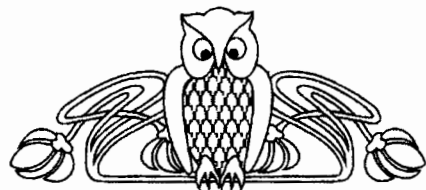


ВЗАМОДЕЙСТВИЕ ЛАНТАНА С НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ

Ю.Б. Монахова, С.П. Муштакова, Т.В. Захарова, М.В. Пожаров

Институт химии Саратовского государственного университета,
кафедра общей и неорганической химии
E-mail: yul-monakhova@mail.ru



С использованием неэмпирического базиса SBKJC изучено строение комплексов катиона лантана с молекулами органических кислот – бензойной, салициловой, 4-сульфоамидбензойной и сульфоновой. Рассмотрено изменение геометрии и электронного строения молекул органических кислот при координации их с ионом лантана. Рассчитаны энергии связи всех комплексов, а для бензоата лантана и бензоат-аниона – колебательный спектр и энергии нулевых колебаний. Найдены корреляции экспериментально полученных свойств от рассчитанных параметров для комплексов данного типа.

Ключевые слова: ab initio расчеты, комплексы лантана, органические кислоты, ИК-спектры.

Interaction of Lanthanum with Some Organic Acids. A Quantum Chemical Study

Yu.B. Monakhova, S.P. Mushtakova, T.V. Zacharova, M.V. Pozharov

The structure of complexes of lanthanum cation with molecules of several organic acids (benzoic, salicylic, 4-sulfoamidbenzoic and sulfonic acid) was studied by means of the SBKJC ab initio basis. Changes in the geometry and electronic structure of the organic acids at their coordination with an lanthanum ion are considered. The corresponding bond energies for all complexes, and for lanthanum benzoate and benzoate-anion – vibration spectra, and zero vibration energies were calculated. Correlations between experimental properties and calculated characteristics for this type of complexes are found.

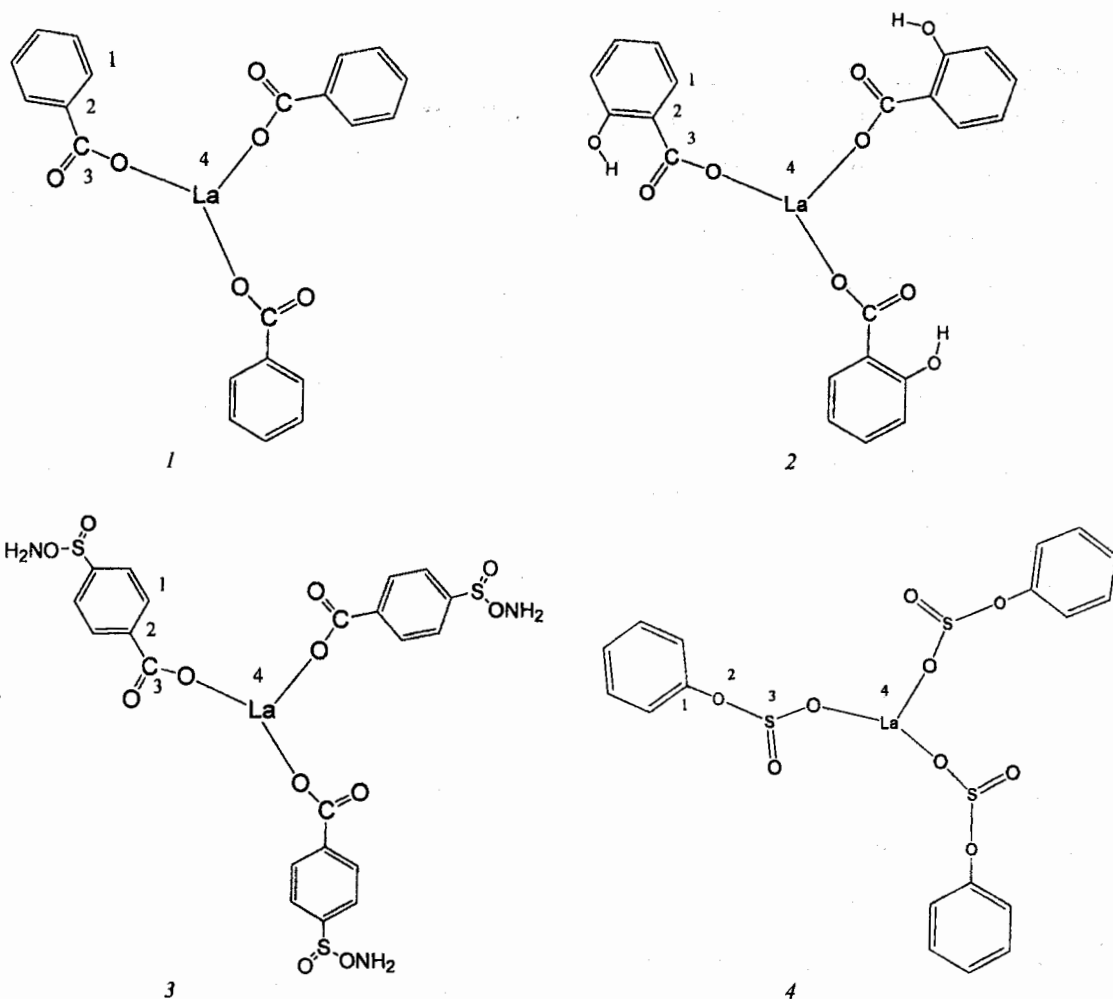
Key words: ab initio calculations, lanthanum complexes, organic acids, IR-spectra.

На протяжении ряда лет на кафедре общей и неорганической химии Саратовского государственного университета проводятся исследования по изучению взаимодействия солей редкоземельных элементов (РЗЭ) с органическими кислотами, находящими практическое применение для разделения РЗЭ. В ряду таких систем можно отметить комплексы лантана с бензойной, салициловой, 4-сульфоамидбензойной, сульфоновой и другими кислотами, имеющие состав 1:3 (LaAn_3), который подтвержден химическим и термogravиметрическим анализом, а индивидуальность доказана рентгенофазовым и ИК-спек-

троскопическим методами. Однако, несмотря на большое число работ, посвященных синтезу и физико-химическому исследованию комплексных соединений РЗЭ [1–7], многие вопросы, касающиеся строения их молекул и объяснения свойств соединений, требуют привлечения современных квантово-химических методов расчета. Следует отметить, что до настоящего времени методы квантовой химии не привлекались для исследования подобных систем.

Целью данной работы явилось квантово-химическое изучение строения комплексов катионов лантана с молекулами органических кислот. На рис.1 представлены графические формулы с нумерацией атомов исследуемых соединений. Расчеты электронной и геометрической структуры указанных комплексов выполнены с использованием неэмпирического базиса RHF /SBKJC, позволяющего проводить исследование молекул, имеющих в своем составе атомы РЗЭ, и программы PC GAMESS v. 7.0 версии GAMESS (US) с полной оптимизацией геометрии.

Результаты изучения комплексов 1, 2, 3 (рис.1) приведены в табл.1. Общим у этих комплексов является координация атома лантана через кислород карбоксильной группы органической кислоты. Как видно из табл.1, взаимодействие катиона лантана с молекулами органических кислот приводит к значительной поляризации связи $\text{C}=\text{O}$, что проявляется в возрастании электронной плотности на атоме кислорода. При этом во всех комплексах также наблюдается увеличение отрицательного заряда на карбоксильном атоме углерода (по модулю), что вместе с уменьшением порядка связей $\text{C}=\text{O}$ и возрастанием длин этих связей свидетельствует о положительном мезомерном эффекте карбоксильных групп.



Графические формулы исследуемых соединений (с нумерацией атомов)

Основные характеристики анионов органических кислот и их комплексов с лантаном

Таблица 1

Свойство	Бензоат-анион	1	Салицилат-анион	2	4-сульфо-амидбензоат-анион	3	Бензол-сульфат-анион	4
$q(\text{La})$	—	2.31	—	2.33	—	2.33	—	2.14
$q(=\text{O})$	-0.44	-0.49	-0.47	-0.53	-0.42	-0.49	-0.75	-0.81
$q(\text{C}-)$	-0.13	-0.43	0.19	-0.35	-0.10	-0.41	0.99	1.18
$q(\text{S}-)$	—	—	—	—	—	—	—	—
$q(\text{O}-)$	—	-0.49	—	-0.53	—	-0.48	—	-0.80
$l(\text{La}-\text{O}), \text{ \AA}$ $(p(\text{La}-\text{O}))$	—	2.53 (0.16)	—	2.54 (0.16)	—	2.54 (0.16)	—	2.54 (0.26)
$l(\text{C}=\text{O}), (\text{S}=\text{O}), \text{ \AA}$ $(p(\text{C}=\text{O})) (\text{S}=\text{O})$	1.28 (1.67)	1.30 (1.55)	1.27 (1.61)	1.31 (1.51)	1.27 (1.66)	1.29 (1.56)	1.65 (1.08)	1.68 (0.86)
$l(\text{C}-\text{O}), (\text{S}-\text{O}), \text{ \AA}$ $(p(\text{C}-\text{O})) (\text{S}-\text{O})$	—	1.30 (1.54)	—	1.29 (1.60)	—	1.29 (1.56)	—	1.68 (0.89)
$\angle 1-2-3-4$	—	94	—	78	—	97	—	12
$\mu, \text{ Д}$	—	0.08	—	0.61	—	5.86	—	2.83
$E_{\text{полн}}, \text{ кДж/моль}$	-190548	-653947	-231610	-777206	-325204	-1057787	-242902	-810911
$E_{\text{св}}, \text{ кДж/моль}$	—	1330	—	1354	—	1287	—	1297



Взаимодействие катиона лантана с анионом сульфоновой кислоты (см. рис. 1, структура 4), в отличие от других рассматриваемых комплексов, осуществляется через атом кислорода сульфогруппы. Происходящие при этом изменения геометрии и электронной структуры аналогичны таковым в комплексах 1–3 (см. табл. 1). При этом наблюдается увеличение положительного заряда на атоме серы (от 0.99 до 1.18). Присутствие у атома серы в соседнем положении атома кислорода с неподеленной электронной парой приводит к увеличению электронной плотности на атоме кислорода от -0.75 до -0.81 .

Образование донорно-акцепторной связи лантан-кислород приводит к уменьшению порядка связи $S=O$ от 1.08 до 0.86 и увеличению ее длины.

Согласно расчетам, уменьшение заряда на атоме лантана (от 3.0 в индивидуальном состоянии до 2.1–2.3 в комплексах 1–4) и значения порядков связей $La-O$ указывает на существование достаточно прочной связи катиона лантана с анионами органических кислот. Длины связей $La-O$ в комплексах равны ≈ 2.53 – 2.54 Å, что соответствует длинам ковалентных связей для атома лантана.

Нами проведено исследование пространственного строения изучаемых комплексов. Результаты представлены в табл. 1. Из полученных данных видно, что комплексы 1–3 имеют неплоское строение, торсионные углы 1–2–3–4 равны 78 – 97° , карбоксильные группы лежат в плоскости бензольных колец. Торсионный угол 1–2–3–4 в бензолсульфонате лантана (12°) меньше, чем в комплексах 1–3, где координация происходит с участием карбоксильной группы.

Исходя из рассчитанных величин полных энергий анионов органических кислот, катиона лантана и комплексов, вычислены энергии связи, приходящиеся на одну связь $La-O$ в изучаемых соединениях (см. табл. 1). Из полученных данных видно, что значения энергий связи достаточно велики и имеют одинаковый порядок для всех рассматриваемых соединений. Таким образом, взаимодействие катиона лантана с атомами кислорода молекул органических кислот приводит к стабилизации сопряжения связей $C-O$ и $S-O$ в молекулах органических кислот, энергетически менее выгодного в изолированных молекулах.

Проведен расчет положения полос и энергии нулевых колебаний в ИК-спектрах бензоат-аниона и бензоата лантана, данные представлены в табл. 2. Следует отметить, что в расчетных спектрах бензоат-аниона и его комплекса с лантаном отсутствуют мнимые частоты, что означает достижение глобального минимума при оптимизации геометрии указанных структур. Из полученных данных видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными значениями положения полос в ИК-спектре бензоата лантана, что также подтверждает правильность расчета. При взаимодействии катиона лантана с молекулой бензойной кислоты частота валентных колебаний карбоксильной группы поглощения смещается от 1664 см^{-1} в лиганде до 1690 см^{-1} в комплексе 1. Также обращает на себя внимание сдвиг полосы симметричных валентных колебаний COO -группы в бензоате лантана по сравнению с бензоат-анионом в низкочастотную область ($\Delta = -29\text{ см}^{-1}$).

Таблица 2

Положение основных полос в ИК-спектрах бензоат-аниона и бензоата лантана (эксперимент и расчет), ν , см^{-1}

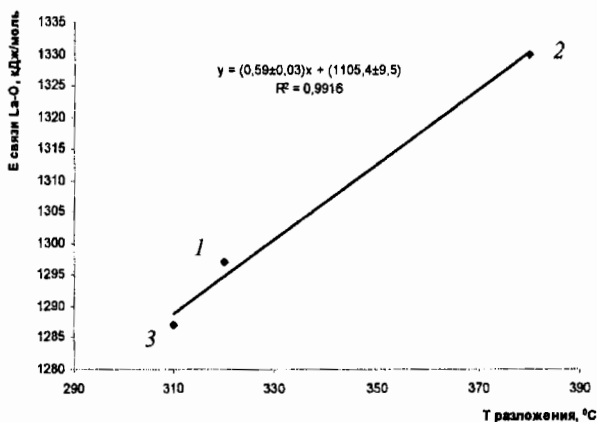
Отнесение полосы	Бензоат лантана (эксп.)	Бензоат лантана (расчет)	Бензоат-анион (расчет)
$\nu\text{ C-H аром}$	3080	3091	3070
$\nu\text{ C=O}$	1674	1664	1690
$\nu\text{ C=C аром}$	1606, 1591	1594, 1597	1560, 1617
$\nu\text{ as COO}^-$	1542	1543	–
$\nu\text{ s COO}^-$	1400	1387	1416
$\delta\text{ C-H аром}$	1184, 107, 1016, 856	1172, 1107, 1006, 866	1215, 106, 1071, 850
Энергия нулевых колебаний, кДж/моль		879	286

Таким образом, ИК спектроскопические данные подтверждают координацию атома лантана с молекулами органических кислот именно по кислороду гидроксильной группы.

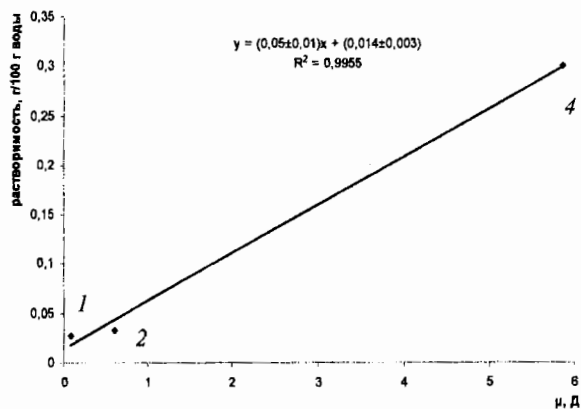
Ранее синтезированы и изучены свойства рассматриваемых комплексных соединений (растворимость в воде, термическая устойчивость, константы устойчивости) различными методами [1–7]. Исходя из полученных многочисленных данных о строении и свойствах комплексных соединений солей лантана с органическими кислотами, возможно предположить существование корре-



ляций между различными свойствами данных соединений. Были установлены прямолинейные зависимости значений энергии связей La–O, рассчитанных квантово-химическими методами, от экспериментально определенных средних температур разложения комплексных соединений, а также значений растворимости комплексов в воде от их дипольных моментов (рис. 2, а, б).



а



б

Рис. 2. Зависимость энергии связи La–O от температуры разложения комплекса (а) и растворимости комплексов в воде от дипольного момента (б) (цифрами обозначены номера комплексов)

Данные обрабатывались методом наименьших квадратов, коэффициенты корреляции составляют 0,99.

Полученные данные позволяют сделать вывод о прямолинейной зависимости различных характеристик комплексов лантана от энергетического и геометрического строения их молекул, а также об общности строения всех соединений данного типа. Кроме того, можно заключить, что температуры

разложения комплексов возрастают с повышением энергии связи La–O, что связано с упрочнением структуры соединения. Растворимость комплексов в полярном растворителе – воде – растет с увеличением дипольного момента растворенного вещества, что не противоречит общеизвестным законам.

Полученные уравнения могут быть также использованы для априорной оценки растворимости комплексов лантана в воде, а также их температур разложения, что необходимо для направленного синтеза соединений с заданными свойствами, которые могут быть эффективно использованы в определенной области, например, для разделения смесей РЗЭ.

Таким образом, данные квантово-химических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными исследованиями и подтверждают координацию молекул органических кислот с катионом лантана через атом кислорода. Найденные зависимости позволяют проводить оценку важных характеристик комплексных соединений (растворимость, температуры разложения) на основе данных квантово-химических расчетов, что дает возможность целенаправленно синтезировать соединения с заранее заданными свойствами.

Библиографический список

1. Золин В.Ф., Казанская Н.А., Мошинская А.В. и др. Спектры и строение соединений европия с ароматическими кислотами // Оптика и спектроскопия. 1972. Т.33, № 5. С.929–933.
2. Карпатьянц М.Х., Михайличенко Л.И., Кедровская О.О., Скленская Э.В. Изучение комплексообразования скандия и лантанидов с монокарбоновыми кислотами в водных растворах // Тез. докл. 13 Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. М., 1978. С.180.
3. Хиялов М.С., Амирасланов И.Р., Мусаев Х.С., Мамедов Х.С. Структурное и термографическое исследование пентааквобензоата диспрозия (III) // Координационная химия. 1982. Т.8, №4. С.548–552.
4. Диденко Е.А. Синтез и физико-химическое исследование соединений редкоземельных элементов с бензолсульфоновой и о-сульфобензойной кислотами: Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1974. 150 с.
5. Пиркес С.Б., Диденко Е.А., Бучкова Р.Т., Шестакова М.Т. Получение и изучение некоторых свойств о-сульфобензоатов РЗЭ цериевой подгруппы // Журн. неорганической химии. 1972. Т.17, №11. С.2922–2925.
6. Пиркес С.Б., Диденко Е.А. ИК-спектры средних о-сульфобензоатов РЗЭ // Коорд. химия. 1976. Т.2, №5. С.691–694.
7. Баранова Т.А. Синтез и физико-химическое исследование РЗЭ с ароматическими кислотами, содержащими amino- и сульфогруппы: Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1989. 200 с.