

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ μ_3 -ОКСОЦЕНТРИРОВАННЫХ КАРБОКСИЛАТОВ $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$

Абдуллоев Обиджон Шахабидинович

*преподаватель кафедры химии Андиганского государственного университета
170100, Республика Узбекистан, Андиган, Университет, дом 129
E-mail: obidjon1987@mail.ru*

Аскарлов Ибрагим Рахмонович

*д-р хим. наук, профессор кафедры химии Андиганского государственного университета
170100, Республика Узбекистан, Андиган, Университет, дом 129*

Абдуллоев Шахобидин Хасанбоевич

*канд. хим. наук, доцент кафедры химии Андиганского государственного университета
170100, Республика Узбекистан, Андиган, ул. Университет, дом 129*

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION OF THE MOLECULAR STRUCTURE OF HETERONUCLEAR μ_3 -OXOCENTERED CARBOXYLATES $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$

Obidjon Abdulloev

*Teacher of the Department of Chemistry, Andijan State University
170100, Republic of Uzbekistan, Andijan, University str., 129*

Ibrahim Askarov

*Dr. Chem. Sci., Professor of the Department of Chemistry, Andijan State University
170100, Republic of Uzbekistan, Andijan, University str., 129*

Shakhobidin Abdulloev

*PhD in Chem., Assistant Professor of the Department of Chemistry, Andijan State University
170100, Republic of Uzbekistan, Andijan, University str., 129*

АННОТАЦИЯ

Проведен квантово-химический расчёт молекулярной структуры оксоцентрированных трехъядерных гетеробиметаллических карбоксилатов общей формулы $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$, где $\text{M}=\text{Fe}$, Ni или Zn ; $\text{R}=\text{CH}_3$, CH_3CH_2 , CH_2Cl , CH_2Br , CH_2I , CCl_3 . Обнаруженное небольшое различие между расчетных и экспериментальных структурных параметрах некоторых исследуемых соединений объяснено понижением симметрии молекулы C_{2v} за счет гибридизации АО центрального и карбоксильных атомов кислорода, а также образования внутримолекулярных водородных связей.

ABSTRACT

A quantum-chemical calculation were carried out of the molecular structure of oxocentered trinuclear heterobimetallic carboxylates of the general formula $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$, where $\text{M}=\text{Fe}$, Ni or Zn ; $\text{R}=\text{CH}_3$, CH_3CH_2 , CH_2Cl , CH_2Br , CH_2I , CCl_3 . The observed small difference between the calculated and experimental structural parameters of some of the compounds studied is explained by a decrease in the symmetry of the C_{2v} molecule due to the hybridization of the AO of the central and carboxyl oxygen atoms, as well as the formation of intramolecular hydrogen bonds.

Ключевые слова: Молекулярная структура, квантово-химический расчёт, оксоцентрированный, трехъядерный, гетеробиметаллический, карбоксилат, железо, никель, цинк, АО, межъядерное расстояние, валентный угол.

Keywords: Molecular structure, quantum-chemical calculation, oxocenter, trinuclear, heterobimetallic, carboxylate, iron, nickel, zinc, AO, internuclear distance, valence angle.

К настоящему времени только для немногим из сотни синтезированных оксоцентрированных гетеробиметаллических карбоксилатных комплексных соединений общей формулы $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{RCOO})_6\text{L}_3]$, где М – 3d-металл или Mg; RCOO^- – анион карбоновой кислоты; L – нейтральный электронодонорный лиганд типа H_2O , пиридин, пиколины и т.п. [1-6], выполнен рентгеноструктурный анализ [7-9], что связано с трудностью выращивания кристаллов соединений, пригодных для структурных исследований. К тому же, в некоторых случаях элементарная ячейка кристалла образована из трёх молекул комплекса, а гетерометалл М в этих молекулах равномерно распо-

ложен по трём позициям триады Fe_2M . Следовательно, рентгеноструктурный анализ даёт усреднённую картину строения μ_3 -оксокластера [10, 11].

В связи с этим нами проведены квантово-химический расчёт структуры молекул общей формулы $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ по гибриднему методу теории функционала плотности DFT/B3LYP [12,13] с базисом 3-21G программного пакета Gaussian 98, что, по-видимому, позволяет выявить тенденции совершенствования теоретического расчёта и прямого измерения структуры подобных соединений.

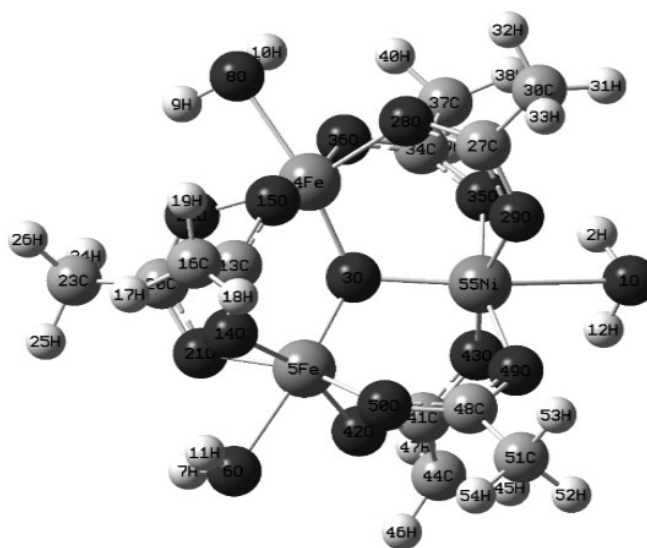


Рисунок 1. Молекулярная структура $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$

На рис.1 представлена оптимизированная, расчетным путем структура исследуемого ацетатного комплекса. доли Å, а углы до десятой доли градуса. Как видно из рис.1 и табл. 1, в молекуле исследуемых соединений два иона Fe^{III} и ион гетерометалла M^{II} образуют равнобедренный треугольник с оксид-ионом в центре. Ближайшее окружение каждого из трех ионов металла является заметно искаженным октаэдром, общей их вершиной является центральный μ_3 -оксид-ион, выполняющий роль мостика между тремя металлами-комплексообразователями.

Шесть карбоксильных групп аниона карбоновой кислоты также выполняют функцию своеобразного мостика между ионами металлов. Атомы кислорода карбоксильных групп образуют экваториальную плоскость каждого октаэдра, причем атом металла комплексообразователя заметно смещен в сторону центрального оксид-иона. Угол между экваториальной плоскостью и ионом металла составляет приблизительно 17° . Такой расклад структурных параметров, в общем, характерен для всех известных трехъядерных оксоцентрированных карбоксилатов переходных металлов [5,7,8,10]. Однако, детальное сопоставление рассчитанных нами структурных

параметров для разных исследованных соединений, а также с экспериментальными рентгено-структурными данными позволяет сделать определенные выводы.

Прежде всего отметим, что рассчитанные нами значения структурных параметров (см. табл.1, столбец б) существенно не отличаются от измеренных экспериментально (см. столбец 7).

Обращаем внимание на малозаметное, но важное различие в расчётном строении гомометаллического смешанновалентного ацетата с триадой $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}$ от моделированных структур остальных исследованных гетерометаллических соединений. Во-первых, в отличие от веществ с гетерометаллическими триадами $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}$, в указанном соединении межъядерное расстояние $\text{Fe}-\text{O}_c$ для всех трех позиций практически неразличимо и составляет $\sim 1,75$ Å, т.е. ион Fe^{3+} не отличается от Fe^{2+} . В гетерометаллических соединениях длины связей $\text{Fe}-\text{O}_c$ и $\text{M}-\text{O}_c$ существенно различаются и принимает значения приблизительно 1,76 и 1,95 Å соответственно. Во-вторых, центральный кислородный атом в молекуле с триадой $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}$ практически лежит на плоскости, образованной тремя ионами металлов, что не характерно для гетерометаллических оксоцентрированных карбоксилатов.

Таблица 1.

Рассчитанные структурные параметры молекул $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$

Атомы и их номера	M	Fe		Zn		Ni				
	R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ F	CH ₂ Cl	CH ₂ Br	CF ₃
		Расчет.	Расчет.	Расчет.	Расчет.	Эксп. ¹⁰	Расчет.	Расчет.	Расчет.	Расчет.
<i>1</i>		<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
Межъядерное расстояние <i>d</i> (Å)										
Fe(4)-O _c ^{a)}		1,758	1,735	1,750	1,749	1,885	1,759	1,765	1,762	1,770
Fe(5)-O _c		1,758	1,746	1,750	1,750	1,894	1,760	1,763	1,761	1,768
M-O _c		1,752	1,946	1,911	1,911	1,887	1,929	1,912	1,913	1,892
Fe(4)-O _w ^{b)}		2,043	2,051	2,048	2,048	2,124	2,035	2,021	2,029	1,982
Fe(5)-O _w		2,040	2,039	2,026	2,033	2,106	2,008	1,997	2,006	1,974
M-O _w		2,052	2,037	2,475	2,480	2,133	2,340	2,286	2,324	2,174
Fe(4)-O(15)		1,912	1,896	1,912	1,913	2,055	1,921	1,924	1,908	1,915
Fe(4)-O(22)		1,952	1,947	1,965	1,965	2,052	1,940	1,942	1,944	1,914
Fe(4)-O(28)		1,905	1,879	1,891	1,893	2,064	1,898	1,884	1,886	1,896
Fe(4)-O(36)		1,939	1,947	1,966	1,968	2,041	1,974	1,960	1,966	1,923
M-O(29)		1,910	1,934	1,837	1,835	2,059	1,840	1,848	1,844	1,845
M-O(35)		1,947	2,315	1,897	1,903	2,009	1,883	1,883	1,885	1,867
M-O(43)		1,943	2,131	1,860	1,859	2,030	1,851	1,852	1,851	1,843
M-O(49)		1,903	1,942	1,833	1,834	2,051	1,838	1,843	1,841	1,861
C-O _k ^{c), d)}		1,287	1,289	1,296	1,289		1,281	1,283	1,285	1,278
C-X ^{d)}							1,409	1,896	1,997	1,369
Валентный угол α (°)										
Fe(4)-O _c -Fe(5)		119,7	120,5	121,9	121,9	119,6	121,4	121,8	122,0	122,6
Fe(4)-O _c -M		120,6	121,5	116,3	116,5	120,4	116,6	116,1	116,6	115,5
M-O _c -Fe(5)		119,7	115,8	113,2	112,9	120,0	113,2	114,5	114,0	114,6
O _c -Fe(4)-O _w		171,4	169,2	159,6	159,5	178,7	159,8	161,0	160,5	169,7
<i>1</i>		<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
O _c -Fe(5)-O _w		176,9	174,9	171,6	171,8	176,0	175,3	175,0	173,0	170,9
O _c -M-O _w		171,4	150,5	159,1	159,3	178,2	158,0	162,2	161,9	171,9
O(15)-Fe(4)-O(36)		167,0	165,4	168,6	168,6	168,8	170,0	170,4	168,0	171,2
O(22)-Fe(4)-O(28)		161,9	160,1	164,1	164,1	167,2	164,5	164,2	164,9	164,4
O(14)-Fe(5)-O(42)		161,4	159,5	164,2	164,5	172,2	165,2	165,0	164,6	166,5
O(21)-Fe(5)-O(50)		164,8	161,5	164,1	163,8	164,4	164,1	165,6	164,5	168,1
O(29)-M-O(43)		167,0	169,9	164,0	164,2	169,0	168,0	166,6	166,5	168,0
O(35)-M-O(49)		161,8	171,9	161,0	160,7	167,3	164,0	163,3	162,1	163,4
O _c -Fe(4)-O(22)		97,8	97,0	90,3	90,1	94,7	89,8	89,6	90,0	89,9
O _c -M-O(35)		97,7	85,4	91,7	91,3	95,4	88,9	91,2	91,9	91,8
O _c -M-O(43)		97,0	90,8	94,0	94,4	97,4	92,6	92,2	92,4	93,1
O _c -M-O(49)		100,2	100,6	107,1	107,8		107,1	105,4	105,9	104,4
Торсионный угол β (°)										
Fe(4)-Fe(5)-M-O _c		1,6	9,1	17,8		17,9	18,0	17,0	16,7	16,8
Fe(4)-O(15)-C(13)-O(14)		11,7	12,6	13,4		13,3	15,1	16,4	18,4	17,6
O(15)-C(13)-O(14)-Fe(5)		23,5	25,3	20,0		20,2	22,6	19,5	10,8	23,5
Fe(4)-O(22)-C(20)-O(21)		13,2	19,5	13,5		13,1	17,3	18,8	13,7	14,9
O(22)-C(20)-O(21)-Fe(5)		12,6	10,2	9,9		10,1	9,6	9,6	12,3	18,4
Fe(4)-O(28)-C(27)-O(28)		22,4	13,9	16,2		15,4	20,2	9,3	9,3	23,9
O(28)-C(27)-O(28)-M		14,9	19,5	19,3		22,0	22,2	28,4	26,5	18,4
Fe(4)-O(34)-C(36)-O(25)		14,7	10,9	10,2		11,1	5,7	8,2	12,4	2,4

O(34)-C(36)-O(35)-M	16,0	16,7	17,0		16,5	27,6	23,5	16,9	23,9
O(14)-C(13)-C(16)-X(50)						1,5	10,4	74,1	
O(21)-C(19)-C(22)-X(51)						5,5	16,1	25,7	
O(27)-C(25)-C(28)-X(55)						7,7	94,9	94,9	

Примечания: ^{a)} O_c – центральный атом кислорода O(3); ^{b)} O_w – атом кислорода воды; ^{c)} O_k – атом кислорода карбоксильной группы; усредненное значение длины связи C=O карбоксильной группы; ^{d)} в строке приведены средне-арифметические значения межъядерных расстояний, отклонение не превышает $\pm 0,028 \text{ \AA}$;

Так, если в случае $M=Fe^{II}$ угол между плоскостью $Fe^{III}_2Fe^{II}$ и центральным атомом кислорода (торсионный угол $Fe(4)-Fe(5)-M-O_c$) составляет $1,6^\circ$, то для других соединений этот параметр принимает значения в пределах от $9,1$ до $18,0^\circ$.

Найденные нами различия в расчетных структурных параметрах гомо- и гетерометаллических смешанновалентных оксоцентрированных карбоксилатов хорошо согласуется обнаруженными в экспериментальных исследованиях^{7,12,19} особенностями их физико-химических свойств. Известно, что в гомометаллических гетеровалентных соединениях, в отличие от гетерометаллических, имеет место делокализация шестого d-электрона от Fe^{II} (d^6) в системе $d^5-d^5-d^6$. Степень делокализации электрона при комнатной температуре высокая, в результате чего становятся равнозначными и усредненными все три иона железа остова $Fe^{III}_2Fe^{II}O$. Различимости ионов Fe^{II} от Fe^{III} следует ожидать при низких температурах. Это явление было изучено подробно в работах [4,8] с применением метода мессбауэровской спектроскопии. Кроме того, термолиз $[Fe^{III}_2M^{II}O(CH_3COO)_6(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$, где $M = Mn, Fe, Co$ или Ni в квазиизотермических условиях [14] показал особую термодинамическую устойчивость соединения с триадой $Fe^{III}_2Fe^{II}$ по сравнению с аналогичными гетерометаллическими μ_3 -оксо-ацетатами.

Как видно из табл.1, в гетерометаллических соединениях центральный оксид-ион заметно выходит из плоскости треугольника Fe_2M . Если в случае $M = Zn$ угол между этой плоскостью и O_c составляет $9,1^\circ$, то для комплексов с $M = Ni$ с разными лигандами этот параметр находится в интервале от $16,7$ до $18,0^\circ$. Удаление атома O_c от плоскости треугольника Fe_2M в основном зависит от природы гетерометалла M . Вероятно, оно связано не только с ионным радиусом M^{II} , но и с электронным строением последнего. С точки зрения теории валентных связей можно предположить, что понижение симметрии C_{2v} остова Fe_2MO до искаженной

тригональной пирамиды обуславливается наличием четвертой sp^3 -гибридной орбитали с неподеленной парой электронов центрального атома кислорода. Это явление достаточно заметно также для атомов кислорода мостиковых карбоксильных групп, что приводит дальнейшему понижению симметрии молекулы оксоцентрированного трехъядерного комплекса в целом. Диэдральные (торсионные) углы с участием атомов кислорода карбоксильных групп для разных исследуемых соединений варьируется от $2,4^\circ$ до $32,8^\circ$. На величину последних оказывает влияние природа гетерометалла M и радикала R .

Отметим также, что понижение симметрии молекулы изучаемого кластера происходит и за счёт существенного отклонения валентного угла O_c-M-O_w от 180° . Для всех трёх октаэдров изучаемых соединений величина этих углов составляют от $150,5^\circ$ до $176,9^\circ$. Наблюдаемое отклонение валентного угла центральный атом кислорода–металл–атом кислорода воды, вероятно, обусловлено возникновением водородной связи между атомами водорода координированной молекулы воды и близлежащих к ним атомов кислорода карбоксильной группы. Так, например межъядерное расстояние $H(9) \cdots O(22)$ для разных изучаемых соединений изменяется от $1,839$ до $2,38 \text{ \AA}$, причем оно в большей степени зависит от природы остатка карбоновой кислоты. С уменьшением длины этих связей растет отклонение угла O_c-M-O_w от 180° . В пользу наличия вышеуказанных водородных связей свидетельствуют значения эффективных зарядов атомов в молекуле кластера. Для примера в таблице 2 приведены рассчитанные значения эффективных зарядов (q) атомов водорода воды, координированного с гетерометаллом M и карбоксильного кислорода, потенциально связанных внутримолекулярной водородной связью в молекулах некоторых исследуемых соединений.

Таблица 2.

Значения эффективных зарядов атомов водорода воды, координированного с металлом M и карбоксильного кислорода, образующих водородные связи в молекулах $[Fe^{III}_2M^{II}O(RCOO)_6(H_2O)_3]$

M	R	pK _a RCOOH	Длина водородной связи, H(2)⋯O(35), d/Å	Эффективные заряды атомов, q/e			
				H(2)	O(35)	H(12)	O(43)
Fe	CH ₃	4,75	1,889	+0,411	-0,601	+0,406	-0,589
Zn	CH ₃	4,75	1,759	+0,419	-0,547	+0,414	-0,565
Ni	CH ₃	4,75	1,836	+0,387	-0,599	+0,382	-0,589
	CH ₂ F	2,58	1,882	+0,400	-0,590	+0,393	-0,571
	CF ₃	0,23	2,319	+0,413	-0,560	+0,414	-0,570

Анализ данных таблицы 2 позволяет сделать вывод, что природа металла М, в основном, влияет на значение эффективного заряда атома водорода воды, координированного с ним, а природа остатка карбоновой кислоты – на заряд карбоксильного кислорода. Чем больше сила кислоты, тем меньше отрицательный эффективный заряд у атома кислорода, в результате чего длина водородной связи увеличивается.

Природа металла-комплексообразователя (см. табл.1) заметно влияет также и на длины связей М–О_к и М–О_в. Например, если межъядерное расстояние Fe–О_к в разных соединениях принимает значение от 1,89 до 1,97 Å, то длина связи М–О_{карб} находится в диапазоне 1,83 – 2,35 Å. Для связей Fe–О_в и М–О_в эти параметры принимают значения в интервалах 1,89-2,05 Å и 1,93-2,48 Å соответственно.

Заметим, что до настоящего времени явно не были обнаружены рентгеноструктурными экспериментами понижение симметрии молекулы изучаемых гетеробиметаллических μ₃-оксокарбоксилатов за счёт sp³-гибридизации АО центрального и карбоксильных атомов кислорода, возникновения водородных связей между атомами водорода координированных молекул воды и карбоксильных атомов кислорода, а также природы гетерометалла. Полагаем, что более углублённые исследования строения трехъядерных оксоцентрированных гетеробиметаллических карбоксилатов на основе железа в будущем с применением рентгеноструктурных, ИК спектроскопических и других методов позволят выявить указанные обстоятельства.

Список литературы:

1. Якубов Х.М. и др. Синтез и магнитные свойства гетеровалентных трехъядерных μ-оксоацетатов некоторых 3d-металлов. // Докл. АН СССР. – 1980. – № 2. – С. 402–405.
2. Абдуллаев Ш.Х., Абдуллоев О.Ш. и др. Электропроводность растворов трехъядерных карбоксилатных комплексов 3d-металлов на основе железа (III). // Науч. Вест. Андижанского государственного университета. – 2010. – № 3. – С. 25–28.
3. Воронкова В.К. и др. ЭПР некоторых гетеровалентных трехъядерных кластеров // Журн. неорг. Химии. – 1988. – т.33. – С. 1487–1491.
4. Абдуллаев Ш.Х., Насонова Т.А. и др. Синтез и гамма-резонансные спектры гетероядерных галогенацетатных μ₃-оксокластеров 3d-металлов. // Журн. неорг. химии. – 1988. – т.33. – С. 1765–1770.
5. Blake A.B. et al. Oxo-centred trinuclear acetate complexes containing mixed-metal clusters. Crystal structure of a chromium(III)iron(III)nickel(II) complex and magnetic properties of a dichromium(III)magnesium(II) complex. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1998. – P. 45–50.
6. Gavrilenko K.S., et al. Synthesis, Magnetochemistry, and Spectroscopy of Heterometallic Trinuclear Basic Trifluoroacetates [Fe₂M(μ₃-O)(CF₃COO)₆(H₂O)₃]·H₂O (M = Mn, Co, Ni). // Eur. J. Inorg. Chem. – 2002. – P. 3347–3355
7. Yazdanbakhsh M. et al. Synthesis, X-ray crystal structure and spectroscopic characterization of heterotrinnuclear oxo-centered complex [Fe₂NiO(CH₃CH₂COO)₆(H₂O)₃] // J. Mol. Struct. – 2010. – vol. 982. – P. 176–180.
8. Пономарев В.И. и др. Кристаллическая структура трифторацетатного трехъядерного комплекса железа смешанной валентности [Fe₃O(O₂CCF₃)₆(H₂O)₃]·3,5H₂O // Докл. АН СССР. – 1986. – т. 262. № 2. – С. 346–350.
9. Cannon, R. D., White, R. P. Chemical and Physical Properties of Triangular Bridged Metal Complexes // Progress in Inorganic Chemistry. – 1988. – vol.36. – P. 195-298.
10. Baikie E.R., et al. Preparation, crystal structure, and magnetic properties of a trinuclear mixed-valence manganese carboxylate. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1978. – P. 62–63.
11. Cotton F.A., Wang W., New trinuclear, oxo-centered, basic carboxylate compounds of transition metals. 1. Trichromium(II,III,III) compounds. // Inorg. Chem.. – 1982. – vol.21. – P. 2675–2678.
12. Серба П.В., Мирошниченко С.П., Блинов Ю.Ф. Квантово-химические расчеты в программе GAUSSIAN по курсу «Физика низкоразмерных структур». Таганрог: ТТИ ЮФУ, 2012. – С. 100.
13. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: Основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. – М.: Солон-пресс. – 2011. – С.224.
14. Abdullayev Sh. Kh., et al. Analysis of thermodynamic kinetic stabilities in the thermal decomposition of the trinuclear oxo-acetates [Fe₂MO(CH₃COO)₆(H₂O)₃]·2H₂O, with M = Mn, Fe, Co, Ni. // J. Therm. Anal. – 1985. – vol.30. – P. 1095–1103.