

UDC 546.05 + 546.06

MODELING OF ZIRCONIUM(IV) METHANESULFONATE AND SULFATE COMPLEXES IN AQUEOUS SOLUTION

Oleksandr O. Pasenko¹, Yelyzaveta S. Khrupchyk¹, Yevhen S. Osokin^{2*}, Viktor H. Vereschak¹¹Ukrainian State University of Chemical Technology, 8 Gagarin Ave., Dnipro 49000, Ukraine²Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarin Ave., Dnipro 49010, Ukraine

Received 14 June 2023; accepted 30 September 2023; available online 25 October 2023

Abstract

The article theoretically investigated the features of the geometric and electronic structure of zirconium(IV) methanesulfonate and sulfate complexes in aqueous solution. The interatomic distances of the central ion with the surrounding ligands are considered in detail. It is shown what geometric and electronic structure zirconium(IV) sulfate and methanesulfonate complexes can have under the influence of an aqueous environment and the mutual influence of surrounding ligands. As a result, interatomic distances, torsion and valence angles were described in detail. The sum of electronic and zero-point energies and to the thermal free energies are calculated and shown. The frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO) have been calculated and as a result it was demonstrated that the stability of the studied compounds decreases in the order $[\text{Zr}(\text{MS})_6]^{2-} > [\text{ZrO}(\text{MS})_2] > [\text{ZrO}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_4] > [\text{Zr}(\text{MS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] > [\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-} > [\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$. Furthermore, it has been established that most complexes of zirconium(IV) with methanesulfonate and sulfate anions can form intramolecular hydrogen bonds, in complexes such as $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[\text{ZrO}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Zr}(\text{MS})_6]^{2-}$ and $[\text{ZrO}(\text{MS})_2]$. It should be noted that, in addition to the known complexes $[\text{ZrO}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ and $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, the possibility of the existence of complexes $[\text{Zr}(\text{MS})_6]^{2-}$ and $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ is shown in aqueous solution.

Keywords: zirconium(IV); quantum chemical modeling; binding energy of hydrogen bonds; sulfate; methanesulfonate; water environment

МОДЕЛЮВАННЯ МЕТАНСУЛЬФОНАТНИХ ТА СУЛЬФАТНИХ КОМПЛЕКСІВ ЦИРКОНІЮ(IV) У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ

Олександр О. Пасенко¹, Єлизавета С. Хрупчик¹, Євген С. Осокін², Віктор Г. Верещак¹¹Український державний хіміко-технологічний університет, просп. Гагаріна, 8, Дніпро, 49000, Україна²Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

В роботі було теоретично досліджено особливості геометричної та електронної будови метансульфонатних та сульфатних комплексів цирконію(IV) у водному розчині. Детально розглянуті міжатомні відстані центрального іона з оточуючими лігандами. Показано, яку геометричну та електронну будову можуть мати сульфатні та метансульфонатні комплекси цирконію(IV) під впливом водного середовища та взаємного впливу оточуючих лігандів. Детально описані міжатомні відстані, торсіонні та валентні кути. Розраховані та показані повні електронні енергії з корекційними поправками до нульових коливань та до енергії Гіббса. Були розраховані граничні молекулярні орбіталі (ВЗМО і НВМО) та показано, що стабільність досліджуваних сполук спадає в ряду $[\text{Zr}(\text{MS})_6]^{2-} > [\text{ZrO}(\text{MS})_2] > [\text{ZrO}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_4] > [\text{Zr}(\text{MS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] > [\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-} > [\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$. Встановлено, що більшість комплексів Цирконію з метансульфонат- та сульфат-аніонами можуть утворювати внутрішньо-молекулярні водневі зв'язки, зокрема такі як $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[\text{ZrO}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Zr}(\text{MS})_6]^{2-}$ та $[\text{ZrO}(\text{MS})_2]$. Окрім відомих комплексів $[\text{ZrO}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ та $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ показана можливість існування комплексів $[\text{Zr}(\text{MS})_6]^{2-}$ та $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ у водному розчині.

Ключові слова: цирконій(IV); квантово-хімічне моделювання; енергія зв'язування водневих зв'язків; сульфат; метансульфонат; водне середовище.

*Corresponding author: e-mail: osokin@cf.dnu.dp.ua

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i3.282043

Вступ

Стабілізований порошок цирконій діоксиду [1; 2] проявляє унікальні фізико-хімічні властивості і застосовується в дуже різноманітних областях. Наприклад, може виступати як основним компонентом керамічних та функціональних матеріалів [4] або в якості добавки до ядерного палива [3]. Крім цього, композити на його основі є достатньо біосумісними з людським організмом [5; 6], що дає можливість використовувати його у стоматології [7; 8] та хірургії [9] в якості композитних матеріалів для імплантатів/протезів. Стабілізація ZrO_2 необхідна для запобігання фазового переходу з тетрагональної в моноклінну сингонію [10]. Існують різноманітні способи стабілізації цирконій діоксиду, наприклад, отримання стабілізованого ZrO_2 за допомогою процесу подвійної екстракції з попереднім нейтронним опроміненням мікросфер кубічного ZrO_2 , стабілізованих оксидом ітрію/кальцію [11] або можливості 3D-друку керамічних деталей на основі ZrO_2 , стабілізованого оксидами скандію/ітрію [12]. Але більшість таких способів не завжди відповідають парадигмі зеленої хімії, яка через зростаючі екологічні проблеми набуває все більшої актуальності. І тому одним із перспективних методів стабілізації ZrO_2 з врахуванням концепції зеленої хімії може стати використання метансульфонової кислоти в якості ліганду внутрішньої оболонки розчинного цирконієвого комплексу.

У попередній роботі [10] показана можливість отримання якісного стабілізованого діоксиду цирконію із метансульфонатних солей шляхом їх термолізу. Використання метансульфонатів в якості прекурсорів отримання стабілізованого нанорозмірного діоксиду цирконію шляхом гідролізу також представляє значний інтерес. Тому представляло інтерес теоретично дослідити різноманітні комплекси цирконію(IV) у вигляді метансульфонатів $CH_3SO_3^-$ (далі MS⁻) та розчинних сульфатів в якості порівняння.

Мета роботи – встановити геометричну та електронну будову сульфатних та метансульфонатних комплексів цирконію(IV) за допомогою квантово-хімічного моделювання.

Методика розрахунків

Моделювання виконували з використанням програмних пакетів Gaussian 09 [13] та AIM2000 [14]. Квантово-хімічне моделювання проводили в два етапи. На першому за допомогою напівемпіричного методу PM6 виконували первинну оптимізацію комплексів. А на другому етапі оптимізацію здійснювали за допомогою більш точного неемпіричного методу DFT (функціонал B3LYP [15; 16]). Опис всіх атомів в системах виконували з використанням базисного набору LAN2LDZ [17], який широко використовується для опису таких багатоелектронних атомів як Цирконій [18–20]. Врахування сольватаційних ефектів водного розчину виконували за допомогою моделі поляризаційного континууму PCM [21; 22]. За цим набором методів здійснювали розрахунки енергій та зображень граничних молекулярних орбіталей та оптимізацію геометрії досліджуваних систем. Для оптимізованих систем проводили розрахунок коливального спектру, за яким визначалися такі енергетичні параметри як: E_{SCF} – повна електронна енергія системи; E_{ZPE} – сума повної електронної енергії системи з корекційною поправкою до нульових коливань; E_{Gibbs} – сума повної електронної енергії системи з корекційною поправкою до енергії Гіббса; та самі корекційні поправки C_{ZPE} – до нульових коливань, C_{Gibbs} – до енергії Гіббса. Ці значення наведені в табл. 1. Розрахунки енергій зв'язування водневих зв'язків виконували за допомогою QAIM-аналізу [23] та рівнянню Еспінози [24]. Розрахунки ефективного ядерного заряду (Z_{eff}) виконували з використанням теорії натуральних орбіталей (NBO) [25].

Результати та обговорення

Відома велика кількість нерозчинних цирконієвих сульфатних комплексів, але існує також комплекс, який може знаходитись в розчинному стані. Це аніонний комплекс $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$ [26]. Розрахунки показують, що у водному розчині цей комплекс має симетричну будову з чотирма рівноцінними зв'язками між Цирконієм та Оксигеном сульфат-аніону і складають 2.252 Å (рис. 1a). Зв'язок Zr-O для (Zr=O)-фрагменту складає 1.824 Å. Комплекс $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$ має однакове значення валентних кутів O-Zr-O (9-8-1 та 5-8-6), і складає 67.76°. Значення торсіонних кутів у площинах 10-9-8-7 та 1-8-5-2 складають – 105.98° та –73.98°, відповідно (рис. 1b).

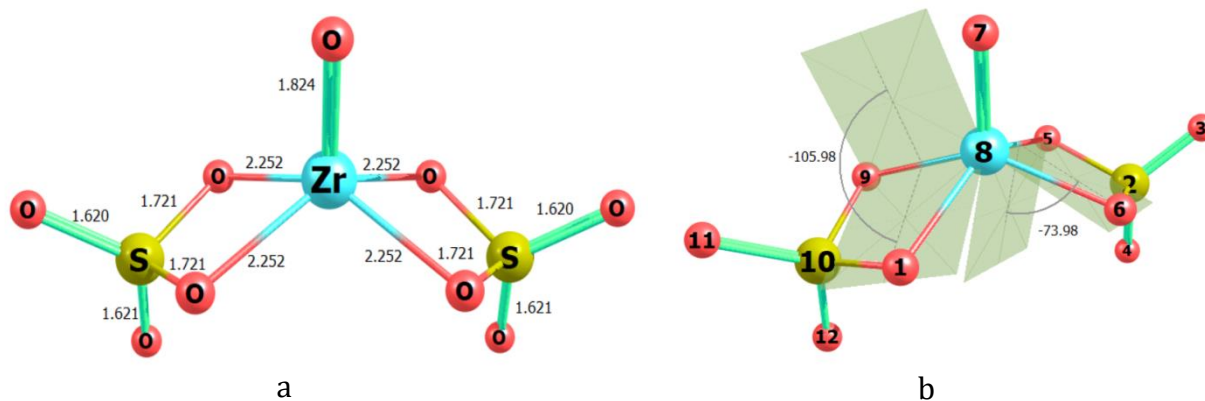


Fig. 1. The structure of the anionic complex $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$: a - interatomic distances, b - torsion angles
Рис. 1. Структура аніонного комплексу $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$: а - міжатомні відстані, б - торсіонні кути

Було показано, що у комплексі $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ у внутрішній координаційній сфері може утримуватись одна молекула води. Тобто у водному розчині можуть існувати аніонні комплекси складу $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ та $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. Приєднання молекул води до внутрішньої координаційної сфери комплексу $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ майже не впливає на міцність (Zr=O)-зв'язку (1.830 Å) (рис. 2а). Різниця міжатомного зв'язку між $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ та $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ складає 0.006 Å. Сульфат аніони у комплексі $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ утворюють по два σ -зв'язки з центральним атомом, міжатомні відстані яких мають

значення 2.274 та 2.294 Å на кожен SO_4^{2-} -аніон. Молекула води утворює σ -зв'язок з атомом Цирконію (2.424 Å), а також утворює одночасно два однакові водневі зв'язки з міжатомними відстанями 1.899 Å та енергією зв'язування -34.50 кДж/моль. Для площин 8-14-15-4 та 8-14-13-12 майже відсутній нахил, торсіонні кути яких складають $\sim 0.2^\circ$. Площина 1-6-5-9 не має нахилу, при цьому (Zr=O)-фрагмент дещо повернутий в бік, оскільки валентний кут 14-8-7 складає 161.21° . Валентні кути 6-8-5 та 1-8-9 мають однакові значення та складають 66.56° (рис.2б).

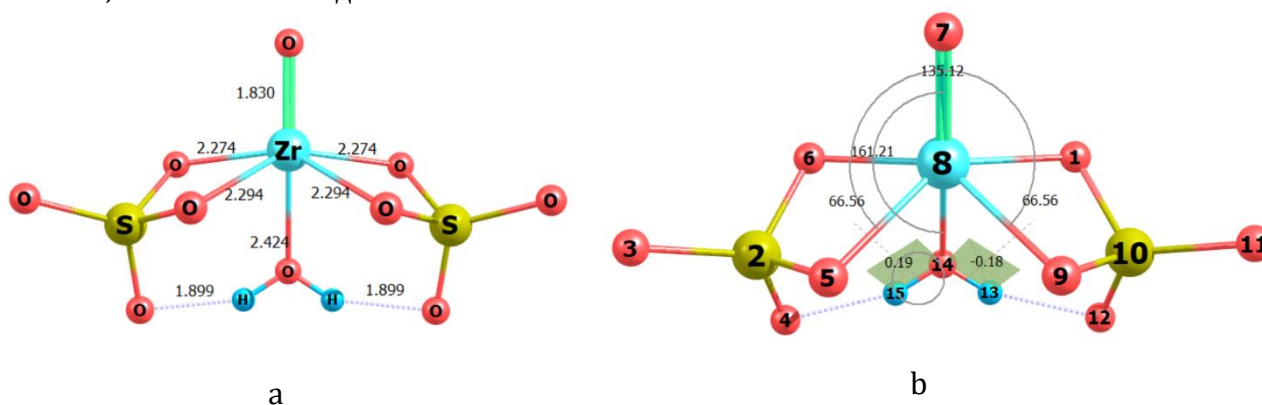


Fig. 2. The structure of the anionic complex $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$: a - interatomic distances, b - torsion and valence angles
Рис. 2. Структура аніонного комплексу $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$: а - міжатомні відстані, б - торсіонні та валентні кути

Для комплексу $[\text{ZrO}(\text{MS})_2]$, як і $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ також утворюється міцний Zr-O зв'язок (який є міцнішим, ніж у $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$) (Zr=O)-фрагменту зі значенням міжатомної відстані 1.812 Å, з яким метансульфонат-аніон утворює слабкий водневий зв'язок (2.461 Å) з енергією зв'язування -75.51 кДж/моль (рис. 3а). Міжатомні відстані Цирконію та Оксигену метансульфонат-аніонів мають значення

2.118 та 2.100 Å, останнє значення відповідає метансульфонат-аніону, який утворює водневий зв'язок з катіоном Цирконію. У водному середовищі комплекс $[\text{ZrO}(\text{MS})_2]$ у просторі має нахил, де торсіонний кут 14-2-1-5 складає 141.50° , причому значення валентних кутів 2-1-14 та 5-1-14 мають значення 99.85° та 118.08° відповідно (рис.3б).

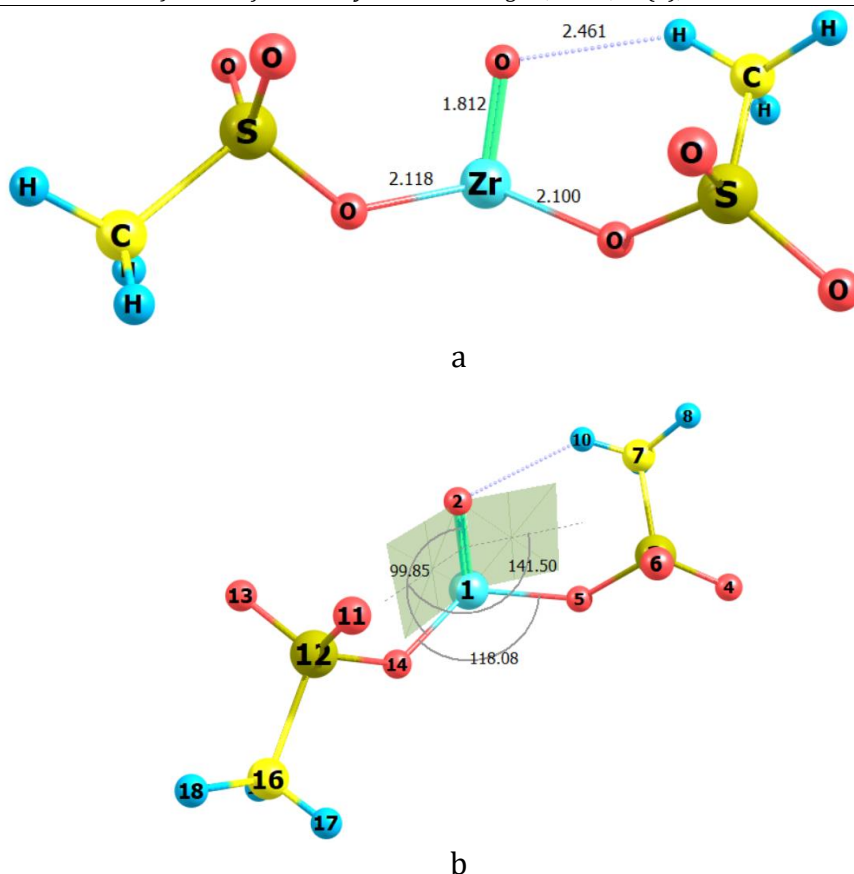


Fig. 3. The structure of the neutral complex $[ZrO(MS)_2]$: a – interatomic distances, b – torsion and valence angles
Рис. 3. Структура нейтрального комплексу $[ZrO(MS)_2]$: a – міжатомні відстані, b – торсіонні та валентні кути

Відомо, що у твердому стані може утворюватися кристалогідрат з метансульфоною кислотою: $ZrO(MS)_2 \cdot 4H_2O$ [27; 28], тому було проведено моделювання комплексної сполуки такого складу у водному розчині. Як показали розрахунки, незважаючи на стеричні перешкоди, у цьому комплексі всі чотири молекули води утримуються у внутрішній координаційній сфері, утворюючи у просторі пентагональну біпіраміду. Молекули води у комплексах $[ZrO(MS)_2(H_2O)_4]$ розташовані на різних відстанях від центрального атома. Наприклад, міжатомна відстань $Zr-OH_2$ навпроти $(Zr=O)$ -фрагменту має найбільше значення – 2.455 Å (рис. 4a). Подібну міжатомну відстань має зв'язок $Zr-OH_2$ (2.420 Å), молекула води якого утворює водневий зв'язок з сусідньою молекулою води у внутрішній координаційній сфері комплексу (2.053 Å), а відповідне значення енергії зв'язування складає –28.51 кДж/моль. Ще дві

молекули води розташовані перпендикулярно відносно $(Zr=O)$ -фрагменту, які з атомом Цирконію утворюють σ -зв'язки 2.279 та 2.286 Å. Ці дві молекули води мають менше значення міжатомних відстаней $Zr-OH_2$, ніж інші молекули води у комплексі $[ZrO(MS)_2(H_2O)_4]$, оскільки утворюють міцніші водневі зв'язки з Оксигеном сульфогрупи зі значеннями міжатомних відстаней 1.693 та 1.658 Å з енергіями зв'язування –61.04, –67.06 кДж/моль відповідно. Через утворення водневих зв'язків у внутрішній координаційній сфері структура комплексу $[ZrO(MS)_2(H_2O)_4]$ має багато нахилів у площинах. Наприклад, площина 28-22-1-19 має торсіонний кут 139.53°. Площина 28-19-14-22, 19-14-22-28 та 5-22-14-19 мають невеликий нахил, торсіонні кути яких складають 5.74°, 9.94° та 7.97°, відповідно (рис. 4b).

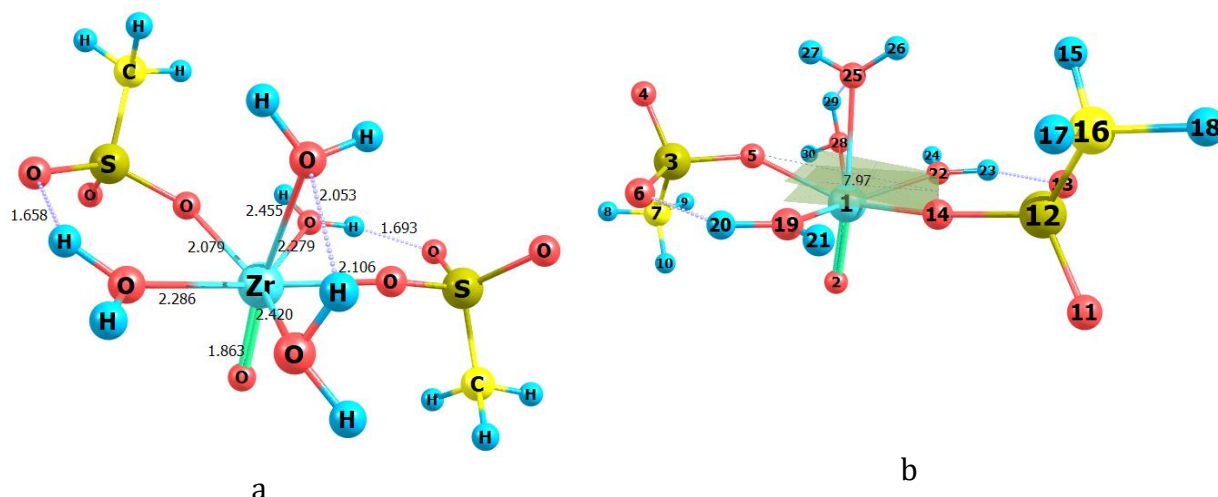


Fig. 4. The structure of the neutral complex $[ZrO(MS)_2(H_2O)_4]$: a - interatomic distances, b - torsion angles
Рис. 4. Структура нейтрального комплексу $[ZrO(MS)_2(H_2O)_4]$: а - міжатомні відстані, б - торсіонні кути

Моделюванням комплексу $Zr(MS)_4$ у водному розчині було показано, що у внутрішній координаційній сфері цього комплексу окрім метансульфат-аніону ще може утримуватись дві молекули води з атомом Цирконію. Міжатомні відстані Цирконію з цими двома молекулами води яких складають відповідно 2.267 та 2.263 Å. Всі чотири аніони метансульфату знаходяться майже на однакових відстанях від атому Цирконію. Значення всіх міжатомних відстаней коливаються в межах від 2.031 до 2.033 Å. Аніони метансульфату у комплексі $[Zr(MS)_4(H_2O)_2]$ утворюють

тетрагон з невеликим нахилом (торсіонний кут 4-13-26-18 становить 10.39°). Цей нахил спричинений стеричним фактором – гідрофобною дією метильних замісників по відношенню до молекул води у внутрішній координаційній сфері $[Zr(MS)_4(H_2O)_2]$. Про це свідчать значення відповідних валентних кутів. Для $H_2O-Zr-OH_2$ (34-1-37) значення валентного кута становить 179.35, тобто майже розгорнутий кут, а значення валентних кутів для $MS-Zr-MS$ (4-1-26 та 18-1-13) мають дещо менші значення і складають 172.20° та 173.00°.

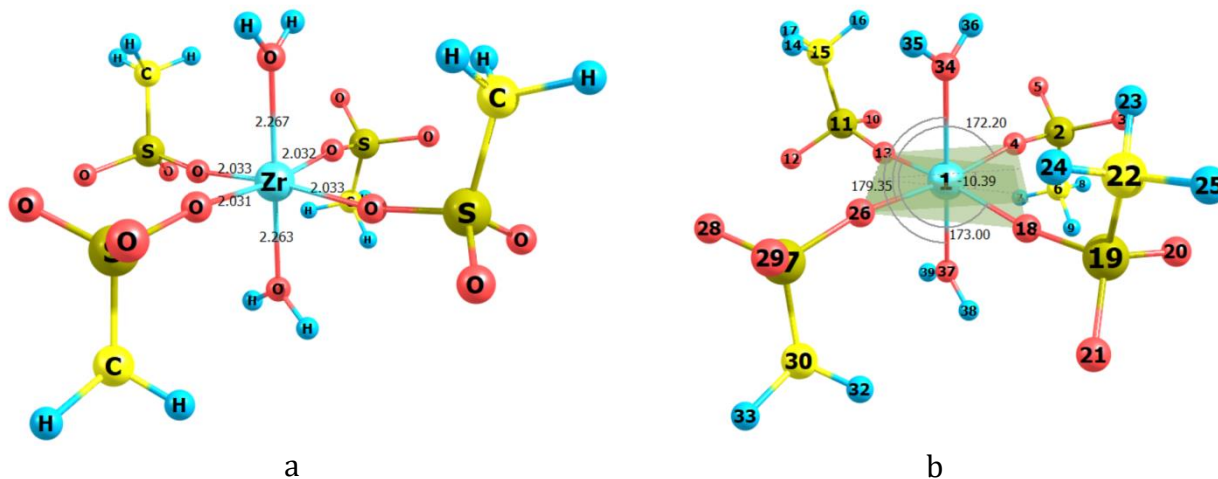


Fig. 5. Structure of the neutral complex $[Zr(MS)_4(H_2O)_2]$: a - interatomic distances, b - torsion and valence angles
Рис. 5. Структура нейтрального комплексу $[Zr(MS)_4(H_2O)_2]$: а - міжатомні відстані, б - торсіонний та валентні кути

Результати квантово-хімічного моделювання показали існування у водному розчині аніонного комплексу $[Zr(MS)_6]^{2-}$ з досить великою кількістю конформерів. Міжатомні відстані $Zr-O$ у комплексі $[Zr(MS)_6]^{2-}$ коливаються в межах від 2.061 до 2.079 Å. Додатковим фактором стабілізації комплексу

у водному розчині є утворення трьох внутрішньо-молекулярних водневих зв'язків між атомом Гідрогену метильної групи метансульфат-аніону та атомом Оксигену сульфогрупи сусіднього метансульфат-аніону з атомними відстанями 2.010, 2.010 та 2.036 та енергіями зв'язування -26.80, -26.72

та -24.63 кДж/моль відповідно. Комплекс $[\text{Zr}(\text{MS})_6]^{2-}$ має октаєдричну будову, як і $[\text{Zr}(\text{MS})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, але на відміну від останнього має більш симетричну будову. Торсіонний кут

площини 18-44-13-35 має нахил лише 1.63° . Валентні кути 4-1-26, 35-1-44 та 18-1-13 мають значення 175.30° , 178.64° та 176.33° відповідно.

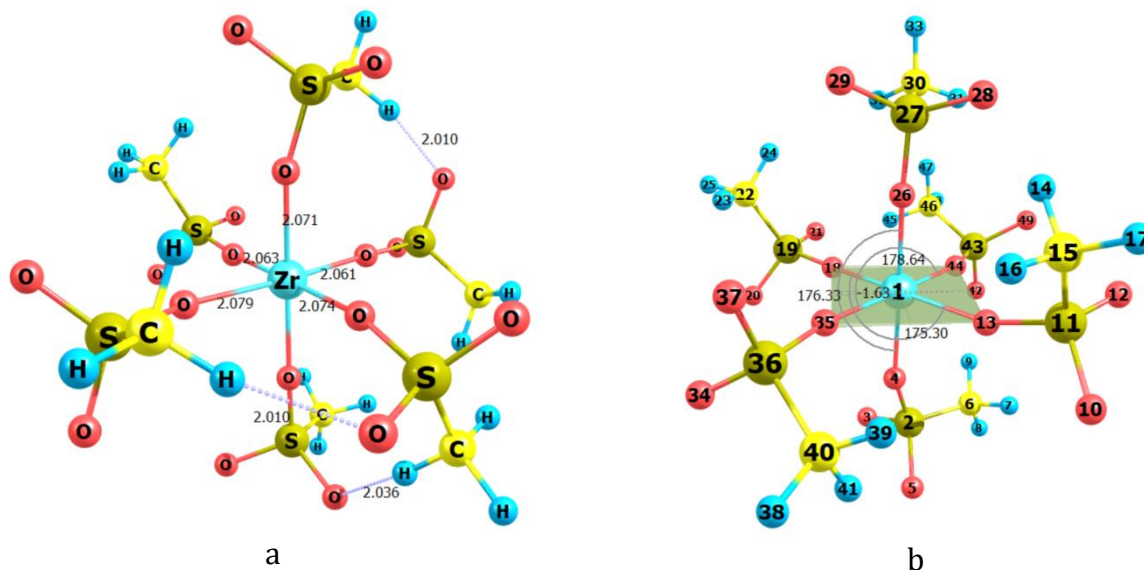


Fig. 6. The structure of the anionic complex $[\text{Zr}(\text{MS})_6]^{2-}$: a – interatomic distances, b – torsion and valence angles
Рис. 6. Структура аніонного комплексу $[\text{Zr}(\text{MS})_6]^{2-}$: а – міжатомні відстані, b – торсіонний та валентні кути

З аналізу ефективних зарядів на атомах Цирконію видно, що комплекси $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ і $[\text{Zr}(\text{MS})_6]^{2-}$ мають майже однакове значення ефективного заряду 2.032 та 2.033 (табл. 1). Додавання першої молекули води до внутрішньої координаційної сфери $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ приводить до зменшення ефективного заряду на атомі Цирконію на 0.119. Серед усіх досліджуваних комплексів, найбільше значення ефективного заряду має комплекс $[\text{ZrO}(\text{MS})_2]$ (2.506). При додаванні до цього комплексу чотирьох молекул води ефективний заряд центрального атома зменшується на 0.688 і складає 1.818. Для аніонного комплексу $[\text{Zr}(\text{MS})_6]^{2-}$ в процесі заміщення двох аніонів метансульфонової

кислоти на дві молекули води спостерігається невелике збільшення ефективного заряду центрального атома на 0.119. Тобто рівно настільки, наскільки змінює значення ефективного заряду центрального атома одна молекула води у $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$. У табл. 1 представлені розраховані значення повної електронної енергії системи (E_{SCF}), сума повної електронної енергії системи з корекційною поправкою до нульових коливань ($E_{\text{ZPE}} = E_{\text{SCF}} + C_{\text{ZPE}}$) та сума повної електронної енергії системи з корекційною поправкою до енергії Гіббса ($E_{\text{Gibbs}} = E_{\text{SCF}} + C_{\text{Gibbs}}$) та самі корекційні поправки C_{ZPE} – до нульових коливань, C_{Gibbs} – до енергії Гіббса.

Table 1

The effective charges of the central atom and some energy parameters of the studied complexes

Таблиця 1

Ефективні заряди центрального атома та деякі енергетичні параметри досліджуваних комплексів

Complexes	$Z_{\text{eff}}(\text{Zr})$	$-E_{\text{SCF}}$, H	$-E_{\text{ZPE}}$, H	$-E_{\text{Gibbs}}$, H	C_{ZPE} , H	C_{Gibbs} , H
$[\text{ZrO}(\text{MS})_2]$	2.506	673.0542529	672.953657	673.001018	0.100596	0.053235
$[\text{ZrO}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	1.818	978.858446	978.656142	978.709935	0.202305	0.148511
$[\text{Zr}(\text{MS})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	2.152	1301.469658	1301.213669	1301.266049	0.255988	0.203609
$[\text{Zr}(\text{MS})_6]^{2-}$	2.033	1699.821371	1699.508177	1699.563205	0.313195	0.258166
$[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	2.032	743.963306	743.933578	743.973768	0.029728	-0.010462
$[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$	1.913	820.413411	820.358643	820.403307	0.054768	0.010104

За розрахованими значеннями $\Delta E_{\text{gap}} = |E(\text{HOMO}) - E(\text{LUMO})|$ (табл. 2) можна прослідкувати рівень стабільності сполук по відношенню один до одного. Малий

енергетичний розрив між ВЗМО і НВМО збільшує антирадикальну активність. Енергетична щілина між ВЗМО та НВМО також дає інформацію про її реактивність.

Більше значення ΔE_{gap} вказує на нижчу хімічну реактивність та вищу кінетичну стійкість досліджуваних сполук.

Стабільність сполук у водному розчині спадає в ряду: $[\text{Zr}(\text{MS})_6]^{2-} > [\text{ZrO}(\text{MS})_2] > [\text{ZrO}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_4] > [\text{Zr}(\text{MS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] > [\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-} > [\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$. Як видно за табл. 2, найвищу стійкість у водному розчині має комплекс $[\text{Zr}(\text{MS})_6]^{2-}$. Саме в ньому спостерігається найбільший енергетичний розрив між ВЗМО і НВМО $\Delta E_{\text{gap}} = |-0.28097 - (-0.05352)| = 0.22745$ еВ. Найменше значення енергетичної щілини між ВЗМО і НВМО спостерігається для аніонного комплексу $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, у якому $\Delta E_{\text{gap}} = |-0.27610 - (-0.09601)| = 0.18009$ еВ.

Було встановлено, що молекули метансульфонат-аніону краще стабілізують цирконієві комплекси в порівнянні з

молекулою води, оскільки у $[\text{Zr}(\text{MS})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, $r(\text{Zr}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})) = 2.267$ та 2.263 Å, а в переході до $[\text{Zr}(\text{MS})_6]^{2-}$, міжатомні відстані стають меншими $r(\text{Zr}-\text{O}(\text{MS})) = 2.071$ та 2.063 Å, але при цьому також відбувається переорієнтування міжатомних відстаней і на інших зв'язках, так в $[\text{Zr}(\text{MS})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ середнє значення міжатомних відстаней має значення $r_{\text{av}}(\text{Zr}-\text{O}(\text{MS})) = 2.067$ Å. Але, у випадку комплексу $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, навпаки, молекула води у внутрішній координаційній сфері приводить до стабілізації системи (в порівнянні з $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$), оскільки молекула утворює у $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ два внутрішньомолекулярні водневі зв'язки з енергіями зв'язування по -34.5 кДж/моль. Також чітко видно, що комплекси з метансульфонатом є більш стабільними у водному розчині.

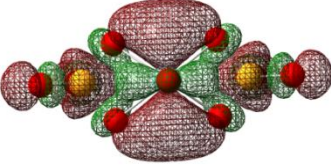
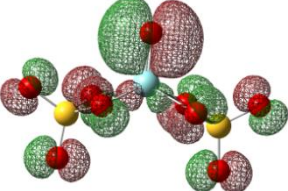
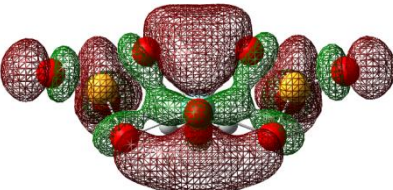
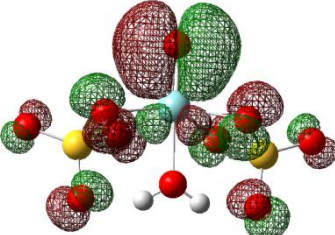
Table 2

The frontier molecular orbitals and gap energy of the investigated complexes

Таблиця 2

Граничні молекулярні орбіталі та енергія щілини досліджуваних комплексів

Complexes	$E(\text{LUMO}), \text{eV}$	$E(\text{HOMO}), \text{eV}$	$\Delta E_{\text{gap}}, \text{eV}$
$[\text{ZrO}(\text{MS})_2]$	-0.07337	-0.29198	0.21861
$[\text{ZrO}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	-0.06089	-0.27429	0.21340
$[\text{Zr}(\text{MS})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	-0.09453	-0.29458	0.20005
$[\text{Zr}(\text{MS})_6]^{2-}$	-0.05352	-0.28097	0.22745

$[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	<p style="text-align: center;">-0.09601</p> 	<p style="text-align: center;">-0.27610</p> 	0.18009
$[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$	<p style="text-align: center;">-0.08358</p> 	<p style="text-align: center;">-0.26805</p> 	0.18447

Висновок

Було теоретично встановлено геометричну будову метансульфонатних та сульфатних комплексів цирконію(IV) у водному розчин, зокрема було детально описані міжатомні відстані, валентні та торсіонні кути. На рівні DFT було розраховано повну електронну енергію системи, суми повної електронної енергії систем із поправками до нульових коливань та енергії Гіббса, а також окремо показані значення енергій самих поправок.

Графічно показані форми граничних орбіталей (ВЗМО та НВМО) і розраховані їх енергетичні параметри. Було показано, що стабільність досліджуваних сполук спадає в ряду $[\text{Zr}(\text{MS})_6]^{2-} > [\text{ZrO}(\text{MS})_2] > [\text{ZrO}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_4] > [\text{Zr}(\text{MS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] > [\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-} > [\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$.

Встановлено, що більшість комплексів Цирконію з метансульфонат- та сульфат-

аніонами можуть утворювати внутрішньомолекулярні водневі зв'язки, зокрема $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[\text{ZrO}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Zr}(\text{MS})_6]^{2-}$ та $[\text{ZrO}(\text{MS})_2]$. Окрім відомих комплексів $[\text{ZrO}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ та $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ показана можливість існування у водному розчині комплексів $[\text{Zr}(\text{MS})_6]^{2-}$ та $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$.

Розраховані дані ефективного заряду в подальшому можуть бути використані для побудови кореляційних залежностей з константами стійкості відповідних комплексів. А отримані значення різних енергетичних параметрів досліджуваних систем, можуть бути використані для моделювання різноманітних хімічних та електродних реакцій за їх участі.

References

- [1] Gevorkyan, E., Nerubatskyi, V., Chyshkala, V., Morozova, O. (2021). Revealing specific features of structure formation in composites based on nanopowders of synthesized zirconium dioxide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5(12), 113. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.242503>
- [2] Vasylykiv, O. O., Sakka, Y., & Skorokhod, V. V. (2005). Features of preparing nano-size powders of tetragonal zirconium dioxide stabilized with yttrium. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 44, 228–239. <https://doi.org/10.1007/s11106-005-0086-2>
- [3] Togatorop, E., Suzuki-Muresan, T., Harto, A. W. (2022). A review on the solubility of crystalline zirconium dioxide and thorium dioxide. In *AIP Conference Proceedings*, 2501(1), 030002. <https://doi.org/10.1063/5.0093941>
- [4] Bocanegra-Bernal, M. H., De La Torre, S. D. (2002). Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics. *Journal of materials science*, 37, 4947–4971. <https://doi.org/10.1023/A:1021099308957>
- [5] Patil, N. A., Kandasubramanian, B. (2020). Biological and mechanical enhancement of zirconium dioxide for medical applications. *Ceramics International*, 46(4), 4041–4057. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.220>
- [6] Lee, M., Han, S. I., Kim, C., Velumani, S., Han, A., Kassiba, A. H., Castaneda, H. (2022). ZrO₂/ZnO/TiO₂ nanocomposite coatings on stainless steel for improved corrosion resistance, biocompatibility, and antimicrobial activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(11), 13801–13811. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c19498>
- [7] Jiang, L., Liao, Y., Wan, Q., Li, W. (2011). Effects of sintering temperature and particle size on the translucency of zirconium dioxide dental ceramic. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 22, 2429–2435. <https://doi.org/10.1007/s10856-011-4438-9>
- [8] Pekkan, G., Pekkan, K., Bayindir, B. Ç., Özcan, M., Karasu, B. (2020). Factors affecting the translucency of

- monolithic zirconia ceramics: A review from materials science perspective. *Dental materials journal*, 39(1), 1–8. <https://doi.org/10.4012/dmj.2019-098>
- [9] Kozakiewicz, M., Gmyrek, T., Zajdel, R., Konieczny, B. (2021). Custom-made zirconium dioxide implants for craniofacial bone reconstruction. *Materials*, 14(4), 840. <https://doi.org/10.3390/ma14040840>
- [10] Vereschak, V. G., Baskevich, A. S., Brodnikoskyi, E. M. (2018). Production of stabilized zirconia from heterometallic methanesulfonate complexes of zirconium(IV). *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 6, 5–11. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-5-11>
- [11] Brykala, M., Walczak, R., Wawszczak, D., Kilim, S., Rogowski, M., Strugalska-Gola, E., Szuta, M. (2021). Preparation by the double extraction process with preliminary neutron irradiation of yttria or calcia stabilised cubic zirconium dioxide microspheres. *Nuclear Engineering and Technology*, 53(1), 188–198. <https://doi.org/10.1016/j.net.2020.06.032>
- [12] Komissarenko, D. A., Sokolov, P. S., Evstigneeva, A. D., Slyusar, I. V., Nartov, A. S., Volkov, P. A., Dosovitsky, A. E. (2021). DLP 3D printing of scandia-stabilized zirconia ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(1), 684–690. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.010>
- [13] Frisch, M. J. E. A., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Fox, A. D. (2009). Gaussian 09, Revision D.01. *Gaussian, Inc., Wallingford*.
- [14] König, F. B., Schönbohm, J., Bayles, D. (2001). AIM2000—a program to analyze and visualize atoms in molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 22(5), 545–559.
- [15] Becke, A. D. (1993). Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 98(7), 5648–5656. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- [16] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [17] Pritchard, B. P., Altarawy, D., Didier, B., Gibson, T. D., Windus, T. L. (2019). New basis set exchange: An open, up-to-date resource for the molecular sciences community. *Journal of chemical information and modeling*, 59(11), 4814–4820. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00725>
- [18] Rao, N., Holerca, M. N., Klein, M. L., Pophristic, V. (2007). Computational study of the Zr⁴⁺ tetranuclear polymer, [Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]⁸⁺. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(45), 11395–11399. <https://doi.org/10.1021/jp0734880>
- [19] He, C., Chen, Y., Sheng, Y. (2019). First-principles study of molecular hydrogen adsorption on Mg_nZr (n = 1 ~ 11) clusters. *The European Physical Journal D*, 73, 1–8. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2019-90521-6>
- [20] Stern, R. D., Kingsbury, R. S., Persson, K. A. (2021). Aqueous Stability of Zirconium Clusters, Including the Zr(IV) Hexanuclear Hydrolysis Complex [Zr₆O₄(OH)₄(H₂O)₂₄]¹²⁺, from Density Functional Theory. *Inorganic Chemistry*, 60(20), 15456–15466. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02078>
- [21] Barone, V., Cossi, M., Tomasi, J. (1998). Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model. *Journal of Computational Chemistry*, 19(4), 404–417. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199803\)19:4<404::AID-JCC3>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199803)19:4<404::AID-JCC3>3.0.CO;2-W)
- [22] Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical reviews*, 105(8), 2999–3094. <https://doi.org/10.1021/cr9904009>
- [23] Bader, R. F. (1985). Atoms in molecules. *Accounts of Chemical Research*, 18(1), 9–15. <https://doi.org/10.1021/ar00109a003>
- [24] Espinosa, E., Molins, E., Lecomte, C. (1998). Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chemical Physics Letters*, 285(3/4), 170–173. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00036-0)
- [25] Weinhold, F., Landis, C. R. (2001). Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts. *Chemistry Education Research and Practice*, 2(2), 91–104. <https://doi.org/10.1039/B1RP90011K>
- [26] Rudnev, V. S., Yarovaya, T. P., Nedorozov, P. M., Ustinov, A. Y., Tyrina, L. M., Malyshev, I. V., Gnednikov, S. V. (2011). Obtaining ZrO₂+CeO_x+TiO₂/Ti compositions by plasma-electrolytic oxidation of titanium and investigating their properties. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 47, 621–628. <https://doi.org/10.1134/S2070205111050145>
- [27] Vereshchak, V. (2018). Obtaining, studying the properties, and application of zirconium(IV) oxymethanesulfonate. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6(6), 96, 14–19. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.150771>
- [28] Khrupchyk, E. S., Pasenko, O. O., Vereshchak, V. H., Osokin, Y. S. (2023). Peculiarities of the electronic structure of the complex [ZrO(CH₃SO₃)₂(H₂O)₄] in aqueous solution. 249–250. <https://dspace.nuph.edu.ua/bitstream/123456789/30321/1/%D0%97%D0%B1%D1%96%D1%80%D0%BD%D0%B8%D0%BA%2018.05.2023%2B%D0%BE%D0%B1%D0%BA%D0%BB%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%BD%D0%BA%D0%B0%20%281%29.pdf#page=250>