

УДК 542.943.7:547.592.12

Ж.К. ШОМАНОВА

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЖЕЛЕЗА СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ. СООБЩЕНИЕ 2

Методом мессбауэровской спектроскопии изучены модифицированные серусодержащими лигандами комплексы железа. Комплексы железа (II) с дитиолами представляют собой высокоспиновые комплексы октаэдрической симметрии.

### Экспериментальная часть

Для приготовления модифицированных катализаторов в качестве лиганда использовали 2,3-димеркаптопропансульфонат натрия. Мессбауэровские спектры снимались на спектрометре СМ 2201 при температуре 297 К. Источником служил Со-57 активностью мКи. Спектры обрабатывались на ПК методом «наименьших квадратов». Изомерные сдвиги «IS» приведены относительно б-Fe.

Температурный интервал измерений 80–1200К, имеется возможность варьирования газовой атмосферы. Объект исследования может находиться как в твердой, так и жидкой фазах, в последнем случае измерения проводятся при температуре жидкого азота.

### Результаты и обсуждение

Мессбауэровские спектры исходного соединения железа и тиолового комплекса показаны на рисунках 1–3. Результаты обработки спектров представлены в таблице 1. Анализ спектров Мессбауэра (рисунок 1) показал, что в исходном состоянии тиоловый комплекс железа содержит ионы железа в двух степенях окисления  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  (таблица 1). Причем трехвалентное состояние находится в двух неэквивалентных положениях, о чем свидетельствуют разные значения квадрупольного расщепления QS (таблица 1). По-видимому, большая величина квадрупольного расщепления QS для трехвалентного состояния говорит об энергетически наименее выгодной симметрии окружения железа.

Для прокаленного образца наблюдается образование двух фаз (таблица 3): б- $Fe_2O_3$  и  $Fe_2(SO_4)_3$ . Ионы  $Fe^{3+}$  здесь также в парамагнитном высокоспиновом состоянии. Численное значение изомерного сдвига IS, равное 0,47 мм/с

(таблица 1) для сульфата железа (III) согласуется с литературными данными [3]. Отсутствие в данном случае квадрупольного расщепления QS говорит об идентичной с источником поглощения симметрией окружения ядер атомов железа  $^{57}Fe$ .

Данные мессбауэровской спектроскопии подтверждают образование (рисунок 3, таблица 2) фазы б- $Fe_2O_3$ . б- $Fe_2O_3$  является антиферромагнетиком и имеет низкосимметричную структуру, то можно ожидать наложения магнитных дипольных и электрических квадрупольных взаимодействий. Данные по экспериментальным значениям изомерных сдвигов IS и квадрупольных расщеплений QS для б- $Fe_2O_3$  согласуются с литературными данными [3]. Поскольку основное состояние термина  $Fe^{3+}$  есть  $^6S_{5/2}$ , электронный вклад в градиент электрического поля равен нулю.

Величина изомерного сдвига IS в случае высокоспиновых состояний железа, практически однозначно указывает на степень окисления иона металла. QS – квадрупольное расщепление – связано с симметрией окружения мессбауэровского ядра, в данном случае – железа.

Железо может находиться в степени окисления от +2 до +6, значения изомерного сдвига зависят от заселенности не только 4s состояния, но и 3d – орбитали. Окисление  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  сопровождается уменьшением IS в результате удаления 3d электрона  $Fe^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ) находящихся в октаэдрическом окружении образует связь через атом серы тиола.

Для иона  $Fe^{2+}$  ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ) шестой 3d электрон является несбалансированным. В слабом кристаллическом поле октаэдрической симметрии «лишний» d- электрон окажется на одной из обладающих более низкой энергии  $t_{2g}$  орбитали. Такие

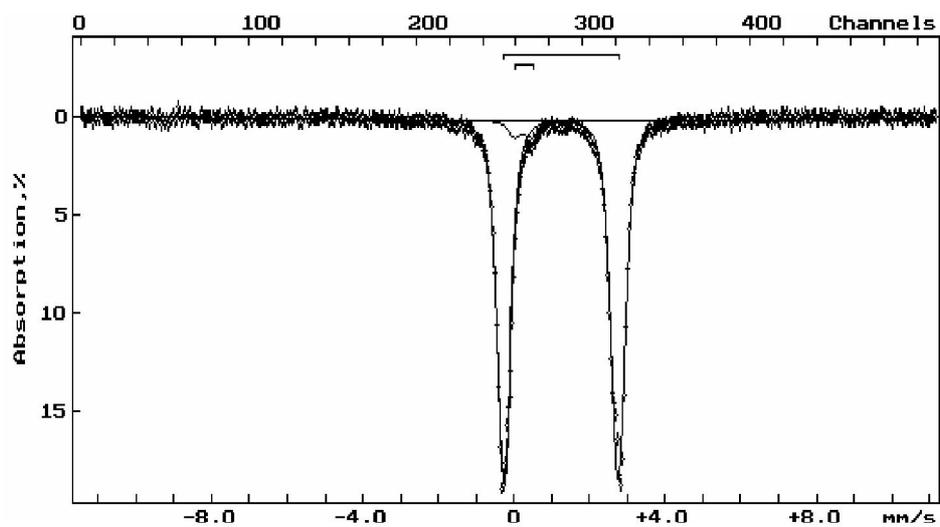


Рис. 1. Спектр Мессбауэра исходного  $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

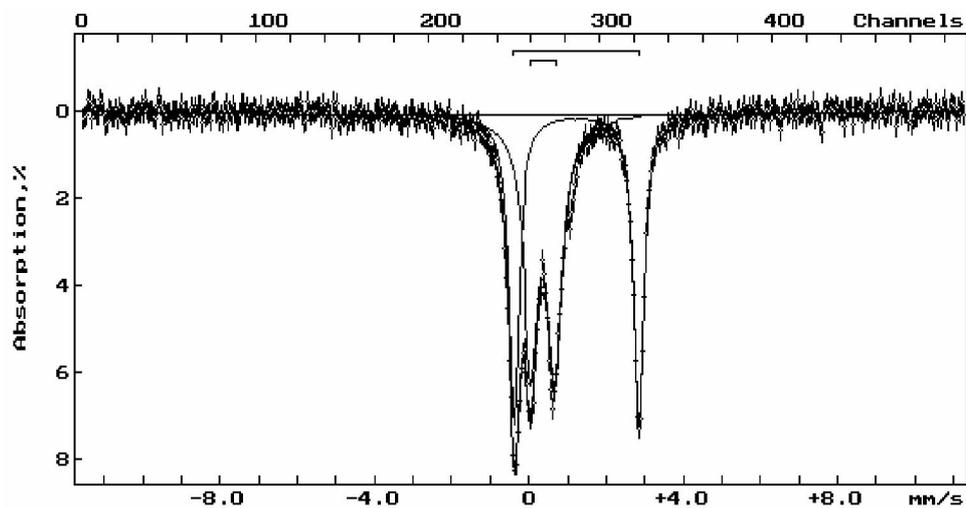


Рис. 2. Спектр Мессбауэра комплекса железа

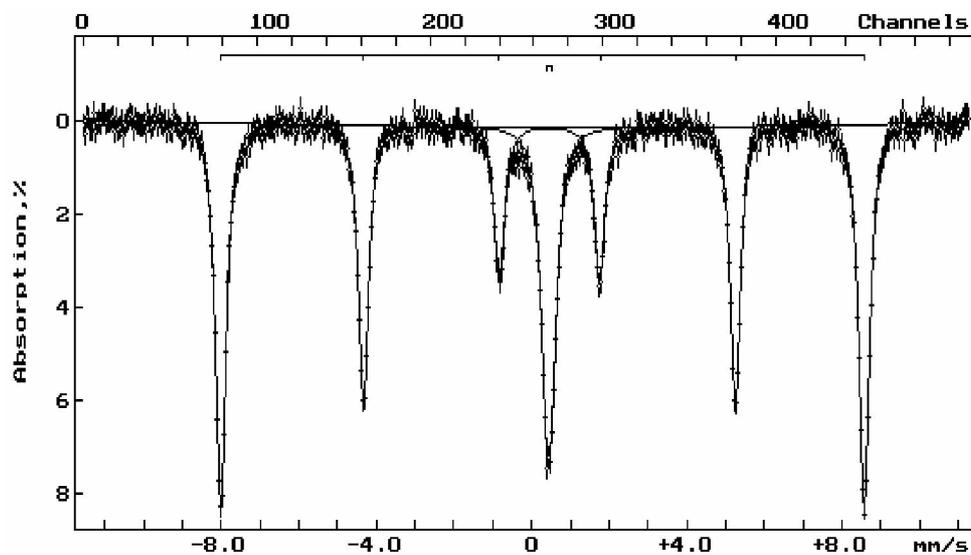


Рис. 3. Спектр Мессбауэра для комплекса железа, выдержанного при 713 К

ионы  $\text{Fe}^{+2}$  будут иметь дисбаланс электронов, который приведет к сильному квадрупольному расщеплению.

При комплексообразовании железа с 2,3-димеркаптопропансульфонатом натрия центральный атом железа находится в степени окисления +2, на что указывает пара значений IS и QS, распределение электронов в атоме  $\text{Fe}^{+2}$  ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ), следовательно шесть 3d электронов атома металла находятся в октаэдрической симметрии и обладает слабым кристаллическим полем (таблица 1). Разница основного и возбужденного состояний меняется в пределах от 27 % до 37 %.

Экспериментальное значение изомерного сдвига IS, равное 0,37 мм/с (таблица 1), соответствует трехвалентному состоянию магнитоупорядоченной фазы  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Подтверждением того, что происходит образование магнитоупорядоченной фазы, является высокое значение зеемановского сверхтонкого магнитного расщепления  $H_{\text{эфф}}$ , равное 515 кЭ. Для полученного в ходе комплекса железа антиферромагнетика  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  катионы  $\text{Fe}^{3+}$  равномерно распределены по двум магнитным подрешеткам с антипараллельной ориентацией моментов. Следует отметить, что  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  представляет собой антиферромагнетик с температурой Кюри-Нееля около 700 °С. При этой температуре происходит фазовый переход

из антиферромагнитного состояния вещества в парамагнитное. Поэтому при комнатной температуре мессбауэровский спектр  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  состоит из 6 линий (рисунок 3), поскольку уровни ядра  $^{57}\text{Fe}$  в такой магнитоупорядоченной системе расщеплены.

В исходном образце ионы железа (III) находятся в двух неэквивалентных положениях. В одном из которых, симметрия окружения железа заметно хуже (большая величина QS).

Анализ мессбауэровских спектров комплекса (таблица 2) показал появление изомерного сдвига в виде смещения центра тяжести спектра, который обусловлен электростатическим взаимодействием ядра с окружающими электронами. Пары значений IS и QS позволяют охарактеризовать область спектрального проявления железа в различных степенях окисления относительно эталонного поглощения  $\beta\text{-Fe}$  [3].  $\text{Fe}^{3+}$  в комплексе имеет распределение электронов ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ) находящихся в октаэдрическом окружении лигандов, что означает, что координация металла осуществляется через атомы серы молекулы 2,3-димеркаптопропансульфоната натрия.

Координация также осуществляется по атому серы тиоловой группы и образуется высокоспиновый октаэдрический комплекс. Разница основного и возбужденного энергий равна 92 %, что

Таблица 1. Параметры мессбауэровских спектров комплекса железа до (1) и после (2) прокаливания

№	$H_{\text{эфф}}$ ,* кЭ	Изомерный сдвиг (IS), мм/с	Квадрупольное расщепление (QS), мм/с	Процентное соотношение фаз (S),%	Форма
1	-	1,23	3,27	48	Парамагнитное высокоспиновое состояние ионов $\text{Fe}^{2+}$ близкое по параметрам к ионам в $\text{FeSO}_4$
	-	0,37	0,56	41	Парамагнитное высокоспиновое состояние ионов $\text{Fe}_1^{3+}$
2	515	-	1,23	11	Парамагнитное высокоспиновое состояние ионов $\text{Fe}_2^{3+}$
		0,37	-0,18	78	Магнитоупорядоченная фаза близкая по параметрам к $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
		0,47	-	22	Парамагнитное высокоспиновое состояние ионов $\text{Fe}^{3+}$ близкое по параметрам к ионам в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

\* Величина зеемановского магнитного сверхтонкого расщепления

Таблица 2. Результаты анализа комплекса железа методом мессбауэровской спектроскопии

№	IS, (мм/с)	QS, (мм/с)	S, (%)	Форма и описание.
1	1,25	3,05	96	Парамагнитное высокоспиновое состояние ионов $\text{Fe}^{2+}$ близкое по параметрам к ионам в $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	0,48	0,27	4	Парамагнитное высокоспиновое состояние ионов $\text{Fe}^{3+}$ близкое по параметрам к ионам в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Таблица 3. Параметры ЭСКП в октаэдре

Параметр ЭСКП, эВ,	Значение параметра	Зависимость
Дж/моль, см <sup>-1</sup>  Δ <sub>o</sub>	Энергия стабилизации кристаллическим полем Энергия расщепления октаэдрическим полем	ЭСКП = [2/5 n(t <sub>2g</sub> ) - 3/5 n(e <sub>g</sub> )] Δ <sub>o</sub> - P  Зависит от природы и заряда центрального атома и природы лиганда (спектроскопический ряд 3d металлов)
P  Если Δ <sub>o</sub> > P Если Δ <sub>o</sub> < P	Энергия спаривания электронов  Сильное поле Слабое поле	Зависит от природы и заряда центрального атома

характеризует образование прочной дативной связи.

Значения энергий стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) для ионов железа в двух- и трехвалентном состоянии в сильном октаэдрическом поле лигандов различны: для конфигурации иона Fe<sup>2+</sup> (3d<sup>6</sup>) равно 2,4Δ<sub>o</sub>; для Fe<sup>3+</sup> (3d<sup>5</sup>) равно 1,8 Δ<sub>o</sub> [3]. Значения параметров ЭСКП в октаэдре представлены в таблице 3.

Таким образом, в результате изучения системы железо – тиол методом мессбауэровской спектроскопии показано образование высокоспиновых парамагнитных комплексов октаэдрической симметрии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гольданский В. И., Макаров Е. Ф. Химические применения мессбауэровской спектроскопии. М.: Мир, 1970. 504 с.

2. Николаев В.И. Мессбауэровские исследования ферритов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 224 с.

3. Фабричный П.Б., Похолок К.В. Мессбауэровская спектроскопия и ее применение для химической диагностики неорганических материалов. М.: 2008. 141 с.

#### Резюме

Құрамында оттеқ атомдары бар лигандалармен түрдірленген темір комплекстері мессбауэр әдісімен зерттелді. Fe(II) 2,3-димеркаптопропансульфонатпен жоғарыспинді үшвалентті және еківалентті темірдің октаэдрлі симметриялы комплекстері көрсетілді.

#### Summary

By method of the messbauer spectroscopy modified complexes of thiol ligands with iron are studied. Complexes of iron (II) with thiol represent the high spin complexes of octaedrally symmetry.

Павлодарский государственный  
педагогический институт

Поступила 17.09.2010 г.