

12. *Boduszek B.* // *Tetrahedron.* -1996. -**52.** № 38. -P. 12483—12494.
13. *Jerzy Z.* // *Rocz. Chem.* -1976. -**50.** -P. 1403.
14. *Кирби А., Воррен С.* Органическая химия фосфора. -М.: Мир, 1971.
15. *Лейкин Ю.А., Амелина Ж.К., Коршак В.В.* // *ВМС.* -1976. -**18,** № 2. P. 364—370.
16. *Harris R.K., Thompson T.V., Norman P.R. et al.* // *Carbon.* -1999. -**37.** -P. 1425—1430.
17. *Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Socha R.P. et al.* // *Carbon.* -2008. -**46.** -P. 2113—2123.
18. *Corriu R., Datas L., Guari Y. et al.* // *Chem. Commun.* -2001. -P. 763.
19. *Meintjes E., Tsuda T., Pilgrim W.-C. et al.* // *Langmuir.* -1996. -**12.** -P. 238—242.
20. *Pokrovsky V.A.* // *Ads. Sci. Technol.* -1996. -**14,** № 5. -P. 301—317.
21. *Nesterenko P., Shaw M., Hill S. et al.* // *Microchem. J.* -1999. -**62.** -P. 58—62.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Поступила 14.07.2009

УДК 539.192 + 541.13

**В.В. Бондар, О.І. Захарова, Ю.Б. Висоцький, М.Ф. Тюпало**

### **КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ТРАКТУВАННЯ МОЖЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ БІАДЕРНОГО АКВАКОМПЛЕКСУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ**

Молекулярні і електронні структури моноядерних і біядерного аквакомплексів хрому (III) і мангану (II) були досліджені квантово-хімічно в рамках методу функціонала густини DFT/B3LYP з використанням базису LANL2DZ для атомів перехідних елементів і базису 6-31G\*\* для інших атомів. Розглянута модельна реакція формування змішаного біядерного аквакомплексу через сульфатний мостиковий ліганд:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{SO}_4 + [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{SO}_4-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} + 2(\text{H}_3\text{O}^+)$ . Розрахунок коливального спектру біядерного аквакомплексу свідчить про відсутність уявних частот, що вказує на утворення стійкого стаціонарного комплексу. Розраховане зменшення енергії Гіббса (-501 кДж/моль·К) вказує на можливість самодовільного утворення змішаного біядерного аквакомплексу  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{SO}_4-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ .

Соли металів змінної валентності (МЗВ) давно привертають увагу як каталізатори в реакціях рідкофазного окислення органічних і неорганічних сполук озоном. У роботі [1] зроблені спроби пояснення механізму каталізу окислення алкілгомологів піридину та піразолу озоном у присутності Fe (II), Mn (III), Co (II), Ti (III) у сульфатнокислотних розчинах, а у роботі [2] наведені експериментальні дані про вплив цих металів на процес озонування лігнінів. Механізм окислення широкого кола органічних сполук озоном у присутності солей Mn (II) включає стадію взаємодії озону з металом і подальше окислення органічного субстрату окисленою формою металу [1, 3], тобто Mn (III,IV). Таким чином, дослідження окислювально-відновних властивостей МЗВ має велике значення для з'ясування механізму озонування органічних сполук.

Окислення МЗВ озоном досить детально вивчалось на прикладі солей мангану, хрому, феруму та їх сумішей [1, 4]. Зазвичай передбачається, що

окислення аквакомплексів цих металів перебігає за внутрішньосферним механізмом, що включає заміщення молекули води на озон у координаційній сфері аквакомплексу металу [1, 3, 4]. У роботі [5] квантово-хімічні дослідження молекулярних структур моноядерних озонованих аквакомплексів Cr (III) і Mn (II) показали, що формальна ступінь окислення металу не змінюється, а відбувається лише незначне перенесення електронної густини від йона металу до озону. Раніше [4] експериментально було показано, що солі Cr (III) в кислому середовищі окислюються озоном з великою швидкістю лише у присутності інших солей металів змінної валентності, зокрема Mn (II).

У нашій роботі, на підставі уявлень про можливість утворення біядерних аквакомплексів [6] і даних робіт [4, 5], зроблено припущення, що у водних розчинах сульфатної кислоти окислення металів змінної валентності перебігає через попереднє утворення біядерного аквакомплексу з сульфатним мостиковим лігандом. Відмітимо,

© В.В. Бондар, О.І. Захарова, Ю.Б. Висоцький, М.Ф. Тюпало, 2009

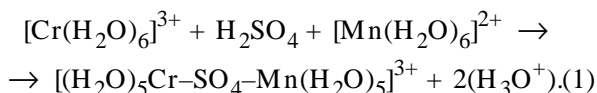
Т а б л и ц я 1

Розраховані методом B3LYP/LANL2DZ\_6-31G\*\* геометричні та електронні параметри моноядерних октаедричних аквакомплексів Cr (III), Mn (II) і змішаного  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{SO}_4-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  біядерного аквакомплексу

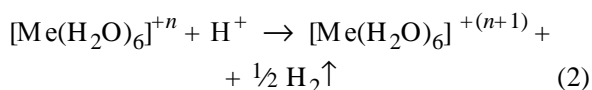
Аквакомплекс	Тип симетрії	Електронний терм	Заряди на атомах металу ( $q_e$ )	Спінова густина ( $q_s$ )	$R_{\text{Cr-O}}$	$R'_{\text{Cr-O}}$	$R_{\text{Mn-O}}$	$R'_{\text{Mn-O}}$
					Å			
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$T_h$	$4A_g$	1.19	2.95	2.00	—	—	—
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$T_h$	$6A_g$	1.01	4.85	—	—	2.20	—
$[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{SO}_4-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$	A	$9A$	1.19; 0.97	2.95; 4.84	2.04	1.87	2.19	2.23

що ідея про можливість використання неорганічних йонів  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  та інших як мостикових лігандів для активування внутрішньосферного окислювально-відновного процесу обговорювалася вже давно [7].

Нами вперше зроблена спроба квантово-хімічними розрахунками охарактеризувати можливість утворення та стабільність такого біядерного аквакомплексу. З цією метою для моноядерних аквакомплексів Cr (III) і Mn (II) розглянута модельна реакція формування змішаного біядерного аквакомплексу у водних розчинах сульфатної кислоти:



Методом молекулярних орбіталей у теорії функціонала густини (DFT) з трьохпараметричним обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP [8—10] проведені квантово-хімічні розрахунки молекулярних структур і термодинамічних параметрів моноядерних октаедричних аквакомплексів Cr (III), Mn (II) і біядерного змішаного аквакомплексу з сульфатним мостиковим лігандом. Раніше [11] в рамках методу DFT/B3LYP проведені розрахунки окислювально-відновних потенціалів моноядерних аквакомплексів. Для модельної реакції аквакомплексів у газовій фазі



розраховані зміни енергії Гіббса добре відповідають експериментальним значенням окислювально-відновних потенціалів йонів металів у водному розчині. Все це підтверджує квантово-хімічну надійність використання методу функціонала густини для модельних аквакомплексів. Метод доб-

ре передає енергетику реакцій і структуру аквакомплексів, оскільки досить повно враховує електронну кореляцію [10].

Оптимізація геометричних параметрів молекулярних структур проведена з використанням ефективного потенціалу LANL2 для внутрішніх (остових) оболонок атомів перехідних елементів Cr і Mn [12]. Для валентних орбіталей атомів металу в розрахунках використаний розширений double- $\xi$  базис DZ. Такий варіант розрахунків характеризується аббревіатурою B3LYP/LANL2DZ і добре відтворює електронні терми йона перехідного металу [12]. Для інших атомів у розрахунках використаний базис 6-31G\*\* з урахуванням поляризаційних  $d$  і  $p$  функцій. Заряди атомів і атомні спінові заселеності розраховувалися на основі аналізу електронної густини по Малікену. Розрахунки проводилися з використанням квантово-хімічного програмного комплексу Gaussian-03 [13].

Усі розрахунки для аквакомплексів проведені в наближенні “слабкого поля” (з максимальним значенням спіну  $d$ -електронів йона перехідного металу). Раніше [11] було з'ясовано, що розрахунки в наближенні “сильного поля” (з мінімальним значенням спіну  $d$ -електронів йона перехідного металу) аквакомплексів дають енергетично менш вигідний стан у порівнянні із високоспіновим станом.

У табл. 1 і на рис. 1, а представлені результати B3LYP/LANL2DZ\_6-31G\*\* розрахунків аквакомплексів перехідних металів —  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  і  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . В октаедричному полі шести лігандів  $O_h$  і  $T_h$  симетрії п'ять  $d$ -орбіталей розщеплюються на дві вироджені групи:  $t_g$  і  $e_g$  [14]. Розглянуті моноядерні октаедричні аквакомплекс йонів Cr (III) ( $d^3$ ), Mn (II) ( $d^5$ ) у слабкому полі мають електронну конфігурацію  $(t_g)^3, (e_g)^0$  та  $(t_g)^3, (e_g)^2$  відповідно і  $T_h$  — симетричну кон-

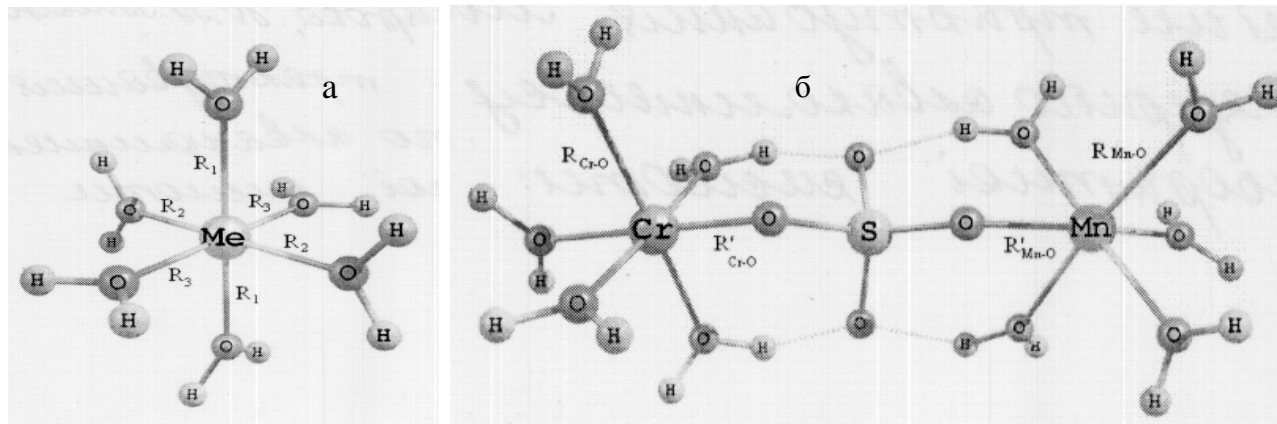


Рис. 1. Оптимізована структура моноядерних октаедричних аквакомплексів металів змінної валентності (а) та змішаного біядерного аквакомплексу Cr (III) і Mn (II) з сульфатним мостиковим лігандом (б).

фігурацію лігандів (рис. 1, а,  $R_1=R_2=R_3$ ). Розраховані спінові густини складають: Cr (III) ( $q_s=2.95$ ) і Mn (II) ( $q_s=4.85$ ) відповідно.

Оптимізована геометрична та електронна структура біядерного змішаного аквакомплексу Cr (III) і Mn (II) з сульфатним мостиковим лігандом представлена на рис. 1, б і в табл. 1. Як видно з таблиці, розраховані величини електронної і спінової густини йонів металу в біядерному і моноядерних аквакомплексах практично не змінилися, тобто ступені окислення перехідних металів залишилися колишні. Розрахунок коливальних частот показав, що кожна молекулярна

структура аквакомплексу характеризується локальним мінімумом на гіперповерхні потенціальної енергії та відповідає стійкому стаціонарному стану.

Для того, щоб охарактеризувати термодинамічну можливість довільного формування змішаного біядерного аквакомплексу з сульфатним мостиковим лігандом  $[(H_2O)_5Cr-SO_4-Mn(H_2O)_5]^{3+}$  у водних розчинах сульфатної кислоти в даній роботі розрахована зміна енергії Гіббса модельної реакції (1) для газової фази. Всі необхідні розрахунки термодинамічних параметрів для аквакомплексів Cr (III) і Mn (II), а також для сульфатної

Т а б л и ц я 2

Результати квантово-хімічного розрахунку повної енергії  $E_{total}$ , енергії нульових коливань  $E_0$  і абсолютної ентропії  $S^0_{298}$  для основного стану молекулярних систем, а також термодинамічних величин  $\Delta_r G^0_{298}$ ,  $\Delta_r H^0_{298}$  і  $\Delta_r S^0_{298}$  для реакції формування біядерного аквакомплексу у водних розчинах сульфатної кислоти:  $[Cr(H_2O)_6]^{3+} + H_2SO_4 + [Mn(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [(H_2O)_5Cr-SO_4-Mn(H_2O)_5]^{3+} + 2(H_3O^+)$

Молекулярна система (електронний стан)	B3LYP/LANL2DZ_6-31G**		
	$E_{total}$ , ат.од.	$E_0$ , кДж/моль	$S^0_{298}$ , Дж/(моль·К)
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ( $^4A_g$ ) (рис. 1)	-543.882523	401.82	459.27
$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ ( $^6A_g$ ) (рис. 1)	-562.097952	389.16	554.10
$H_2SO_4$ ( $^1A$ )	-700.206644	100.63	301.98 [298.8] <sup>a</sup>
$[(H_2O)_5Cr-SO_4-Mn(H_2O)_5]^{3+}$ ( $^9A$ ) (рис. 2)	-1652.974398	714.63	888.25
$2(H_3O^+)$ ( $^1A_1$ )	2(-76.704782)	2(90.45)	2(193.5) [192.25] <sup>a</sup>
$\Delta_r G^0_{298} = -500.97$ кДж	$\Delta_r H^0_{298} = -512.92$ кДж <sup>б</sup>		$\Delta_r S^0_{298} = -40.10$ Дж/К

<sup>a</sup> У квадратних дужках приведені значення експериментальних даних  $S^0_{298}$  для газової фази [<http://webbook.nist.gov/chemistry/>]; <sup>б</sup> теплота реакції  $\Delta_r H$  розрахована з урахуванням енергії нульових коливань у наближенні:  $\Delta_r H = \Delta_r E_{total} + \Delta_r E_0$ . Використовувані співвідношення енергетичних одиниць: 1 ат.од. = 627.544 ккал; 1 ккал = 4.184 кДж.

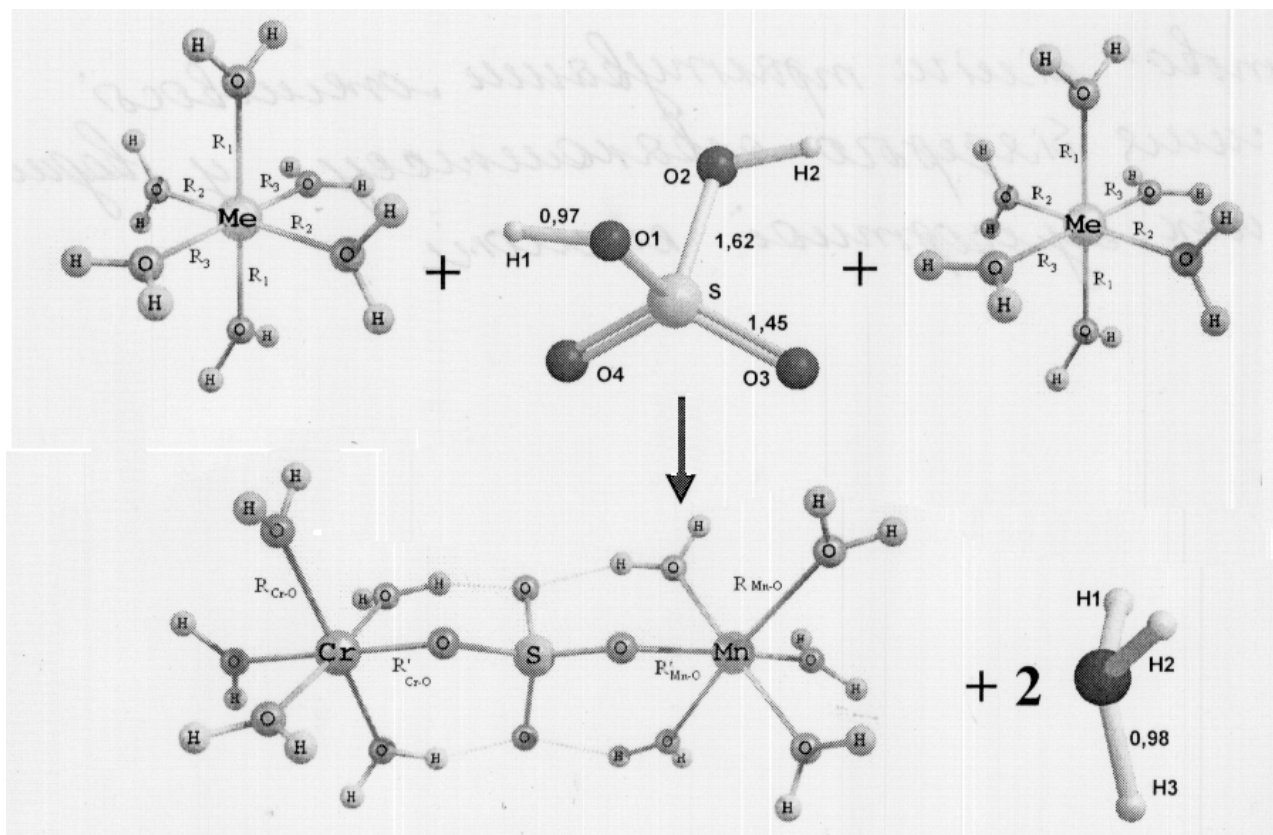


Рис. 2. Оптимізовані молекулярні структури реагентів і продуктів модельної реакції формування змішаного біядерного аквакомплексу Cr (III) і Mn (II) з сульфатним мостиковим лігандом:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{SO}_4 + [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{SO}_4-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} + 2(\text{H}_3\text{O}^+)$ .

кислоти  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і катіона гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$  приведені в табл. 2. Відмітимо, що результати розрахунку електронних і структурних параметрів для  $\text{H}_2\text{SO}_4$  методом DFT/B3LYP (табл. 2 і рис. 2) добре відтворюють відомі експериментальні дані для газової фази, в якій сульфатна кислота стабілізується в конформації з симетрією  $C_2$  і з дипольним моментом 2.73 Дебая [15].

Як видно з табл. 2, розраховане зменшення енергії Гіббса модельної реакції (1) складає  $\Delta_r G_{298}^\circ = -501$  кДж/моль·К, що свідчить про можливість самодовільного формування змішаного біядерного аквакомплексу  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{SO}_4-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ .

На підставі результатів отриманих квантово-хімічних розрахунків можна зробити висновок про можливість самодовільного формування змішаного біядерного аквакомплексу та його енергетичної стабільності та передбачити, що такий аквакомплекс може бути ефективним катализатором окислювально-відновного типу для процесів

рідкофазного окислення органічних і неорганічних сполук у водних розчинах сульфатної кислоти.

Автори вдячні українсько-американській лабораторії обчислювальної хімії науково-технічного комплексу “Інститут монокристалів” НАН України за можливість проведення квантово-хімічних розрахунків.

**РЕЗЮМЕ.** Молекулярные и электронные структуры моноядерных и биядерного аквакомплексов хрома (III) и марганца (II) были исследованы квантово-химически в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP с использованием базиса LANL2DZ для атомов переходных элементов и базиса 6-31G\*\* для остальных атомов. Рассмотрена модельная реакция формирования смешанного биядерного аквакомплекса через сульфатный мостиковый лиганд:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{SO}_4 + [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{SO}_4-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} + 2(\text{H}_3\text{O}^+)$ . Расчет колебательного спектра биядерного аквакомплекса указывает на отсутствие мнимых частот, что характеризует устойчивое стационарное состояние комплек-

са. Рассчитанное уменьшение энергии Гиббса (–501 кДж) указывает на возможность самопроизвольного образования смешанного биядерного аквакомплекса  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{SO}_4-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ .

**SUMMARY.** The molecular and electronic structures of mononuclear and binuclear aqua-complexes of chrome (III) and manganese (II) were investigated by means of quantum chemical method DFT/B3LYP with the effective core potential and double-basis sets LANL2DZ for atoms of transition elements and basis sets 6-31G\*\* for other atoms. Model reaction of formation of mixed binuclear aqua-complex with sulfate-bridged ligand is considered:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{SO}_4 + [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{SO}_4-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} + 2(\text{H}_3\text{O}^+)$ . The calculated vibration spectrum of binuclear aqua-complex (without imaginary frequency) characterizes a stationary state of a complex. The calculated reduction of Gibbs Free Energy for model reaction ( $\Delta_r G^0_{298} = -501 \text{ kJ}$ ) characterizes the possibility of spontaneous formation of binuclear aquacomplex  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{SO}_4-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ .

1. Тюпало Н.Ф. Дис. ... докт. хим. наук. -Москва, 1987.
2. Ксенофонтова М.М. Дис. ... канд. хим. наук. -МГУ им. М.В. Ломоносова, 2003.
3. Khudoshin A.G., Benko E.M., Mitrofanova A.N., Lunin V.V. // Proc. 2<sup>nd</sup> Int. IUPAC Conf. on Green Chem. -Moscow, 2008.

4. Тюпало Н.Ф., Якоби В.А., Бернашевский Н.В., Верховец Г.Н. // Укр. хим. журн. -1977. -**42**, № 6. -С. 628—632.
5. Бондар В.В., Тюпало М.Ф., Захаров И.И. // Питання хімії і хім. технології. -2008. -№ 4. -С. 108—111.
6. Rouvray D. H., Bonchev D. Complexity in Chemistry: Introduction and Fundamentals. -London: Taylor & Francis, 2003.
7. Бончев П.В. Комплексообразование и каталитическая активность. -Москва: Мир, 1975.
8. Becke A.D. // Phys. Rev. -1988. -**A38**. -P. 3098—3100.
9. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. -1988. -**B37**. -P. 785—789.
10. Becke A.D. // J. Chem. Phys. -1993. -**98**. -P. 5648—5652.
11. Захаров И.И., Бондар В.В., Захарова О.И., Тюпало М.Ф. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 3—4. -С. 101—104.
12. Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. -1985. -**82**. -P. 270—310.
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
14. Basolo F., Pearson R. Mechanisms of Inorganic Reactions a Study of Metal Complexes in Solution. 2nd. Ed. -New York: Wiley, 1967.
15. Kuczkowski R.L., Suenram R.D., Lovas F.J. // J. Amer. Chem. Soc. -1981. -**103**. -P. 2561—2566.

Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля, Сєвєродонецьк

Надійшла 01.04.2009

УДК 544.77.051

**И.Б. Бычко, Е.Ю. Калишин, П.Е. Стрижак**

### **СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА КОНТРОЛИРУЕМОГО РАЗМЕРА \***

Показана возможность получения наночастиц железа разного размера путем варьирования условий их синтеза. Полученные наночастицы железа были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и электронной дифракции. Установлено, что наночастицы железа имеют неоднородную структуру. Центр частиц состоит из элементарного железа, которое в результате окисления кислородом воздуха покрыто оксидной коркой, состоящей из оксидов железа, а также поверхностными гидроксильными группами.

Наночастицы железа, как и наночастицы других металлов, обладают свойствами, которые отличны от свойств железа в макрокристалличес-

ком состоянии [1—3]. В частности установлено, что такие свойства наночастиц металлов, как температура плавления, проводимость, энергия акти-

\* Работа выполнена при поддержке программ Национальной академии наук Украины и Министерства образования и науки Украины.