

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.47

ЛОКАЛЬНОЕ АТОМНОЕ ОКРУЖЕНИЕ ИОНОВ Zn^{2+} В ВОДНОМ
РАСТВОРЕ $ZnCl_2$ НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ: ИССЛЕДОВАНИЯ
МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ XANES© 2023 г. В. Ю. Лысенко¹, М. А. Кременная¹, Г. Э. Яловега^{1,*}¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

* E-mail: yalovega@sfedu.ru

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

После доработки 20.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

На основе литературных данных проанализировано разнообразное локальное окружение ионов цинка в растворе $ZnCl_2$, зависящее от симметрии, типа лигандов, а также от концентрации раствора. Проведен теоретический анализ экспериментальных спектров XANES для K -края поглощения цинка в водном растворе $ZnCl_2$ критически малой концентрации (10^{-3} М). Показано, что доминирующими в этом растворе являются комплексы $Zn(H_2O)_6^{2+}$ с ионами Zn^{2+} , находящимися в октаэдрическом окружении молекулами воды.

DOI: 10.31857/S002347612302011X, EDN: BQHCUB

ВВЕДЕНИЕ

Практически все биохимические процессы протекают в растворах, в которых атомная и электронная структуры растворяемого вещества могут быть модифицированы растворителем. Исследование локального окружения переходных металлов в растворе — актуальная и достаточно сложная задача вследствие возможности их комплексообразования с молекулами растворителя, влияющего на реакционную способность. Например, цинк может быть полезным микроэлементом или токсикантом почти для всех существующих живых форм в зависимости от концентрации раствора и координации ионов цинка [1]. Высокая растворимость хлорида цинка в водном растворе определяет его роль в живой природе, так как от этого зависит его биоаккумуляция в организмах и растениях [2]. Кроме того, интерес к растворам $ZnCl_2$ обусловлен их использованием в качестве активного агента при адсорбции ионов различных металлов из сточных вод [3, 4] и катализе [5].

Локальную структуру иона Zn^{2+} в водных растворах $ZnCl_2$ изучали в разное время экспериментально и теоретически, в том числе в зависимости от концентрации раствора. В основном эти исследования проводили для больших концентраций хлорида цинка в водном растворе — от 1 до 30 М. Малые концентрации, менее 1 М, практически не исследовали. Однако именно они наиболее значимы при исследовании биологических

процессов. Растворы концентрацией от 5 до 27.5 М исследовали методом рентгеновской дифракции. В таких высококонцентрированных растворах цинк тетраэдрически координирован тремя хлоридными лигандами и одной молекулой воды [6]. Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния света не дали однозначного ответа на вопрос о локальном окружении ионов цинка в водном растворе $ZnCl_4^{2-}$. Обсуждалась вероятность существования как тетраэдрически координированного хлором цинка, так и октаэдрически координированных комплексов $ZnCl_4(H_2O)_2^{2-}$. Более поздние исследования подтвердили тетраэдрическую координацию Zn^{2+} в растворах большой концентрации [7]. Так как точную информацию о локальной структуре металлического центра в растворах часто трудно определить экспериментально, был проведен ряд исследований раствора $ZnCl_2$ методами многомасштабного моделирования. Структура и энергия образования хлоридов цинка ($ZnCl_n^{2-n}$, $n = 0-4$) в водном растворе была изучена *ab initio* квантово-механическими методами. Было предсказано существование комплексов $Zn(H_2O)_6^{2+}$, $ZnCl_2(H_2O)_2$, $ZnCl_3(H_2O)^-$ и $ZnCl_4^{2-}$ в растворе [8]. Природа делокализации электронов при переходе от лигандов к металлам в первой координационной сфере высокоспино-

вых комплексов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+/3+}$ и $2[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ была изучена на основе теории функционала электронной плотности [9].

Хорошо известно, что одним из методов определения локальной атомной структуры исследуемого элемента является рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS – X-Ray Absorption Spectroscopy) с использованием синхротронного излучения. Спектроскопия XAS хорошо адаптирована к исследованию таких сложных объектов, как металлосодержащие координационные комплексы, например металлопротеины, и может выступать в качестве метода, повышающего точность определения структуры металлических центров по сравнению с традиционными методами [10]. Прежде всего это селективный метод, который позволяет определить локальное окружение конкретного элемента, что важно при изучении конденсированных сред со сложным химическим составом. Разновидностью спектроскопии XAS является рентгеновская спектроскопия поглощения в околопороговой области (X-Ray Absorption Near Edge Structure – XANES), которая в отличие от протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (Extended X-Ray Absorption Fine Structure – EXAFS) позволяет определять локальную симметрию окружения поглощающего атома (валентные углы химической связи). Кроме того, спектроскопия XANES информативна при низкой концентрации исследуемого элемента в различных агрегатных состояниях – аморфном, кристаллическом, растворе, смеси различных фаз [11]. Она применима ко всем металлам в различных оксидных состояниях, в том числе к спектроскопически “бесшумным элементам”, таким как цинк. Эти возможности особенно важны при исследованиях элементов, для которых другие методы менее доступны [12, 13]. Теоретическое моделирование спектров XANES позволяет преодолеть одно из его основных ограничений – усреднение экспериментального спектра при различных видах окружения исследуемого элемента. В [14] было продемонстрировано преимущество такого подхода при определении лигандного окружения в комплексах $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$ в растворе соляной кислоты.

Аквакомплексы, подобные исследуемым, ранее изучали методом EXAFS-спектроскопии [15–17] при концентрациях от 30 до 0.1 М. В настоящей работе локальная атомная структура ионов цинка Zn^{2+} в водном растворе ZnCl_2 сверхнизкой концентрации (10^{-3} М) определена на основе теоретического анализа околопороговой области экспериментального спектра XANES, полученного в [18].

МЕТОДЫ

Измерения анализируемых спектров проводили в Курчатовском центре синхротронного излучения на линии поворотного магнита LANGMUIR во флуоресцентном режиме в условиях полного внешнего отражения. Раствор соли заливали в лэнгмюровскую ванну, XANES-спектры записывали вблизи критического угла полного внешнего отражения при $\theta \geq \theta_c$ в течение 24 ч.

Теоретический анализ спектров рентгеновского поглощения для K -краев цинка проводили методом конечных разностей с использованием полного потенциала с помощью программы FDMNES версии 2022 г. [19]. Размер кластеров, включаемых в расчет, подбирали таким образом, чтобы в него входили все атомы исследуемой модели ($\sim 4 \text{ \AA}$). Для полученных спектров проводили процедуру лоренцевской свертки для учета эффектов уширения. Структурные параметры используемых в расчете моделей были взяты из литературных источников.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из факторов, осложняющих процедуру определения параметров водных комплексов, является то, что их структура находится в динамике и может иметь несколько различных конфигураций. Хлорид цинка в водном растворе может образовывать комплексы разных видов, некоторые из них имеют более одной конформации. Экспериментальные данные указывают на существование ZnCl^+ , ZnCl_2 , ZnCl_3^- и ZnCl_4^{2-} с разным количеством связанных молекул воды в различном геометрическом окружении [20]. Расчеты *ab initio* показали возможность образования линейных $\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$, тетраэдрических $\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, плоских ZnCl_3^- , тетраэдрических ZnCl_4^{2-} и октаэдрических $\text{ZnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ комплексов [8]. Кроме того, локальное окружение ионов Zn^{2+} зависит от концентрации растворенного вещества. Например, с помощью метода молекулярной динамики было показано, что образование комплексов, содержащих более одного иона цинка, маловероятно при малых концентрациях (менее 4 М). В работе исследовали комплексообразование ионов Zn^{2+} в водном растворе ZnCl_2 очень малой концентрации (10^{-3} М). Следовательно, наиболее вероятным кажется образование одиночных комплексов, а не больших кластеров с несколькими ионами цинка, что согласуется с данными [21]. Анализ литературных данных показал идентичность спектров XANES раствора ZnCl_2 концентрацией 0.15 и 1 М и спектра раствора концентрацией 10^{-3} М – совпадают форма и энергетические положения пиков (рис. 1). Различия состоят в интенсив-

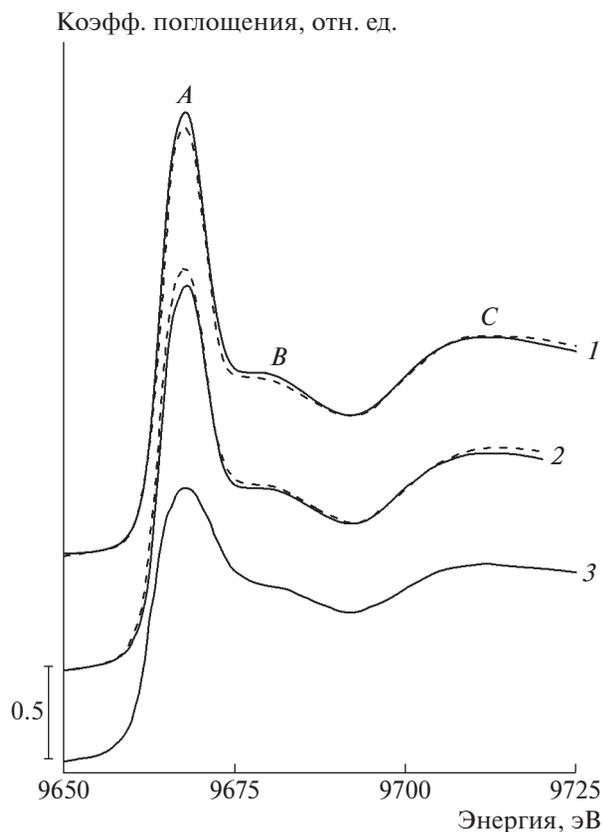


Рис. 1. Экспериментальные спектры XANES Zn^{2+} в водных растворах $ZnCl_2$ концентрацией: 1 – 10^{-3} М (сплошная линия [18], штриховая [22]); 2 – 0.15 М (штриховая линия), $Zn(NO_3)_2$ (сплошная линия) [23]; 3 – 0.5 М [24].

ности основного пика *A* – с увеличением концентрации он уменьшается. Из всех приведенных спектров Zn^{2+} следует, что он имеет октаэдрическую координацию, спектр раствора концентрацией 10^{-3} М практически полностью совпадает со спектром из [22] (рис. 1, кривая 1). Сопоставле-

ние экспериментальных спектров хлорида цинка и нитрата цинка при одинаковых концентрациях показало их практически полную идентичность (рис. 1, кривая 2). Таким образом, основываясь на анализе только экспериментальных спектров XANES, сложно сделать вывод о лигандном окружении ионов цинка в водном растворе.

Анализ литературных данных показывает, что основные различия в локальном окружении октаэдрически координированных комплексов Zn^{2+} в водных растворах $ZnCl_2$ состоит в типе лигандов и длине химической связи между цинком и его ближайшим окружением.

В [25] отмечено, что при низких концентрациях хлорида цинка в водном растворе наиболее вероятными являются комплексы $Zn(H_2O)_6^{2+}$, $ZnCl(H_2O)_5^+$ и $ZnCl_2(H_2O)_4^0$. После проведенных расчетов методом молекулярной динамики была показана доминирующая роль комплексов $Zn(H_2O)_6^{2+}$ и $ZnCl(H_2O)_5^+$. Если образование комплексов $Zn(H_2O)_6^{2+}$ подтверждено практически всеми исследованиями, то возможность образования $ZnCl(H_2O)_5^+$ дискутируется. Тем не менее вероятность образования комплексов $ZnCl(H_2O)_5^+$ была определена методом молекулярной динамики [8] и подтверждена для некоторых концентраций рентгеновской дифракцией [26]. Основываясь на результатах экспериментальных и теоретических исследований, проведенных различными авторами, были построены структурные модели возможных комплексов цинка в водном растворе (рис. 2). Были рассмотрены три возможные модели лигандного окружения Zn^{2+} в геометрии октаэдра. В первой модели $Zn(H_2O)_6$ (модель 1) Zn^{2+} окружен шестью молекулами воды, во второй модели $ZnCl(H_2O)_5$ (модель 2) окружение Zn^{2+} – ис-

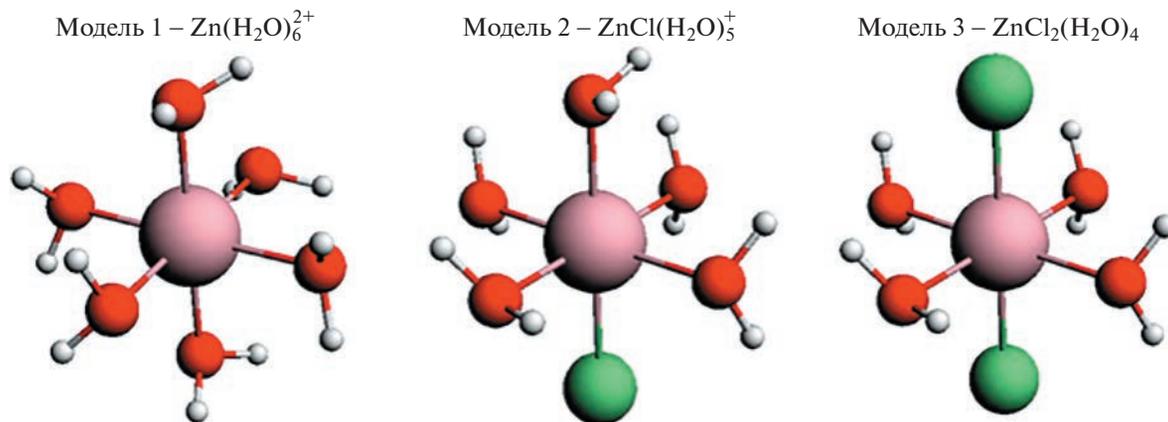


Рис. 2. Структурные модели окружения иона Zn^{2+} в водном растворе $ZnCl_2$.

Таблица 1. Длина химической связи в структурных моделях комплексов Zn^{2+} в водном растворе $ZnCl_2$ из различных литературных источников

Комплекс	Модель	Связь	Длина связи (теория), Å	Длина связи (эксперимент), Å	Литература
$Zn(H_2O)_6^{2+}$	1.1	Zn–O	2.05		[27]
	1.2	Zn–O	2.08		[28]
	1.3	Zn–O	2.14		[8]
$ZnCl(H_2O)_5^+$	2.1	Zn–O	2.16, 2.19, 2.20, 2.21		[8]
		Zn–Cl		2.27	
	2.2	Zn–O		2.10	[14]
		Zn–Cl		2.46	
	2.3	Zn–O		2.07	[29]
		Zn–Cl		2.24	
	2.4	Zn–O	2.03		[25]
Zn–Cl		2.29			
2.5	Zn–O		2.04	[30]	
	Zn–Cl		2.33		
$ZnCl_2(H_2O)_4$	3.1	Zn–O		2.09	[31]
		Zn–Cl		2.28	
	3.2	Zn–O	2.22		[8]
		Zn–Cl	2.35		

каженный октаэдр с пятью молекулами воды и одним атомом хлора, в третьей модели $ZnCl_2(H_2O)_4^0$ (модель 3) ион цинка имеет два лиганда хлора и четыре молекулы воды.

Межатомные расстояния Zn–O и Zn–Cl в первой координационной сфере окружения иона цинка также варьируются в зависимости от метода определения. В табл. 1 приведены данные о длинах связи Zn–O и Zn–Cl для различных моделей и литературные источники, на основе которых они были построены.

Для структурных моделей (рис. 2) с различными расстояниями Zn–O и Zn–Cl были рассчитаны теоретические спектры XANES за *K*-краем поглощения цинка. Общие тенденции изменения теоретических спектров представлены на рис. 3. Характерной особенностью спектров всех моделей является недооценка интенсивности особенности *B* по сравнению с экспериментальным спектром. Такое поведение характерно для теоретических расчетов, проводимых с помощью программного комплекса FDMNES, и наблюдалось при расчетах *K*-краев поглощения кобальта в комплексах $[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Co^{II}(H_2O)_5Cl]^+$ с

идентичным окружением хлорида кобальта [14]. Выраженность особенности *B* в теоретических спектрах XANES зависит от степени искажения октаэдра при увеличении аксиальных межатомных расстояний Zn–O или Zn–Cl (не приведен здесь). Теоретические спектры XANES для моделей 2 и 3 различаются формой не существенно. Основные различия в спектрах всех моделей выражаются в изменении энергетических расстояний между пиками *A* и *B*, обусловленном изменением межатомных расстояний Zn–O и Zn–Cl. Согласно этим данным с экспериментальным спектром хорошо согласуются спектры модели 1.1, расстояния в которой определены методом XAS. Отличие спектров модели 1 от спектров моделей 2 и 3 состоит в возникновении особенности *A'*, характерной для искаженного октаэдра и обусловленной энергетическим переходом электрона $1s \rightarrow 3d$, запрещенным дипольным переходом в centrosymmetric системе. Предкраевая особенность *A'* отсутствует в спектрах модели 1 и экспериментальном спектре, что говорит в пользу доминирования комплексов $Zn(H_2O)_6^{2+}$ в водном растворе $ZnCl_2$ концентрацией 10^{-3} моль/л.

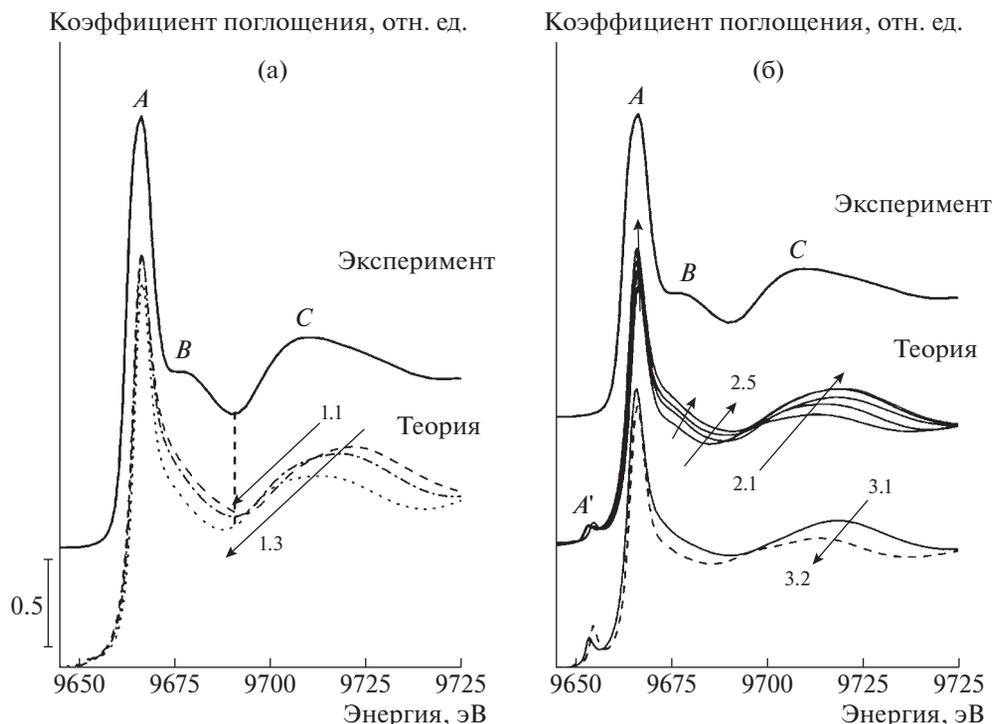


Рис. 3. Сравнение с экспериментальным спектром раствора ZnCl_2 концентрации 10^{-3} М [18] теоретических спектров для различных моделей окружения ионов Zn^{2+} , представленных в табл. 1: а – молекулами воды с различными меж-атомными расстояниями Zn-O (1.1–2.05, 1.3–2.14 Å), б – молекулами воды и ионами хлора с различными расстояниями Zn-O и Zn-Cl (2.1–2.16, 2.19, 2.20, 2.21, 2.27 Å, 2.5–2.04, 2.33 Å, 3.1–2.09, 2.28 Å, 3.2–2.22, 2.35 Å).

ВЫВОДЫ

По данным спектроскопии рентгеновского поглощения XANES водного раствора ZnCl_2 концентрацией 10^{-3} М, полученного в ленгмюровской ванне, исследовано локальное атомное окружение ионов Zn^{2+} . На основе литературных данных проанализировано разнообразное локальное окружение ионов цинка в растворе ZnCl_2 , зависящее от симметрии, типа лигандов, а также от концентрации раствора. При малых концентрациях (менее 1 М) наиболее вероятными являются одиночные водные октаэдрические комплексы $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+$ и $\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^0$. Теоретическое моделирование спектров XANES показало, что доминирующими комплексами в водном растворе критически малой концентрации ($\sim 10^{-3}$ М) являются комплексы $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Ионы цинка в растворе октаэдрически координированы молекулами воды.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант для государственной поддержки молодых российских ученых № МК-2767.2021.1.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sandstead H.H. // Handbook on the Toxicology of Metals, 4th ed., Elsevier, 2014. P. 1369.
2. Pipan-Tkalec Z., Drobne D., Jemec A. et al. // Toxicology. 2010. V. 269. P. 198. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2009.08.004>
3. Kula I., Uğurlu M., Karaoğlu H. et al. // Bioresour. Technol. 2008. V. 99. P. 492. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.015>
4. Yusuff A.S., Lala M.A., Thompson-Yusuff K.A. et al. // S. Afr. J. Chem. Eng. 2022. V. 42. P. 138. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.08.002>
5. Wen D., Fang Z., He H. et al. // Int. J. Chem. React. Eng. 2018. V. 16. P. 20170256. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2017-0256>
6. Kruh R.F., Standley L. // Inorg. Chem. 1962. V. 1. P. 941.
7. Eastela J., Giaquintap V., March N.H. et al. // Chem. Phys. 1983. V. 76. P. 125.
8. Parchment O.G., Vincent M.A., Hillier I.H. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 9689.
9. Pokhrel N., Lamichhane H.P. // J. Sci. Technol. 2018. V. 22. P. 148. <https://doi.org/10.3126/jist.v22i2.19607>
10. Yalovega G.E., Kremennaya M.A. // Crystallography Reports. 2020. V. 65. P. 813. <https://doi.org/10.1134/S1063774520060395>

11. *Фетисов Г.В.* Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. М.: Физматлит, 2007. 672 с.
12. *Aziz E.F., Ottosson N., Bonhommeau S. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. P. 68103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.068103>
13. *Shi W., Punta M., Bohon J. et al.* // *Genome Res.* 2011. V. 21. P. 898. <https://doi.org/10.1101/gr.115097.110>
14. *Uchikoshi M., Shinoda K.* // *Struct. Chem.* 2019. V. 30. P. 945. <https://doi.org/10.1007/s11224-018-1245-7>
15. *D'Angelo P., Zitolo A., Ceccacci F. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 135. P. 15450. <https://doi.org/10.1063/1.3653939>
16. *D'Angelo P., Barone V., Chillemi G. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 1958. <https://doi.org/10.1021/ja015685x>
17. *Dreier P., Rabe P.* // *J. Phys. Colloq.* 1986. V. 47. P. C8-809. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:19868155>
18. *Новикова Н.Н., Якунин С.Н., Ковальчук М.В. и др.* // *Кристаллография.* 2019. Т. 64. № 6. С. 931.
19. *Joly Y.* // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 63. P. 125120.
20. *Silber H.B., Simon D., Gaizer F.* // *Inorg. Chem.* 1984. V. 23. P. 2844.
21. *Brugger J.L., Liu W., Etschmann B. et al.* // *Chem. Geol.* 2016. V. 447. P. 219.
22. *Alloteau F., Valbi V., Majérus O. et al.* // *Glass Atmospheric Alteration: Cultural Heritage, Industrial and Nuclear Glasses.* Hermann, 2019. P. 192.
23. *Nelson J.* // *J. Synchrotron Radiat.* 2021. V. 28. P. 1119. <https://doi.org/10.1107/S1600577521004033>
24. *Walker A., Vratsanos M., Kozawa S. et al.* // *Soft Matter.* 2019. V. 15. P. 7596.
25. *Harris D.J., Brodholt J.P., Harding J.H. et al.* // *Mol. Phys.* 2001. V. 99. P. 825. <https://doi.org/10.1080/00268970010015588>
26. *Paschina G., Piccaluga G., Pinna G. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. P. 5745.
27. *Takahashi M., Tanida H., Kawauchi S. et al.* // *J. Synchrotron Radiat.* 1999. V. 6. P. 278.
28. *Magini M., Licheri G., Paschina G. et al.* // *X-ray Diffraction of Ions in Aqueous Solution: Hydration and Complex Formation.* CRC Press: Boca Raton, FL, 1988. P. 284.
29. *Paschina G., Piccaluga G., Pinna G. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. P. 5745.
30. *Liu W., Borg S.J., Testemale D. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2011. V. 75. P. 1227. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.12.002>
31. *Powell H., Gullidgep M.N., Neilsong W. et al.* // *Molec. Phys.* 1990. V. 71. P. 1107.