

Теоретический анализ гидролитической устойчивости CVD–прекурсоров оксидов металлов на основе краун–эфиров в газовой фазе

В. К. Кочнев,[@] Е. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

[@]E-mail: valentine878@gmail.com

Устойчивость молекул $[M(\text{crown})A_2]/[M(\text{crown})A]A$, где M – двухзарядный катион металла, crown – некоторый краун-эфир, например, 18-краун-6, и A – подходящие лиганды/противоионы, к взаимодействию с водой H_2O , рассматривается, как функция двух аргументов – активационного барьера элементарной реакции вхождения молекулы H_2O во внутреннюю сферу комплекса – первой стадии гидролиза, и прочности исходного молекулярного комплекса с водой $[M(\text{crown})A_2] \cdot H_2O / [M(\text{crown})A]A \cdot H_2O$. Активационный барьер для вхождения воды во внутреннюю сферу комплекса зависит от соответствия ионного радиуса катиона M^{2+} размеру полости макроцикла. На примере катионов $M^{2+} = Cu^{2+}, Zn^{2+}$ для ряда краун-эфиров 12-краун-4, 15-краун-5 и 18-краун-6 рассчитаны энергетические профили реакций вхождения H_2O в комплексы $[M(\text{crown})Cl_2] / [M(\text{crown})Cl]Cl$. При несоответствии ионного радиуса металла радиусу полости краун-эфира вхождение воды и связывание её с центральным атомом происходит практически свободно, в то время как при согласованности геометрических параметров требуется преодолеть активационный барьер порядка ~15-20 ккал/моль. Устойчивость к гидролизу представляется зависящей от прочности молекулярных ассоциатов $[M(\text{crown})A_2] \cdot H_2O / [M(\text{crown})A]A \cdot H_2O$ по сравнению с величиной активационного барьера вхождения воды во внутреннюю сферу комплексов $[M(\text{crown})A_2] / [M(\text{crown})A]A$, и от энергетического эффекта при координации воды центральным атомом (после преодоления активационного барьера). Последний зависит от электронной природы центрального атома в комплексе, которую, по-видимому, можно охарактеризовать значениями электронного химического потенциала μ и жёсткости η по Пирсону соединений $M(\text{crown})A_2$.

Ключевые слова: Краун-эфиры, комплексы с катионами металлов, гидролиз, обобщенная электроотрицательность.

Theoretical Consideration of Gas Phase Hydrolytic Stability of Crown Ether Based CVD–Precursors of Metal Oxides Thin Films

Valentin K. Kochnev,[@] Elizaveta P. Simonenko, Vladimir G. Sevast'yanov, and Nikolay T. Kuznetsov

N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

[@]Corresponding author E-mail: valentine878@gmail.com

“Host-guest” complex cations consisted from crown ether macrocycle and a double-charged metal cation, were studied in order to evaluate the stability of $[M(\text{crown})A_2] / [M(\text{crown})A]A$ type molecules to water (M – double charged metal cation, crown – a crown ether, and A – suitable ligands). The cations $M^{2+} = Cu^{2+}, Zn^{2+}$ were chosen in this study due to different stability of their aqua-complexes. While complex cations $[M(\text{crown})]^{2+}$ are very stable for many metals, the consistency between metal ion radius and crown ether cavity has some influence on hydrolytic properties. To study hydrolytic stability of these compounds their interaction with water molecule was considered in gas phase. Stability of $[M(\text{crown})A_2] / [M(\text{crown})A]A$ type molecules is influenced by the activation barrier of the H_2O entering in the inner sphere and bond energy between H_2O and $[M(\text{crown})A_2] / [M(\text{crown})A]A$ in a starting associate $[M(\text{crown})A_2] \cdot H_2O$

/ M(crown)A]A·H₂O. The activation barrier depends on matching between the M²⁺ ionic radius and the size of the macrocyclic cavity. The energetic profiles of the H₂O entering into [M(crown)Cl₂]/[M(crown)Cl]Cl were determined for Cu²⁺ and Zn²⁺ cations and three crown ethers (12-crown-4, 15-crown-5 and 18-crown-6). In the case of discrepancy between the radius of metal ion and the cavity of crown ether the entering of water molecule into complex and its binding to central atom proceeds almost without energy barrier, while with consistent geometric parameters it is required to overcome the activation barrier ~15-20 kcal/mol. Hydrolytic stability appears dependent on the strength of molecular associates [M(crown)A₂]·H₂O/[M(crown)A]A·H₂O as compared with activation barrier of water entering into complexes [M(crown)A₂]/[M(crown)A]A, as well as on the energy effect of water coordination to the central atom (after overcoming the barrier). The latter depends on electronic nature of central atom and it appears this may be characterized in terms of values of electronic chemical potential μ and Pearson's hardness η of compounds M(crown)A₂. The calculations concretize the concept of crown ether complexes [M(crown)A₂]/[M(crown)A]A stability to water in gas phase. Hydrolytic activity of M(crown)A₂ compounds depends on the range of factors: a consistency/discrepancy of M²⁺ ion radius with a size of macrocyclic cavity, on the nature of entering molecule and on the electronic properties of central atom M. While stability of associates [M(crown)A₂]·H₂O/[M(crown)A]A·H₂O with H₂O depends on hydrogen bonds formed between H₂O and macrocycle, the geometric consistency provides not only flat structure of [M(crown)A₂], but also higher activation barrier of water entering into complexes [M(crown)A₂]/[M(crown)A]A. The barrier is then higher than the stability of the [M(crown)A₂]·H₂O/[M(crown)A]A·H₂O associates. When geometries are consistent the hydrolysis reactions are endothermic, while otherwise they are exothermic.

Keywords: Crown ether, complexes with metal cations, hydrolysis, general electronegativity.

Введение

Комплексы катионов металлов с краун-эфирами представляют интерес для техники химического парового осаждения (CVD) оксидных плёнок из-за сочетания летучести (возгоняемости при подходящем выборе противоионов^[1]) и наличия в молекуле большого числа (четыре–шесть и более) уже образованных связей типа М–О между центральным атомом металла и атомами кислорода в гетероцикле и противоионах. Ещё на заре химии комплексных соединений с краун-лигандами был установлен принцип соответствия^[2] ионного радиуса катиона металла и радиуса полости макроцикла для образования наиболее прочной и устойчивой комплексной структуры плоского строения. При несоответствии размера катиона размеру полости краун-эфира в большую или меньшую сторону образуются комплексы неплоского строения, в которых слишком большой катион не входит в полость цикла, а слишком маленький смещается от центра и оказывается связан только с частью атомов кислорода краун-эфира (см., напр.,^[3]). Существуют различные модели ионных радиусов катионов металлов, дающие значительный разброс. Например, оценки для двухзарядных катионов M²⁺ в координационном состоянии с КЧ=6 на основе кристаллографических данных.^[4] По ионным радиусам катионов, образующих устойчивые комплексы с краун-лигандами сделаны оценки размеров полостей в последних. Так, согласно^[3], радиусы полостей в 12-краун-4, 15-краун-5, 18-краун-6 и 21-краун-7 составляют 1.2-1.5 Å, 1.7-2.2 Å, 2.6-3.2 Å и 3.4-4.3 Å соответственно, что согласуется с образованием прочных комплексов с катионами щелочных металлов Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺ ($r(\text{Li}^+) \sim 1.36$ Å, $r(\text{Na}^+) \sim 1.90$ Å, $r(\text{K}^+) \sim 2.66$ Å, $r(\text{Cs}^+) \sim 3.38$ Å^[3]). При образовании комплексов с переходными металлами принцип соответствия геометрических параметров также имеет большое значение.^[5] В то же время следует отметить, что переходные металлы очень прочно связываются с краун-

эфирами и при несоответствии ионного радиуса катиона M²⁺ радиусу полости лиганда. Могут образовываться устойчивые соединения различного строения, в которых краун-эфир связывается с металлом бидентатно/монодентатно,^[6] либо целевой для CVD-технологии продукт M(crown)A₂ имеет *цис*-строение (противокатионы располагаются по одну сторону от плоскости макроцикла), тогда как оптимальной в смысле летучести является плоская структура катиона [M(crown)]²⁺ с противоионами A⁻ с разных сторон, т.е. *транс*-изомер.^[7] Для практического получения и использования в технике CVD соединений M(crown)A₂ кроме устойчивости комплексных катионов [M(crown)]²⁺ большое значение имеет реакционная способность молекул M(crown)A₂ к таким реагентам, как вода. Согласно проведённым ранее расчётам,^[1] при использовании краун-эфира 18-краун-6 и выборе гексафторацетилацетонатных анионов HFA⁻ в качестве противоионов A⁻ для ряда металлов M=Ba, Sr, Pb, Mn, Cd, связи М–О между центральным катионом металла M²⁺ и анионом HFA⁻ имеют такую же длину, как связи М–О между M²⁺ и атомами кислорода краун-эфира в катионах [M(18K6)]²⁺. Такие особенности строения, по-видимому, уменьшают взаимодействие между атомами кислорода соседних молекул в молекулярной кристаллической решётке [M(18K6)(HFA)₂], M=Ba, Sr, Pb, Mn, Cd,^[7] что и обуславливает возгоняемость этих соединений по сравнению с менее летучими солями [M(18K6)](NO₃)₂, в которых различаются координационные связи М–О в катионе [M(18K6)]²⁺ и ионные связи М–О между [M(18K6)]²⁺ и NO₃⁻. Комплекс [Cd(18K6)(HFA)₂]^[8] является примером гидролитически устойчивого CVD-прекурсора, выделенного из водно-спиртовой среды при некотором несоответствии ионного радиуса $r(\text{Cd}^{2+}) \sim 2.2$ Å^[4] размеру полости макроцикла 18K6. Получить таким же путём комплекс [Mn(18C6)(HFA)₂] не удалось. В^[1] было высказано предположение, что трудность выделения [Mn(18C6)(HFA)₂] связана с его гидролитической неустойчивостью и показано, что, по-видимому,

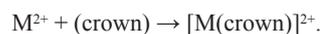
гидролитическую устойчивость соединений $M(18K6)(HFA)_2$ можно оценить путём нахождения первого приближения переноса электронной плотности ΔN между молекулами $M(18C6)(HFA)_2$ и H_2O в рамках концепции Пирсона жёстких и мягких кислот и оснований, т.е. с использованием электронного химического потенциала μ и жёсткости по Пирсону η . У достоверно устойчивых к взаимодействию с водой (выделяемых из водной среды) комплексов $[M(18K6)(HFA)_2]$, $M = Ba, Sr, Pb, Cd$ значения ΔN малы по сравнению с такими же оценками для $[Mn(18K6)(HFA)_2]$ и $[Mn(18K6)](NO_3)_2$.^[1] В настоящей работе подробно рассматриваются элементарные реакции вхождения молекулы H_2O в координационную сферу комплексов меди Cu^{2+} и цинка Zn^{2+} с краун-лигандами 12K4, 15K5 и 18K6 и хлоридными противоионами. Модельные хлориды $[Cu(crown)Cl_2]/[Cu(crown)Cl]Cl$ и $[Zn(crown)Cl_2]/[Zn(crown)Cl]Cl$ проще для анализа устойчивости по сравнению с более сложными соединениями $[Cu(crown)(HFA)_2]$ и $[Zn(crown)(HFA)_2]$, при взаимодействии которых с водой дополнительно могут иметь место элементарные акты, связанные с поворотами (вращениями) анионов HFA^- или их отдельных фрагментов, что усложняет вид энергетических профилей реакций. С другой стороны, хорошо известно, что соединения меди(II) склонны связывать воду и часто существуют в форме устойчивых кристаллогидратов сине-зелёного цвета, тогда как соединения цинка, напротив, относительно стабильны в безводной форме (это означает различную устойчивость аквакомплексов $[Cu(H_2O)_n]^{2+}$ и $[Zn(H_2O)_n]^{2+}$). В соответствии с ионными радиусами $r(Cu^{2+}) \sim 1.44 \text{ \AA}$ и $r(Zn^{2+}) \sim 1.48 \text{ \AA}$ ^[4] оптимальным по принципу геометрического соответствия является использование лиганда 12-краун-4 (1.2-1.5 \AA). Значения ионных радиусов даны для координационного окружения с КЧ=6, а при образовании катионов $[Cu(12K4)]^{2+}$ и $[Zn(12K4)]^{2+}$ реализуется КЧ=4. С уменьшением координационного числа ионные радиусы увеличиваются,^[4] поэтому оптимальным может оказаться использование лиганда 15-краун-5. Рассмотрение нескольких лигандов с различной степенью соответствия размеров полости краун-эфира ионным радиусам катионов, наряду с выбором металлов M^{2+} , образующих аквакомплексы разной прочности, может помочь выявить факторы, определяющие устойчивость соединений типа $M(crown)A_2$ к взаимодействию с водой на молекулярном уровне. Из рассматриваемых модельных систем *цис*-изомер $[Cu(12K4)Cl_2]$ является реально синтезированным и выделенным в индивидуальной форме соединением.^[9]

Расчётная часть

Как и в предыдущей работе,^[1] расчёты выполнены с использованием приближения функционала электронной плотности $uB3LYP$ ^[10,11] с базисным набором 6-31G*. Расчёты проводились с использованием пакета Gamess^[12] (свободно распространяемый дистрибутив Gamess-US^[13]) под операционной системой Linux (Fedora^[14] Linux version 3.11.10-301.fc20.x86_64, лицензия GNU^[15]). Для визуализации результатов расчётов и контроля вычислительного процесса использовался программный пакет ChemCraft^[16] (авторы благодарят аспиранта Московского Государственного Университета Тонких Химиче-

ских Технологий им. М.В. Ломоносова Егорову В.В. за помощь в подготовке графического материала). Для всех стационарных точек поверхности потенциальной энергии производились расчёты частот нормальных колебаний с использованием того же набора 6-31G*. Энергии оптимизированных молекул уточнялись с использованием более гибкого набора 6-311++G**. Оптимизированные координаты стационарных точек и соответствующие значения электронной энергии приведены в дополнительных материалах.

Прочность связывания центрального катиона металла с краун-эфиром в комплексах $[M(crown)]^{2+}$, $M = Zn, Cu$, оценивалась, как энергия ΔE реакции:



Для всех рассматриваемых соединений цинка основными являются синглетные спиновые состояния, $S=1$. При $M=Cu$ для рассматриваемых систем характерно значение мультиплетности $S=2$. При вычислении вертикальных потенциала ионизации (ВПИ) и сродства к электрону (ВСЭ) рассматривались самые низкие на энергетической шкале мультиплетные состояния соответствующих ионов: $S=2$ для $[Zn(18K6)Cl_2]^+$, $[Zn(18K6)Cl_2]^+$; $S=1$ для $[Cu(18K6)Cl_2]$, $[Cu(18K6)Cl_2]^+$. Электронный химический потенциал μ ^[17] и жёсткость по Пирсону η вычислялись по формулам:^[18]

$$\begin{aligned} -\mu &= (\text{ВПИ} + \text{ВСЭ})/2 & (1), \\ \eta &= (\text{ВПИ} - \text{ВСЭ})/2 & (2). \end{aligned}$$

В^[1] было показано, что при расчёте ВПИ и ВСЭ лучшее воспроизведение измеренных значений^[19] для молекул H_2O и NH_3 достигается при использовании с функционалом $uB3LYP$ базисного набора 6-21G*. При расчёте ВПИ и ВСЭ соединений $Cu(crown)Cl_2$ и $Zn(crown)Cl_2$ для последующей оценки склонности их взаимодействия с H_2O в настоящей работе также используются значения электронных энергий, полученные с базисом 6-21G* для геометрии, оптимизированной с более гибким набором.

Первое приближение переноса электронной плотности ΔN между реагентами при образовании новых химических связей вычислялось в рамках концепции Пирсона по формуле:^[15]

$$\Delta N = [\mu(:B) - \mu(A)] / [\eta(A) + \eta(:B)] \quad (3),$$

где A – реагент-акцептор (кислота Льюиса); B – реагент-донор (основание Льюиса). Для исследованных в настоящей работе соединений рассматриваются процессы с однонаправленным переносом электронной плотности, что позволяет корректно использовать формулу (3). Оценки ΔN в рядах родственных соединений при рассмотрении их склонности к взаимодействию с одним и тем же реагентом, например, с H_2O , могут коррелировать с энергетическими параметрами, такими как энергиями реакций.^[14]

Обсуждение

На Рисунке 1 представлены оптимизированные структуры катионов $[Cu(crown)]^{2+}$, $[Zn(crown)]^{2+}$ и соединений $Cu(crown)Cl_2$ и $Zn(crown)Cl_2$ с краун-эфирами 12-краун-4 (12K4), 15-краун-5 (15K5) и 18-краун-6 (18K6), а также, приведены значения некоторых межатомных расстояний. В Таблице 1 указаны соответствующие энергии связывания катионов металлов Cu^{2+} и Zn^{2+} с рассматриваемыми краун-лигандами. Из таблицы видно, что при значительных различиях радиусов полостей лигандов все комплексные катионы

$[\text{Cu}(\text{crown})]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{crown})]^{2+}$, crown = 12K4, 15K5, 18K6, очень прочны. Для $\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}$ и $\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$ оптимальным является использование лиганда 15K5 (Рисунок 1). При этом образуются комплексы, в которых центральный катион металла расположен в центре уплощённого цикла 15-краун-5. В комплексах с 12-краун-4 катионы Cu^{2+} , Zn^{2+} не входят в полость макроцикла и соответствующие хлориды $[\text{Cu}(\text{12K4})\text{Cl}_2]$, $[\text{Zn}(\text{12K4})\text{Cl}_2]$ имеют *цис*-строение. В комплексах с 18-краун-6 катионы Cu^{2+} , Zn^{2+} смещаются к периферии лиганда, образуя в хлоридах $[\text{Cu}(\text{18K6})\text{Cl}_2]$, $[\text{Zn}(\text{18K6})\text{Cl}_2]$ по 3 связи М–О с 18K6 вместо возможных шести.

В комплексах $[\text{Cu}(\text{15K5})\text{Cl}]\text{Cl}$ и $[\text{Zn}(\text{15K5})\text{Cl}]\text{Cl}$ длины связей между центральным атомом и противоположными хлоридными анионами различаются на ~ 0.07 Å и ~ 0.12 Å соответственно, что позволяет условно разли-

чить координационные и ионные связи и обуславливает отнесение в формулах $[\text{Cu}(\text{15K5})\text{Cl}]\text{Cl}$ и $[\text{Zn}(\text{15K5})\text{Cl}]\text{Cl}$ одного из хлоридных анионов к внутренней координационной сфере, а второго к внешней. При этом координационные числа Cu^{2+} и Zn^{2+} в обоих случаях оказываются равными шести, как и в комплексах $[\text{Cu}(\text{12K4})\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}(\text{12K4})\text{Cl}_2]$. В свою очередь в молекулах $[\text{Cu}(\text{18K6})\text{Cl}_2]$, $[\text{Zn}(\text{18K6})\text{Cl}_2]$ исходя из длин связей 2.2 Å – 2.5 Å центральный атом связан лишь с четырьмя из шести атомов кислорода 18-краун-6. Таким образом, во всех рассматриваемых системах $\text{Cu}(\text{crown})\text{Cl}_2/\text{Zn}(\text{crown})\text{Cl}_2$ имеет место КЧ=6 у центрального атома.

На Рисунке 2 показан вид оптимизированных структур молекулярных комплексов $[\text{Cu}(\text{crown})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ / $[\text{Cu}(\text{crown})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, образованных молекулами $[\text{Cu}(\text{crown})\text{Cl}_2]$ / $[\text{Cu}(\text{crown})\text{Cl}]\text{Cl}$ с H_2O (структуры 1, 4, 7)

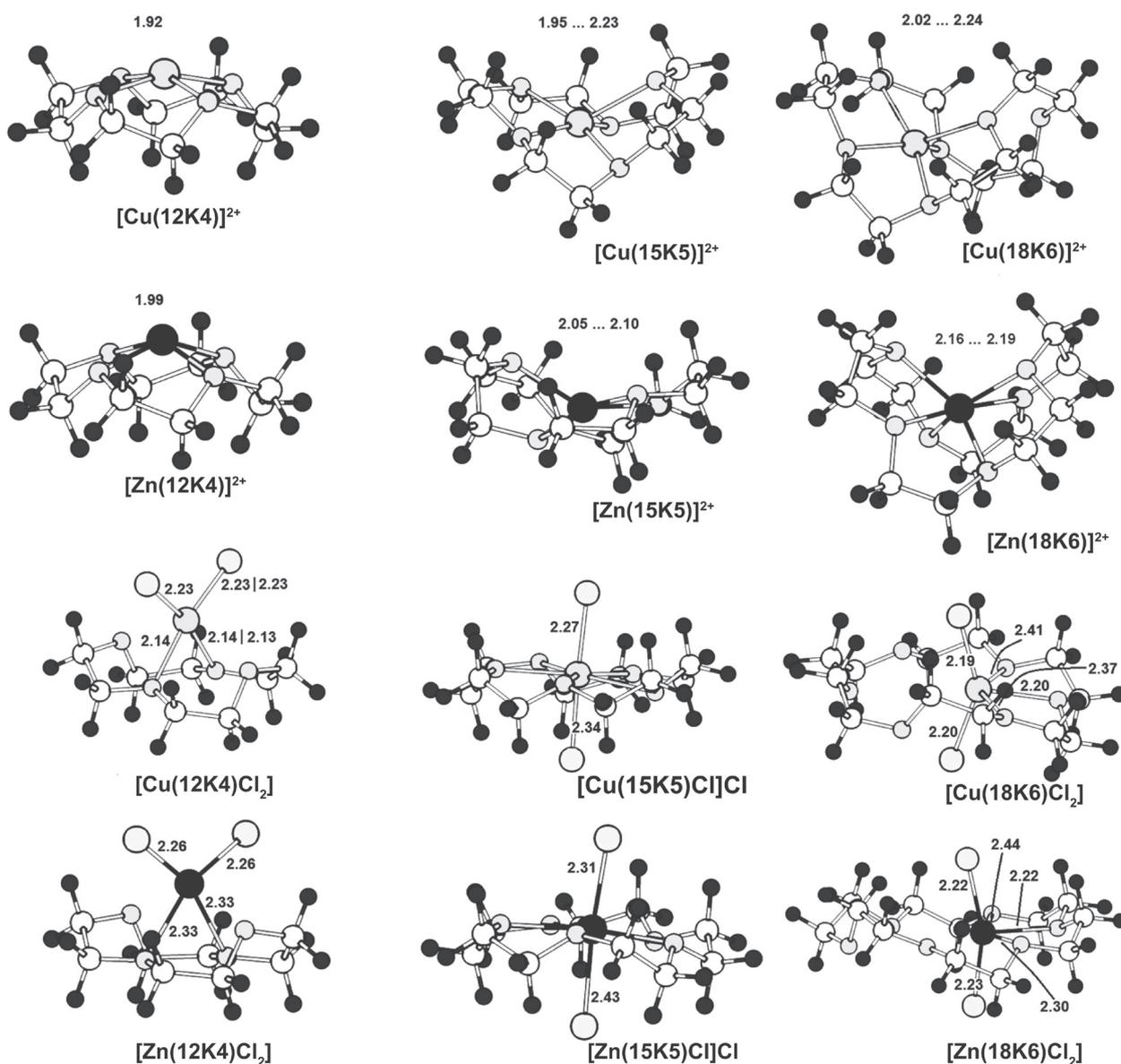


Рисунок 1. Оптимизированные структуры катионов $[\text{Cu}(\text{crown})]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{crown})]^{2+}$ и соединений $\text{Cu}(\text{crown})\text{Cl}_2$ и $\text{Zn}(\text{crown})\text{Cl}_2$ с краун-эфирами 12-краун-4 (12K4), 15-краун-5 (15K5) и 18-краун-6 (18K6). Центральные атомы комплексов обозначены светлыми кружками при $\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}$ и тёмными при $\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$. Для катионов $[\text{Cu}(\text{crown})]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{crown})]^{2+}$ указаны диапазоны длин связей R(M–O), Å. Для комплекса $[\text{Cu}(\text{12K4})\text{Cl}_2]$ кроме рассчитанных значений межатомных расстояний указаны (после вертикальной черты) соответствующие величины по данным рентгеноструктурного анализа кристаллов.^[9]

Таблица 1. Полные энергии $E_{\text{полн}}$ и энергии нулевых колебаний (ЭНК) катионов $[M(\text{crown})]^{2+}$, $M = \text{Zn}, \text{Cu}$, $\text{crown} = 12\text{K4}, 15\text{K5}, 18\text{K6}$, энергии связей ΔE между *краун*-лигандами и катионами $\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$.

Катион	$E_{\text{полн}}^{\text{a)}$, ат.ед.	ЭНК ^{б)} , ккал/моль	$\Delta E^{\text{в)}$, ккал/моль
$[\text{Zn}(12\text{K4})]^{2+}$	-2394.28581	157.6	-404.0
$[\text{Cu}(12\text{K4})]^{2+}$	-2255.41583	157.9	-435.7
$[\text{Zn}(15\text{K5})]^{2+}$	-2548.22906	197.7	-471.8
$[\text{Cu}(15\text{K5})]^{2+}$	-2409.34504	197.9	-494.8
$[\text{Zn}(18\text{K6})]^{2+}$	-2702.12870	237.3	-336.3
$[\text{Cu}(18\text{K6})]^{2+}$	-2563.22916	236.6	-350.4

^{а)} На уровне $\text{uB3LYP}/6\text{-311++G}^{**}$;

^{б)} Энергии нулевых колебаний на уровне $\text{uB3LYP}/6\text{-31G}^{**}$;

^{в)} Энергии реакций $M^{2+} + (\text{crown}) \rightarrow [M(\text{crown})]^{2+}$, $M^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$, вычисленные исходя из $E_{\text{полн}}(12\text{K4}) = -615.306902343$ ат.ед., $E_{\text{полн}}(15\text{K5}) = -769.139745699$ ат.ед., $E_{\text{полн}}(18\text{K6}) = -923.25324$ ат.ед., $E_{\text{полн}}(\text{Zn}^{2+}) = -1778.33153$ ат.ед., $E_{\text{полн}}(\text{Cu}^{2+}) = -1639.41060$ ат.ед., ЭНК(12K4) = 155.3 ккал/моль, ЭНК(15K5) = 194.0 ккал/моль, ЭНК(18K6) = 232.2 ккал/моль.

и соответствующих переходных состояний элементарных реакций вхождения воды в координационное окружение катиона меди Cu^{2+} (структуры **5**, **8**). Стрелки указывают смещение молекулы H_2O в переходных состояниях для колебаний с мнимой частотой. Также представлены продукты гидратации комплексов $[\text{Cu}(\text{crown})\text{Cl}_2]/[\text{Cu}(\text{crown})\text{Cl}]\text{Cl}$ (структуры **3**, **6**, **9**). Для $M^{2+} = \text{Zn}^{2+}$ соответствующие системы выглядят совершенно аналогично. На Рисунке 3 представлены энергетические профили реакций вхождения молекулы H_2O в комплексы $[\text{Cu}(\text{crown})\text{Cl}_2]/[\text{Cu}(\text{crown})\text{Cl}]\text{Cl}$ и $[\text{Zn}(\text{crown})\text{Cl}_2]/[\text{Zn}(\text{crown})\text{Cl}]\text{Cl}$, цифрами обозначены точки кривых, соответствующие обозначениям на Рисунке 2. В случае $[\text{Cu}(12\text{K4})\text{Cl}_2]$ барьер вхождения воды H_2O во внутреннюю сферу комплекса практически отсутствует (~ 2.5 ккал/моль). Соответствующее переходное состояние локализовать с использованием ВЗЛЮР не удастся. Структура **2** на Рисунке 2 соответствует максимуму кривой на Рисунке 3, полученному в ходе процедуры сканирования. В Таблице 2 пред-

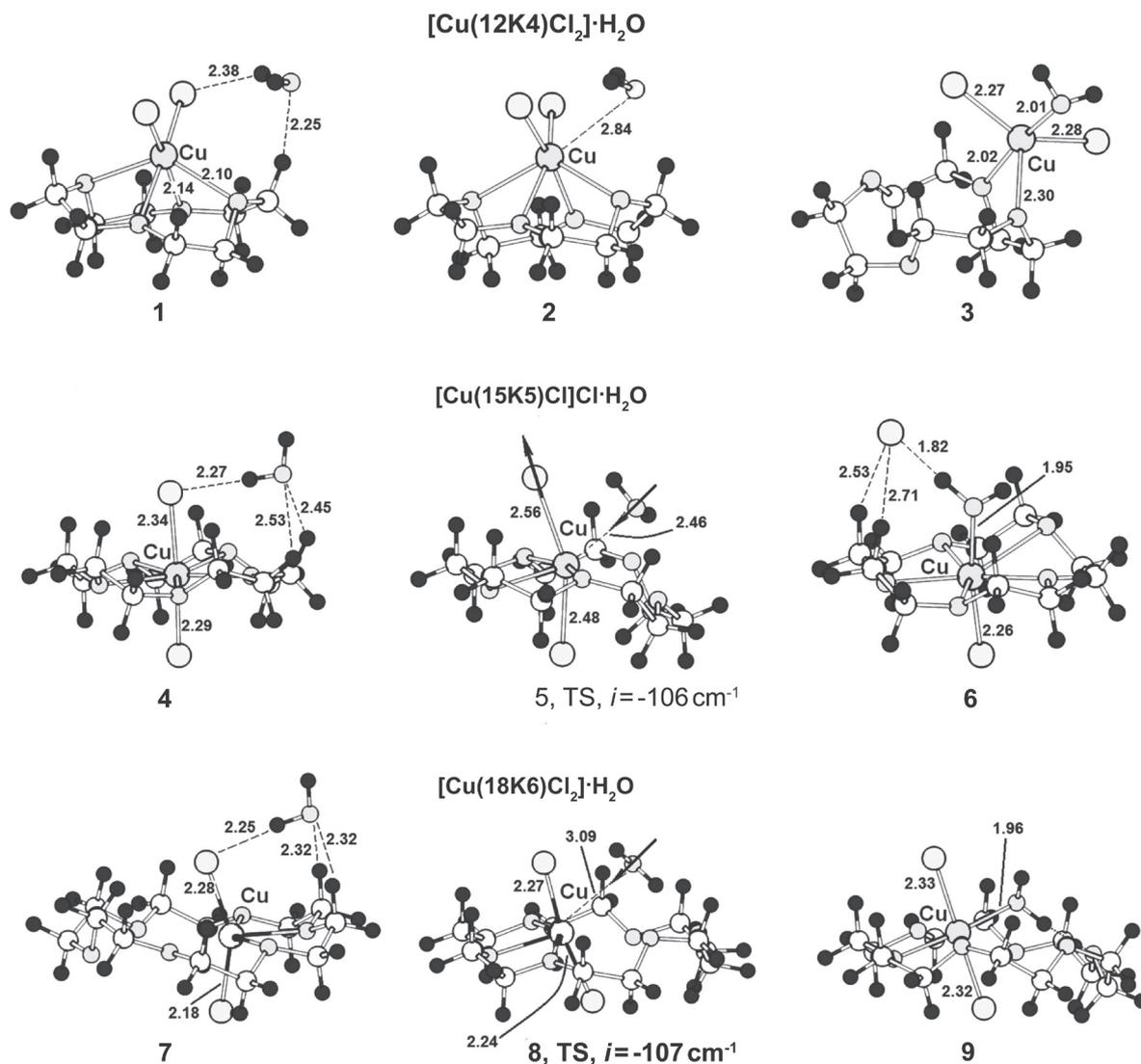


Рисунок 2. Оптимизированные молекулярные комплексы $\text{Cu}(\text{crown})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, переходные состояния элементарных реакций вхождения воды в координационное окружение катиона меди Cu^{2+} и продукты гидратации молекул $\text{Cu}(\text{crown})\text{Cl}_2$.

ставлены значения ВПИ, ВСЭ, оценок электронного химического потенциала μ и жёсткости по Пирсону η для молекул $\text{Cu}(\text{crown})\text{Cl}_2$ и $\text{Zn}(\text{crown})\text{Cl}_2$. В Таблице 3 даны соответствующие первые приближения величины переноса электронной плотности между молекулами $[\text{M}(\text{crown})\text{Cl}_2]/[\text{M}(\text{crown})\text{Cl}]\text{Cl}$ и H_2O вместе с прочностью исходных молекулярных комплексов $[\text{M}(\text{crown})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Несмотря на ожидаемую большую по значениям ΔN склонность соединений меди связать воду, прочность всех рассматриваемых молекулярных комплексов приблизительно одинакова и составляет по нашим расчётам $\sim 5\text{--}9$ ккал/моль. Это можно объяснить тем, что во всех случаях **1**, **4**, **7** и их аналогах для $\text{M}^{2+}=\text{Zn}^{2+}$ молекула воды связана водородными связями между её атомом кислорода и протонами краун-лиганда.

Таблица 2. Вертикальные потенциал ионизации (ВПИ) и сродство к электрону (ВСЭ), значения электронного химического потенциала μ и жёсткости η по Пирсону.

Соединение	ВПИ ^{а)} , эВ	ВСЭ ^{а)} , эВ	μ ^{б)} , эВ	η ^{в)} , эВ
H_2O	11.73	-6.15	-2.79	8.94
$[\text{Zn}(12\text{K}4)\text{Cl}_2]$	8.55	-2.17	-3.19	5.36
$[\text{Cu}(12\text{K}4)\text{Cl}_2]$	8.36	1.13	-4.74	3.62
$[\text{Zn}(15\text{K}5)\text{Cl}_2]$	7.98	-2.66	-2.66	5.32
$[\text{Cu}(15\text{K}5)\text{Cl}_2]$	8.16	0.99	-4.57	3.58
$[\text{Zn}(18\text{K}6)\text{Cl}_2]$	7.96	-2.59	-2.68	5.27
$[\text{Cu}(18\text{K}6)\text{Cl}_2]$	8.50	1.82	-5.16	3.34

^{а)} На уровне uB3LYP/6-21G*;

^{б)} Рассчитано по формуле (1);

^{в)} Рассчитано по формуле (2).

Природа этих связей слабо зависит от природы центрального катиона M^{2+} , тогда как склонность молекул $[\text{M}(\text{crown})\text{Cl}_2]/[\text{M}(\text{crown})\text{Cl}]\text{Cl}$ в целом акцептировать электронную плотность у воды H_2O определённо должна зависеть от природы центрального атома. В переходных состояниях **5**, **8** происходит разрыв этих водородных связей и образование координационной связи между M^{2+} и H_2O . Аналогия в природе разрываемых водородных связей проявляется и в практически одинаковых значениях мнимых частот в переходных состояниях **5**, **8**: $i = -106 \text{ см}^{-1}$ и $i = -107 \text{ см}^{-1}$. Одновременно центральный атом смещается от центра к периферии в случае слишком большой полости краун-эфира **18K6**. По два минимума на кривых для $[\text{Cu}(12\text{K}4)\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}(18\text{K}6)\text{Cl}_2]$ (Рисунок 3) отражает наличие второго элементарного акта после непосредственно входа H_2O в координационную сферу: изменения способа координации краун-эфира в $[\text{Cu}(12\text{K}4)\text{Cl}_2]$ и отрыв Cl^- с заменой его на H_2O в $[\text{Zn}(18\text{K}6)\text{Cl}_2]$ (здесь подробно не рассматриваются). Графики на Рисунке 3 показывают, что при геометрической согласованности размера катиона металла и полости краун-лиганда активационный барьер вхождения молекулы H_2O в координационную сферу комплекса достаточно велик и составляет ~ 20 ккал/моль для $[\text{Cu}(15\text{K}5)\text{Cl}]\text{Cl}$ и ~ 15 ккал/моль для $[\text{Zn}(15\text{K}5)\text{Cl}]\text{Cl}$. При этом реакция координации воды H_2O центральным катионом Cu^{2+} едва экзотермична (~ 2 ккал/моль по нашим расчётам), а ко-

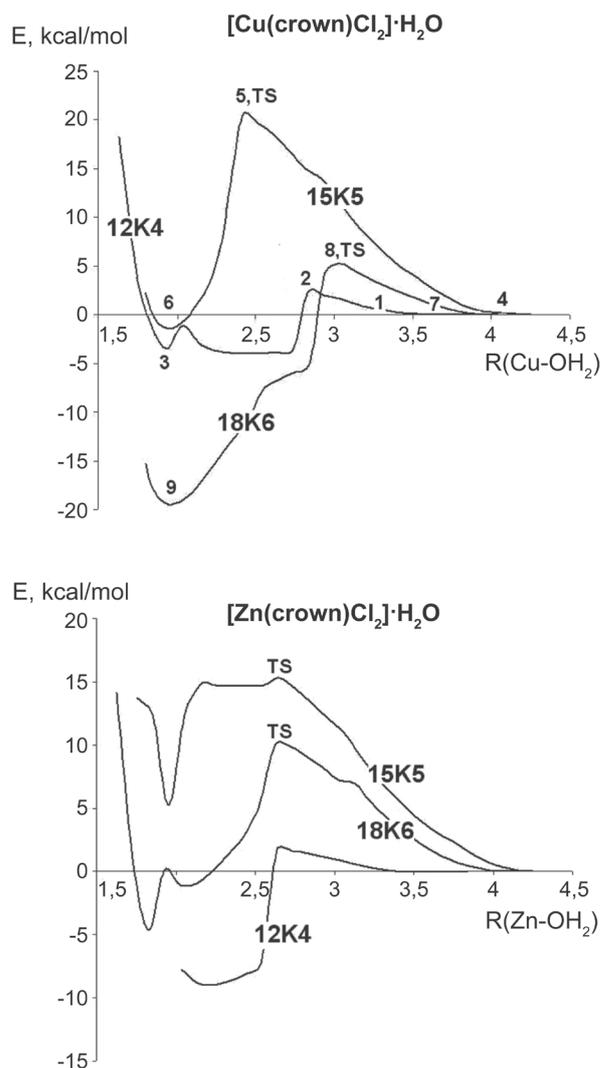


Рисунок 3. Энергетические профили реакций вхождения молекулы H_2O в комплексы $[\text{Cu}(\text{crown})\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}(\text{crown})\text{Cl}_2]$.

ординация центральным катионом Zn^{2+} и вовсе немного эндотермична (~ 5 ккал/моль). Значения активационных барьеров в обоих случаях выше прочности исходных молекулярных комплексов $[\text{Cu}(15\text{K}5)\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Zn}(15\text{K}5)\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, что позволяет предположить устойчивость молекул $[\text{Cu}(15\text{K}5)\text{Cl}]\text{Cl}$ и $[\text{Zn}(15\text{K}5)\text{Cl}]\text{Cl}$ к вхождению H_2O в координационную сферу при некоторой не слишком высокой температуре. При несогласованности ионных радиусов катионов и радиусов полостей краун-лигандов **12K4** и **18K6** реакции вхождения воды в рассматриваемые комплексы $[\text{M}(\text{crown})\text{Cl}_2]$ экзотермичны, а соответствующие активационные барьеры очень малы. Только для $[\text{Zn}(18\text{K}6)\text{Cl}_2]$ активационный барьер ~ 10 ккал/моль приблизительно равен прочности молекулярного ассоциата $[\text{Zn}(18\text{K}6)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. В контексте оценок ΔN (Таблица 3) можно также отметить, что большим значениям ΔN для $\text{M}^{2+}=\text{Cu}^{2+}$ по сравнению с $\text{M}^{2+}=\text{Zn}^{2+}$ соответствуют большие понижения энергии после преодоления активационных барьеров, от переходных состояний до продуктов: для 15-краун-5 понижение составляет ~ 10 ккал/моль при координации H_2O к Zn^{2+} и ~ 20 ккал/моль при

Таблица 3. Полные энергии $E_{\text{полн}}$ и энергии нулевых колебаний (ЭНК) молекул $M(\text{crown})\text{Cl}_2$ и их ассоциатов с водой $M(\text{crown})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M = \text{Zn}, \text{Cu}$, crown = 12K4, 15K5, 18K6, первые приближения переноса электронной плотности между $M(\text{crown})\text{Cl}_2$ и H_2O вместе с соответствующими энергиями связывания воды.

Молекулярная система	$E_{\text{полн}}^{\text{a)}$, ат.ед.	ЭНК ^{б)} , ккал/моль	$\Delta N, e^{\text{в)}$	$\Delta E^{\text{г)}$, ккал/моль
$[\text{Cu}(12\text{K}4)\text{Cl}_2] + \text{H}_2\text{O}$	-3252.51008 / -3253.00129	172.0	0.078	-9.3 / -5.3
$[\text{Cu}(12\text{K}4)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	-3252.52774 / -3253.01277	173.9		
$[\text{Cu}(15\text{K}5)\text{Cl}]\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	-3406.35267 / -3406.8869	211.0	0.071	-9.4 / -6.4
$[\text{Cu}(15\text{K}5)\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-3406.37050 / -3406.90003	212.8		
$[\text{Cu}(18\text{K}6)\text{Cl}_2] + \text{H}_2\text{O}$	-3560.16708 / -3560.76544	248.9	0.097	-8.8 / -4.4
$[\text{Cu}(18\text{K}6)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	-3560.18433 / -3560.77582	251.0		
$[\text{Zn}(12\text{K}4)\text{Cl}_2] + \text{H}_2\text{O}$	-3391.38223 / -3391.88626	172.1	0.014	-8.9 / -4.9
$[\text{Zn}(12\text{K}4)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	-3391.39926 / -3391.89687	173.9		
$[\text{Zn}(15\text{K}5)\text{Cl}]\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	-3545.22545 / -3545.77375	210.8	-0.004	-9.7 / -6.8
$[\text{Zn}(15\text{K}5)\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-3545.24423 / -3545.78793	213.0		
$[\text{Zn}(18\text{K}6)\text{Cl}_2] + \text{H}_2\text{O}$	-3699.06239 / -3699.66333	249.4	-0.004	-9.0 / -5.9
$[\text{Zn}(18\text{K}6)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	-3699.07963 / -3699.67576	251.2		

^{а)} На уровнях uB3LYP/6-31G* и uB3LYP/6-311++G**.

^{б)} Энергии нулевых колебаний на уровне uB3LYP/6-31G*.

^{в)} По формуле (3) для переноса электронной плотности от H_2O к $M(\text{crown})\text{Cl}_2$, значения электронного химического потенциала μ и жёсткости η по Пирсону в Таблице 2.

^{г)} Энергии реакций $M(\text{crown})\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow M(\text{crown})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ на уровнях uB3LYP/6-31G* и uB3LYP/6-311++G**.

координации H_2O к Cu^{2+} ; для 18-краун-6 понижение составляет ~15 ккал/моль при координации H_2O к Zn^{2+} и ~25 ккал/моль при координации H_2O к Cu^{2+} , Рисунок 3. Это можно объяснить тем, что, если прочность исходных молекулярных комплексов $[M(\text{crown})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O} / [M(\text{crown})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ определяется водородными связями между атомом кислорода молекулы H_2O и протонами краун-лиганда, а активационный барьер вхождения H_2O в координационную сферу, по-видимому, зависит от геометрической согласованности, то энергетический выигрыш от связывания H_2O с центральным катионом зависит от природы этого катиона и коррелирует с соответствующими оценками в рамках концепции Пирсона. Комплексы с 12-краун-4, как отмечалось выше, имеют *cis*-строение с открытым (не вошедшим в полость краун-лиганда) центральным катионом, поэтому они выпадают из указанной тенденции.

Выводы

Проведённые расчёты конкретизируют понятие устойчивости комплексов с краун-лигандами типа

$[M(\text{crown})\text{A}_2] / [M(\text{crown})\text{A}]\text{A}$ в отношении взаимодействия с водой в газовой фазе. Устойчивость соединений $M(\text{crown})\text{A}_2$ оказывается зависящей от ряда факторов: выполнения принципа согласованности величин ионного радиуса центрального катиона и радиуса полости макроцикла, природы входящей в координационную сферу молекулы, а также, электронных свойств центрального атома. Прочность молекулярных комплексов $[M(\text{crown})\text{A}_2] \cdot \text{H}_2\text{O} / [M(\text{crown})\text{A}]\text{A} \cdot \text{H}_2\text{O}$ практически зависит только от образования водородных связей между атомом кислорода молекулы H_2O и протонами макроцикла. Геометрическая согласованность обеспечивает не только плоское строение комплексов $[M(\text{crown})]\text{A}_2$, но и более высокий барьер вхождения H_2O во внутреннюю сферу, который для устойчивых к гидролизу систем должен быть не меньше прочности исходных ассоциатов $[M(\text{crown})]\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Электронная природа центрального катиона, характеризующаяся с помощью концепции Пирсона, т.е. с использованием электронного химического потенциала, определяет энергию связывания молекулы H_2O центральным катионом M^{2+} после преодоления активационного барьера вхождения H_2O в координационную сферу. При геометри-

ческой согласованности ионного радиуса центрального катиона и радиуса полости макроцикла реакции гидролиза оказываются эндотермичными или слабо экзотермичными, тогда как при несогласованности – экзотермичными.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта №14-03-31835.

Список литературы

References

1. Kochnev V.K., Ignatov P.A., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2014**, *59*, 713–720.
2. Pedersen C.I. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 391.
3. Tsivadze A.Yu., Varnek A.A., Hutorsky V.E. *Coordination Compounds of Metals with Crown Ligands*. Moscow: Nauka, **1991**. 396 p. (in Russ.) [Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. *Координационные соединения металлов с краун-лигандами*. М.: Наука, **1991**. 396 с.]
4. Shannon R.D. *Acta Crystallogr., A* **1976**, *32*, 751–767.
5. Abramov A.A. *Vestnik Mosk. Univer., Ser. 2 Khimiya* **2000**, *41*, 10 (in Russ.).
6. Bel'sky V.K., Streltsova N.R., Bulychev B.M., Storozhenko P.A., Ivankina L.V., Gorbunov A.I. *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *164*, 211.
7. Sevast'yanov D.V., Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Kemmitt T. *Thermochemical Acta* **2002**, *381*, 173.
8. Chistyakov M.A. *Synthesis, Structure and Study of Thermochemical Properties of Bis-hexafluoroacetylacetonate Alkaline Earth and Transition Metals with 18-Crown-6*. Cand. Chem. Sci. thesis, Moscow, **2008**. pp. 123–124.
9. Remoortere F.P., Boer F.P., Steiner E.C. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1975**, *31*, 1420.
10. Becke A.D.J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
11. Lee C., Yang W., Parr R.G. *Phys. Rev. B* **1998**, *37*, 785.
12. Schmidt W., Baldrige K., Boatz A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363.
13. <http://www.msg.chem.iastate.edu/GAMESS/download/dist.source.shtml/>
14. <http://www.fedoraproject.org/>
15. <http://www.gnu.org/>
16. <http://www.chemcraftprog.com/>
17. Parr R.G., Donnelly R.A., Levy M., Palke W.E. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3801.
18. Pearson R.G. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 403.
19. Pearson R.G. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1423.

Received 24.02.2015

Accepted 11.06.2015