

Zur Anwendbarkeit des MESQUAC-MO-Verfahrens auf Übergangsmetallkomplexe

Bernd M. Rode* und Gilbert J. Reibnegger

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Innsbruck,
A-6020 Innsbruck, Austria

(Eingegangen 8. Januar 1979. Angenommen 23. Januar 1979)

The Applicability of the MESQUAC MO Method to Transition Metal Complexes

MESQUAC (Mixed ElectroStatic QUAntum Chemical) calculations have been performed for the aquocomplex of the Ti(III) ion. First, second and third hydration spheres have been taken into account, leading to excellent agreement with the experimental solvation energy of this ion in water. The calculations indicate, that two hydration spheres are bound tightly to the ion, whereas for the third sphere no more strong ordering should be expected. Methodical details as the choice of fractional point charges and the number of ligands included in the full quantum chemical description have been varied to test the method's reliability for calculations on transition metal complexes. Besides thermodynamic quantities also the absorption spectrum of aqueous Ti(III)-solutions has been taken as a basis for testing the results of the calculations. By a slight extension of the original MESQUAC concept¹ also spectroscopic properties are obtained rather satisfactorily. Exponents of optimized small *Gaussian* basis sets for the transition metals Ti to Zn are given, which seem to be suitable for the use in such calculations.

(*Keywords: Absorption spectra, calculation; Hydrated ions; MESQUAC-MO-SCF; MO-Calculation; Transition metals*)

Einleitung

Gemischt elektrostatisch-quantenchemische Berechnungen wurden bereits für eine Reihe von hydratisierten Alkali- und Erdalkalitionen mit sehr zufriedenstellenden Ergebnissen durchgeführt¹. Auch bei der Berechnung von Rotationsbarrieren unter dem Einfluß solcher Ionen konnten die Resultate auf diese Weise deutlich verbessert werden². Die

* Herrn Prof. Dr. O. E. Polansky zum 60. Geburtstag gewidmet.

grundsätzliche Vorstellung bei diesem Ansatz zur Berechnung größerer Systeme („MESQUAC“ Ref.¹) besteht in der Einbeziehung einer größeren Zahl von Solvensmolekülen, um der Realität eines gelösten Systems Rechnung zu tragen, ohne aber die prinzipielle Möglichkeit zur Erfassung quantenmechanischer Effekte zu vernachlässigen. In der vorliegenden Arbeit sollte die Anwendbarkeit dieses Verfahrens auf Übergangsmetalle untersucht werden, die sicher schwieriger zu beschreiben sind, als die bisher berechneten Ionen mit Edelgaskonfiguration.

Methodik

1. MESQUAC-Verfahren

Grundsätzlich geht das MESQUAC-Verfahren davon aus, daß die durch quantenchemische Methoden richtig beschriebenen Interferenzbeiträge zur chemischen Bindung wegen der Proportionalität zum Überlappungsintegral von kurzer Reichweite sind, wogegen weiterreichende Bindungskräfte im wesentlichen elektrostatisch beschreibbare *Coulomb*-Kräfte sind³. Bei der Behandlung eines größeren Systems — vorzugsweise Solvatkomplexe, wo elektrostatische Wechselwirkung und Polarisation *a priori* eine dominante Rolle bei der Bindung spielen — wird daher das Ion und die nächste Umgebung im Rahmen eines vollständigen LCAO-MO-SCF-Ansatzes beschrieben, während weiter entfernte Liganden bzw. Solvensmoleküle in Form einer elektrostatischen „Störung“ in die Rechnung eingehen. Dazu werden aus einer vollständigen *ab initio*-Berechnung mittels *Mulliken* — Populationsanalyse fraktionelle Punktladungen für die Ligandenatome ermittelt (z. B. für eine erste Hydrathülle aus einer Berechnung des 1:1-Komplexes, für die zweite Hülle von einem 1:3-Komplex, an dem 2 Wassermoleküle über H-Brücken mit dem ersten, an das Ion gebundene Molekül, verbunden sind). Der Einfluß der elektrostatisch berücksichtigten Liganden- bzw. Solvensmoleküle wird dann in Form einer der geometrischen Anordnung dieser Moleküle entsprechenden Störung zum Einelektronenteil des *Hamilton*operators einbezogen, wobei für die nach *Mulliken* ermittelten Punktladungen aus Gründen der Elektroneutralität unter Umständen noch eine Charge-Transfer (CT)-Korrektur erforderlich sein kann. Eine detaillierte Beschreibung der Methodik unter Einschluß einiger Testrechnungen wurde bereits veröffentlicht¹. In der hier vorliegenden Arbeit wurden einige weitere methodische Variationen überprüft, insbesondere die Frage, ob der bei den Kationen mit Edelgaskonfiguration offensichtlich mögliche Weg, nur einen Liganden der ersten Koordinationsphäre vollständig quantenchemisch zu beschreiben, auch bei Übergangsmetallen zulässig ist.

Tabelle 1. Exponenten der Basis-GLO der Übergangselemente Ti—Zn

Funktion	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
s ₁	6272,0	6774,0	7180,0	7539,0	8067,0	8470,0	8894,0	9606,0	9990,0
s ₂	982,8	1061,4	1125,1	1181,4	1264,1	1327,3	1393,6	1505,1	1565,3
s ₃	380,6	411,0	435,7	457,5	489,5	514,0	539,7	582,9	606,2
s ₄	105,2	113,6	120,4	126,4	135,2	142,0	149,1	161,0	167,4
s ₅	14,09	15,22	16,13	16,94	18,13	19,04	19,99	21,59	22,45
s ₆	6,38	6,89	7,30	7,67	8,21	8,62	9,05	9,77	10,16
s ₇	1,149	1,241	1,315	1,381	1,478	1,552	1,630	1,760	1,830
s ₈	0,338	0,365	0,387	0,406	0,434	0,456	0,479	0,517	0,583
p ₁	17,248	19,146	20,677	21,711	24,099	25,063	27,068	30,317	33,045
p ₂	3,685	4,091	4,418	4,639	5,149	5,355	5,784	6,478	7,061
p ₃	0,898	0,997	1,077	1,131	1,255	1,305	1,410	1,579	1,721
p ₄	0,187	0,208	0,224	0,236	0,261	0,272	0,294	0,329	0,358
d ₁	1,450	1,682	1,901	2,129	2,299	2,483	2,682	2,923	3,186
d ₂	0,200	0,232	0,262	0,294	0,317	0,342	0,370	0,403	0,439

2. Basissätze

Obwohl im Rahmen des MESQUAC-Verfahrens der quantenchemische Teil der Beschreibung ohne allzugroßen Aufwand an Rechenzeit mit relativ guten Basissätzen erfolgen kann, erschien für eine ausgedehntere Testserie von Rechnungen an Übergangsmetallkomplexen doch die Verwendung kleiner bzw. minimaler Basissätze geboten,

Tabelle 2. *Energien der Übergangsmetallkationen im Grundzustand*

Ion	Multiplizität	Gesamtenergie (Hartree)
Ti ³⁺	2	— 826,07452
Ti ⁴⁺	1	— 824,78240
V ³⁺	3	— 917,64684
Cr ³⁺	4	— 1014,31177
Mn ²⁺	6	— 1116,94331
Fe ²⁺	5	— 1226,05989
Fe ³⁺	6	— 1225,05693
Co ²⁺	4	— 1338,76395
Co ³⁺	5	— 1337,64078
Ni ²⁺	3	— 1459,07204
Ni ³⁺	4	— 1457,87134
Cu ²⁺	2	— 1588,14888
Zn ²⁺	1	— 1721,41161

insbesondere, da diese bereits am Beispiel der Hydratkomplexe der Ionen von Li, Na, K, Mg und Ca zu sehr zufriedenstellenden Ergebnissen geführt hatten¹. Es wurden daher für die Elemente Ti bis Zn *Gauss*-Basissätze vom Typ 8s/4p/2d optimiert, deren Exponenten in Tab. 1, die damit erzielten Energien für die Ionen in Tab. 2 angegeben sind. Die Exponenten für die Funktionen des Liganden wurden bereits an anderer Stelle angegeben⁴.

3. Ansätze zur Überprüfung und Optimierung der Methodik

Als einfachster Übergangsmetallkomplex wurde der Ti(III)-Aquo-komplex für die methodische Untersuchung herangezogen, wobei neben dem Hexaquo-komplex auch noch die zweite bzw. dritte Solvations-sphäre (Dekaokto- bzw. Tesserakontadyo-Aquo-komplex) berechnet wurden. Die Geometrie des Wassermölküls wurde im Rahmen der experimentellen Werte angenommen⁵. Für den Ti...O-Abstand liegen keine experimentellen Werte vor, andererseits eignet sich aber das MESQUAC-Verfahren nicht zur Geometrieoptimierung. Eine Optimie-

rung des Bindungsabstandes im 1:1-Komplex führte zu einem Wert von etwa 2.0 Å, so daß in Analogie zur Bindungsverlängerung bei steigender Koordinationszahl von Hydratkomplexen^{6,7} angenommen werden konnte, daß ein Abstand von 2.2 Å für den Hexaquokomplex zu erwarten ist. Dieser Wert kann auch auf Grund von Röntgenbeugungsmessungen an Hydratkomplexen anderer Übergangsmetallionen^{8,9,10} „extrapoliert“ werden.

Einer der Vorteile der MESQUAC-Berechnungen ist wohl die ausschließliche Verwendung von Parametern (abgesehen von experimentellen Geometrien), die direkt aus einer *ab initio*-Berechnung erhalten werden, so daß im Gegensatz zu den üblichen semiempirischen Verfahren mit ihrer mehr oder minder großen Zahl beliebig adjustierbarer Parameter der physikalische Inhalt der eingeführten Vereinfachungen einfacher zu überschauen ist. Bei der hier durchgeführten Untersuchung zur „Wahl“ der Partiaalladungen für die elektrostatisch berücksichtigten Liganden wurde daher auch bewußt auf eine „Justierung“ an experimentellen Gegebenheiten wie in elektrostatischen Ansätzen zur Beschreibung von Solvathüllen¹¹ verzichtet. Somit kamen nur zwei Alternativen in Betracht: die bisher geübte Vorgangsweise^{1,2} oder die Wahl der Ladungen entsprechend einer *ab initio*-Berechnung des isolierten Liganden, die eine weitere Verringerung des Rechenaufwands mit sich brächte, da nicht für jeden Komplex eine neuerliche Berechnung der Ladungen erforderlich wäre.

Darüber hinaus wurde auch der Einfluß der Zahl der in erster Sphäre vollständig berücksichtigten Liganden auf die Qualität der Ergebnisse untersucht, und ein Vergleich mit einer den Prinzipien der Kristallfeld-Theorie verwandten Berechnungsmethode (nur Zentralion vollständig berücksichtigt, alle Liganden elektrostatisch entsprechend MESQUAC-Vorgangsweise) durchgeführt.

Als experimentelle Vergleichsdaten dienten einerseits die experimentelle Hydratationsenergie des Ti(III)-Ions, andererseits die bekannten spektroskopischen Eigenschaften des Ti(III)-Aquokomplexes, bestehend aus der allgemein einem d—d-Übergang zugeordneten Bande mit einem Maximum bei 4900—5000 Å und einer als charge-transfer-Bande angesehenen Absorption beginnend bei etwa 3300 Å mit einem Maximum im UV¹². Während für den zweiten Übergang eine rechnerische Entsprechung durch Berechnung des ersten angeregten Zustands gleicher Multiplizität leicht gefunden werden kann, mußte für den d—d-Übergang eine vereinfachende Annahme gemacht werden, nämlich daß die Energie dieses Übergangs der Differenz aus dem Mittelwert der (nicht vollständig entarteten) unteren drei und oberen zwei „d“-MO's entspricht. Die beobachtete Bandenbreite des d—d-Übergangs ist ja ebenfalls auf diese Aufspaltung der Niveaus zurück-

zuführen, die Ermittlung eines dem Maximum entsprechenden Wertes scheint daher in erster Näherung gerechtfertigt.

Sämtliche Berechnungen wurden mit Hilfe eines für MESQUAC-Berechnungen modifizierten LCGO-MO-SCF-Programms von *Ahlich*, *Lischka* und *Stämmler* an der CDC Cyber 74 Rechenanlage der Technischen Universität Wien durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

1. Hydratationsenergien

Die mit den Partialladungen des ungebundenen Wassermoleküls erhaltenen Energiewerte (in Tab. 3 als II gekennzeichnet) sind, verglichen mit den Werten, die nach dem ursprünglich vorgeschlagenen^{1,2} MESQUAC-Verfahren resultieren (I, Tab. 3) durchwegs zu niedrig. Damit erscheint dieses Vorgehen, nämlich die Ermittlung der Partialladungen aus einer Berechnung eines einfachen Metall—Ligand-

Tabelle 3. Nach dem MESQUAC-Verfahren berechnete Solvationsenergien für Ti(III)-Ion in Wasser (in kcal/mol). I: Partialladungen aus Berechnung des 1:1-Komplexes; II: Partialladungen aus Berechnung des Liganden. Neben der Solvatisierungsenergie unter Einbeziehung aller inneren Sphären sind die Energien pro Ligandenmolekül für die jeweils äußerste Sphäre angegeben

Ansatz	1. Sphäre		2. Sphäre		3. Sphäre	
	<i>E</i>	<i>E</i> /H ₂ O	<i>E</i>	<i>E</i> /H ₂ O	<i>E</i>	<i>E</i> /H ₂ O
I	600,0	100,0	1014,2	34,5	1205,4	8,0
II	363,0	60,5	491,4	10,6	676,2	7,8

Komplexes inklusive eventueller CT-Korrektur als sinnvolle und notwendige Bedingung der Anwendung des vorgeschlagenen gemischt elektrostatisch-quantenchemischen Ansatzes. Die auf diese Weise erzielten Stabilisierungsenergien pro Solvensmolekül der ersten, zweiten und dritten Sphäre deuten darauf hin, daß für das Ti(III)-Ion eine starke Ordnung der Wassermoleküle der ersten und zweiten Sphäre vorliegt, wogegen die Anlagerung einer dritten Schicht nur eine relativ geringe Stabilisierung mit sich bringt, für die die Wasserstoffverbrückung von Solvensmolekülen untereinander eine nahezu ebenbürtige Konkurrenz darstellt. Eine fest gebundene dritte Hydratationssphäre scheint daher nicht wahrscheinlich.

2. Absorptionsspektrum

Die Werte, die für die einleitend besprochenen elektronischen Übergänge erhalten werden, stellen ein noch viel empfindlicheres

Kriterium für die Qualität der Ergebnisse der Berechnungsmethode dar, da in diesem Fall die Qualität der Wellenfunktion bzw. des quantenmechanischen Teils der Beschreibung wesentlich stärker in Erscheinung treten werden. Die Verwendung eines kleinen Basissatzes ist daher *a priori* eine zusätzliche Schwierigkeit. Darüber hinaus treten prozentuell sehr geringfügige Fehler in der Energie bereits in Form sehr

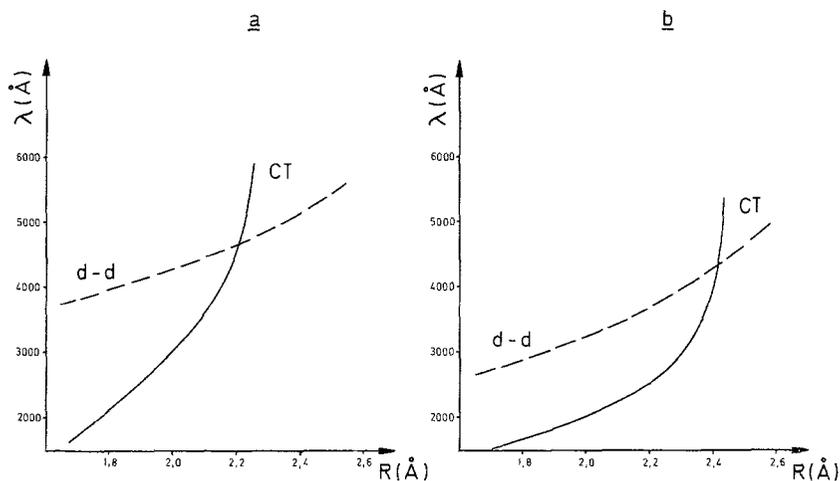


Abb. 1. Abhängigkeit der Wellenlängen für d—d- und Charge-transfer-Übergang vom Ti...O-Abstand; a) mit Partialladungen des ungebundenen Liganden; b) mit Partialladungen aus dem 1:1-Komplex

starker Verschiebungen der Wellenlänge auf. So entspricht etwa eine Verschiebung der Absorptionsbande von 4100 auf 5100 Å nur einer Energiedifferenz von etwa 13 kcal, was wiederum nur etwas mehr als 1 Prozent der Gesamt-Stabilisierungsenergie bzw. 23 ppm der Gesamtenergie des Systems entspricht.

Wiederum wurden beide im vorhergehenden Abschnitt angeführten Möglichkeiten der Wahl der Partialladungen getestet. Zunächst wurde die Abhängigkeit der den Übergängen entsprechenden Wellenlängen vom Bindungsabstand Ti...O untersucht. Die entsprechenden Diagramme (Abb. 1a und b) zeigen eine sehr starke Abhängigkeit der Wellenlängen von diesem Abstand, die bei einer Variation von $2,15 \text{ \AA} < R_{\text{TiO}} < 2,25 \text{ \AA}$ etwa einer Bandenbreite von mehreren Hundert Å entspricht. Dieser Wert spielt zwar neben der durch die

Nichtentartung der „d“-MO's zu erwartenden (und beobachteten) Bandenbreite des spektralen Übergangs keine entscheidende Rolle, doch steht die anhand des Kurvenverlaufs (Abb. 1a) erkennbare Asymmetrie der Wellenlängenabhängigkeit nicht in Widerspruch zu dem beobachteten „Tailing“ der Bande in Richtung des langwelligeren Teils.

Tabelle 4. *Berechnung der Wellenlänge für d—d- und Charge-transfer-Übergang des Ti(III)-Hexaquo-komplexes nach verschiedenen Methoden: I = Aufspaltung unbesetzter d-Funktionen in Feld der Ligandenpartialladungen; II = 1:1-Komplex, SCF-Rechnung; III = 1:6-Komplex, MESQUAC, 1 Ligand voll berücksichtigt; IV = 1:2-Komplex, SCF-Rechnung; V = 1:6-Komplex, MESQUAC, 2 Liganden voll berücksichtigt; EXP = beobachtete Absorptionsmaxima wäßriger Lösungen*

Methode	d → d (in nm)	CT (in nm)
I	1085	—
II	223	275
III	382	251
IV	443	256
V	495	207
EXP	490	UV, < 300

In Tab. 4 sind die nach verschiedenen Berechnungsansätzen erhaltenen Wellenlängen für das Absorptionsspektrum miteinander verglichen und den experimentellen Werten gegenübergestellt. Das Maximum der charge-transfer-Bande kann dabei nicht genau angegeben werden, da der Ligand Wasser in diesem Bereich selbst stark absorbiert. Auch für diesen Übergang ist auf Grund der starken Abhängigkeit von Geometrieänderungen, etwa im Rahmen von Schwingungen, ein Beitrag zur beobachteten Bandenbreite zu erwarten.

Die Werte der Tab. 4 zeigen, daß die Aufspaltung der d-Niveaus im unbesetzten Zustand unter Einwirkung der durch Partialladungen simulierten Wassermoleküle zu einem sehr unbefriedigenden Wert führt. Ausgehend vom isolierten Ti(III)-Ion wurde zunächst der Einfluß dieses Feldes aus Partialladungen untersucht. Der damit erhaltene Wert für den d—d-Übergang ist überraschend nahe am experimentellen Maximum, ein CT-Übergang kann naturgemäß nicht beschrieben werden.

Die Berechnung des 1:1-Komplexes führt zu ziemlich ähnlichen Werten für beide Übergänge, wobei besonders der d—d-Übergang

schlecht wiedergegeben wird. Die Hinzunahme der weiteren fünf Liganden im Rahmen des MESQUAC-Formalismus führt zu einer starken Verbesserung, doch ist der Wert immer noch etwa 100 nm vom experimentellen entfernt. Dieselbe Rechnung unter Benützung der Partialladungen des ungebundenen Wassermoleküls führt zwar zu einem guten Wert für den d—d-Übergang, doch liegt der entsprechende CT-Übergangswert weit in den langwelligen Bereich verschoben.

Tabelle 5. Prozentuelle Zusammensetzung der obersten 3 bzw. 4 MO's des nach MESQUAC-Verfahren berechneten Ti(III)-Hexaquo-Komplexes im Grundzustand (G) und angeregten Zustand (A) entsprechend Charge-transfer-Übergang

G	MO	%Ti (s)	%Ti (p)	%Ti (d)	%O	%H
	13	6,2	4,1	0,0	82,7	7,0
	14	0,0	0,0	2,7	97,3	0,0
	15	0,0	0,0	91,3	8,7	0,0
	Summe	2,1	1,4	31,3	62,9	2,3
A	13	1,3	1,6	0,0	91,6	5,6
	14	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0
	15	0,0	0,0	93,7	6,3	0,0
	16	0,0	0,0	96,0	4,0	0,0
	Summe	0,3	0,4	47,4	50,0	1,4

Somit war anzunehmen, daß die Beschreibung unter Einschluß eines einzigen Liganden in den quantenmechanischen Teil unzureichend ist, oder daß die zweite Hydratationssphäre einen Einfluß ausübt. Die zweite Frage wurde durch eine entsprechende Berechnung unter Einschluß dieser Sphäre negativ beantwortet. Es ergaben sich nur geringfügige Unterschiede (< 10 nm) in den Wellenlängen. Daher wurde ein zweiter Ligand der ersten Sphäre in die quantenmechanische Beschreibung einbezogen. Bereits im 1:2-Komplex liegt der d—d-Übergang deutlich besser, die Hinzunahme der restlichen 4 Liganden im MESQUAC-Formalismus führt schließlich nahezu zu den experimentellen Werten.

Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß im Rahmen des einfachsten MESQUAC-Ansatzes (ein Ligand voll berücksichtigt) relativ gute Annäherung an die Gegebenheiten der Übergangsmetallhydrate erzielt werden kann, daß aber die Zunahme eines weiteren Liganden ohne allzu großen Zeitaufwand eine deutliche Verbesserung erwarten läßt.

Abschließend werden noch einige Rechenzeiten (CDC Cyber 74) angegeben: Ti(III): 40 s, Ti(H₂O)₆, 1 Ligand vollst.: 150 s, 2 Liganden vollst.: 380 s, Ti(H₂O)₆(H₂O)₁₂(H₂O)₂₄: 520 s.

3. Analyse des „Charge-transfer“-Übergangs

Einerseits, um die Verlässlichkeit des Verfahrens zu untersuchen, andererseits um nähere Aussagen über den im kurzwelligen Teil des Spektrums von wäßrigen Ti(III)-Lösungen auftretenden Übergang zu erhalten, wurden die Eigenvektoren des mit MESQUAC berechneten Titan-HexaquoKomplexes auf ihre Zusammensetzung analysiert. Diese Untersuchung zeigte, daß sich beim Übergang vom Grundzustand in den niedrigsten angeregten Zustand gleicher Multiplizität wesentliche Veränderungen nur in der Zusammensetzung der obersten drei bzw. vier Eigenvektoren ergeben. In Tab. 5 ist die prozentuelle Beteiligung von Basisfunktionen des Zentralatoms und der Ligandenatome angegeben. Eine summarische Behandlung dieser Eigenvektoren zeigt, daß insgesamt die Beteiligung von Funktionen (vom d-Typ) des Metalls um 13,3% zunimmt, was bei den diesen Eigenvektoren zugeordneten 5 Elektronen einem Transfer von 0,67 Ladungseinheiten vom Liganden zum Zentralatom entspricht. Der Übergang ist somit im Einklang mit qualitativen Vorstellungen als L → M-Übergang zu charakterisieren.

Dank

Für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit wird dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich (Projekt 3061/3725) sowie der Universität Innsbruck (Jubiläumsfonds) gedankt.

Literatur

- ¹ B. M. Rode und G. J. Reibnegger, J. Chem. Soc. Faraday II, **75**, 178 (1979).
- ² B. M. Rode und R. Fussenegger, Mh. Chem. **108**, 703 (1977).
- ³ W. Kutzelnigg, Angew. Chem. **85**, 551 (1973).
- ⁴ B. M. Rode, Mh. Chem. **106**, 339 (1975).
- ⁵ L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances, London: The Chemical Society, 1958.
- ⁶ P. Schuster, W. Jakubetz und W. Marius, Topics in Current Chemistry **60**, 1—107 (1975).
- ⁷ H. Kistenmacher, H. Popkie und H. Clementi, J. Chem. Phys. **61**, 799 (1974).
- ⁸ H. Montgomery, Acta Cryst. **20**, 731 (1966).
- ⁹ H. Ohtaki und M. Maeda, Bull. Chem. Soc. Japan **47**, 2197 (1974).
- ¹⁰ H. Ohtaki, T. Yamaguchi und M. Maeda, J. Chem. Soc. Japan **49**, 701 (1976).
- ¹¹ J. O. Noell und K. Morokuma, Chem. Phys. Letters **36**, 465 (1975).
- ¹² M. C. Day und J. Selbin, Theoretical Inorganic Chemistry, New York: Reinhold Publ. Co. 1965.