

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПРЕДПОЛАГАЕМОЙ СТРУКТУРЫ НЕУСТОЙЧИВЫХ ГИДРОКСОКАРБОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (III)

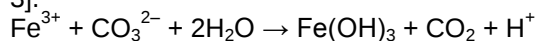
И.С. Мартыненко, А.С. Потапов, М.П. Чернов

В программе Gaussian 03, используя функционал B3LYP и базис 6-31G(d), была рассчитана предполагаемая структура неустойчивого гидроксокарбонатного комплекса железа (III), образующегося в насыщенных карбонат-гидрокарбонатных растворах.

Ключевые слова: железо (III), гидроксокарбонат, квантово-химические расчеты

ВВЕДЕНИЕ

Трехвалентное железо, как известно, не способно образовывать стабильного среднего карбоната. Так, при взаимодействии с низко-концентрированными растворами карбонатов щелочных металлов и аммония в осадок переходят, в зависимости от условий, различные гидроксопродукты железа (III) [1-3].



Иначе обстоит дело в случае концентрированных растворов карбонатов щелочных металлов и аммония. В этом случае, соли трехвалентного железа растворяются в концентрированных карбонатных растворах, образуя комплексные соединения. Цвет растворов напрямую зависит от количества железа и изменяется от оранжевого до карминово-красного, с увеличением количества добавляемого железа [4-7]. Эти растворы имеют максимум поглощения в видимой области при 460 нм [8]. При хранении этих растворов, даже в герметичной посуде, в осадок выпадают гидроксокарбонатные соли железа (III), которые подробно изучены в работах [6, 8].

Как известно, для оксосоединений железа (III) наиболее характерна октаэдрическая координация лигандов около центрального атома, этому отвечает хромофор FeO_6 , который имеет максимум поглощения приблизительно при 11000 см^{-1} (909 нм), что отвечает запрещенному d – d переходу. Для того же перехода хромофор FeO_4 показывает поглощение при 22000 см^{-1} (455 нм) [9].

Следовательно, можно предположить, что в насыщенных карбонатных растворах ион железа (III) тетраэдрически окружен лигандами. Однако, для выделенных из этих растворов продуктов, по данным ИК-спектроскопии, железо находится в октаэдрической координации [6-8]. Так же замечено, что для растворов, имеющих максимум поглощения при 460 нм, по истечении нескольких суток, в особенности при облучении, в электронном спектре полоса поглощения полностью исчезает, что говорит о неустойчивости этих соединений.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2010

При помощи квантово-химических методов была предложена предположительная структура неустойчивых гидроксокарбонатных комплексов железа (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, KHCO_3 , K_2CO_3 , дистиллированная вода. Электронные спектры снимали на двухлучевом спектрофотометре Perkin-Elmer-124, квантово-химические расчеты проводили в программе Gaussian 03, Revision C.01 [10] используя функционал B3LYP и базис 6-31G(d) [11,12], электронные спектры рассчитывали в программе Gaussian 03, Revision C.01, используя метод TD-DFT [13,14].

Образцы для исследования получали постепенным добавлением сухой соли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ к насыщенным карбонатным (гидрокарбонатным) растворам при постоянном перемешивании, по методике, описанной в [6,7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В результате проведенных экспериментов нами были получены растворы, содержащие неустойчивые карбонатные соединения железа (III), все они, вне зависимости от вводимых в раствор анионов и катионов, имеют широкую полосу поглощения с максимумом при 460 нм (рисунок 1), что согласуется с наблюдениями, указанными в приведенных литературных источниках.

Однако, в зависимости от катиона комплексы имеют разную растворимость, так например соединения с калием могут долго храниться в герметичной таре без образования осадка, для аммонийных уже через несколько часов наблюдается выпадение осадка, а соединения содержащие и K^+ и NH_4^+ выделяют осадок, в зависимости от количества NH_4^+ , через 2-5 суток.

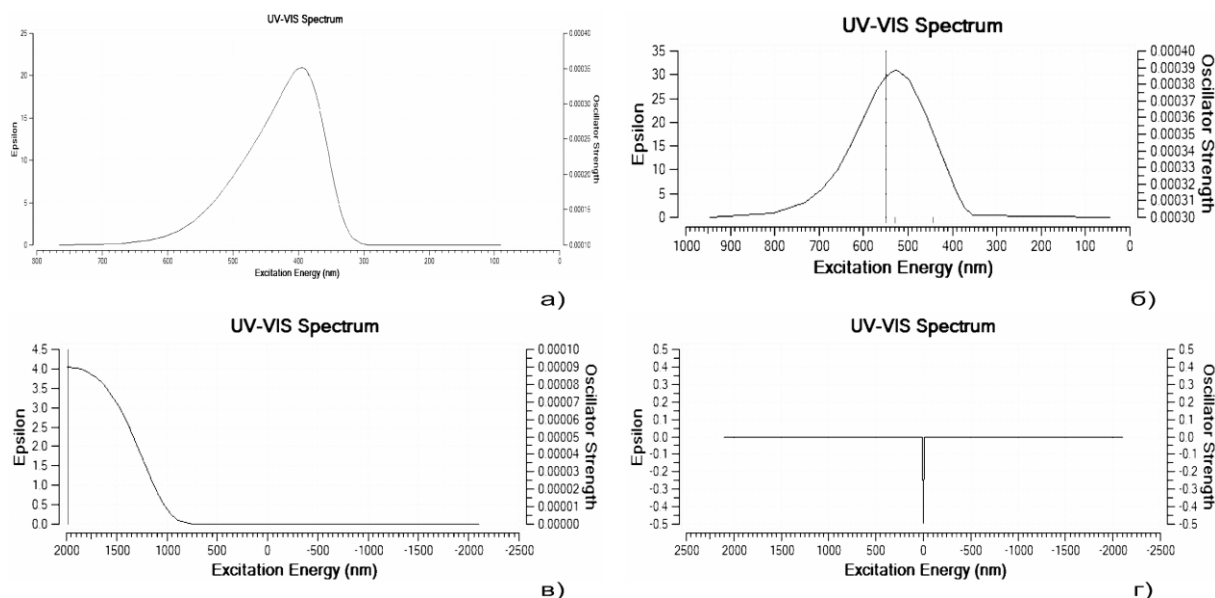


Рисунок 1. Электронные спектры предположительных структур, полученные путем квантово-химических расчетов: а) $\text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ – высокоспиновое состояние ($M_S = 6$); б) $\text{Fe}(\text{CO}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ – высокоспиновое состояние ($M_S = 6$); в) $\text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ – низкоспиновое состояние ($M_S = 2$); г) $\text{Fe}(\text{CO}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ – низкоспиновое состояние ($M_S = 2$)

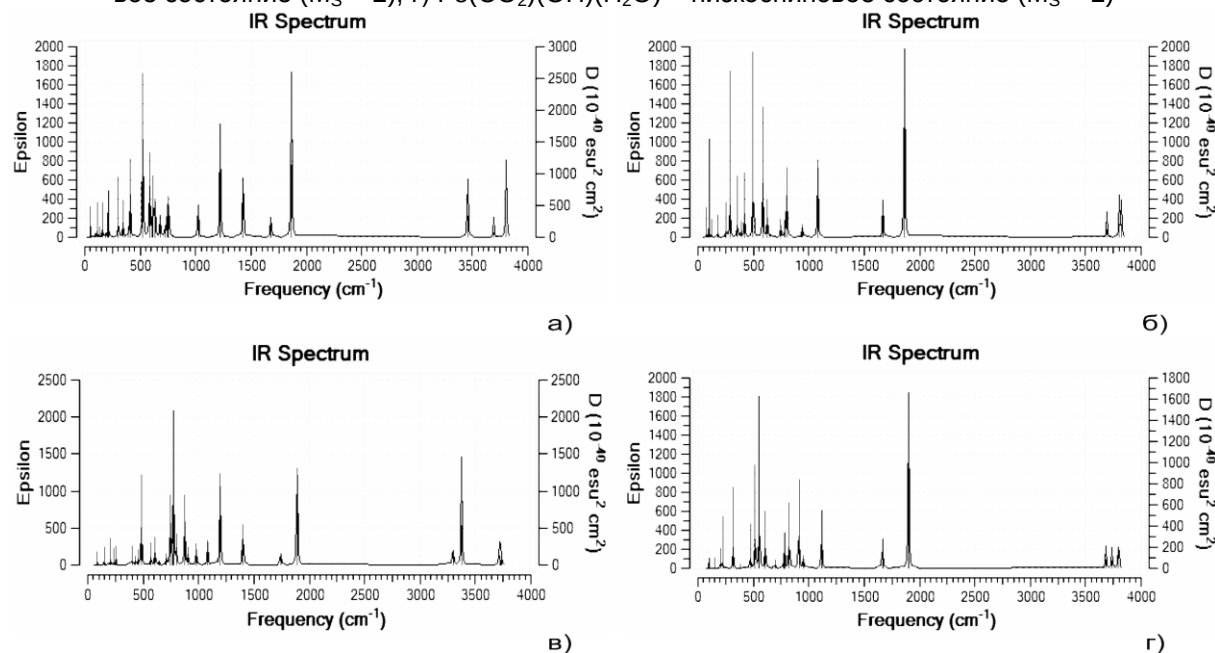


Рисунок 2. Инфракрасные спектры предположительных структур, полученные путем квантово-химических расчетов: а) $\text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ – высокоспиновое состояние ($M_S = 6$); б) $\text{Fe}(\text{CO}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ – высокоспиновое состояние ($M_S = 6$); в) $\text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ – низкоспиновое состояние ($M_S = 2$); г) $\text{Fe}(\text{CO}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ – низкоспиновое состояние ($M_S = 2$)

Квантово-химические расчеты проводились по следующей схеме:

а) Делалось предположение о примерной структуре соединения и о спиновом состоянии центрального иона – Fe^{3+} , мультиплетность спина рассчитывали по формуле:

$$M_S = 2S + 1,$$

где S – суммарный спин комплекса.

б) Для полученных структур в программе

Gaussian 03, Revision C.01, используя функционал B3LYP и базис 6-31G(d), проводилась оптимизация геометрии, и рассчитывались частоты поглощения в ИК диапазоне;

в) Рассчитывались частоты поглощения в видимой и УФ областях спектра в программе Gaussian 03, Revision C.01 методом TD DFT;

г) Сравнивались расчетные и экспериментальные результаты.

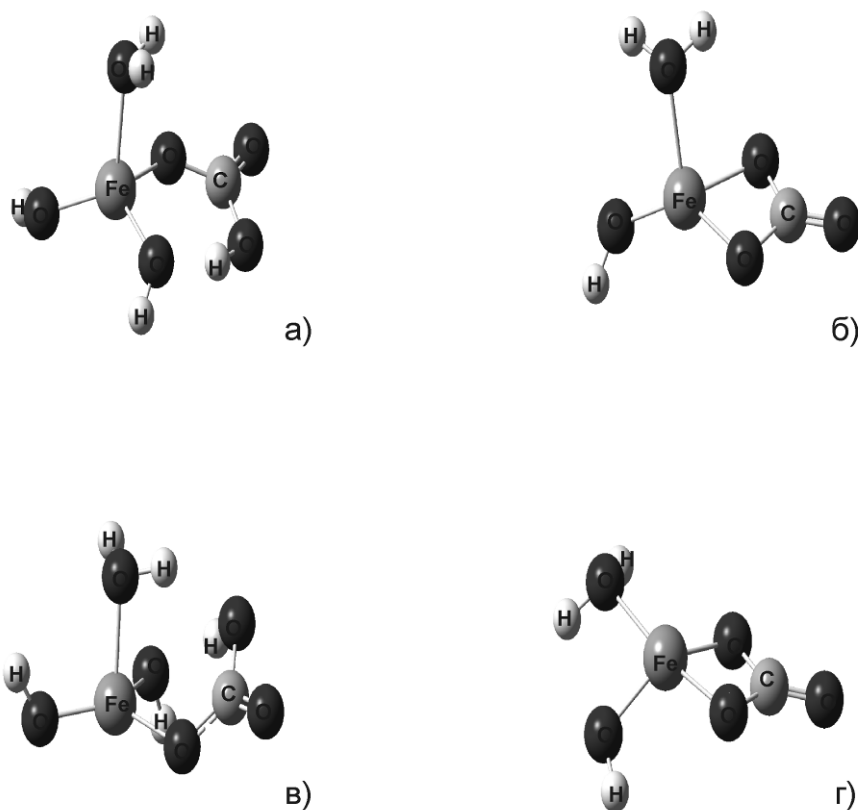


Рисунок 3. Расчетные структуры гидроксокарбонатных комплексов железа (III):
а) $\text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ – высокоспиновое состояние ($M_S = 6$); б) $\text{Fe}(\text{CO}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ – высокоспиновое состояние ($M_S = 6$); в) $\text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ – низкоспиновое состояние ($M_S = 2$); г) $\text{Fe}(\text{CO}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ – низкоспиновое состояние ($M_S = 2$)

Достоверность оценивалась по расчетному электронному спектру, а именно по присутствию полосы поглощения наиболее близкой к 460 нм.

Как показали квантово-химические расчеты наиболее близкой является структура представленная на рисунке 3а. Этой структуре соответствует высокоспиновое состояние координационного центра – железа (III) – $3d^5$, мультиплетность спина 6. На рисунке 1а приведен электронный спектр, а на рисунке 2а ИК-спектр полученной в результате расчетов структуры.

ВЫВОДЫ

При помощи квантово-химических расчетов была определена предполагаемая структура комплексного карбонатного соединения железа (III), расчетный электронный спектр искомой структуры согласуется со спектром полученным экспериментально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. С. Ахметов. Общая и неорганическая химия. М. : Высш. шк., 1988. 640 с.

- М. Х. Карапетянц, С. И. Дракин. Общая и неорганическая химия. М. : Химия, 1981. 632 с.
- Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия: в 3 т. М. : Мир, 1969. Т. 1-3.
- Л. М. Зайцев //ЖНХ. 1956.Т. 1. Вып. 10. С. 2425-2427.
- О. Е. Звягинцев, Ю. С. Лопатто // ЖНХ.1962. Т. 7. С. 1272-1276.
- V. Dvořák, W. Feitknecht, P. Georges // Helvetica Chimica Acta. 1969. Vol. 52. P. 501-515.
- V. Dvořák, W. Feitknecht // Helvetica Chimica Acta. 1969. Vol. 52. P. 515-522.
- A.K. Sengupta, A.K. Nandi// Z. anorg. allg. Chem. – 1974. – Т 403, №1. – P. 327 – 336.
- Э. Ливер. Электронная спектроскопия: в 2 т. М. : Мир, 1987. Т. 1-2.
- M. J. Frisch, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- A.D. Becke// J. Chem. Phys. 1993.Vol. 92. P. 1372-1377.
- C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr//Phys. Rev. Lett. B. 1988. Vol. 37. P. 785-789.
- D. S. Sholl, J. A. Steckel. Density Functional Theory: A Practical Introduction. New Jersey.: John Wiley & Sons, Inc., 2009. 238 P.
- J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. M. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, G. I. Csonka// J. Chem. Phys. 2005. Vol. 123.