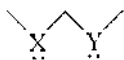


А.А. Голиченко, А.В. Штеменко, В.А. Стародуб

## СТАБИЛЬНОСТЬ ЦИС-, ТРАНС-ИЗОМЕРНЫХ СМЕШАННЫХ КАРБОКСИЛАТНО-ГАЛОГЕНИДНЫХ ДИРЕНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ

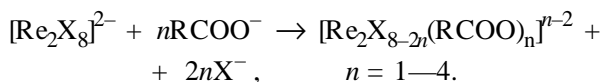
Проведены квантово-химические расчеты электронной структуры изомерных (цис-, транс-) комплексов  $[\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_4]$ , на основании которых установлено, что полная энергия транс-изомера значительно (на 3.75 эВ) ниже энергии цис-изомера. Сделаны отнесения максимумов поглощения, наблюдаемых в спектрах транс- и цис-изомеров.

В химии биядерных кластеров  $\text{M}_2^{n+}$  особое место занимают соединения с лигандами, способными образовывать трехатомные мостики. Схематически подобные лиганды можно представить в таком виде:



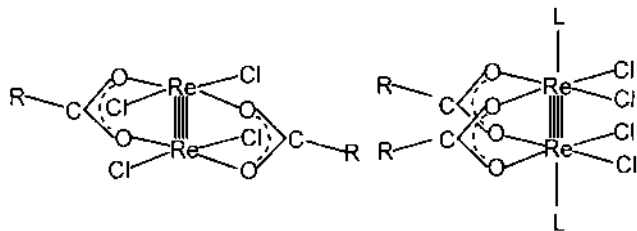
Такие лиганды должны быть бидентатными, донорные орбитали атомов X и Y параллельными, а расстояние между ними составлять 2.0—2.5 Å [1]. Приведенные условия позволяют таким лигандам при координации образовывать ненапряженные пятичленные циклы и эффективно стабилизировать  $\sigma^2\pi^4\delta^2$  электронную конфигурацию биядерной группировки. Одним из важнейших классов таких лигандов являются карбоксилаты и их производные.

Смешанные галогенокарбоксилатные кластерные соединения дирения (III) чаще всего получают из производных октагалогенодиренат (III)-иона по реакции:



Поскольку карбоксилатные группы координированы в этих комплексах бидентатно по обоим атомам рения, то при  $n = 2$ , как показано на рисунке, возможно образование и цис-, и транс-комплексов.

Для направленного синтеза одного из изомеров



Строение транс- и цис-тетрахлорид-μ-галогенокарбоксилатов дирения (III) (R — алкильная группа, L — электронодонорный лиганд).

важно знать, чем определяется выход того или иного изомера — термодинамическим или кинетическим контролем. Информацию об этом можно получить путем квантово-химических расчетов полной энергии изомеров определенного состава. Рений относится к "тяжелым" элементам (75 электронов), поэтому для получения адекватных данных необходимы расчеты в рамках релятивистской квантовой механики.

В данной работе изучена электронная структура и полная энергия изомерных нейтральных комплексов состава  $[\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_4]$ . Формиат-ион выбран как простейший карбоксилат-ион, так как электронная структура комплекса не изменится существенно при замене атома водорода алкильным радикалом. Общее число электронов в комплексе  $[\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_4]$  — 264, поэтому неэмпирические релятивистские расчеты возможны только с применением суперкомпьютеров. Поэтому мы провели квантово-химические расчеты электронной структуры таких комплексов методом РВ  $X_\alpha$  в полностью релятивистском приближении для остовных электронов и в нерелятивистском — для валентных. Достоинством этого метода по сравнению с неэмпирическими является значительная экономия компьютерного времени при удовлетворительном соответствии экспериментальным данным.

Для оценки адекватности данного метода мы использовали экспериментальные данные по энергиям связи остовных электронов —  $\text{Re}4f_{7/2}$  и  $\text{Cl}2p$  для комплексов транс- $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4]$  и цис- $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4]$  [2]. Была использована модель перекрывающихся сфер. Расчеты проводились для транс-изомера (симметрия  $D_{2h}$ ) и для цис-изомера (симметрия  $C_{2v}$ ) комплекса  $[\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_4]$ . Сравнение рассчитанных полных энергий комплексов в двух формах позволяет судить об их относительной стабильности. Геометрию комплексов выбирали, используя рентгеноструктурные данные для комплексов  $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4]$  [3, 4]

Т а б л и ц а 1

Геометрия комплексов  $[\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_4]$  (а.е.)

Атом	Транс-изомер			Цис-изомер		
	x	y	z	x	y	z
Re1	0.0000	2.1107	0.0000	0.0000	2.1107	0.0000
Re2	0.0000	-2.1107	0.0000	0.0000	-2.1107	0.0000
Cl1	4.2277	3.2198	0.0000	2.9894	3.2198	-2.9894
Cl2	-4.2277	-3.2198	0.0000	-2.9894	-3.2198	-2.9894
Cl3	-4.2277	-3.2198	0.0000	-2.9894	3.2198	-2.9894
Cl4	-4.2277	-3.2198	0.0000	-2.9894	-3.2198	-2.9894
O1	0.0000	2.1107	3.8359	-2.7124	2.1107	2.7124
O2	0.0000	-2.1107	3.8359	2.7124	-2.1107	2.7124
O3	0.0000	2.1107	-3.8359	2.7124	2.1107	2.7124
O4	0.0000	-2.1107	-3.8359	-2.7124	-2.1107	2.7124
C1	0.0000	0.0000	5.0548	-3.5743	0.0000	3.5743
C2	0.0000	0.0000	-5.0548	3.5743	0.0000	3.5743
H1	0.0000	0.0000	7.1448	-5.0521	0.0000	5.0521
H2	0.0000	0.0000	-7.1448	5.0521	0.0000	5.0521

(табл. 1). Значения обменного параметра  $\alpha$  вычисляли по методике, приведенной в статье [5]. Радиусы касающихся muffin-tin-сфер, окружающих атомы кластера, таковы:  $R_{\text{Re}}=2.242$ ;  $R_{\text{Cl}}=2.144$ ;  $R_{\text{O}}=1.6071$ ;  $R_{\text{C}}=1.061$ ;  $R_{\text{H}}=1.048$  а.е. Радиус сферы Ватсона равен 8.1928 а.е. В разложении по парциальным волнам использовали максимальные значения  $l=0$  для водорода,  $l=1$  для атомов хлора, углерода и кислорода,  $l=2$  для атомов рения и  $l=4$  — для внешней сферы.

В табл. 2 представлены полученные значения полной энергии комплексов и значения энергий связи тех остовных электронов, для которых имеются экспериментальные данные в подобных комплексах [6], в табл. 3 — энергии МО, примыкающих к ВЗМО — для сравнения с электронными спектрами комплексов.

Т а б л и ц а 2

Электронные характеристики цис- и транс-комплексов  $[\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_4]$ 

Характеристика	Цис-изомер	Транс-изомер
Полная электронная энергия, а.е.	-71228.5092	-71228.7847
Re $4f_{7/2}$ , эВ	44.35 (43.7) [1]	45.29 (44.1) [1]
Cl $2p$ , эВ	194.1 (199.0) [1]	194.3 (199.3) [1]
C $1s$ , эВ	289.7 (289.0) [4]	289.6 (289.0) [4]

Как видно из табл. 2, полная энергия транс-изомера на 3.75 эВ ниже энергии цис-изомера. Таким образом, превращение цис- $[\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_4] \rightarrow$  транс- $[\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_4]$  сопровождается понижением энергии на 361 кДж/моль. Это согласуется с экспериментальными данными, полученными при масс-спектральном исследовании процессов сублимации некоторых кластерных соединений рения [7].

В электронном спектре цис- $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4]$  разрешены все переходы, кроме  $B_1 \rightarrow B_2$  (соответственно  $B_2 \rightarrow B_1$ ),  $A_1 \rightarrow A_2$  (и наоборот). Наблюдаемую в ЭСП комплекса цис- $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4]$  линию поглощения при 638 нм можно отнести к переходу  $9B_2 \rightarrow 14A_1$ , а линию при 320 нм [8] — к переходу  $10B_1 \rightarrow 16A_1$ . В спектре транс-изомера наблюдаются линии при 790, 620, и 263 нм, которые можно отнести к переходам, соответственно,  $6B_{3u} \rightarrow 8A_{1g}$ ,  $4B_{3g} \rightarrow 7B_{2u}$  и  $6B_{3u} \rightarrow 6B_{1g}$ , разрешенным как электрические дипольные моменты перехода.

Таким образом, изучение электронной структуры и полной энергии изомерных нейтральных комплексов состава  $[\text{Re}_2(\text{HCOO})_2\text{Cl}_4]$  показало, что полная энергия транс-изомера значительно (на 3.75 эВ) ниже энергии цис-изомера, что согласуется с выполненными ранее масс-спектральными исследованиями. Проведенные

Т а б л и ц а 3

Энергии МО, примыкающих к ВЗМО, эВ

Цис-изомер	Транс-изомер
12 $A_1$ — -8.1470	5 $B_{3u}$ — -9.9076
10 $B_1$ — -7.9756	3 $B_{2g}$ — -9.2110
8 $B_2$ — -7.9008	3 $A_{1u}$ — -8.5103
9 $B_2$ — -6.9470	6 $B_{3u}$ — -7.9253
8 $A_2$ — -6.7021 (ВЗМО)	4 $B_{2g}$ — -7.5773
13 $A_1$ — -6.0749 (НСМО)	4 $B_{3g}$ — -7.6382
10 $B_2$ — -5.8803	6 $B_{2u}$ — -6.5824 (ВЗМО)
11 $B_1$ — -5.3470	8 $A_{1g}$ — -6.5089 (НСМО)
14 $A_1$ — -4.9960	5 $B_{1g}$ — -6.4545
12 $B_1$ — -4.8817	7 $B_{2u}$ — -5.7130
9 $A_2$ — -4.5511	9 $A_{1g}$ — -5.6354
15 $A_1$ — -4.5198	6 $B_{1u}$ — -5.1035
11 $B_2$ — -4.4422	7 $B_{3u}$ — -5.0327
	8 $B_{2u}$ — -4.4490
	10 $A_{1g}$ — -4.4096
	5 $B_{2g}$ — -4.2000
	5 $B_{3g}$ — -3.9864

квантово-химические расчеты электронной структуры позволяют сделать отнесения максимумов поглощения, наблюдаемых в спектрах транс- или цис-изомеров комплексов  $[\text{Re}_2(\text{AlkCOO})_2\text{Cl}_4]$ .

**РЕЗЮМЕ.** Проведено квантово-хімічні розрахунки електронної структури ізомерних (цис-, транс-) комплексів  $[\text{Re}_2(\text{НСОО})_2\text{Cl}_4]$ , на підставі яких встановлено, що повна енергія транс-ізомеру значно (на 3.75 еВ) нижче енергії цис-ізомеру, зроблено віднесення максимумів поглинання, що спостерігаються в спектрах транс- і цис-ізомерів.

**SUMMARY.** Quantum-chemical calculations of electronic structure isomeric (cis-, trans-) complexes  $[\text{Re}_2(\text{НС-OO})_2\text{Cl}_4]$  are conducted. On the basis of which calculations discovered, that the total energy of trans-isomer is significant (on 3.75 eV) below than energy of cis-isomer. The

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск  
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

electron transitions in absorption spectra of solutions of these substances were identified.

1. Cotton F.A., Walton R.A. Multiple Bonds between Metal Atoms. -Oxford: Clarendon Press, 1993.
2. Nefedov V.I., Salyn Ya.V., Shtemenko A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. -1980. -**45**. -P. L49—L50.
3. Козьмин П.А., Суражская М.Д., Ларина Т.Б. // Координац. химия. -1979. -**5**, № 10. -С. 1542—1544.
4. Мельник С.Г., Филинчук Я.Е., Штеменко А.В. // Там же. -2004. -№ 11. -С. 835—840.
5. Hedin L., Lundqvist B.O. // J. Phys. C. -1971. -**4**, № 14. -P. 2064.
6. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. -М., Химия, 1984.
7. Стеблевский А.В., Алиханян А.С., Веденкина Л.Г. и др. // Координац. химия. -1984. -**10**, № 1. -С. 72—76.
8. Shtemenko A.V., Vovykin B.A. // Rhenium and Rhenium Alloys. -Pensilvania: TMS publ., 1997. -P. 189—197.

Поступила 28.09.2005

УДК 54-165

**Е.В. Зиновик**

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ДИАГРАММ СОСТАВ—СВОЙСТВО ДЛЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ В СИСТЕМЕ Li—Mn—Fe—O**

На примере твердых растворов со структурой шпинели в системе Li—Mn—Fe—O показана возможность получения концентрационных зависимостей параметра кристаллической решетки, точки Кюри и магнитного момента с помощью расчета энергии Гиббса реакций оксидных (ионных) превращений при образовании шпинелей. Предложена последовательность выполнения операций при пользовании методом. Установлено, что причиной разбиения области растворов на участки с простой концентрационной зависимостью структурно не чувствительных свойств является протекание характерных только для каждого из них энергетически выгодных ионных превращений и образование соответствующих им химических соединений.

Диаграммы состав—свойство необходимы при разработке новых материалов различного назначения. Экспериментальное определение их связано с большой трудоемкостью, поэтому актуальны теоретические подходы [1—7]. Однако они базируются на значительном объеме экспериментальных данных, не вскрывают причины проявления свойств соединений в свойствах твердых растворов и не обладают достаточной прогнозирующей способностью.

Цель настоящей работы — разработка метода, позволяющего прогнозировать структурно не

чувствительные свойства твердых растворов, основываясь на свойствах лишь химических соединений и на термодинамических характеристиках простых оксидов металлов различных структур.

В работах [1—5] показано, что области твердых растворов со структурой шпинели, имея в общем сложные концентрационные зависимости свойств, могут быть разбиты на участки, в пределах которых такие зависимости близки к рассчитанным по правилу аддитивности, исходя из свойств химических соединений, расположенных в углах концентрационных участков. Задача сво-

© Е.В. Зиновик, 2006