

Химия

УДК 541.128.49.35

A.P.Бродский

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ТИПА ЦИГЛЕРА - НАТТА.

(Представлена академиком НАН РК Е.А.Бектуровым)

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», г.Алматы

С помощью мессбауэровской спектроскопии проведено исследование системы $Fe(C_{17}H_{35}COO)_3$ - $Al(C_2H_5)_3$, сформированной при 313К в высококипящем растворителе октадекане при варьировании значений отношения Al/Fe и температуры снятия спектров. Система содержит высокостиновые комплексы $Fe(III)$, $Fe(II)$ и форму $Fe(X)$ -ассоциированные полиядерные (по железу) образования с обменносвязанным металлом и ферромагнитным характером взаимодействия. При этом первым шагом возникновения подобных образований является возникновение сопряженных структур, в которых $Fe(III)$, $Fe(II)$ находятся в одном каркасе.

Показано, что температурная зависимость мессбауэровских спектров хорошо объясняется в рамках представлений модели динамической (пространственно-временной) делокализации электрона между ионами $Fe(II)$ и $Fe(III)$. Сделан вывод о вхождении форм $Fe(III)$, $Fe(II)$ в одну структуру, наличия между ними сопряженных связей и о том, что такие структуры являются предшественниками формы $Fe(X)$.

Как было показано в [1], системы типа Циглера – Натта на основе карбоксилатов железа содержат комплексы $Fe(III)$, $Fe(II)$ и ассоциированные полиядерные образования $Fe(X)$, которые могут играть определяющую роль в каталитической активности систем в процессах гидрогенизации и полимеризации. Предполагалось, что комплексы $Fe(X)$ образуются при взаимодействии комплексов $Fe(III)$, $Fe(II)$ и алюминийалкила. При этом вероятно образование сопряженных структур, в которых $Fe(III)$, $Fe(II)$ находятся в одном каркасе.

В то же время, в ряде работ [2-6] была рассмотрена возможность реализации нестационарных состояний в случае дополнительного электрона, находящегося в системе двух и более эквивалентных потенциальных ям. Это рассмотрение привело к представлениям о пространственно-временной делокализации электрона.

Примером систем, в которых такая ситуация реализуются, являются комплексы смешанной валентности [3-6]. В случае железосодержащих соединений они могут рассматриваться как системы из трех и более ионов Fe^{3+} , в которых находится один или более дополнительных электронов. При этом в таких системах возможна делокализация дополнительных электронов.

Следовательно, логично предположить, что явление пространственно-временной делокализации, в принципе, возможно и в каталитических системах типа Циглера Натта, если в них действительно происходит образование сопряженных структур. Одним из методов, позволяющих проследить за быстрыми квантовомеханическими колебаниями электронной структуры в химических системах, является мессбауэровская спектроскопия.

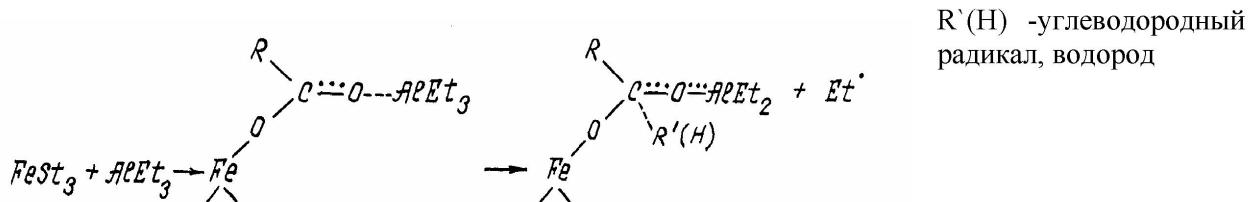
В связи с этим, с помощью мессбауэровской спектроскопии были проведены исследования температурной зависимости спектров системы $Fe(C_{17}H_{35}COO)_3$ - $Al(C_2H_5)_3$, сформированной при 313К в высококипящем растворителе октадекане в интервале значений $Al/Fe=3$ - 5. Формирование проводилось в атмосфере аргона и водорода. Пробы систем отбирались в инертной атмосфере и быстро замораживались до температуры жидкого азота, после чего производилась съемка мессбауэровских спектров этих проб при различных температурах.

Обозначения: изомерный сдвиг (И.С.) - δE_i ; квадрупольное расщепление (К.Р.) - ΔE_Q . Величины И.С. приведены относительно нитропруссида натрия.

Система содержит высокоспиновые комплексы Fe(III), Fe(II). Их параметры находятся в области $\delta E_I = 0,70 - 0,80$ мм/с, $\Delta E_Q = 0,90-1,00$ мм/с, и $\delta E_I = 1,28-1,45$ мм/с, $\Delta E_Q = 2,24-2,44$ мм/с, соответственно. Кроме того, начиная с отношения $Al/Fe > 3$, обнаруживается форма Fe(X) с $\delta E_I = 0,40-0,48$ мм/с и $\Delta E_Q = 0,50-0,66$ мм/с. Параметры всех комплексов железа и их относительное содержание зависят от соотношения Al/Fe . Схема взаимодействия компонентов системы $Fe(C_{17}H_{35}COO)_3-Al(C_2H_5)_3$, сформированной в высококипящем растворителе, аналогична представленной в [1]. Она включает:

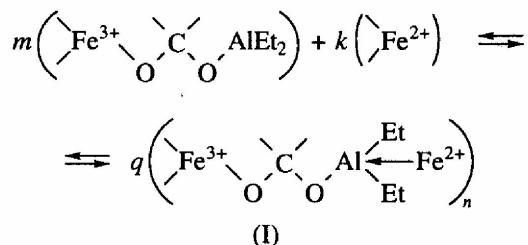
- координацию алюминий алкилов (или комплексных гидридов) по концевым карбонильным группам монодентатных карбоксилатных лигандов (схема 1);

Схема 1



- образование алкильных (гидридных) комплексов с их последующим распадом и появлением комплексов Fe(II);
- возникновение полиядерных ассоциированных комплексов Fe(X) (схема 2, комплекс (I))

Схема 2



Именно форма Fe(X) отвечает объектам с обменно связанным металлом и ферромагнитным характером взаимодействия [1, 7]. Вместе с тем, можно ожидать, что нечто в системе предшествует появлению в мессбаузеровских спектрах формы Fe(X), поскольку уже при отношении $Al/Fe=3$ величина эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) заметно превосходит [7] значение $\mu_{\text{эфф}}$ для невзаимодействующих ионов. Так, для ионов со спином равным $5/2$ в случае чисто спиновой природы величина $\mu_{\text{эфф}}$ равна $5,92\mu_B$.

На рис. 1 приведена температурная зависимость спектров системы $Fe(C_{17}H_{35}COO)_3 - Al(C_2H_5)_3$. Близкая ситуация наблюдается и для $Al/Fe = 4; 5$.

При 80 и 115К мессбаузеровские спектры системы можно аппроксимировать двумя дублетами, отвечающими высокоспиновым состояниям Fe(III), Fe(II). Увеличение температуры до 150К приводит к тому, что описание спектров двумя дублетами становится менее удовлетворительным.

С дальнейшим повышением температуры до 185К наблюдается непрерывное поглощение от левого пика ионов железа(III) до правого пика ионов железа(II). Поэтому разложение этих спектров становится некорректным. При этом интенсивность линии, отвечающей Fe(II) в области больших скоростей, практически отсутствует. Тогда как линия дублета Fe(III) в области малых скоростей отчетливо наблюдается.

При 235К спектр имеет вид, приближающийся к промежуточному между состояниями Fe (III) и Fe (II).

Наблюдаемые изменения хорошо описываются именно в рамках теории пространственно-временной делокализации электрона. Комплексы смешанной валентности можно аппроксимировать системой из нескольких потенциальных ям, каждая из которых представляет ион железа(III). В этой системе находится один или несколько дополнительных электронов, которые в принципе могут находиться в любой из потенциальных ям или переходить из одной ямы в другую по тунNELНО-активационному механизму.

Согласно теории вид мессбауэровских спектров зависит от соотношения между временем пребывания электрона у данного ядра - τ_e и времени жизни мессбауэровского ядра в возбужденном состоянии - τ_o (для ^{57}Fe $\tau_o = 1,4 \cdot 10^{-7}$ сек).

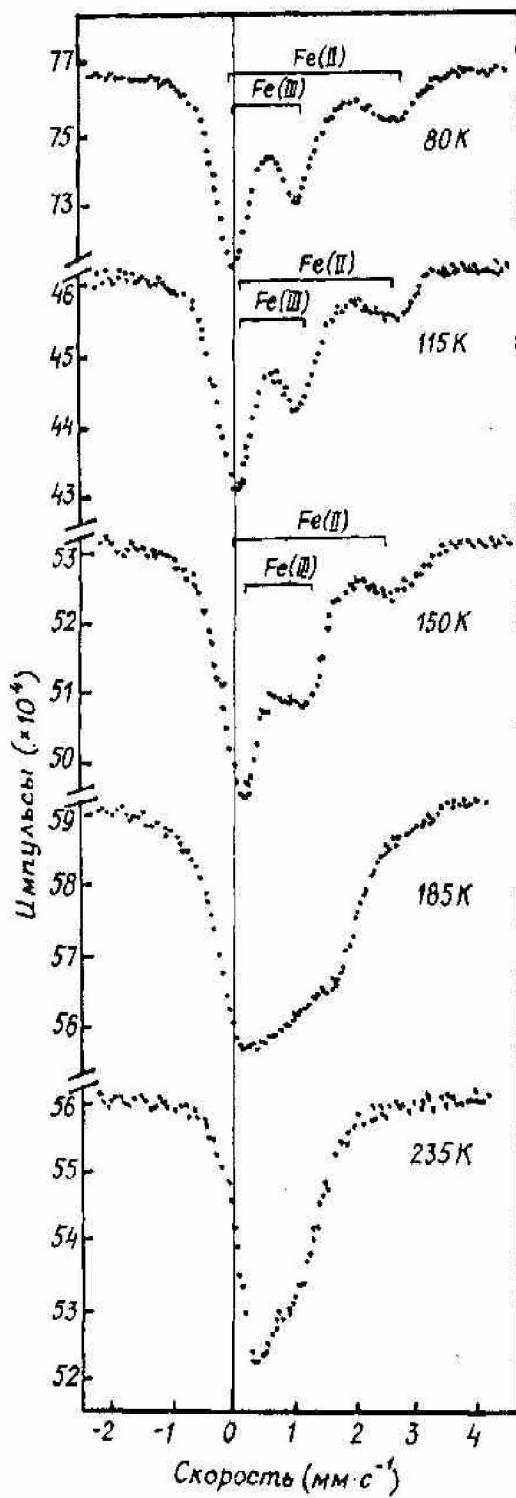


Рис. 1. Температурная зависимость спектров системы $\text{Fe}(\text{C}_1\text{H}_{35}\text{COO})_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Соотношение $\text{Al}/\text{Fe} = 3$.

При анализе формы ГР-спектров, имеющих квадрупольное расщепление (К.Р.), необходимо учитывать, что в мессбауэровской спектроскопии имеются два характеристических времени измерения: τ_o и $\tau_{\text{к.р.}}$ – время измерения квадрупольного взаимодействия, величина, обратная

величине квадрупольной прецессии, причем $\tau_{\text{к.р.}}$ всегда меньше τ_o . Отчетливые парциальные спектры с неуширенными из-за релаксации линиями, соответствующими отдельным валентным состояниям, могут наблюдаться только при $\tau_e \geq \tau_o$, т.е. в условиях, когда за характеристическое время измерения τ_o , валентное состояние атома, ядро которого взаимодействует с γ -квантом, не изменится. По мере уменьшения τ_e (например, с ростом температуры) и приближения его к величине τ_o парциальные спектры будут уширяться и начнет проявляться размытый спектр, соответствующий смешанным валентным состояниям. Форма спектра будет зависеть от соотношения величин τ_o , $\tau_{\text{к.р.}}$, τ_e , а также от дисперсии последней, связанной с неидеальностью структуры кристалла. Когда $\tau_e < \tau_{\text{к.р.}} < \tau_o$, то за время квадрупольной прецессии ядра, произойдет многократное изменение электрического поля, при этом ядро будет чувствовать усредненное и «не меняющееся» во времени электрическое поле и в результате получится четкий спектр с неуширенными линиями, но уже соответствующий усредненному промежуточному валентному состоянию. Если суммарный спектр является суперпозицией дублетов, соответствующих высокоспиновым состояниям железа(II) и железа (III), то это указывает на то, что $\tau_e \gg \tau_o$. Возможность аппроксимации мессбауэровского спектра одним дублетом с промежуточными значениями параметров, означает, что $\tau_e < \tau_{\text{к.р.}}$ и дублет соответствует ионам железа в промежуточной степени окисления.

В нашем случае системы $\text{Fe}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, при 80К спектр, как отмечалось выше, удовлетворительно аппроксимируется двумя дублетами. Повышение температуры до 115, 150К приводит к уширению линий и в конце, при 235К наибольший вклад в спектр дают состояния ионов железа в промежуточной степени окисления. При 185К (промежуточная температура) линия, отвечающая железу (II) практически отсутствует. Тогда как, линия дублета железа(III) в области малых скоростей отчетливо наблюдается. Вышеописанные изменения спектров в данной температурной области можно объяснить тем, что в случае динамической делокализации электронов в кластерах смешанной валентности время жизни иона железа в состоянии Fe^{III} больше чем в состоянии Fe^{II} , (т.е. ионов Fe^{III} должно быть больше, например, в "n" раз, чем ионов Fe^{II}). Тогда по мере уменьшения τ_e , с ростом температуры, τ_e может достичь величин $\tau_e < \tau_o < n\tau_e$. При этих условиях парциальный спектр, соответствующий ионам Fe^{II} , проявляться не будет, поскольку время жизни ионов железа в этом состоянии меньше характеристического времени измерения в ГР-спектроскопии, а парциальный спектр Fe^{III} (время жизни иона железа в этом состоянии $n\tau_e$) будет проявляться.

При 235К наблюдается спектр с практически промежуточными мессбауэровскими параметрами, который соответствует усредненному (промежуточному) валентному состоянию железа и, следовательно, $n\tau_e < \tau_{\text{к.р.}}$ (когда делокализация отсутствует должно быть $\tau_e > \tau_{\text{к.р.}}$).

Резюмируя можно заключить, что температурная зависимость мессбауэровских спектров хорошо объясняется в рамках модели динамической (пространственно-временной) делокализации электрона между ионами $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$, поскольку при 80К спектры показывают наличие только $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Fe}(\text{II})$. Отсюда следует вывод о вхождении форм $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{II})$ в одну структуру и наличия между ними сопряженных связей. По-видимому, такие структуры являются предшественниками формы $\text{Fe}(\text{X})$. И именно с их присутствием связаны большие значения эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$).

Необходимо отметить, что в литературе не удалось обнаружить примеров зависимости вида мессбауэровских спектров каталитических систем типа Циглера-Натта от температуры. По-видимому, это явление для подобных систем обнаружено впервые.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродский А.Р. Мессбауэровская спектроскопия гомогенных каталитических систем типа Циглера-Натта // Вестник КНУ им. аль-Фараби. Сер.хим. 2011. №1(61). С. 43-49.
2. Бломенфельд Л.А., Гольданский В.И., Подгорецкий М.И., Чернавский Д.С. Пространственная и временная делокализация в молекулярных системах и понятие сопряжения в химии // Журнал структурной химии. 1967. №5. С. 854-863.
3. Гольданский В.И., Алексеев В.П., Стукан Р.А., Турта К.И., Аблов А.Б. Исследование методом Г.Р. спектроскопии временной делокализации электрона в ацетатном кластере железа смешанной валентности // Докл. АН СССР. 1973. Т.213. №4. С. 867-870.

4. Стукан Р.А., Турта К.И., Аблов А.Б., Бобкова С.А. ГР спектры основных ацетатных комплексов железа смешанной валентности (II, III) с пиридином, β - и γ -пиколинами //Координационная химия. 1979. Т.5. Вып.1. С. 95-102.
5. Турта К.И., Бобкова С.А., Стукан Р.А., Шова С.Г. Синтез и исследование трехъядерных кластеров железа смешанной валентности (III, III, II) с хлоркусусными кислотами //Координационная химия. 1981. Т.7. Вып.11. С. 1682-1691.
6. Турта К.И., Бобкова С.А., Стукан Р.А. Синтез и исследование кластеров железа смешанной валентности (III, III, II) с фторзамещенными карбоновыми кислотами //Журнал неорганической химии. 1982. Т.27. Вып.4. С. 954-960.
- 7.Бродский А.Р. Магнитоупорядоченные образования в каталитических системах типа Циглера-Натта //Известия НАН РК сер.хим. 2010. №6. С. 26-32.

REFERENCES

1. Brodskij A.R. *Vestnik KNU im. al'-Farabi, ser.him.*, **2011**, №1(61), 43-49 (in Russ.).
2. Bljumenfel'd L.A., Gol'danskij V.I., Podgoreckij M.I., Chernavskij D.S., *Zhurnal strukturnoj himii*, **1967**, №5, 854-863 (in Russ.).
3. Gol'danskij V.I., Alekseev V.P., Stukan R.A., Turta K.I., Ablov A.B., *Dokl. AN SSSR*, **1973**, 213, №4, 867-870 (in Russ.).
4. Stukan R.A., Turta K.I., Ablov A.B., Bobkova S.A., *Koordinacionnaja himija*, **1979**, 5, Vyp.1, 95-102 (in Russ.).
5. Turta K.I., Bobkova S.A., Stukan R.A., Shova S.G., *Koordinacionnaja himija*, **1981**, 7, Vyp.11, 1682-1691 (in Russ.).
6. Turta K.I., Bobkova S.A., Stukan R.A., *Zhurnal neorganicheskoy himii*, **1982**, 27, Vyp.4, 954-960 (in Russ.).
7. Brodskij A.R., *Izvestija NAN RK ser.him.*, **2010**, №6, 26-32 (in Russ.).

Бродский А.Р.

ЦИГЛЕР – НАТТ ТҮРЛІДЕГІ ТЕМПРҚУРАМДАС КАТАЛИЗДІК ЖҮЙЕЛЕРДЕГІ ЭЛЕКТРОНДАРДЫҢ КЕҢІСТІКТІК-УАҚЫТША ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯСЫ

АҚ Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ
және электрохимия институты, АҚ, Алматы қ.

Мессбауэрлық спектроскопия көмегімен 313К жоғары қайнайтын октадекан сұйығында құрылған $\text{Fe}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ жүйесін Al/Fe қатынасының мәнін және спектрлерді түсіру мәндерін өзгерте отырып зерттеу жүргізілді. Жүйеде алмаса байланысқан металдармен және ферромагниттік сипатта әрекеттесумен полиядролық қосылыс түзумен ассоциацияланатын Fe(III), Fe(II) және Fe(X) – жоғарыспинді кешендер бар. Мұнда осындай қосылыстың пайда болуының алғашкы қадамы болып, Fe(III), Fe(II) бір қанқада кездесетін, құрылымның пайда болуы болып табылады. Мессбауэрлық спектрлердің температуралы тәуелділігі Fe(II) және Fe(III) иондарының арасындағы электронның динамикалық (кеңістіктік-уақытша) делокализациясы ұсынылған үлгінің шенберіндегі жақсы түсіндірілетін көрсетілген.

Fe(II), Fe(III) формаларының бір құрылымға енетіні, олардың арасында кездесетін байланыс бар екендігі туралы және мұндай құрылымдар Fe(X) формаларының негізін салушысы болып табылатыны туралы тұжырым жасалды.

Brodskii A.R

SPATIALLY-TEMPORAL DELOCALIZATION OF ELECTRONS IN IRON CONTAINING CATALYTIC SYSTEMS OF ZIEGLER-NATTA TYPE

D.V.Sokolskii Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Almaty

$\text{Fe}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, systems formed at 313K in octadecane with different Al/Fe ratio were studied at different temperatures using Mossbauer spectroscopy.

The system contains high-spin Fe(III), Fe(II) complexes and Fe(X), poly-nuclear (on iron) associates with exchange-bonded metal and ferromagnetic character of interaction. The first stage of formation of the associates is appearance of conjugated structures in which Fe(III) and Fe(II) ions form a framework.

It was shown that the Mossbauer spectra could be well explained using the model of dynamic (spatially-temporal) delocalization of the electron between Fe(II) and Fe(III) ions. It was concluded that Fe(III) and Fe(II) form a structure with conjugated bonds and that the structure is a precursor of the Fe(X) form.