

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.92:51-72

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ
ПЛАТИНЫ. I. ГЕКСАГИДРОКСОКОМПЛЕКСЫ
ПЛАТИНЫ(IV), (V) И (VI)

© 2008 г. Д. А. Панкратов*, А. И. Дементьев**, Ю. М. Киселев*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: pankratov@radio.chem.msu.ru

**Московский государственный педагогический университет, Химический факультет

Поступила в редакцию 28.05.2007 г.

Проведен анализ структурных и спектральных данных, полученных неэмпирическими методами для кластеров состава $Pt(OH)_6^n$ ($n = -2, -1, 0$). Данные для $n = -2$ хорошо согласуются с литературными данными для гексагидрохлороплатинатов(IV).

Ранее [1, 2] было показано, что в условиях окислительного синтеза в щелочных растворах Pt(IV) образуются дикислородные соединения различного строения, содержащие супероксолиганд (O_2^-). Строение таких соединений, существующих в основном только в растворах, подтверждено комплексом физико-химических методов [3, 4], однако они не являются прямыми структурными методами, а лишь косвенно подтверждают предполагаемое строение.

С целью анализа структурных и спектральных особенностей биядерных супероксокомплексов Pt(IV) нами выполнены полная оптимизация геометрии и расчет колебательных спектров неэмпирическими методами. Проведены также расчеты комплексов состава $Pt(OH)_6^{n-}$, для некоторых из которых имеются данные структурного исследования [5], так как ионы $Pt(OH)_6^{n-}$ являются структурными единицами обсуждаемых биядерных супероксокомплексов.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Полная оптимизация геометрии комплексов была выполнена в приближении Хартри–Фока с использованием программ GAMESS [6] и PC GAMESS [7] градиентным методом квази-Ньютона–Рафсона. При расчетах использовались квазирелятивистские [8, 9] псевдопотенциалы платины, аппроксимирующие 30 остовных атомных орбиталей (АО). При этом были взяты сгруппированные базисные наборы $(8s7p6d)/[6s5p3d]$, приведенные вместе с псевдопотенциалами. Для атомов O использовали квазирелятивистский псевдопотенциал внутренней оболочки $1s$ с базисом $(4s5p)/[2s3p]$ [8]. Расчет структур с замкнутой электронной оболочкой был проведен ограниченным по спину методом Хатри–

Фока. Структуры с открытой электронной оболочкой оптимизировали с использованием неограниченного по спину варианта этого метода. Начальные элементы матрицы фокиана определяли по Хюккелю.

Критерием сходимости итерационного процесса при выполнении процедуры самосогласования служила разница в электронной плотности между двумя циклами, которая не должна была превышать 10^{-7} а.е. При оптимизации геометрии критерием сходимости считали градиент полной энергии системы: процесс заканчивается, когда максимальный градиент не превышает 10^{-4} а.е. Для кластеров каждой серии с минимальной энергией проводили уточнение внутренних координат, при котором погрешности расчета снижались до 10^{-6} а.е., после чего осуществляли расчет и анализ колебательных спектров.

При определении частот нормальных колебаний силовые постоянные рассчитывали численным методом. Рассматривали малые смещения атомов в положительном и отрицательном направлениях каждой декартовой координаты с амплитудой в 0.003 Бор. Силовые постоянные затем трансформировали в систему естественных линейно-независимых внутренних координат.

В качестве исходных данных при определении геометрических параметров кластеров использовали межъядерное расстояние платина–кислород [5, 10], которое составляло 1.95 Å. В первом приближении межъядерные расстояния кислород–водород принимали равными 1 Å. Начальный угол $\angle OPt$ варьировали от 180° до 90° .

Расчет проводили для модельных фрагментов состава $Pt(OH)_6^n$, где $n = -2, -1$ и 0 , что соответствует комплексам Pt(IV), Pt(V) и Pt(VI). Если для первого из них известны геометрические параметры [5] и

Таблица 1. Результаты квантово-химических расчетов для гексагидроксокомплексов платины Pt(OH)₆ⁿ

Общий заряд кластера	Симметрия*	Межъядерное расстояние Pt–O, Å	Угол PtOH, град	Энергия кластера, а.е.
–2	C _{3i} (1)	1.954	102.81	–574.569
	C _{3i} (3)	1.960	103.35	–574.549
	C _{3i} (4)	1.961	107.53	–574.517
	C _{4h} (1)	1.956	102.39	–574.450
		1.920	180.00	
–1	O _h	1.918	180.00	–574.202
	C _i	1.928	106.54	–574.637
		1.883	107.36	
		1.883	107.38	
	C _{3i} (4)	1.932	112.30	–574.499
	C _{4h} (2)	1.899	180.00	–574.271
		1.897	180.00	
0	O _h	1.454	180.00	–570.553
	C _i	1.914	110.17	–574.428
		1.823	111.69	
		1.823	111.70	
	C _{3i} (1)	1.852	111.77	–574.420
	C _{3i} (2)	1.955	107.17	–574.333
	C _{3i} (3)	1.956	109.35	–574.319
	C _{3i} (4)	1.912	117.75	–574.242
	C _{4h} (1)	1.844	118.03	–574.211
		1.858	180.00	
	C _{4h} (2)	1.790	180.00	–574.133
		1.864	180.00	

* Цифра в скобках указывает на конфигурацию согласно рис. 1 и 3.

спектральные характеристики [11], то аналогичные производные Pt(V) и Pt(VI) неизвестны.

Расчеты проводили для кластеров различной симметрии. При этом выбор группы симметрии осуществляли по принципу поглощения низших групп высшими (например, O_h ∈ O ∈ T_d ∈ T_h ∈ T, C_{3i}¹ ∈ C₃ ∈ C_i, для тех случаев, когда результаты преобразований и вычислений для этих групп симметрий идентичны) и другими общепринятыми при рассмотрении координационных соединений способами (принцип максимального отталкивания лигандов; симметрии, приближенные к сферической геометрии, и т.п.). Это позволило исключить из рассмотрения кластеры с маловероятной геометрией, обладающие минимумом на потенциальной поверхности электронов (ППЭ). (Примером могут служить кластеры с симметрией типа C_{4v}.) Таким

образом, при расчетах в настоящей работе ограничили следующими точечными группами симметрии: O_h, C_{4h}, C_{3i}, C_i. При этом необязательно, чтобы для всех этих групп каждого кластера наблюдался минимум на ППЭ. И наоборот, для некоторых групп симметрии (как правило, C_{3i}) для одного и того же объекта оказалось возможным существование нескольких минимумов, соответствующих различному геометрическому строению кластеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов, полученные при оптимизации геометрии различных кластеров платины, представлены в табл. 1. Видно, что минимальной энергией обладают кластеры симметрии C_{3i} (для n = –2) и C_i (для n = –1 и 0), строение которых очень близко (рис. 1–3). Максимальной энергией (для кластеров в пределах минимумов ППЭ), как

¹ C_{3i} ≡ S₆.

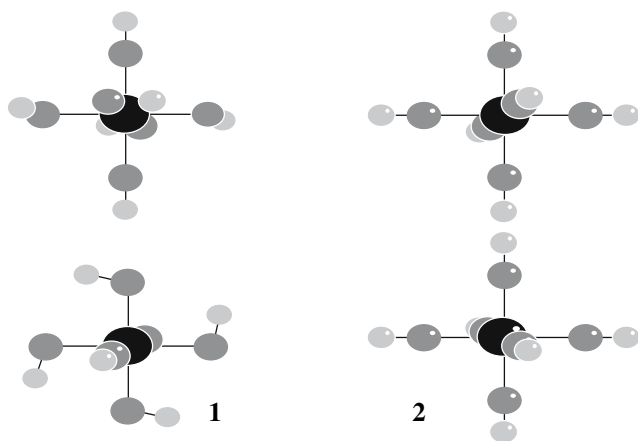


Рис. 1. Равновесные структуры гексагидроксокластеров платины $\text{Pt}(\text{OH})_6^n$ симметрии C_{4h} .

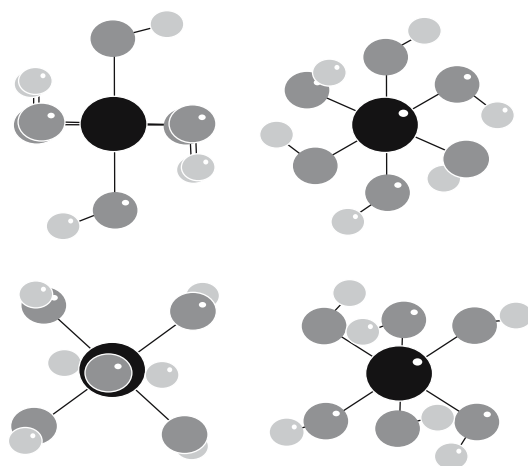


Рис. 2. Равновесная структура гексагидроксокластера платины $\text{Pt}(\text{OH})_6^n$ симметрии C_i .

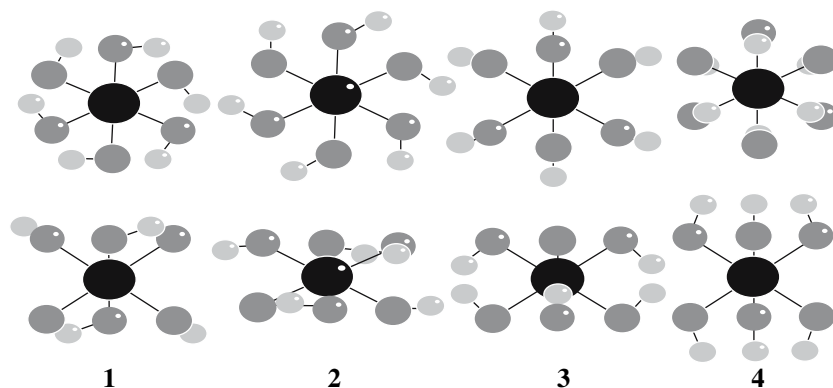


Рис. 3. Равновесные структуры гидроксокластеров платины $\text{Pt}(\text{OH})_6^n$ симметрии C_{3i} .

правило, обладают кластеры октаэдрической симметрии. Значения энергий в точках минимума ППЭ для остальных симметрий различных кластеров (в том числе и исключенных из рассмотрения) находятся в описанном интервале и сильно смещены в область минимальных энергий.

Анализ результатов оптимизации геометрии $\text{Pt}(\text{OH})_6^{n-}$ для платины в различных степенях окисления показывает, что наименьшей энергией обладают кластеры с геометрией, отличной от октаэдрической (табл. 1). Более того, именно кластеры октаэдрической симметрии отличаются максимальной энергией и аномально короткими расстояниями Pt–O. Значения углов PtOH для кластеров низкой симметрии, близкие к тетраэдрическим (табл. 1), свидетельствуют о проявлении ковалентной природы связи платины с кислородом. Выигрыш энергии для кластеров низкой симметрии подтверждает высокую степень ковалентности связи Pt–O, что и наблюдается в существующих ре-

ально комплексах. Свойства $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ и его производных наилучшим образом описываются симметрией C_{3i} .

Проявление минимальной энергии $\text{Pt}(\text{OH})_6^{n-}$ при $n = -1$ и 0 именно в симметрии C_i свидетельствует о стремлении системы понизить симметрию кластера при уменьшении электронной плотности на атоме комплексообразователя. Это может быть вызвано как увеличением степени ковалентности связи платина–лиганд, сокращением соответствующего межъядерного расстояния и, как следствие, увеличением взаимодействия лигандов друг с другом, так и проявлением эффекта Яна–Теллера. Однако оптимизация геометрии проводится для изолированных кластеров, тогда как в реальных системах комплексы находятся под воздействием окружающей среды (растворитель, кристаллическое поле, создаваемое противоионами и другими комплексами), что изменяет значения минимумов потенциальной поверхности. Очевидно, при этом энергия увеличивается для

низших симметрий и уменьшается для некоторых высших, определяемых средой. В частности, для кристаллов с гексагональной решеткой энергетически более выгодной ожидается симметрия C_{3i} .

Полученные равновесные значения расстояний О–Н практически для всех гексагидроксокластеров платины варьируют в пределах от 0.98 до 0.99 Å, что отвечает соответствующему расстоянию в реальных гидроксо соединениях. Межъядерные расстояния Pt–O, рассчитанные для $Pt(OH)_6^{2-}$ (1.954–1.961 Å), хорошо согласуются с известными данными [5, 10] для гексагидроксоплатинатов (1.95 Å). Это лишний раз подтверждает оправданность применения использованного в работе метода расчета и выбор квазирелятивистских псевдопотенциалов платины для подобного рода объектов.

Расчет силовых постоянных и частот нормальных колебаний проводили для кластера $Pt(OH)_6^{2-}$ с геометрии симметрии C_{3i} , имеющего минимальную энергию для данной группы симметрии (рис. 3, 1). В результате расчета силовых постоянных для 13-атомного кластера получены 33 значения частот, соответствующих 22 нормальным колебаниям ($\Gamma = 5A_g + 5E_{2g} + 6B_u + 6E_{1u}$), интерпретация которых представлена в табл. 2.

Хартри–Фоковские силовые поля и частоты кластеров обычно несколько завышаются по сравнению с экспериментальными данными за счет использования гармонического приближения. Именно такая ситуация наблюдается при сравнении расчетных и экспериментальных частот для $Pt(OH)_6^{2-}$ (табл. 2). Однако если в области высоких частот разница значений достигает 15–20%, то с понижением частоты она практически нивелируется.

При описании электронной структуры соединений с атомами тяжелых $5d$ -элементов типа Pt желательнее использовать релятивистскую квантовую механику. С другой стороны, релятивистские поправки не должны играть решающей роли при рассмотрении электронов внешних $5d6s$ -оболочек, что подтверждается известными расчетами ряда атомов соединений тяжелых элементов [12, 13]. Поэтому выбор квазирелятивистских псевдопотенциалов Pt [9] для описания рассматриваемых в работе кластеров оправдан.

Использование метода Хартри–Фока ограничено для кластеров, имеющих значительный отрицательный заряд. Поэтому представленные результаты расчетов можно рассматривать лишь как удовлетворительное приближение. Заметим, что понятный физический смысл имеет соотношение абсолютных значений энергий однотипных кластеров. Это, в частности, подтверждается монотонным изменением вычисленной энергии класте-

Таблица 2. Частоты нормальных колебаний гексагидроксокомплекса платины $Pt(OH)_6^{2-}$ (C_{3i} , $\Gamma = 5A_g + 5E_{2g} + 6B_u + 6E_{1u}$)

ν , см ⁻¹	Симметрия колебания	Тип колебания	ν , см ⁻¹		
			[3]	[11]	[14] (для PtF_6^{2-})
125.32	E_{1u}	$\tau(PtOH)$			
214.57	A_g	$\delta(OPtO)$			143
215.41	E_{2g}	$\tau(PtOH)$			
246.57	B_u	$\tau(PtOH)$			
278.53	E_{1u}	$\delta(OPtO)$			210
285.08	B_u	$\delta(OPtO)$			
288.35	E_{2g}	$\delta(OPtO)$	290		
323.81	E_{1u}	$\delta(OPtO)$	328	301	281
408.5	B_u	$\tau(PtOH)$	350		
411.8	A_g	$\tau(PtOH)$	470		
611.24	E_{1u}	$\nu(PtO)$		515	
620.72	B_u	$\nu(PtO)$	532	538	571
635.66	E_{2g}	$\nu(PtO)$	570		576
652.51	A_g	$\nu(PtO)$	600		611
1148.79	A_g	$\delta(PtOH)$	820		
1153.97	E_{2g}	$\delta(PtOH)$			
1180.41	B_u	$\delta(PtOH)$		1058	
1184.07	E_{1u}	$\delta(PtOH)$	1070	1076	
4060.42	A_g	$\nu(OH)$			
4062.52	E_{2g}	$\nu(OH)$			
4063.94	B_u	$\nu(OH)$		3376	
4064.30	E_{1u}	$\nu(OH)$			

ров $Pt(OH)_6^{n-}$ в зависимости от их симметрии независимо от заряда (рис. 4).

Таким образом, на примере гексагидроксокомплексов платины в различных состояниях окисления показано, что использование предложенного метода расчета для описания кластеров, содержащих платину, правомерно и позволяет получить данные, согласующиеся с экспериментальными для описанных соединений.

Авторы выражают благодарность к.х.н. М.Л. Кузнецову за помощь и консультации в данной работе.

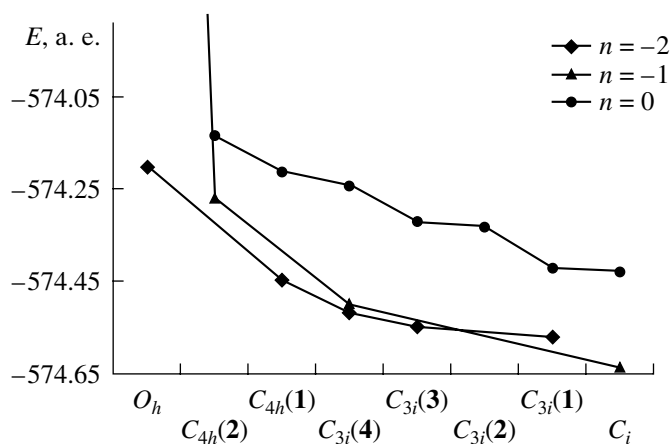


Рис. 4. Зависимость энергии кластеров $Pt(OH)_6^n$ от n и группы симметрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-32990).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев Ю.М., Панкратов Д.А., Езерская Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 8. С. 1340.
2. Киселев Ю.М., Панкратов Д.А., Шундрин Л.А., Киселева И.Н. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 12. С. 2069.
3. Панкратов Д.А., Соколов В.Б., Киселев Ю.М. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 9. С. 1518.
4. Панкратов Д.А., Комозин П.Н., Киселев Ю.М. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 10. С. 1694.
5. Балищева Т.Г., Кононова М.А. // Коорд. химия. 1980. Т. 6. № 3. С. 456.
6. Schmidt M.W., Baldgridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comp. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
7. Granovsky A.A. PC GAMESS. <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>.
8. Schwerdtfeger P., Dolg M., Schwarz W.H.E. et al. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 1762.
9. Kaup M., von Schnering H.G. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993. V. 32. P. 861.
10. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr. 1969. V. 25B. P. 925.
11. Maltese M., Orville-Thomas W.J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 2533.
12. Bagus P.S., Lee Y.S., Pitzer K.S. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 33. P. 408.
13. Basch H., Topiol S. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 2. P. 802.
14. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.