УДК 546.72:544.18 doi: 10.15407/hftp17.03.308

О.О. Пасенко [1] (https://orcid.org/0000-0003-3486-1864),
Є.С. Осокін [2] (https://orcid.org/0000-0001-8894-0723)

КВАНТОВОХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЦИРКОНІЛЬНИХ КОМПЛЕКСІВ: МЕТАНСУЛЬФОНАТУ, КАРБОНАТУ, ХЛОРИДУ ТА СУЛЬФАТУ

[1] Дніпровський державний технічний університет
вул. Дніпробудівська, 2, Кам'янське, Дніпропетровська область, 51900, Україна, E-mail: zirconia@ukr.net
[2] Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова Національної академії наук України
вул. Метрологічна, 14-Б, Київ, 03143, Україна, E-mail: osokin@cf.dnu.dp.ua

У роботі проведено квантовохімічне моделювання цикронільних комплексів з різними лігандами (метансульфонатом, хлоридом, карбонатом та сульфатом) у водному середовищі із застосуванням методів DFT/B3LYP та теорії QTAIM. Метою дослідження було встановлювання впливу природи лігандів на будову, іонність/ковалентність зв'язків у цирконієвих комплексах і проаналізувати, як ці особливості впливають на осадження гідроксиду цирконію з водних розчинів різних солей. Розраховано ефективні заряди, енергії зв'язування та геометричні параметри комплексів. Показаний вплив природи лігандів на характер іонного або ковалентного зв'язку в цикронільних комплексах. Показано, що сульфатні комплекси цирконілу утворюють цикли електронної густини за участю чотирьох атомів, тоді як комплекс $[ZrO(CH_3SO_3)_2]$ формує шестичленний цикл за рахунок слабкого водневого зв'язку. Проаналізовано вплив лігандів на енергію зв'язування цирконільного атома Оксиґену, яка спадає в ряду $[ZrOCl_2] > [ZrO(MS)_2] > [ZrO(CO_3)] > [ZrO(SO_4)_2]^{2-}$, що свідчить про конкуруючий вплив між зв'язками Zr=O та Zr–L. Було встановлено, що зменшення іонності зв'язку спадає в ряду $[ZrO(MS)_2] \rightarrow [ZrO(CO_3)] \rightarrow [ZrOCl_2] \rightarrow [ZrO(SO_4)_2]^{2-}$. Отримані результати демонструють, що мінімальний базис 3-21G є недостатнім для адекватного опису електронної структури цирконілових комплексів, оскільки занижує ефективний заряд металу та дещо подовжує зв'язок Zr=O. Основний внесок у покращення опису забезпечує розширення базису для лігандів, тоді як додавання поляризаційних функцій на атомі цирконію має другорядний характер. Експериментально досліджено процес осадження цирконій гідроксиду з розчинів цирконій оксихлориду та цирконій метансульфонату в діапазоні pH від 1 до 12. Встановлено, що залежність об'єму осаду від pH має екстремальний характер, при чому для цирконій метансульфонату значний об'єм осаду утворюється вже при pH 2. Зміна об'єму осаду пояснюється утворенням різних гідроксокомплексів цирконію при різних значеннях pH. Максимальний об'єм осаду для метансульфонату спостерігався при pH 4, а для оксихлориду – при pH 6, що відповідає формуванню кластерів типу $Zr_4(OH)_{16}$. Подальше підвищення pH призводить до зменшення об'єму осаду через утворення більш щільних структур – $Zr_4O_2(OH)_{12}$ та $ZrO(OH)_2$. Таким чином, цирконій метансульфонат демонструє високу ефективність як прекурсор для синтезу нанодисперсних форм цирконій гідроксиду та потенційно стабілізованого ZrO_2.

***Ключові слова**: DFT, QTAIM, комплекси цирконію, цирконій метансульфонат, цирконій оксихлорид, цирконій гідроксид, осадження*

ВСТУП

Стабілізований діоксид цирконію має сукупність унікальних властивостей, що дозволяють використовувати його в широкому спектрі застосувань: теплові бар'єрні покриття, функціональна кераміка, матеріали паливних комірок, біомедичні пристрої [1, 2]. Для отримання заданих властивостей діоксиду цирконію необхідно забезпечити контрольований синтез. Для отримання високоякісних керамічних матеріалів на основі діоксиду цирконію необхідно розуміти процеси, що відбуваються на кожному етапі отримання порошку діоксиду цирконію.

Діоксид цирконію існує в трьох кристалічних модифікаціях: моноклінна існує нижче ≈ 1000 °C, тетрагональна від ≈ 1000 до ≈ 2350 °C, а кубічна вище ≈ 2350 °C і до температури плавлення. Процес переходу моноклинної модифікації в тетрагональну та тетрагональної в моноклинну супроводжується великою зміною об'єму 7.5–7.7 % [3].

This is an open access article under the CC BY 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)
© О.О. Пасенко, Є.С. Осокін, 2026

Нестабілізований діоксид цирконію має низьку стійкість до різкої зміни температури. Ці процеси призводять до зменшення міцності, появи тріщин та повного руйнування виробу.

Використання домішкових іонів (Mg, Ca, Y, Sc, Ce), дозволяє стабілізувати високотемпературні фази після спікання. Наприклад, включення ітрію до ґратки цирконію в кількості 3 мол. % забезпечує отримання тетрагональної ґратки у всьому інтервалі температур існування твердого діоксиду цирконію. Додавання більшої кількості стабілізатора забезпечує стабілізацію кубічної кристалічної ґратки.

На даний момент відома велика кількість методів отримання діоксиду цирконію: золь-гель, співосадження, гідротермальний, сольвотермальний, хімічне осадження з газової фази та інші [4]. Метод співосадження має істотні переваги над іншими в контексті контролю розміру, розподілу, чистоти порошкового матеріалу.

Таким чином, здатність контролювати та керувати процесом отримання порошкових матеріалів як чистого діоксиду цирконію, так і його стабілізованих модифікацій є важливою задачею. Розуміння та контроль механізмів на всьому шляху отримання діоксиду цирконію осадження-сушка-прожарювання є фундаментальними для досягнення бажаної кристалічної структури.

В літературі є відомості, де використовують метансульфонат цирконію для отримання порошкових матеріалів діоксиду цирконію [5, 6].

Відомо, що основним матеріалом для отримання високоякісних порошків діоксиду цирконію є оксихлорид цирконію. Використання інших прекурсорів не дозволяє отримувати порошки високої якості. Останні літературні дані [5, 6] показують можливість отримання таких матералів. Тому проведення квантовохімічного моделювання цирконієвих сполук: метансульфонату, хлориду, карбонату та сульфату є цікавим для розуміння природи солі метансульфонату цирконію, а також провести порівняння осадження комплексів цирконію метансульфонату та оксихлориду.

В попередній роботі [7] було проведено квантовохімічне моделювання геометричної та електронної будови цирконілових комплексів метансульфонату та сульфату у водному середовищі. Показана можливість існування у водному розчині таких геометричних структур як $[ZrO(CH_3SO_3)_2]$ та $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$. При цьому, як показано в роботі [8], комплекс $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$ є єдиним сульфатним цирконіловим комплексом, здатним розчинятися у водному середовищі, тому саме він і був обраним для порівняння. Крім того, зазначається [9], що у кристалічному вигляді може існувати комплекс цирконіл метансульфонату тетрагідрату – $[ZrO(CH_3SO_3)_2] \cdot 4H_2O$ (далі $CH_3SO_3^-$ – MS). Також відомо, що у водному середовищі можуть утворюватися різні форми галогенідів цирконію. Як правило, вони утворюють цирконілові комплекси, наприклад $ZrOCl_2$ [10].

Тому з метою порівняння деяких «класичних» прекурсорів для отримання ZrO_2 з цирконіл метансульфонатом як альтернативного прекурсора являло інтерес провести порівняльне квантово-хімічне дослідження цирконілових розчинних комплексів: метансульфонату, сульфату, хлориду та карбонату, а також провести порівняння осадження комплексів цирконію метансульфонату та оксихлориду в діапазоні pH від 1 до 12.

МЕТОДИКА КВАНТОВОХІМІЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Квантовохімічне моделювання було проведено за допомогою таких програмних пакетів, як Gaussian 03 [11], AIM2000 [12] та AIMALL [13, 14]. Моделювання виконувалось за допомогою методу DFT/B3LYP [15, 16], для якого похибка довжини зв'язку знаходиться в порядку ~ 0.013–0.026 Å (середня абсолютна помилка), а кути – близько ~ 0.6–1°. Для опису атомів Цирконію були обрані базисні набори 3-21G [17–19], 3-21G(d) та LANL2DZ з ефективним остовним потенціалом (ECP). Атоми лігандів описувались за допомогою базисного набору 6-311G(d,p). Сольватаційні ефекти враховувались з використанням моделі поляризаційного континууму PCM [20, 21] для водного середовища. Розрахунки енергій зв'язування між атомами в комплексах проводились з використанням теорії QTAIM [22] та рівняння Еспінози [23]. Ефективний ядерний заряд (Z_{eff}) розраховувався за допомогою теорії натуральних орбіталей

(NBO) [24]. Розрахунок енергетичних ефектів здійснювався за різницями енергій Гіббса (ΔE_G) (Sum of electronic and thermal Free Energies). Також для порівняння були наведені такі енергетичні параметри як повна електронна енергія системи (E), сума повної електронної енергії та корекційних поправок до енергій Гібса (E_G), ентальпії (E_H), енергії нульових коливань (E_{ZPE}). За допомогою програми Gaussian 03 була проведена оптимізація геометричної структури комплексів в рамках методів DFT/B3LYP/PCM з наступним розрахунком NBO та термодинамічних параметрів. Програмні пакети AIM2000 та AIMALL використовувались для розрахунку та візуалізації результатів аналізу QTAIM. Вихідні геометричні структури сульфатного та метансульфонатного комплекса цирконію брались з нашої попередньої роботи [7].

У градуйований циліндр об'ємом 100 мл вносили розчин солі цирконію із заданою молярною концентрацією. До отриманого розчину додавали розраховану кількість гідроксиду амонію, необхідну для досягнення визначеного значення pH, після чого суміш інтенсивно перемішували. Далі об'єм доводили дистильованою водою до позначки 100 мл та повторно перемішували. Після цього проводили вимірювання об'єму утвореного осаду та значення pH суспензії. Дослідження проводили в інтервалі pH від 1 до 12.

Відомо, що видимий об'єм осадів гідроксидів цирконію, як і вміст у них води, значною мірою залежить від умов осадження [25]. Зокрема, об'єм гідратованого осаду визначається концентрацією вихідних компонентів, порядком та швидкістю змішування розчинів, природою аніонів солей та катіонів-осаджувачів, а також температурою, значенням pH середовища та тривалістю старіння осаду. Порівняння результатів визначення вмісту води в осадах з даними щодо їхнього видимого об'єму дозволяють встановити чіткий зв'язок між цими характеристиками. Було показано, що осади з вищим вмістом неструктурної (фізично зв'язаної) води мають більший об'єм.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

У таблиці 1 наведено результати енергетичних характеристик оптимізованих комплексів, а також ефективного заряду центрального атома та значення міжатомного зв'язку Zr=O в рамках базисних наборів 3-21G, 3-21G/6-311G(d,p), 3-21G(d)/6-311G(d,p) та LANL2DZ ECP/6-311G(d,p). Для варіанта 3-21G, застосованого до всієї системи, ефективний заряд цирконію перебуває в межах 1.34–2.08 залежно від природи ліганда. Найменше значення встановлено для комплекса $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$, що узгоджується з високою донорною здатністю сульфат-іонів і значною делокалізацією електронної густини.

Перехід до комбінованого базису 3-21G/6-311G(d,p) супроводжується систематичним зростанням ефективного заряду цирконію (до 1.90–2.42). Це свідчить про більш коректний опис поляризаційних ефектів у лігандному оточенні та зменшення штучної делокалізації електронної густини, притаманної мінімальному базису. Додавання поляризаційних функцій на атомі цирконію (3-21G(d)/6-311G(d,p)) практично не змінює значення ефективного заряду (відхилення не перевищують 0.02), що вказує на другорядний внесок d-функцій металу порівняно з розширенням базису для лігандів. Також показано, що додавання d-функцій до атома цирконію (3-21G(d)/6-311G(d,p)) практично не впливає на довжину зв'язку (відмінності становлять 0.002–0.004 Å), що підтверджує незначний внесок поляризації металу в межах даної моделі. У випадку використання LANL2DZ ECP/6-311G(d,p) спостерігається подальше збільшення ефективного заряду (до 2.57–2.58 для нейтральних комплексів). Це зумовлено застосуванням ефективного остовного потенціалу, який модифікує розподіл валентної електронної густини та враховує релятивістичні ефекти у середньому полі.

Абсолютні значення повної електронної енергії не підлягають прямому порівнянню між повноелектронними та ECP-розрахунками через різну кількість явно врахованих електронів. Проте в межах повноелектронних підходів спостерігається закономірне зниження енергії при розширенні базису, що відображає покращений опис електронної кореляції. Різниця між результатами 3-21G/6-311G(d,p) та 3-21G(d)/6-311G(d,p) є незначною, що свідчить про обмежений вплив додаткових

поляризаційних функцій на металевому центрі на загальну стабілізацію системи.

У всіх розглянутих базисних комбінаціях зберігається однакова тенденція зміни термодинамічних функцій, що свідчить про термодинамічну узгодженість отриманих результатів.

Таблиця 1. Значення енергетичних характеристик, ефективного заряду та міжатомного зв'язку Zr=O досліджуваних комплексів

Complex	Z_{eff}(Zr)	r(Zr=O), Å	E, H	E_{ZPE}, H	E_G, H	E_H, H
3-21G						
$ZrO(CH_3SO_3)_2$	1.981	1.785	-4919.81544	-4919.711788	-4919.756614	-4919.695179
$ZrOCO_3$	2.078	1.773	-3861.741813	-3861.723162	-3861.754003	-3861.716534
$[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$	1.338	1.788	-4990.323229	-4990.290098	-4990.33157	-4990.276222
$ZrOCl_2]$	2.084	1.753	-4515.472532	-4515.467539	-4515.49895	-4515.461141
3-21G/6-311G(d,p)						
$ZrO(CH_3SO_3)_2$	2.418	1.754	-4927.361599	-4927.255738	-4927.301045	-4927.239896
$ZrOCO_3$	2.382	1.766	-3863.542724	-3863.523618	-3863.554428	-3863.517022
$[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$	1.903	1.772	-4998.328069	-4998.291574	-4998.332861	-4998.278264
$ZrOCl_2]$	2.241	1.745	-4520.176938	-4520.17222	-4520.20371	-4520.165742
3-21G(d)/6-311G(d,p)						
$ZrO(CH_3SO_3)_2$	2.402	1.758	-4927.365733	-4927.259273	-4927.302594	-4927.243822
$ZrOCO_3$	2.368	1.765	-3863.541716	-3863.523188	-3863.554771	-3863.516238
$[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$	1.903	1.772	-4998.328072	-4998.291578	-4998.332869	-4998.278268
$ZrOCl_2]$	2.241	1.743	-4520.17694	-4520.172222	-4520.203712	-4520.165744
LANL2DZ ECP/6-311G(d,p)						
$ZrO(CH_3SO_3)_2$	2.568	1.796	-1449.744747	-1449.638237	-1449.681319	-1449.62285
$ZrOCO_3$	2.575	1.219	-385.924384	-385.905355	-385.936251	-385.898744
$[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$	2.088	1.811	-1520.706378	-1520.669963	-1520.712398	1520.656594
$ZrOCl_2]$	2.282	1.785	-1042.556589	-1042.552049	-1042.583692	-1042.545497

Результати розрахунку енергетичного ефекту Гіббса утворення цирконіл метансульфонату за рівнянням (1) показали, що це є енергетично вигідний процес:

$$2CH_3SO_3H + ZrOCO_3 =$$

$$= ZrO(CH_3SO_3)_2 + CO_2 + H_2O,\ \Delta E_G \qquad (1)$$

Про це свідчать негативні значення ΔE_G розрахованих різною комбінацією базисних наборів. Як видно з таблиці 2 значення ΔE_G, розраховане в рамках базисного набору 3-21G, істотно відрізняється від данних для інших наборів. Найнижче значення ΔE_G для реакції (1) було отримане з використанням комбінації базисних наборів 3-21G(d)/6-311G(d,p). Також видно, що використання комбінацій базисних наборів в цілому дає більш відтворювані результати.

Проведений аналіз розподілу електронної густини показав, що сульфатні комплекси цирконілу утворюють цикли електронної густини, про що свідчить наявність критичної точки (3;+1), яка відповідає за мінімум електронної густини. Такі циклічні утворення спостерігаються у всіх бідендатних комплексах (де атом Цирконію сполучається з декількома атомами Оксиґену в одному ліганді (рис. 1)).

Таблиця 2. Значення енергетичного ефекту Гібса утворення цирконіл метансульфонату (1)

Базисний набір	ΔE_G, кДж/моль
3-21G	–106.21
3-21G/6-311G(d,p)	–245.84
3-21G(d)/6-311G(d,p)	–249.01
LANL2DZ/6-311G(d,p)	–241.77

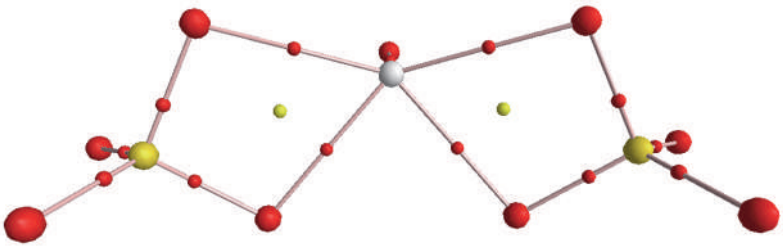


Рис. 1. QTAIM-топологічний аналіз аніонного комплекса $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$: червоні великі точки – максимуми електронної густина (атоми), червоні дрібні точки – критичні точки (3;–1), які відповідають за наявність хімічного зв'язку між атомами

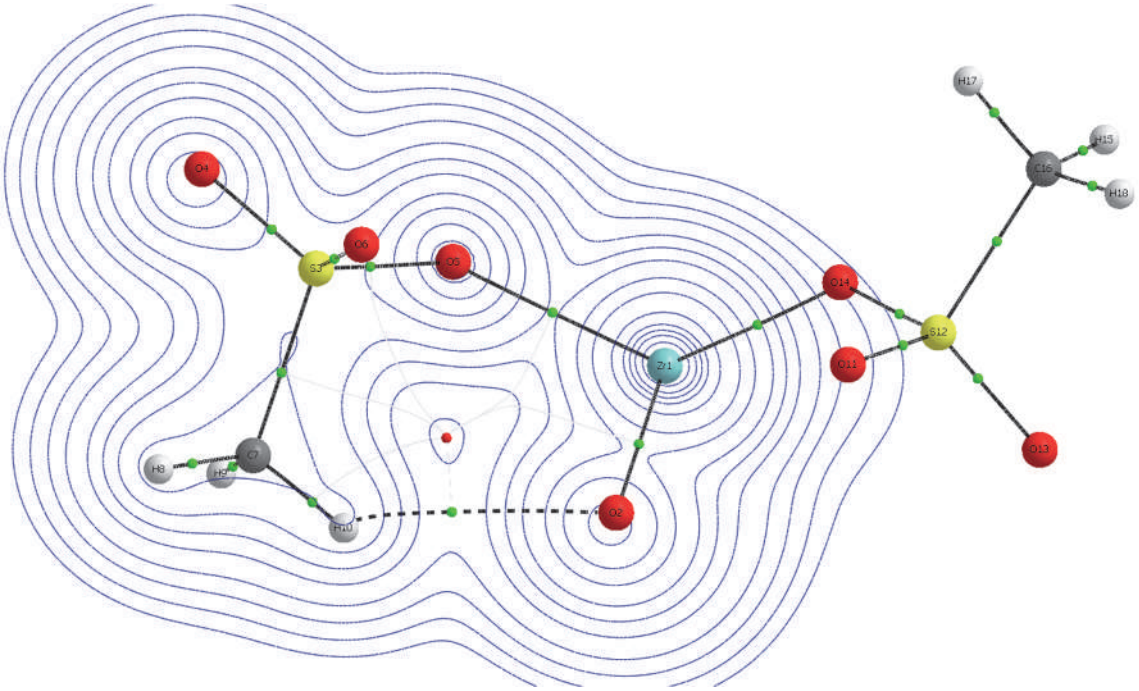


Рис. 2. Поверхня електронної густини шестичленного циклу Zr–O–S–C–H–O комплекса $[ZrO(CH_3SO_3)_2]$

І такі цикли утворюються між чотирма атомами. Виняток становить комплекс $[ZrO(CH_3SO_3)_2]$, який утворює шестичленний цикл (рис. 2). Його утворення зумовлено за рахунок слабкого водневого зв'язку між атомами Оксиґену цирконілового фрагмента та атомом Гідрогену метильної групи метансульфонату (енергія зв'язування водневого зв'язку –7.99 кДж/моль).

Було показано, що комплекс $ZrOCl_2$ (рис. 3) не утворює плаского структури, про що свідчить значення валентного кута O–Zr–Cl (97.68°).

Було показано певну схожість в геометричній будові між структурами

комплексів $[ZrO(MS)_2]$, $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$ та $[ZrO(CO_3)]$, а саме валентний кут (O=Zr–O)-фрагмента, який для вищевказаного ряду комплексів становить 96.4°, 102.8° та 99.8°, відповідно. При цьому цей валентний кут зберігає близький порядок значень навіть якщо у внутрішній координаційній сфері відсутні інші ліганди з протилежного боку, наприклад, як у випадку з комплексом $[ZrO(CO_3)]$ (рис. 4 *а*). Було встановлено, що у комплексі $[ZrO(CO_3)]$ між атомом Zr та атомами Оксиґену CO_3^{2-} аніона утворюється одночасно по два рівномірних зв'язки з однаковою міжатомною відстанню (2.158 Å) та однаковою енергією зв'язування (–123.42 кДж/моль) (рис. 4 *б*).

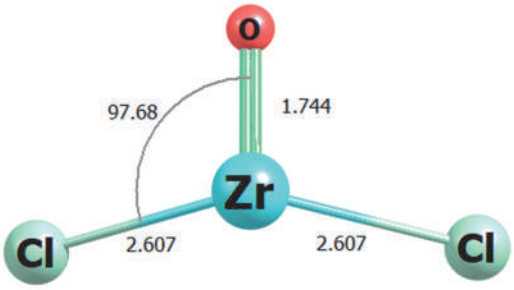
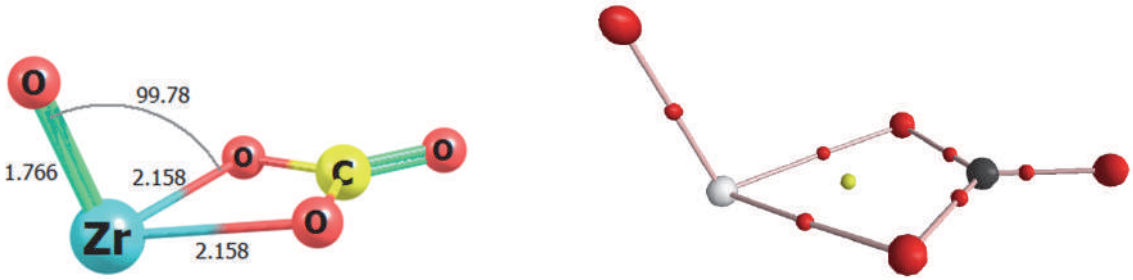


Рис. 3. Геометрична будова комплекса $[ZrOCl_2]$



а *б*

Рис. 4. Геометрична будова (*а*) та молекулярний граф комплекса (*б*) $[ZrO(CO_3)]$, малі червоні точки – КТ (3;–1)

Було помічено вплив лігандів на енергію зв'язування цирконілового атома Оксиґену. Найбільше значення енергії зв'язування спостерігається для комплекса $[ZrOCl_2]$ та становить –580.70 кДж/моль. Потім спадає в ряду $[ZrO(MS)_2]$ (–588.69 кДж/моль) → $[ZrO(CO_3)]$ (–533.38 кДж/моль) → $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$ (–519.38 кДж/моль). Така залежність може свідчити про ступінь внеску електронної густини ліганда до цирконільного фрагмента. В цьому випадку спостерігається конкуруючий вплив між Zr=O та Zr–L зв'язками. Тобто, чим менше сумарне значення енергії зв'язування ліганду з ZrO-фрагментом, тим міцніший і Zr=O-зв'язок та, відповідно, навпаки.

Так, при збільшенні міжатомної відстані Zr–Cl, зменшується міжатомна відстань Zr=O з 2.623 до 1.742 Å. Таким чином, автори вважають, що цей факт зумовлений в першу чергу природою комплексів, оскільки комплекс $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$ є аніонним. Крім цього, атом цирконію зв'язаний одночасно з двома атомами Оксиґену з кожною SO_4^{2-} групою. А у комплексі $[ZrO(MS)_2]$ ліганди метансульфонату утворюють лише по одному σ-зв'язку з цирконіловим фрагментом. Видно, що зв'язок Zr–O (ліганд) у $[ZrO(MS)_2]$ є у 1.3 рази міцнішим, ніж у $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$. Але при цьому загальна енергія зв'язування всіх зв'язків Цирконію з атомами Оксиґену сульфатної групи комплекса $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$ є, навпаки, у 1.5 рази вищою, ніж для $[ZrO(MS)_2]$. Також слід зазначити, що цирконіл метансульфонат, в поточному випадку, є нейтральним комплексом, а $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$ є аніонним. Таким чином, зовнішня координаційна сфера останнього, в будь-якому випадку, буде компенсуватися

катіоном або полярними частинами молекул з частковим позитивним зарядом.

Було показано, що ефективний заряд (за NBO) центрального атома для досліджуваних комплексів спадає в ряду $[ZrO(MS)_2]$ (2.418) → $[ZrO(CO_3)]$ (2.382) → $[ZrOCl_2]$ (1.972) → $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$ (1.903). Таким чином, за результатами такого розподілу видно, що в ряду від $[ZrO(MS)_2]$ до $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$ зменшується внесок іонності зв'язку, і навпаки, збільшується його ковалентність.

Встановлено, що зміна ефективного заряду на атомах цирконілового Оксиґену для аніонного сульфатного та метансульфонатного цирконілового комплекса є менш значною, ніж на атомах цирконільного Оксиґену хлоридного комплекса: $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$ (–0.852), $[ZrO(MS)_2]$ (–0.886), $[ZrOCl_2]$ (–0.649).

Враховуючи виявлену залежність ефективного заряду на атомі Цирконію від природи лігандів, важливо дослідити, як ця особливість проявляється в реальних умовах осадження гідроксиду цирконію.

З цією метою було виконано серію експериментів щодо осадження гідроксиду цирконію з різних цирконієвих прекурсорів (оксихлорид, метансульфонат) при варіації pH середовища.

Було показано, що об'єм гідратованого осаду залежить від природи осаджуваного прекурсора та ступеня його кристалічності, яка в свою чергу залежить від pH процесу осадження. Дослідження залежності об'єму осаду гідроксиду цирконію, осадженого з цирконій оксихлориду, від величини pH осадження (рис. 5) показало екстремальну залежність з максимумом при pH 6.

Різке збільшення об'єму осаду в діапазоні pH від 0.7 до 4.0 пов'язане зі збільшенням частки цирконію, що перейшов в осад. Подальше зростання об'єму осаду (pH від 4.0 до 6.0) пояснюється зростанням заряду поверхні гідроксиду. При pH близьких до точки нульового заряду ($pH_{т.н.з.}$ = 6.8) частинки гідроксиду цирконію зближуються і утворюються умови для проходження реакцій оляції та оксоляції, що в результаті викликає зменшення об'єму осаду.

Подальше зменшення кислотності розчину, швидше за все, прискорює реакцію оксоляції, в результаті якої відбувається збільшення розміру кристалітів.

Таким чином, можна зробити висновок, що оптимальним діапазоном pH для отримання нанокристалічних порошків діоксиду цирконію з оксихлориду цирконію є 6–8.

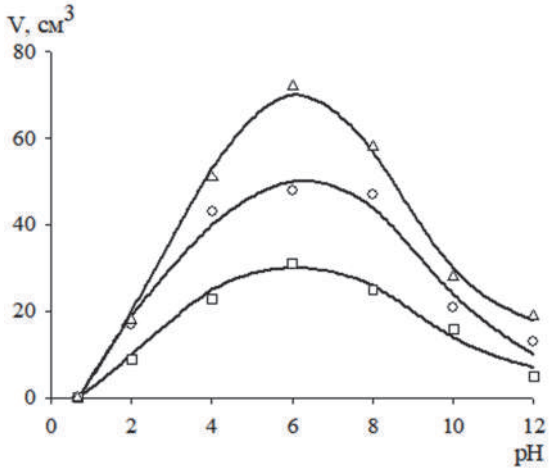


Рис. 5. Залежність об'єму осаду цирконій гідроксиду від pH осадження при різних концентраціях цирконій оксихлориду (моль/л): □ – 0.4, ○ – 1.22, Δ – 1.62. Об'єм вихідних розчинів 100 мл

При використанні цирконій метансульфонату як прекурсора, відбувається утворення великого об'єму осаду вже при pH 2 (рис. 6). Даний факт пояснюється нижчим pH утворення гідроксиду і переходом практично всієї кількості Цирконію в осад. Подальше збільшення pH розчину до 4 викликає незначне збільшення об'єму осаду гідроксиду

цирконію за рахунок переходу всієї кількості катіонів цирконію в осад [26]. В діапазоні pH 4–12 спостерігається зменшення об'єму осаду за рахунок проходження реакцій оляції та оксоляції [27].

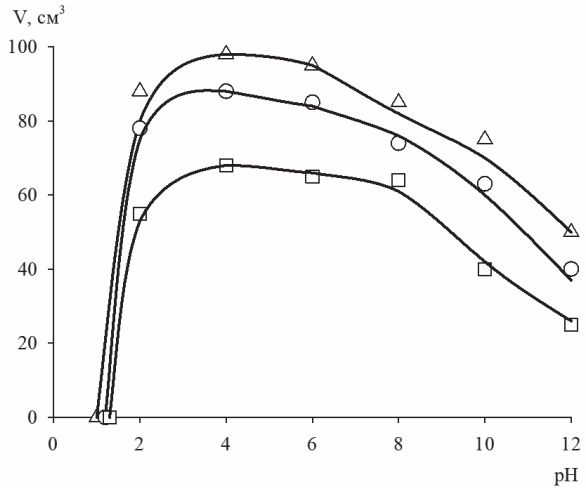


Рис. 6. Залежність об'єму осаду цирконій гідроксиду від pH осадження при різних концентраціях цирконій метансульфонату (моль/л): □ – 0.4, ○ – 1.22, Δ – 1.62. Об'єм вихідних розчинів 100 мл

Отримані експериментальні результати узгоджуються з даними квантовохімічного моделювання, згідно з якими зменшення іонного характера зв'язку в цирконієвих комплексах сприяє зсуву pH осадження в кислу область. Зокрема, більш ковалентна природа зв'язків у цирконій метансульфонаті обумовлює раннє осадження гідроксиду та утворення осадів з більшим об'ємом у порівнянні з оксихлоридом цирконію. Додатково, залежність об'єму осаду гідроксиду цирконію від концентрації розчину цирконій оксихлориду, ймовірно, обумовлена впливом води як міжміцелярної рідини під час формування осаду, оскільки її кількість істотно впливає на мікро- та макроструктуру твердої фази.

ВИСНОВКИ

У результаті проведеного квантовохімічного моделювання було встановлено особливості електронної та геометричної будови цирконієвих комплексів із лігандами різної природи (метансульфонатом, сульфатом, карбонатом, хлоридом). Виявлено вплив природи лігандів на ступінь іонності/ковалентності зв'язків, шляхом порівняння ефективного заряду атома Цирконію. Встановлено, що зі зменшенням сумарної енергії зв'язку лігандів з ZrO-фрагментом зміцнюється Zr=O-зв'язок, що призводить до змін в геометрії комплекса. Аналіз ефективних зарядів (за NBO) на центральному атомі цирконію показав, що їхні значення спадають у ряду $[ZrO(MS)_2]$ (2.418) → $[ZrO(CO_3)]$ (2.382) → $[ZrOCl_2]$ (1.972) → $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$ (1.903), що вказує на зменшення іонного внеску у зв'язок Zr–L та збільшення його ковалентності у цьому ряду. Експериментально досліджено залежність об'єму осаду гідроксиду цирконію від pH середовища при використанні цирконій оксихлориду та цирконій метансульфонату як прекурсорів. Отримані результати демонструють, що мінімальний базис 3-21G є недостатнім для адекватного опису електронної структури цирконілових комплексів, оскільки занижує ефективний заряд металу та дещо подовжує зв'язок Zr=O. Основний внесок у покращення опису забезпечує розширення базису для лігандів, тоді як додавання поляризаційних функцій на атомі цирконію має другорядний характер. Встановлено, що для обох прекурсорів залежність має екстремальний характер. При використанні цирконій метансульфонату утворення значного об'єму осаду спостерігається вже при pH 2, що пояснюється нижчим pH початку осадження гідроксиду. Максимальний об'єм осаду для цирконій

оксихлориду досягається при pH 6, а для цирконій метансульфонату – при pH 4, що пов'язано з утворенням структур типу $Zr_4(OH)_{16}$. Подальше зменшення об'єму осадів в лужному середовищі (pH > 6 для оксихлориду та pH > 4 для метансульфонату) обумовлене утворенням більш компактних структур, таких як $Zr_4O_2(OH)_{12}$ та $ZrO(OH)_2$. Таким чином, використання цирконій метансульфонату як прекурсора може бути перспективним для отримання нано-дисперсних порошків діоксиду цирконію.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

Quantum chemical modeling of zirconium complexes: methanesulfonate, carbonate, chloride, and sulfate

O.O. Pasenko [1] (https://orcid.org/0000-0003-3486-1864),
Y.S. Osokin [2] (https://orcid.org/0000-0001-8894-0723)

[1] *Dniprovsky State Technical University*
2 Dniprobudivska Str., Kamianske, Dnipropetrovsk Oblast, 51900, Ukraine, E-mail: zirconia@ukr.net
[2] *Bogolyubov Institute for Theoretical Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine*
14-B Metrolohichna Str., Kyiv, 03143, Ukraine, E-mail: osokin@cf.dnu.dp.ua

The work carried out quantum chemical modeling of zirconium complexes with various ligands (methanesulfonate, chloride, carbonate and sulfate) in an aqueous medium using DFT/B3LYP methods and QTAIM theory. The aim of the study was to determine the influence of the nature of the ligands on the structure, ionicity/covalence of bonds in zirconium complexes and to analyze how these features affect the precipitation of zirconium hydroxide from aqueous solutions of various salts. The effective charges, binding energies and geometric parameters of the complexes were calculated. The influence was shown of the nature of the ligands on the nature of the ionic or covalent bond in zirconium complexes. It was shown that zirconyl sulfate complexes form electron density cycles involving four atoms, while the $[ZrO(CH_3SO_3)_2]$ complex forms a six-membered cycle due to weak hydrogen bonding. The effect of ligands on the binding energy of the zirconyl oxygen atom was analyzed, which decreased in the series $[ZrOCl_2] > [ZrO(MS)_2] > [ZrO(CO_3)] > [ZrO(SO_4)_2]^{2-}$, which indicates a competing effect between the Zr=O and Zr–L bonds. A decrease was found in bond ionicity in the series $[ZrO(MS)_2] \rightarrow [ZrO(CO_3)] \rightarrow [ZrOCl_2] \rightarrow [ZrO(SO_4)_2]^{2-}$. The obtained results demonstrate that the minimal 3-21G basis is insufficient for an adequate description of the electronic structure of zirconyl complexes, as it underestimates the effective charge of the metal and slightly lengthens the Zr=O bond. The main contribution to improving the description is provided by the broadening of the basis for the ligands, while the addition of polarization functions on zirconia is of a secondary nature. The process of precipitation of zirconium hydroxide from solutions of zirconium oxychloride and zirconium methanesulfonate in the pH range from 1 to 12 was experimentally investigated. It has been found that the dependence of the volume of the precipitate on pH is extreme, and for zirconium methanesulfonate a significant volume of the precipitate is formed already at pH 2. The change in the volume of the precipitate is explained by the formation of various zirconium hydroxocomplexes at different pH values. The maximum volume of the precipitate for methanesulfonate was observed at pH 4, and for oxychloride – at pH 6, which corresponds to the formation of clusters of the $Zr_4(OH)_{16}$ type. A further increase in pH leads to a decrease in the volume of the precipitate due to the formation of denser structures – $Zr_4O_2(OH)_{12}$ and $ZrO(OH)_2$. Thus, zirconium methanesulfonate demonstrates high efficiency as a precursor for the synthesis of nanodispersed forms of zirconium hydroxide and potentially stabilized ZrO_2.

***Keywords**: DFT, QTAIM, zirconium complexes, zirconium methanesulfonate, zirconium oxychloride, zirconium hydroxide, precipitation*

ЛІТЕРАТУРА

1. *Chen L.B.* Yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings – A review // Surf. Rev. Lett. – 2006. – V. 13, N 5. – P. 535–544.
2. *Wang H., Shen F., Li Z. et al.* Preparation of high-performance ZrO_2 bio-ceramics by stereolithography for dental restorations // Ceram. Int. – 2023. – V. 49, N 17. – P. 28048–28061.
3. *Ricca C., Ringuedé A., Cassir M., Adamo C., Labat F.* A comprehensive DFT investigation of bulk and low-index surfaces of ZrO_2 polymorphs // J. Comput. Chem. – 2015. – V. 36, N 1. – P. 9–21.
4. *Zarkov A., Stanulis A., Sakaliuniene J. et al.* On the synthesis of yttria-stabilized zirconia: a comparative study // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2015. – V. 76, N 2. – P. 309–319.
5. *Protsenko V.S., Vasil'Eva E.A., Smenova I.V. et al.* Electrodeposition of Fe and composite Fe/ZrO_2 coatings from a methanesulfonate bath // Surf. Eng. Appl. Electrochem. – 2015. – V. 51. – P. 65–75.
6. *Sknar Y.E., Amirulloeva N.V., Sknar I.V., Danylov F.I.* Electrodeposition of Ni–ZrO_2 nanocomposites from methanesulfonate electrolytes // Mater. Sci. – 2016. – V. 51. – P. 877–884.
7. *Pasenko O.O., Khrupchyk Y.S., Osokin Y.S., Vereschak V.H.* Modeling of methanesulfonate and sulfate complexes of zirconium(IV) in aqueous solution // J. Chem. Technol. – 2023. – V. 31, N 3. – P. 507–515.
8. *Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Nedozorov P.M. et al.* Obtaining ZrO_2+CeO_x+TiO_2/Ti compositions by plasma-electrolytic oxidation of titanium and investigating their properties // Prot. Met. Phys. Chem. – 2011. – V. 47, N 5. – P. 621–628.
9. *Vereschak V.G., Baskevich A.S., Brodnikoskyi E.M.* Production of stabilized zirconia from heterometallic methanesulfonate complexes of zirconium(IV) // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2018. – N 6. – P. 5–11.
10. *Blumenthal W.B.* Toward a system of zirconium chemistry // Ind. Eng. Chem. – 1954. – V. 46, N 3. – P. 528–539.
11. *Frisch M.J.E.A., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Revision D.01. – Wallingford: Gaussian Inc., 2009.
12. K*önig F.B., Schönbohm J., Bayles D.* AIM2000 – a program to analyze and visualize atoms in molecules // J. Comput. Chem. – 2001. – V. 22, N 5. – P. 545–559.
13. *Keith T.A.* AIMAll. Version 19. – AIMAll Software, 2017.
14. *Pendás Á.M., Gatti C.* Quantum theory of atoms in molecules and the AIMAll software // Complementary Bonding Analysis. – 2021. – P. 43–74.
15. *Becke A.D.* Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // Indian J. Pure Appl. Phys. – 1993. – V. 98, N 7. – P. 5648–5656.
16. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37, N 2. – P. 785.
17. *Aqeel S., Shwya A.* Molecular geometry and electronic characteristics of zirconium and (Zirconium–Ge, Si, Sn) utilizing density functional theory (DFT) codes at 3-21G basis set // NeuroQuantology. – 2022. – V. 20, N 8. – P. 2767–2778.
18. *Romani D., Brandán S.A.* Quantum chemical calculations reveal impact of solvent on properties and vibration modes of bis(cyclopentadienyl) zirconium dichloride // Chem. Phys. Impact. – 2025. – V. 10. – P. 100848.
19. *Das P.K., Alguindigue S.S., Ashby M.T.* A DFT study of Zr–S rotational barriers of $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Zr(Cl)(SR)$; the origin of an inverse steric effect // Can. J. Chem. – 2001. – V. 79, N 5–6. – P. 809–816.
20. *Barone V., Cossi M., Tomasi J.* Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model // J. Comput. Chem. – 1998. – V. 19, N 4. – P. 404–417.
21. *Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.* Quantum mechanical continuum solvation models // Chem. Rev. – 2005. – V. 105, N 8. – P. 2999–3094.
22. *Bader R.F.* Atoms in molecules // Acc. Chem. Res. – 1985. – V. 18, N 1. – P. 9–15.
23. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities // Chem. Phys. Lett. – 1998. – V. 285, N 3–4. – P. 170–173.
24. *Weinhold F., Landis C.R.* Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts // Chem. Educ. Res. Pract. – 2001. – V. 2, N 2. – P. 91–104.
25. *Jalinousi Y., Yadollahi A., Saberyan K.* Optimization of zirconia nanopowder precipitation process using Taguchi experimental design methodology // Sci. Rep. – 2025. – V. 15, N 1. – P. 1–16.
26. *Altmaier M., Neck V., Fanghänel T.* Solubility of Zr(IV), Th(IV) and Pu(IV) hydrous oxides in $CaCl_2$ solutions and the formation of ternary Ca–M(IV)–OH complexes // Radiochim. Acta. – 2008. – V. 96, N 9–11. – P. 541–550.
27. *Guo G.Y., Chen Y.L.* New zirconium hydroxide // J. Mater. Sci. – 2004. – V. 39, N 12. – P. 4039–4043.

REFERENCES

1. Chen L.B. Yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings – A review. *Surf. Rev. Lett*. 2006. **13**(05): 535.
2. Wang H., Shen F., Li Z., Zhou B., Zhao P., Wang W., Wang X. Preparation of high-performance ZrO_2 bio-ceramics by stereolithography for dental restorations. *Ceram. Int.* 2023. **49**(17): 28048.
3. Ricca C., Ringuedé A., Cassir M., Adamo C., Labat F. A comprehensive DFT investigation of bulk and low-index surfaces of ZrO_2 polymorphs. *J. Comput. Chem.* 2015. **36**(1): 9.
4. Zarkov A., Stanulis A., Sakaliuniene J., Butkute S., Abakeviciene B., Salkus T., Tautkus S., Orliukas A.F., Tamulevicius S., Kareiva A. On the synthesis of yttria-stabilized zirconia: a comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2015. **76**(2): 309.
5. Protsenko V.S., Vasil'Eva E.A., Smenova I.V., Baskevich A.S., Danilenko I.A., Konstantinova T.E., Danilov F.I. Electrodeposition of Fe and composite Fe/ZrO_2 coatings from a methanesulfonate bath. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2015. **51**: 65.
6. Sknar Y.E., Amirulloeva N.V., Sknar I.V., Danylov F.I. Electrodeposition of Ni–ZrO_2 Nanocomposites from Methanesulfonate Electrolytes. *Mater. Sci*. 2016. **51**: 877.
7. Pasenko O.O., Khrupchyk Y.S., Osokin Y.S., Vereschak V.H. Modeling of methanesulfonate and sulfate complexes of zirconium(IV) in aqueous solution. *J. Chem. Technol*. 2023. **31**(3): 507.
8. Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Nedozorov P.M., Ustinov A.Y., Tyrina L.M., Malyshev I.V., Gnedenkov S.V. Obtaining $ZrO^{2+}CeO^{x+}TiO_2$/Ti compositions by plasma-electrolytic oxidation of titanium and investigating their properties. *Prot. Met. Phys. Chem.* 2011. **47**(5): 621.
9. Vereschak V.G., Baskevich A.S., Brodnikoskyi E.M. Production of stabilized zirconia from heterometalic methanesulfonate complexes of Zirconium(IV). *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologi*. 2018. **6**: 5–11.
10. Blumenthal W.B. Toward a system of zirconium chemistry. *Ind. Eng. Chem.* 1954. **46**(3): 528.
11. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A. Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
12. König F.B., Schönbohm J., Bayles D. AIM2000 – A program to analyze and visualize atoms in molecules. *J. Comput. Chem*. 2001. **22**(5): 545.
13. Keith T.A. AIMAll. Version 19. *AIMAll Software*. 2017.
14. Pendás Á.M., Gatti C. Quantum theory of atoms in molecules and the AIMAll software. In: *Complementary Bonding Analysis.* 2021.
15. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Indian J. Pure Appl. Phys.* 1993. **98**(7): 5648.
16. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*. 1988. **37**(2): 785.
17. Aqeel S., Shwya A. Molecular geometry and electronic characteristics of zirconium and (Zirconium–Ge, Si, Sn) utilizing density functional theory (DFT) codes at 3-21G basis set. *NeuroQuantology*. 2022. **20**(8): 2767.
18. Romani D., Brandán S.A. Quantum chemical calculations reveal impact of solvent on properties and vibration modes of Bis(cyclopentadienyl) zirconium dichloride. *Chem. Phys. Impact*. 2025. **10**: 100848.
19. Das P. K., Alguindigue S. S., Ashby M. T. A DFT study of Zr–S rotational barriers of $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Zr(Cl)(SR)$; the origin of an inverse steric effect. *Can. J. Chem.* 2001. **79**(5–6): 809.
20. Barone V., Cossi M., Tomasi J. Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model. *J. Comput. Chem*. 1998. **19**(4): 404.
21. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chem. Rev.* 2005. **105**(8): 2999.
22. Bader R.F. Atoms in molecules. *Acc. Chem. Res.* 1985. **18**(1): 9.
23. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chem. Phys. Lett*. 1998. **285**(3–4): 170.
24. Weinhold F., Landis C. R. Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts. *Chem. Educ. Res. Pract.* 2001. **2**(2): 91.

25. Jalinousi Y., Yadollahi A., Saberyan K. Optimization of zirconia nanopowder precipitation process using Taguchi experimental design methodology. *Sci. Rep*. 2025. **15**(1): 1.
26. Altmaier M., Neck V., Fanghänel T. Solubility of Zr(IV), Th(IV) and Pu(IV) hydrous oxides in $CaCl_2$ solutions and the formation of ternary Ca–M(IV)–OH complexes. *Radiochim. Acta*. 2008. **96**(9–11): 541.
27. Guo G.Y., Chen Y.L. New zirconium hydroxide. *J. Mater. Sci*. 2004. **39**(12): 4039.

Надійшло 08.07.2025
Прийнято 01.08.2026
Опубліковано 25.08.2026