

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ ПЕРОКСОКОМПЛЕКСОВ $Mn-O_2$, $Ni-O_2$

Методом функционала плотности в базисе 6311++G(2d) рассчитаны энергия активации и энтальпия образования пероксокомплексов $Mn-O_2$ и $Ni-O_2$; частоты нормальных колебаний связи и геометрические характеристики. Показано, что активационные барьеры образования пероксокомплексов в реакциях $Mn + O_2 \rightarrow {}^8(Mn-O_2)$, $Ni + O_2 \rightarrow {}^3(Ni-O_2)$ равны 24 и 5 кДж/моль соответственно. Энергии диссоциации $D_e(Mn-O_2) = 118$ кДж/моль, $D_e(Ni-O_2) = 112$ кДж/моль. Выявлено что в процессе образования пероксидов марганца и никеля наблюдаются эффекты спин-делокализации и спин-поляризации.

Процессы каталитического окисления и коррозия металлов тесно связаны с элементарными реакциями взаимодействия молекулярного кислорода с переходным металлом. Большое число близко расположенных молекулярных орбиталей и энергетических уровней в металлооксидных системах создают трудности при анализе теоретических и экспериментальных данных. Даже для простых трехатомных систем $Me-O_2$ обнаружено множество локальных минимумов на поверхности потенциальной энергии [1]. Выделяют несколько типов конформаций для молекулы $Me-O_2$: линейная или изогнутая $MeOO$ (супероксиды), линейная или изогнутая $OMeO$ (диоксиды) и циклическая $Me-O_2$ (пероксиды).

Методом DFT/B3LYP для открытых оболочек в базисе 6311++G(2d) определены пол-

ные энергии, энергии нулевых колебаний, энтальпии диссоциации на фрагменты $Me + O_2$ и активационные барьеры образования для основных равновесных состояний различной мультиплетности пероксокомплексов $Mn-O_2$ и $Ni-O_2$ симметрии C_{2v} (табл. 1).

Согласно экспериментальным данным энергия нулевых колебаний связи O-O в симметричном пероксокомплексе $Mn-O_2$, измеренная в аргоновой матрице составляет 1108 cm^{-1} [2] и незначительно отличается от энергии колебаний в свободном ионе O_2^- (1090 cm^{-1} [3]). Для рассчитанных октетных и секстетных состояний $Mn-O_2$ энергии соответствующих колебаний составляют 1177 и 1175 cm^{-1} (табл. 1), а для свободного аниона 1176 cm^{-1} . В триплетном комплексе $Ni-O_2$ рассчитанная энергия нулевых колебаний O-O связи на 63 cm^{-1} мень-

Таблица 1. Полные энергии, энергии колебаний связей O-O, $Me-O_2$ и энтальпия образования пероксокомплексов $Mn-O_2$, $Ni-O_2$

Комплекс	Мультиплетность	$E_{полн.}, а.е.$	$\omega, cm^{-1} (O-O)$	$\omega, cm^{-1} (Me-O_2 \text{ симм. колеб.})$	$\omega, cm^{-1} (Me-O_2 \text{ антисимм. колеб.})$	$\Delta_f H, эВ$
$Mn-O_2$	8	-1301,3849	1177	435	360	1,07
	6	-1301,3834	1175	430	329	1,03
	Эксперимент [2]		1108	686		
$Ni-O_2$	5	-1658,6484	1233	364	301	0,55
	3	-1658,6732	1113	449	327	1,23
	1	-1658,6683	1145	473	326	1,10
	Эксперимент [3]		968	541	499	

Таблица 2. Равновесные межатомные расстояния, заряды и спиновые плотности на атоме металла в пероксокомплексах $Mn-O_2$, $Ni-O_2$

Комплекс	Мультиплетность	$R(O-O), \text{Å}$	$R(Me-O), \text{Å}$	Заряд (Me)	Спиновая плотность (Me)	Спиновая плотность (O_2)
$Mn-O_2$	8	1,34	2,08	0,48	5,83	1,17
	6	1,34	2,07	0,49	5,88	-0,88
$Ni-O_2$	5	1,30	2,01	0,31	2,60	1,40
	3	1,35	1,89	0,55	0,83	1,17
	1	1,34	1,91	0,55	0,80	-0,80

ше чем в анионе O_2^- , а в эксперименте такое уменьшение составляет 122 см^{-1} [4].

Рассчитанная равновесная длина связи О-О в пероксокомплексах марганца и никеля равна $1,34 \pm 0,01\text{ Å}$ и совпадает с экспериментальным значением $1,35\text{ Å}$ [3] для аниона кислорода. Спиновая плотность на металле и кислороде близка к целочисленным значениям и соответствует электронной конфигурации основного состояния катиона металла и аниона кислорода (табл. 2).

Данные, приведенные в табл. 2 свидетельствуют об ионном характере связи в пероксокомплексах $Mn-O_2$, $Ni-O_2$ для которых равновесные состояния минимумов ППЭ соответствуют состояниям переноса заряда $СПЗ^{8,6,4}(^{7,5}Mn^{+2}O_2^-)$ и $СПЗ^{5,3,1}(^{2,4}Ni^{+2}O_2^-)$. Промотирование электрона происходит с $4s$ АО атома Me на одну π_g МО кислорода. Электронные конфигурации основных состояний комплексов $^8(Mn-O_2)$, $^3(Ni-O_2)$ соответствуют невозбужденным ионам $Mn^{+2}(^7S)$, $Ni^{+2}(^3D)$ и O_2^- соответственно. Наибольшему смешиванию в структуре МО подвергаются $3d_{xy}$ АО металла и π_g^x МО кислорода лежащие в одной плоскости. Возможен также переход электрона с $4s$ на π_g^z (π_g^z ортогональна π_g^x с образованием возбужденного состояния. Например, для $^3(Ni-O_2)$ рассчитанная энергия возбуждения составляет 7900 см^{-1} . По данным фотоэлектронной спектроскопии [5] в пероксокомплексе $Ni-O_2$ существует возбужденное состояние с энергией 8000 см^{-1} , что подтверждает возможность перехода комплекса из одного состояния СПЗ в другое. Поскольку энергия расщепления между

$СПЗ^3(4s \rightarrow \pi_g^x)$ и $СПЗ^3(4s \rightarrow \pi_g^z)$ близка к энергии возбуждения (деактивации) синглетного кислорода то можно заключить о возможной деактивации синглетного кислорода по механизму переноса заряда, что согласуется с предположением Шиозаки [6].

Расщепление между октетными и секстетными СПЗ в точке минимума ППЭ составляет 330 см^{-1} в пероксокомплексе марганца и 1075 см^{-1} в пероксокомплексе никеля.

Выполненные расчеты DFT указывают на отсутствие межмолекулярного связывания на больших расстояниях между металлом и кислородом в нейтральных пероксокомплексах $Mn-O_2$, $Ni-O_2$ всех исследуемых мультиплетностей.

Сечения ППЭ исходя из минимума энергии каждой фиксированной точки $R(Me-O_2)$ в зависимости от расстояния $R(O-O)$ приведены на рисунке. В процессе сближения O_2 с металлом сохранялась симметрия C_{2v} (рис. 1).

Согласно расчетам барьеры активации E_a составляют 24 кДж/моль для реакции $Mn + O_2 \rightarrow ^8(Mn-O_2)$ и 5 кДж/моль для реакции $Ni + O_2 \rightarrow ^3(Ni-O_2)$, а квинтетный терм $^5(Ni-O_2)$ не имеет барьера. Эти данные качественно согласуются с экспериментом [7]. Межъядерное расстояние $R(Mn-O_2)$ на вершине потенциального барьера равно $2,8\text{ Å}$, $R(Ni-O_2) = 3\text{ Å}$, а $R(O-O)$ составляют $1,21$ и $1,25\text{ Å}$ соответственно.

При сближении металла с кислородом переход на терм СПЗ осуществляется при постепенном изменении зарядов и спиновых плотностей фрагментов (рис. 2, 3), что согласуется с результатами расчетов [8].

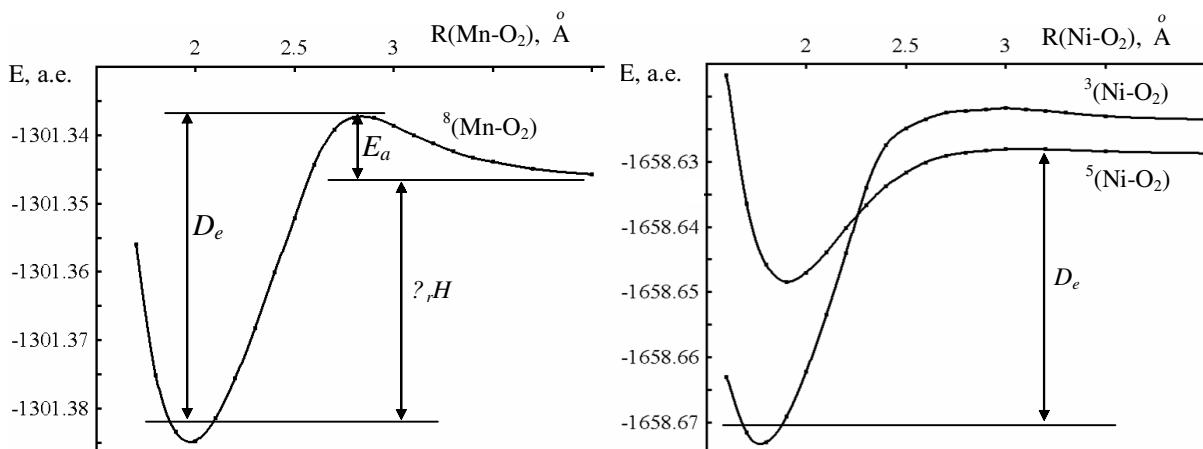


Рисунок 1.

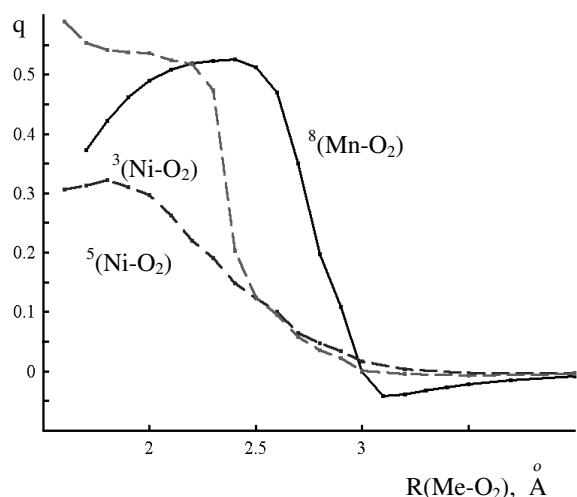


Рисунок 2. Заряд по Малликену (q) на атоме металла в пероксокомплексах ${}^8(\text{Mn-O}_2)$ и ${}^{5,3}(\text{Ni-O}_2)$.

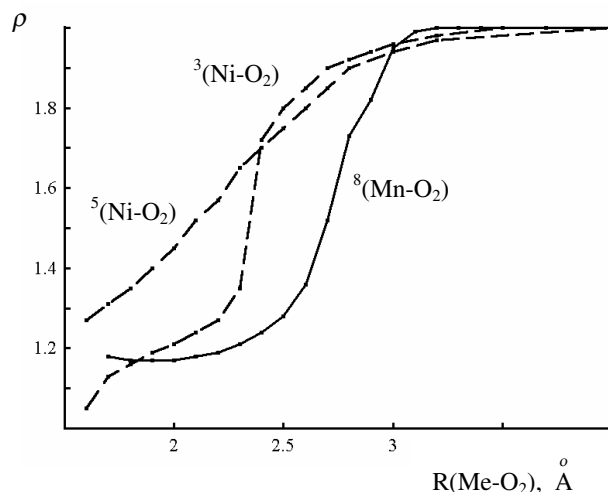


Рисунок 3. Спиновая плотность (ρ) на двух атомах кислорода в пероксо-комплексах ${}^8(\text{Mn-O}_2)$ и ${}^{5,3}(\text{Ni-O}_2)$.

Пересечение триплетного и квинтетного термов в пероксокомплексе Ni-O_2 происходит в области $R(\text{Ni-O}_2) = 2,2\text{--}2,3 \text{ \AA}$. Переход между этими термами возможен при наличии спин-орбитального взаимодействия.

Устойчивость комплексов можно оценить исходя из формы сечения ППЭ. Для пероксокомплексов Mn-O_2 и Ni-O_2 энергия диссоциации D_e с учетом нулевых колебаний равны 118 и 112 кДж/моль соответственно.

Индукированные столкновением переходы ${}^1\sum_g^+ - {}^1\Delta_g$ и ${}^1\Delta_g - {}^3\sum_g^+$ в O_2 для пероксокомплексов Ni-O_2 , Mn-O_2 значительно больше по величине чем в комплексах O_2 с диамагнитными молекулами [9, 10].

Образование секстетного пероксокомплекса Mn-O_2 с переносом заряда 0,87 электрона на O_2 при взаимодействии синглетного кислорода с металлом характеризуются пологим сечением ППЭ с равновесным значением $R(\text{O-O}) = 1,5 \text{ \AA}$, $R(\text{Mn-O}_2) = 1,7 \text{ \AA}$. Энергия минимума данного состояния на 12 кДж/моль выше минимума состояния, образованного триплетным кислородом с переносом 0,4 электрона. Это свидетельствует о том что при достаточно больших расстояниях $R(\text{O-O})$ синглетный кислород может образовывать устойчивую связь с металлом и объясняет возможность переноса атома кислорода на восстановитель в реакциях окисления или в реакциях ферментативного катализа.

Список использованной литературы:

1. Uzunova Ellie L., Nikolov Georgi St., Mikosch Hans // ChemPhysChem., 2004, 5, 192-201.
2. Серебrenников Л.В., Мальцев А.А. // Вестник Московского ун-та, 1980, серия 2, хим. 2, 148.
3. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. – М.: Атом, 1980, 240.
4. Allouti F., Manceron L. // Phys.Chem.Chem.Phys., 2006, 8, 448.
5. Wu H., Wang L.S. A Study of Nickel Monoxide (NiO), Nickel Dioxide (NiO_2) and $\text{Ni}(\text{O}_2)$ Complex by Anion Photoelectron Spectroscopy // J. Chem. Phys., 1997, 107, 16.
6. Shiozaki H., Nakazumi H. et al. // Chem. Soc. of Japan, 1990, 63, 263
7. Levy M.R. // J. Phys.Chem., 1995, 95, 8500.
8. Кобзев Г.И. Спиновые эффекты в межмолекулярных кислородных комплексах: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Г.И. Кобзев. – Уфа: БГУ, 2006. – 45 с.
9. Kobzev G.I., Minaev B.F. // Russian J. of Phys. Chem., 2005, 79, Suppl. 1, 166.
10. Кобзев Г.И., Урваев Д.Г. Природа связывания и активация молекулярного кислорода в комплексе Mn-O_2 // Журн. структур. химии. – 2006, 4, 628.