

УСТОЙЧИВОСТЬ ТРИ- И ТЕТРАМЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМ Zn (КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ)

Исследована возможность образования три- и тетрамолекулярных кислородных комплексов в газовой фазе при низких температурах. Методом DFT/ROB3LYP/6-31(1p,1d) рассчитаны геометрические, электронные свойства три- и четырехмолекулярных комплексов, в состав которых входят Zn, N₂, O₂, H₂O. Методом МКССП в пространстве (20,12) рассчитаны энергии термов равновесного состояния комплексов ^{1,3}(Zn-N₂-O₂-H₂O).

Ключевые слова: три-, тетрамолекулярные кислородные комплексы, электронные термы

Безметалльные комплексы малых газовых составляющих с водой имеют непосредственное отношение ко многим атмосферным феноменам, в частности, проблеме обеднения озонового слоя и парниковому эффекту. Координация молекул воды к молекулам атмосферных газов может приводить к существенному изменению ИК и УФ интенсивностей координированных молекул и, таким образом, к значительному изменению их поглотительной способности в диапазоне ИК и УФ излучения, что, как предполагается, изменяет радиационный баланс атмосферы [1]. Межмолекулярные комплексы газов, в составе которых содержатся металлы или ионы Fe, Co, Cu, Ni, Zn могут являться зародышами малых кластеров аэрозолей, определяющих под воздействием солнечной радиации и диффузии в верхних слоях атмосферы многочисленные атмосферные явления [2]. Наиболее часто в промышленных районах в атмосферу выбрасывается значительные количества Fe, Co, Cu, Ni, Zn, что отрицательно влияет не только на экологию этих районов, но в определенной степени может способствовать локальным изменениям климатических условий в районах, прилегающим к промышленным. В районах с развитой цветной и черной металлургией основным техногенным источником загрязнения окружающей среды является цинк (около 50% общего выброса). Цинк выделяется из печей в виде пыли, дыма, пара. При этом оксид цинка или белый цинк образуется при окислении паробразного чистого цинка и является ядовитым для организма человека [3].

До настоящего времени неизвестно, будет ли цинк способствовать возникновению малоустойчивых кластеров из газов, входящих в состав атмосферы, и каковы их физико-химические свойства.

Цель данной работы оценить устойчивость трех- и тетрамолекулярных комплексов, в состав которых входят Zn, N₂, O₂, H₂O в различных конформациях и рассчитать их геометрические, электронные, спектральные свойства.

Равновесная геометрия межмолекулярных комплексов ³[Zn-N₂-O₂], ³[Zn-N₂-O₂], ³[Zn-O₂-H₂O], ³[H₂O-O₂-N₂], ³[Zn-N₂-O₂-H₂O] рассчитана методом функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP. Энергии термов равновесных состояний комплексов ^{1,3}(Zn-N₂-O₂-H₂O) рассчитаны методом MCSCF (многоконфигурационный метод самосогласованного поля) на основе собственных векторов, полученных методом ограниченного Хартри-Фока для открытых оболочек (ROHF). Все расчеты проведены в рамках пакета программ GAMESS [4].

Оптимизация геометрии тримолекулярных комплексов ³(Zn-N₂-O₂), ³(Zn-N₂-O₂), ³(Zn-O₂-H₂O), ³(H₂O-O₂-N₂) позволила выявить наиболее устойчивые конформации (рис.1) Устойчивость комплексов оценивалась исходя из расчетов энергий диссоциации D_e межмолекулярных связей (табл.1).

Таблица 1. Энергии диссоциации связей D_e, эВ в комплексах ³(Zn-N₂-O₂), ³(Zn-N₂-O₂), ³(Zn-O₂-H₂O), ³(H₂O-O₂-N₂)

Связь	Энергии диссоциации связи D _e , эВ в комплексе			
	H ₂ O-O ₂ -N ₂	Zn-N ₂ -O ₂	Zn-O ₂ -H ₂ O	Zn-N ₂ -H ₂ O
Zn-O ₂	–	1,24	0,73	–
Zn-H ₂ O	–	–	1,17	0,41
Zn-N ₂	–	0,08	–	0,31
N ₂ -O ₂	0,07	0,09	–	–
N ₂ -H ₂ O	0,09	–	–	2,54
O ₂ -H ₂ O	0,08	–	0,54	–

Можно заметить, что в безметалльном комплексе ${}^3(\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{N}_2)$ все молекулы связаны друг с другом слабой Ван-дер-ваальсовой связью $D_e = 0,07-0,09$ эВ. Такие же слабые связи

$D_e(\text{Zn}-\text{N}_2) = 0,08$ эВ и $D_e(\text{N}_2-\text{O}_2) = 0,09$ эВ остаются и в комплексе $\text{Zn}-\text{N}_2-\text{O}_2$. Наиболее прочная связь $\text{Zn}-\text{O}_2$ выявлена в три- и тетрамежмолекулярных кислородных комплексах цинка, что обусловлено образованием супероксида Zn^+O_2^- (табл.1).

Исследование тетрамежмолекулярного комплекса, где межмолекулярной связью объединены молекулы H_2O , O_2 , N_2 и атом Zn показали, что в составе комплекса образуется достаточно устойчивый супероксид цинка (рис.2). Рассчитанные профили ППЭ представлены на рисунке 3.

Важно заметить, что супероксид цинка без участия молекул N_2 или H_2O смоделировать не удалось, поскольку в реакции $\text{Zn} + \text{O}_2$ бимолекулярный комплекс $(\text{Zn}-\text{O}_2)$ не образуется, не-

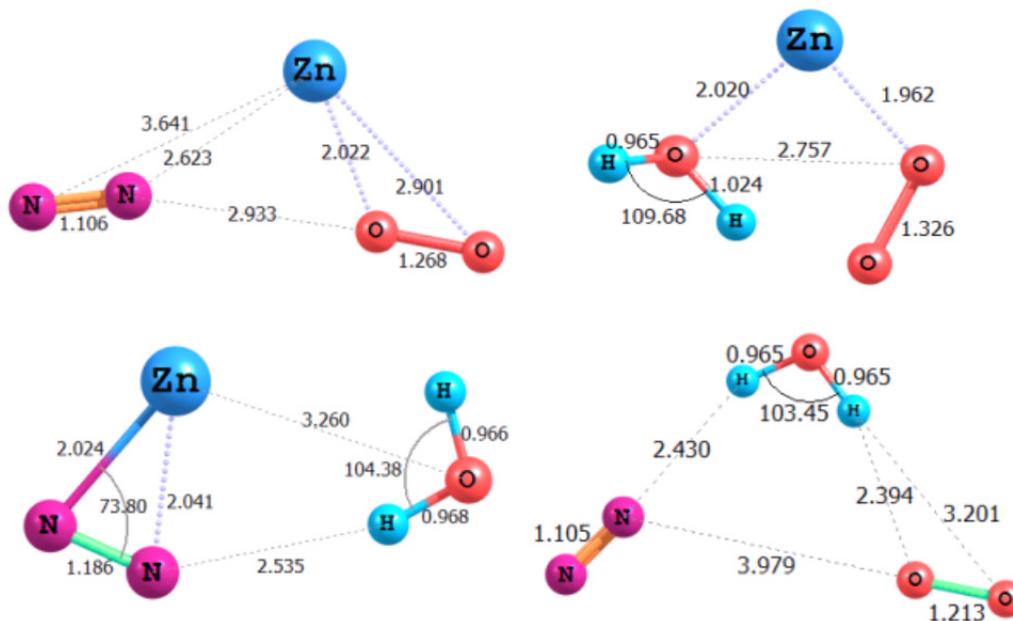


Рисунок 1. Длины связей (Å), углы между атомами (град.) в тримолекулярных комплексах ${}^3(\text{Zn}-\text{N}_2-\text{O}_2)$, ${}^3(\text{Zn}-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O})$, ${}^3(\text{Zn}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O})$, ${}^3(\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{N}_2)$

Таблица 2. Спиновая плотность и заряды на атомах в три- и тетрамежмолекулярных комплексах

Тримолекулярные комплексы	Спиновая плотность				Заряд			
	Zn	(O ₂)	N ₂	(H ₂ O)	q(Zn)	q(O ₂)	q(N ₂)	q(O(H ₂ O))
${}^3(\text{Zn}-\text{N}_2-\text{O}_2)$	0,48	0,664	0,006	–	0,107	-0,109	0,044	–
	2	0,842	0,006	–		-0,085	0,043	–
${}^3(\text{Zn}-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O})$	1,28	–	0,425	0,017(O)	0,001	-0,128	–	-0,300(O)
	9	–	0,251	0,006(H)		-0,080	–	0,254(H)
				0,012(H)				
${}^3(\text{Zn}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O})$	0,89	0,478	–	0,019(O)	0,263	-0,192	–	-0,357(O)
	0	0,597	–	0,007(H)		-0,192	–	0,234(H)
				0,009(H)				
${}^3(\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{N}_2)$	–	0,000	0,977	0,002(O)	–	-0,007	-0,007	-0,441(O)
		0,000	1,017	0,000(H)		0,019	0,022	0,207(H)
				0,003(H)				0,206(H)
Тетрамежмолекулярный комплекс	Спиновая плотность				Заряд			
${}^3(\text{Zn}-\text{O}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O})$	0,80	0,467	0,045	0,018(O)	0,187	-0,199	0,057	-0,364(O)
	3	0,579	0,076	0,007(H)		-0,196	0,038	0,234(H)
				0,004(H)				0,243(H)

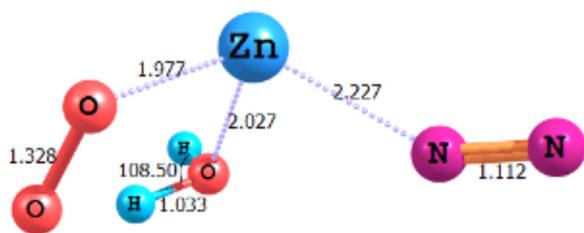


Рисунок 2. Геометрическая структура комплекса ${}^3(\text{Zn}-\text{N}_2-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O})$ (DFT/UB3LYP)

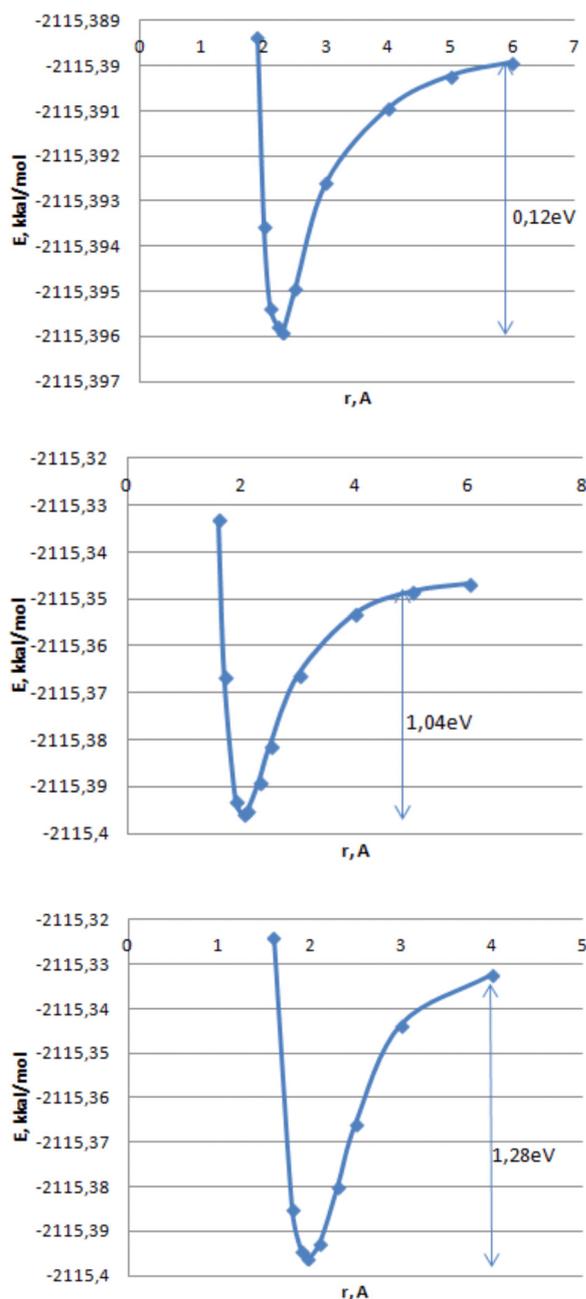


Рисунок 3. Зависимость полной энергии комплекса ${}^3(\text{Zn}-\text{N}_2-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O})$ (E, а.е.) от расстояния: $\text{Zn}-\text{N}(\text{N}_2)$, $\text{Zn}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Zn}-\text{O}(\text{O}_2)$

зависимо от типа базиса и метода расчета. Связь $\text{Zn}-\text{O}_2$ остается диссоциативной $D_e(\text{Zn}-\text{O}_2) = 0$ эВ. Перенос заряда с атома металла на молекулярный кислород сопровождается и переносом спиновой плотности (табл. 2).

Методом МКССП рассчитаны энергии термов равновесных состояний комплексов ${}^{1,3}(\text{Zn}-\text{N}_2-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O})$. Энергия основного триплетного состояния комплекса практически вырождена синглетным состоянием (рис. 4). Электрический дипольный момент перехода между компонентами основного триплетного состояния и первым возбужденным синглетным состоянием (T_1-S_1) в комплексе рассчитан с учетом спин-орбитального взаимодействия (СОВ) и равен 0,00026 D. В би-, три- и тетрамолекулярных кислородных комплексах индуцируется электрический дипольный момент перехода $M(b-a)$, запрещенный орбитально, по спину и четности в молекуле кислорода. Его величина значительно возрастает в комплексах, содержащих цинк, что согласуется с работами [5]-[8].

Основное триплетное состояние дублет – дублетной пары атомов ${}^2\text{Zn}$ и ${}^2\text{O}_2$ в комплексе ${}^{1,3}(\text{Zn}-\text{N}_2-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O})$ свидетельствует о магнитных свойствах такого комплекса.

Резюмируя, можно отметить, что нельзя исключить возможность образования малоустойчивых три- и тетрамолекулярных комплексов в газовой фазе при низких температурах, в состав которых входят молекулы O_2 , N_2 , H_2O и Zn . Присутствие третьей молекулы может стабилизировать связь $\text{Zn}-\text{O}_2$ в три- или тетрамолекулярных кислородных комплексах, содержащих атом Zn и молекулы N_2 , H_2O .

Основное триплетное состояние комплекса ${}^3[{}^2\text{Zn}-{}^2\text{O}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}]$ характеризуется дублетными фрагментами ${}^2\text{Zn}^+$ и ${}^2\text{O}_2^-$, что свидетельствует о его парамагнетизме и высокой реакционной способности. Малое синглет-трип-

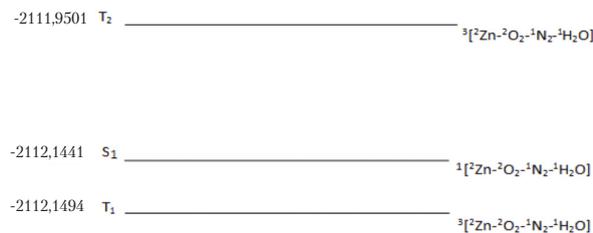


Рисунок 4. Энергии термов равновесного состояния комплекса ${}^{1,3}(\text{Zn}-\text{N}_2-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O})$, рассчитанные методом МКССП

летное расщепление $\Delta E (S_1-T_1) = 0,14$ эВ и наличие электродипольного момента перехода характеризует систему как способную

к продуцированию активной формы супероксида Zn и изменению магнитных свойств системы.

14.11.2013

Список литературы:

1. Зверева Н.А., Набиев Ш.Ш. // Изд. ин-та оптики атмосферы, Структура и свойства молекулярных комплексов воды с малыми газовыми составляющими атмосферы, 2003, С.109-111.
2. Aloisio, S. and Francisco, J. S.: Radical-water complexes in Earth's atmosphere// Acc. Chem Res. 2000. - V. 50, p. 1-2.
3. Kistenmacher H., Lie G.C., Popkie H., Clementi E.J. Study of the structure of molecular complexes. VIII. Small clusters of water molecules surrounding Li^+ , Na^+ , K^+ , F^+ , and Cl^+ ions // Chem.Phys. 1974. - D. 546.
4. Michael W. Schmidt, Kim K. Baldridge, Jerry A. Boatz, Steven T. Elbert, Mark S. Gordon, Jan H. Jensen, Shiro Koseki, Nikita Matsunaga, Kiet A. Nguyen, Shujun Su, Theresa L. Windus, Michel Dupuis and John A. Montgomery Jr. General atomic and molecular electronic structure system// J. Comput. Chem. – 1993. – 14. – P. 1347.
5. Кобзев Г.И. Зависимость люминесценции молекулярного кислорода от сорта и числа атомов, входящих в состав комплекса, и числа молекул окружения кислорода // Вестник Оренбургского государственного университета. - 2005. - №1. – С. 150-156.
6. Kobzev, G. I., Minaev B. F. Indirect Effect of Environment molecules on the Sensitized Luminescence of Oxygen // Rus. J. Phys. Chem. -2005. - V. 79, Suppl. 1. - P. S166-S171. (192).
7. Кобзев Г.И., Урваев Д.Г. Природа связывания и активация молекулярного кислорода в комплексе $Mn-O_2$ // Журн. структурной химии – 2006. – 47. – Т. 4. – С. 628-635.
8. Кобзев Г.И., Урваев Д.Г., Давыдов К.С., Заика Ю.В. Исследование фотохимических процессов в реакции $Se + O_2 \rightarrow SeO_2$ методами квантовой химии с учетом спин-орбитального взаимодействия // Журнал структурной химии. – 2012. – Т. 53 (1). – С. 18-33.

Сведения об авторах:

Кобзев Геннадий Игоревич, профессор кафедры химии

Оренбургского государственного университета, доктор химических наук, доцент,

e-mail: kobzevgi@mail.ru

Зверева Татьяна Владимировна, студент Оренбургского государственного университета,

460018, Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 3420, e-mail: radislavy@mail.ru