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$. Найденная для данного потенциала энергия выхода электрона из катода равна 403.8 кДж/моль.

Энергия активации рассчитывалась в параболическом приближении [6].

В качестве органических лигандов L мы использовали формиат-ионы, оксалат-ионы и молекулы глицина, которые нашли практическое применение в электролитах хромирования на основе солей хрому (III) [7].

Поскольку в электролитах хромирования в заметных количествах могут присутствовать три типа хромсодержащих частиц: $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$, $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{L}]$ и $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4^{2-}]$ мы их и рассматривали как исходные формы, способные принимать непосредственное участие в электрохимической реакции.

Следует отметить, что в растворах, содержащих даже избыток типичных органических лигандов в интервале рабочих значений pH (2–3), комплексы $[\text{Cr}^{3+}(\text{SO}_4^{2-})(\text{H}_2\text{O})_5]$ и $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ являются преобладающими формами.

Так, в электролите содержащем 0.2 моль/л $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$, 0.4 моль/л HCOOH при pH=2.5 равновесные концентрации частиц, рассчитанные с использованием соответствующих констант нестойкости [8], равны: $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6] - 0.043$ моль/л; $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{HCOO}^-] - 0.010$ моль/л; $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HCOO}^-)_2] - 0.001$ моль/л; $[\text{Cr}^{3+}(\text{SO}_4^{2-})(\text{H}_2\text{O})_5] - 0.145$ моль/л.

Нами учитывалось также и то, что оксалат ионы могут выступать в роли как монодентатного лиганда (HC_2O_4^-), так и бидентатного ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), а глицин в слабкокислой среде взаимодействует с катионом Cr^{3+} только в монодентатной форме $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$. Разный тип координации анионов щавелевой кислоты с катионом хрому представлены на рис.1, молекулы глицина и формиат-анион координируют с катионом аналогично HC_2O_4^- .

В табл. 1 приведены энергетические характеристики одноэлектронных реакций $\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$

Таблица 1

Изменения внутренней энергии системы (ΔE), энтальпии электронного перехода (ΔH), энергии реорганизации внутренней координационной сферы реагирующих комплексов (E_R), и энергии активации одноэлектронных реакций (E_a), кДж/моль

Реагирующая частица	ΔE	ΔH	E_R	E_a
$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$	-403.8	0	148.9	37.2
$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{HCOO}^-]$	-370.5	33.3	185.6	64.5
$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{HC}_2\text{O}_4^-]$	-367.0	36.8	150.7	58.3
$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$	-321.9	81.9	176.7	94.6
$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-]$	-367.3	36.5	167.2	62.1
$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4^{2-}]$	-352.6	51.2	217.9	83.1

Как видно из табл. 1, замещение молекулы воды во внутренней координационной сфере на органический лиганд приводит к росту энтальпии реакции $\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$, незначительному увеличению энергии реорганизации внутренней координационной сферы и заметному увеличению энергии активации. Величина изменения ΔH и E_a зависит от природы лиганда и характера его координации. Для одинаковых по характеру комплексообразования формиат-ионов, молекул глицина и монодентатной формы оксалат-ионов, координированных с центральным атомом карбоксильным кислородом, реакция $\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ имеет очень близкие энергетические характеристики. Появление во внутренней сфере бидентатного двухзарядного оксалат-иона сильно меняет ΔH до +81.9 кДж/моль, однако менее значительно сказывается на E_R , энергия же активации повышается до 94.6 кДж/моль. Сульфат-анион по энергии занимает промежуточное положение между монодентатными лигандами и бидентатным оксалатом.

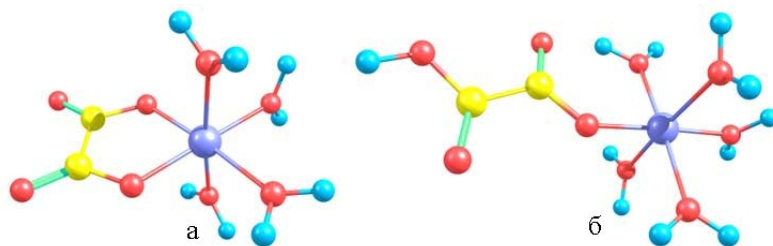


Рис. 1. Строение $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ (а) и $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ (б)

Отсюда можно сделать вывод, что наибольшая скорость перезарядки $\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ осуществляется в простых растворах, где преобладают аквакомплексы $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$. В концентрированных сульфатных растворах скорость перезарядки существенно падает, присутствие монодентатных лигандов на основе карбоновых кислот в сульфатных растворах может несколько смягчить такое торможение реакции.

Результаты выполненных расчетов также показывают, что при переносе первого электрона не происходит существенной реорганизации внутренней координационной сферы у продуктов реакции – комплексов хрома (II). Их состав идентичен исходным комплексам хрома (III). Наблюдается только относительно небольшое увеличение расстояний между центральным атомом и донорным кислородом ли-

ганда, що очевидно пов'язано з изменением гибридазации валентных орбиталей катионов хрома с d^2sp^3 на sp^3d^2 . Так, для аквакомплексов $[Cr^{n+}(H_2O)_6]$ правильный октаэдр с длинами связи Cr – O 1.97 \AA переходит в искаженный с длинами связи Cr – O 2.08 \AA для лигандов в плоскости и 2.31 \AA для аксиальных лигандов.

В случае смешанолигандных комплексов искажение октаэдра усиливается и энергия октаэдрического комплекса становится очень близкой к комплексу в виде тетрагональной пирамиды, открытой для атаки других лигандов с одной стороны. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными, которые указывают что скорость обмена лигандами в октаэдрических комплексах хрома (II) на несколько порядков больше, чем в комплексах хрома (III).

Бібліографічні посилання

1. **Schmidt M.W.** General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A. Nguyen, Su S., T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery // J.Comput.Chem. – 1993. – Vol. 14. – P. 1347–1363.
2. **Kim K.** Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer / K. Kim, K. D. Jordan // J. Phys. Chem. – 1994. – 98 (40). – P. 10089–10094.
3. **Stephens P.J.** Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields / P.J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch // J. Phys. Chem. – 1994. – 98 (40). – P. 11623–11627.
4. **Середюк, В.А.** DFT метод расчета окислительно-восстановительных потенциалов ионов переходных металлов / В.А. Середюк, В.Ф. Варгалюк // Вісник Дніпропетр. ун-ту, Хімія. – 2005. – Вип. 9. – С. 35–37.
5. **Кришталік, Л.И.** Элементарный акт переноса электрона / Л.И. Кришталік // Электродные реакции. Механизм элементарного акта. – М., 1979. – С. 87–105.
6. **Кузнецов, В.В.** Кинетика электровосстановления ионов трехвалентного хрома в сернокислых растворах / В.В. Кузнецов, Е.Г. Винокуров, В.Н. Кудрявцев // Электрохимия. – М., 2001. – № 7. – С. 821–825.
7. **Datta J.** Chrom (III) – Bader: Grundlagen für die Entwicklung. Eigenschaften, Abscheidungsmechanismus // Galvanotechnik. – 1982. – Bd. 73, № 2. – S. 106–112.

Надійшла до редколегії 12.06.08

УДК 547.124: 546.27/16

Л. В. Шевченко, А. А. Євтух, І. С. Булах

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ФЛУОРВМІСНИХ КОМПЛЕКСНИХ СОЛЕЙ З ЕЛЕМЕНТОРГАНІЧНИМ АНІОНОМ

Описано синтез комплексної солі типу $N^+(C_2H_5)_4[Si(C_6H_5)_3F_2]^-$, яка може використовуватись як електроліт для літєвих хімічних джерел струму.

За минулі десятиліття літєві хімічні джерела струму з теоретично можливих стали повсякденною реальністю. Усі промислово розвинені країни налагодили багатомільйонний випуск таких елементів, і вони впевнено тіснять на ринку традиційні хімічні джерела струму. Оригінальні, як правило, неперевершені іншими хімічними джерелами струму властивості, такі, як широкий температурний інтервал працездатності (від -70 до $+70 \text{ }^\circ\text{C}$), чудова схильність до зберігання заряду (10 ро-

© Л. В. Шевченко, А. А. Євтух, І. С. Булах, 2008