ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №3, 1999 Химический журнал Армении

УДК 541.14:541.42:541.91:548.737

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ТРЕХЪЯДЕРНЫЕ μ_3-ОКСОКАРБОКСИЛАТЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА*

Г. И. ДЖАРДИМАЛИЕВА и А. Д. ПОМОГАЙЛО

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступило 10 III 1999

Взаимодействием свежеполученных гидрооксидов металлов с непредельными дикарбоновыми кислотами впервые получены μ_3-оксомалеинаты, итаконаты и ацетилендикарбоксилаты Fe(III), Cr(III). Состав и структура синтезированных соединений изучены методами элементного анализа, ИК и EXAFS спектроскопии, магнетохимии, а также время-пролетной масс-спектрометрией. Атомы металла формируют трехъядерный кластерный остов с атомом кислорода в центре и мостиковыми карбоксилатными группами. Для малеината Fe(III) длина связи Fe–Fe имеет значение 3,29 Å, а расстояния до атома мостикового кислорода и до атомов O лигандного окружения соответственно равны 1,94 и 2,03 Å.

Рис. 2, табл. 3, библ. ссылок 16.

Трехъядерные оксоцентрированные карбоксилаты переходных металлов общей формулы $[M_3O(O_2CR)L_3]^{n+}$ ($R=H, CH_3, C_6H_5$ и др., $L=H_2O$, пиридин и др.) широко используются как катализаторы или интермедиаты в реакциях окисления многих органических субстратов [1, 2], а также в качестве моделей для

* Авторы посвящают свой труд памяти академика Н.С.Ениколопова, с которым плодотворно работали многие годы, в связи с 75-летием со дня его рождения. Его идеи уже инициировали развитие многих областей полимерной науки и еще многие годы будут развиваться многочисленными учениками и коллегами, к которым авторы хотели бы отнести и себя.

активных центров металлопротеинов [3]. Интенсивно изучаются их структура, спектроскопические, магнитные и редокс-свойства [4-7]. В этих соединениях с металл-оксокарбоксилатными фрагментами атом кислорода находится в общей плоскости с окружающими его тремя атомами металла, составляющими практически равносторонний треугольник, а карбоксилатные группы образуют мостики между атомами металла. Между тем, в литературе отсутствуют сведения о полиядерных комплексах переходных металлов с непредельными карбоксилатными лигандами, хотя эти соединения представляют дополнительный интерес для получения металлсодержащих полимеров с необычными структурой и свойствами [8,9]. Ранее нами получены и охарактеризованы трехъядерные оксоакрилаты Fe(III), Cr(III) и V(III) [10-12]. Варьируя природой непредельного лиганда, можно целенаправленно влиять на устойчивость и реакционную способность кластерсодержащего мономера и полимера на его основе. Настоящая работа посвящена изучению структуры и свойств ранее не описанных μ-оксокомплексов переходных металлов с непредельными дикарбоновыми кислотами.

Методика эксперимента

Акрилаты металлов (MAcr) получали по методикам, описанным в работах [10-12]. Ацетилендикарбоксилаты металлов (FeAdc, CrAdc) получали растворением свежеполученных гидрооксидов металлов в двухкратном избытке ацетилендикарбоновой кислоты в водно-метанольном растворе при кипячении. Целевой продукт выделяли осаждением диэтиловым эфиром и сушили в вакууме при 40 °С.

Малеинаты (FeHMal, CrHMal) и итаконаты (FeItac, CrItac) синтезировали растворением гидроксидов Cr(II) и Fe(III) в метанольном растворе двухкратного избытка малеиновой кислоты при тщательном перемешивании, при температуре 50-60°С. Время синтеза составляло 24 ч. Затем раствор отфильтровали от непрореагировавшего гидроксида, конечный продукт осаждали трехкратным избытком диэтилового эфира, промывали эфиром и сушили в вакууме 1 ч при 40-50°С, выход 65-70%.

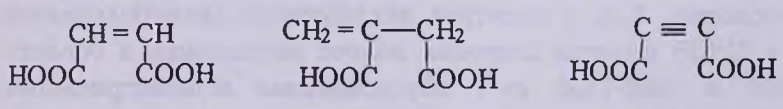
ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре "Perkin-Elmer-325", образцы готовили в виде таблеток с KBr. Элементный анализ проводили атомно-адсорбционным методом на приборе "Сатурн" и методом органического микроанализа. Магнитную восприимчивость измеряли методом Фарадея при температурах $T = 80$ и 290 K. Магнитный момент вычисляли по формуле $\mu_{эфф} = 2.84(\chi_{ат} T)^{1/2}$, где $\chi_{ат}$-парамагнитная восприимчивость, отнесенная к одному *гат* металла.

Масс-спектрометрическое исследование комплексов Fe(III), Cr(III) проводили на время-пролетном масс-спектрометре типа масс-рефлектон, с экстракцией растворенных ионов при атмосферном давлении.

Исследование особенностей структуры ближнего порядка около атомов Fe малеината железа проводили методом EXAFS-спектроскопии на лабораторном "EXAFS-спектрометре", созданном на базе дифрактометра "ДРОН-3" [13]. Источником рентгеновского излучения служила трубка 1,2БСВ-22-Ag. Излучение разлагалось в спектр с помощью кварцевого кристалла-монохроматора (1 3 $\bar{4}$ 0). Энергетическое разрешение в области К-края поглощения Fe составило 3 *эВ*. В качестве стандартов использованы Fe_2O_3 и ацетилацетонат железа, $(Fe(acac)_3)$. Точность метода в определении межатомных расстояний составляет ~ 0,002 *нм*.

Результаты и их обсуждение

В качестве непредельных лигандов для получения μ-оксокарбоксилатов использовали малеиновую (1), итаконовую (2) и ацетилендикарбоновую (3) кислоты:



1 **2** **3**

Исследуемые непредельные оксокластеры получены по общему методу синтеза солей непредельных карбоновых кислот [14] — взаимодействием гидрооксидов переходных металлов с соответствующими кислотами. Данные элементного анализа синтезированных мономеров представлены в табл.1.

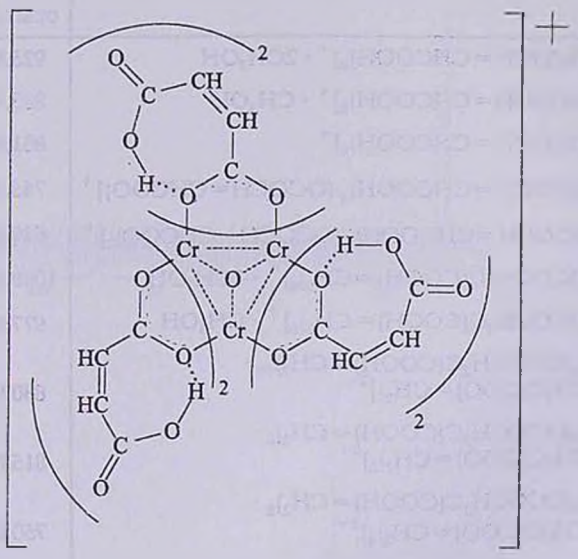
Таблица 1

Данные элементного анализа и ИК спектров непредельных оксокарбоксилатов

Оксокарбоксилат	Найдено/Вычисл. %			Характеристические частоты ИК спектров, $см^{-1}$				
	C	H	M	ν, >C=C<	ν, =CH–C	ν_{as}, COO	ν_{s}, COO	ν, M–O
FeAcr	31,7/ 31,98	3,67/ 3,05	24,6/ 24,06	1635	1065	1575, 1515	1435, 1370	525
CrAcr	32,0/ 32,29	3,91/ 3,73	24,6/ 23,32	1635	1065	1575, 1525	1440, 1370	540
VAcr	32,1/ 32,43	3,43/ 3,75	21,5/ 22,97	1635	1065	1590, 1527	1444, 1375	
Fe(HMal)	29,7/ 30,49	3,17/ 2,65	17,9/ 17,74	1638	1065	1592	1444, 1366	520
Cr(HMal)	31,1/ 29,19	2,8/ 3,16	15,7/ 15,8	1635	1060	1590	1399	530
Cr(Itac)	28,5/ 29,19	2,9/ 3,16	18,7/ 15,8	1637	1060	1599	1398	520
Fe(Adc)	25,14/ 24,40	3,6/ 1,19	27,7/ 28,36			1597	1387	533
Cr(Adc)	30,7/ 31,29	2,5/ 1,42	17,1/ 16,93			1626	1402, 1320	530

Валентное состояние переходного металла и координация. Как известно, карбоксильная группа может быть моно- и бидентатной, что определяет многообразие структурных функций соединений **1**, **2**, и **3** как лигандов. С целью выяснения типа координации чаще всего используют данные ИК спектроскопии. Так, в спектрах исследуемых дикарбоксилатов Fe(III) и Cr(III) имеется широкая полоса поглощения в области 1580-1590 и 1366-1400 $см^{-1}$, обусловленная асимметричными ($\nu_{as}(COO^{-})$) и симметричными ($\nu_{s}(COO)^{-}$) колебаниями мостикового карбоксилатного иона [15] (табл.1). Частоты валентных связей >C=C< существенно не изменяются в зависимости от природы лиганда и металла. Следует отметить, что в ИК спектрах ацетилендикарбоксилатов, вероятно, вследствие высокой симметричности валентные колебания кратной связи не

обнаруживаются. Все синтезированные соединения являются кристаллогидратами ($\nu_{OH}(H_2O)$ = 2990÷3570), что также подтверждается данными элементного анализа (табл.1). Валентные состояния исходных ионов, по данным магнитных измерений, не претерпели изменений в ходе синтеза. Величины μ_{eff} указывают на октаэдрическую конфигурацию лигандного окружения. Как и в случае оксоакрилатов металлов, эффективные магнитные моменты комплексов ниже чисто спиновых значений, что указывает на сильные антиферромагнитные взаимодействия в указанных системах (табл.2). Данные элементного анализа, ИК спектроскопии, магнитных измерений позволяют предположить для синтезированных комплексов аналогичную акрилатам Fe(III), Cr(III) и V(III) структуру трехъядерного оксокластера. Принимая во внимание известные μ_3-оксокомплексы, структура которых подтверждена данными рентгеноструктурных исследований, строение рассматриваемых соединений можно представить на примере катиона малеината Cr(III):



Масс-спектрометрические исследования. Как ранее было предложено в случае оксоакрилатов металлов, для подтверждения кластерного строения исследуемых соединений в отсутствие рентгеноструктурных данных может служить масс-спектрометрический анализ на время-пролетном масс-спектрометре.

Таблица 2

Магнитные свойства непредельных оксокарбоксилатов переходных металлов

Оксокарбоксилат	$\mu_{эф}$, М.В		μ_s, М.В	Валентное состояние М	Конфигурация	Антиферромагнитный обмен
	292К	77К				
FeAcr	3,36	2,31	5,92	Fe^{3+}	$3d^5$	обмен
CrAcr	3,48	2,84	3,87	Cr^{3+}	$3d^3$	обмен
VAcr	2,87	2,60	2,83	V^{3+}	$3d^2$	обмен
Fe(HMal)	2,53	2,42	5,92	Fe^{3+}	$3d^5$	обмен
Fe (Itac)	2,47	2,03	5,92	Fe^{3+}	$3d^5$	обмен

Таблица 3

Данные масс-спектрометрического анализа для малеината и итаконата Cr(III), U=110 В

Катионы	*M/Z*, опыт/расчет	Интенсивность, %
$[Cr_3O(OCOCH=CHCOOH)_6]^+ \cdot 2CH_3OH$	925,91/926	6,24
$[Cr_3O(OCOCH=CHCOOH)_6]^+ \cdot CH_3OH$	893,93/894	8,78
$[Cr_3O(OCOCH=CHCOOH)_6]^+$	861,89/862	31,03
$[Cr_3O(OCOCH=CHCOOH)_4 \cdot (OCOCH=CHCOO)]^+$	745,93/746	3,31
$[Cr_3O(OCOCH=CHCOOH)_2 \cdot (OCOCH=CHCOO)_2]^+$	629,82/630	0,50
$[Cr_3O(OCOCH_2C(COOH)=CH_2)_6]^+ \cdot 2CH_3OH$	1009,97/1010	4,87
$[Cr_3O(OCOCH_2C(COOH)=CH_2)_6]^+ \cdot CH_3OH$	977,95/978	5,65
$[(Cr_3O)_2(OCOCH_2C(COOH)=CH_2)_{10} \cdot (OCOCH_2C(COO)=CH_2)]^{2+}$	880,90/881	2,55
$[(Cr_3O)_2(OCOCH_2C(COOH)=CH_2)_8 \cdot (OCOCH_2C(COO)=CH_2)_2]^{2+}$	815,85/816	8,90
$[(Cr_3O)_2(OCOCH_2C(COOH)=CH_2)_6 \cdot (OCOCH_2C(COO)=CH_2)_3]^{2+}$	750,85/751	11,57
$[(Cr_3O)_2(OCOCH_2C(COOH)=CH_2)_4 \cdot (OCOCH_2C(COO)=CH_2)_4]^{2+}$	685,83/686	9,98
$[(Cr_3O)_3(OCOCH_2C(COOH)=CH_2)_8 \cdot (OCOCH_2C(COO)=CH_2)_5]^{3+}$	729,48/729,33	1,14
$[(Cr_3O)_3(OCOCH_2C(COOH)=CH_2)_4 \cdot (OCOCH_2C(COO)=CH_2)_7]^{3+}$	642,47/642,67	1,32

Так, в масс-спектрах малеината Cr(III) при $U=110$ В (рис.1а), ярко выражены пики ($M/Z=762$, 894, 926), совпадающие по массе с расчетной величиной для кластерного катиона $[Cr_3O(OCOCH=CHCOOH)_6]^+$, соответственно свободного, либо сольватированного одной или двумя молекулами метанола, соответственно (табл.3). Кроме того, повышение напряженности электрического поля делает возможной фрагментацию ионов путем их диссоциации при столкновении. Так, уже при $U=110$В имеют место пики ($M/Z\approx740$, 630), относящиеся к однозарядным ионам, содержащим пять и четыре малеинатных лиганда, соответственно (рис.1б, табл.3), причем их доля значительно возрастает с увеличением напряженности электрического поля до 120 и 140 В.

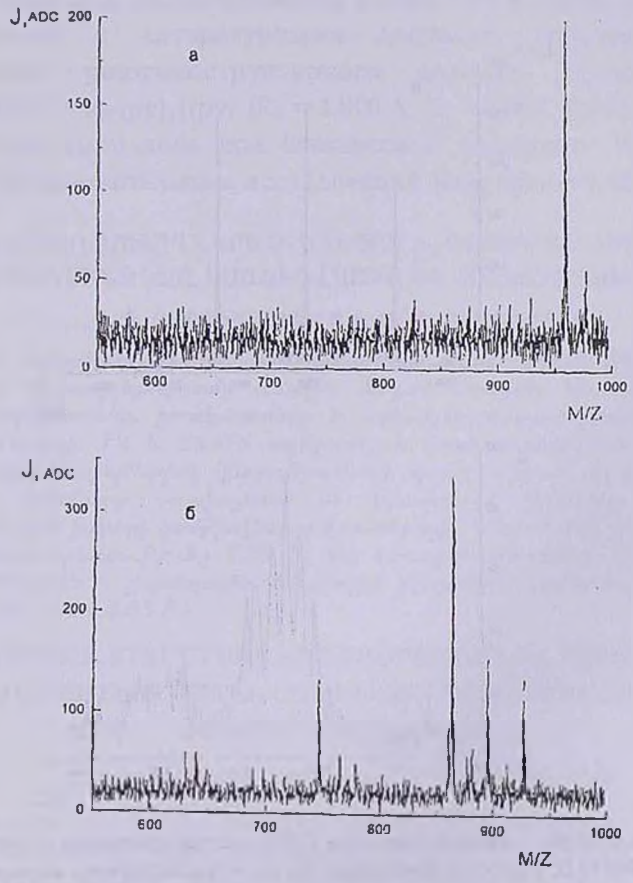


Рис.1. Масс-спектры однозарядных катионов малеината Cr(III), экстрагированных из метанольного раствора при U=50 В (а) и U=110 В (б).

Следует отметить, что тенденция к образованию координационных полимеров, обусловленная широкими лигандными возможностями непредельных дикарбоновых кислот, вероятно, имеет место и в случае Cr(III) и Fe(III) непредельных дикарбоксилатов. Подтверждением этому служит тот факт, что кластерные катионы были зафиксированы лишь при относительно высокой напряженности электрического поля. Кроме того, в масс-спектре итаконата Cr(III) (табл.3) наряду с пиками, отвечающими однозарядным ионам $[Cr_3O(OCOC(COOH)=CH_2)_6]^+$, имеют место двух- (рис.2а) и даже трехзарядные (рис.2б) кластерные катионы, в которых "ядра" Cr_3O^{7+} связаны между собой посредством мостиков, образуемых тетрадентатными итаконатными лигандами. Завершение лигандного окружения "ядер" осуществляется за счет остатков итаконовой кислоты, в которых только одна карбоксильная группа принимает участие в координации.

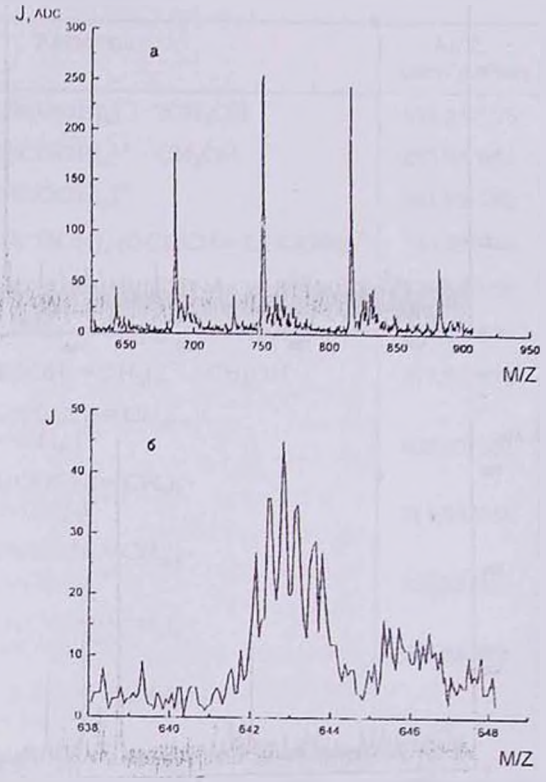


Рис.2. Масс-спектры катионов итаконата Cr(III), экстрагированных из метанольного раствора, U=110 В: участки с двухзарядными (а) и трехзарядными катионами (б).

В масс-спектре малеината Fe(III) (U=260 В) основной пик соответствует уже частично продиссоциированному катиону $[Fe_3O(OCOCH=CHCOO)_3]^+$, что также подтверждает наличие достаточно прочных координационных связей в данном соединении.

В пользу кластерного строения непредельных дикарбоксилатов Cr(III) и Fe(III) свидетельствуют и данные EXAFS-спектров. Выделяя осциллирующую часть EXAFS и применяя к ней преобразование Фурье, можно получить модуль трансформаты Фурье, которая с точностью до фазовых поправок представляет собой функцию радиального распределения атомов окружения около поглощающего атома. Так, для малеината Fe(III) длина связи Fe–Fe имеет значение 3,29 Å, а расстояния до атома мостикового кислорода (R_1) и до атомов O лигандного окружения (R_1), соответственно, равны 1,94 и 2,03Å, что хорошо согласуется с литературными данными, полученными на основании рентгеноструктурного анализа, например, для $[Fe_3O(OOCMe)_6(py)_3](py)$ (R_1 = 1,909 Å, R_1 = 2,064, 2,078 Å) [16].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32353).

ԱՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՉՀԱԳԵՑԱԾ μ_3-ՕՔՍՈԿԱՐԲՕՔՍԻԼԱՏՆԵՐ: ՆՐԱՆՑ ՍԻՆԹԵԶԸ, ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գ. Ի. ՁԱՐԴԻՄԱԼԻԵՎԱ և Ա. Պ. ՊՈՄՈԳԱՅԼՈ

Թարմ ստացված մետաղների հիդրօքիդների և չհագեցած դիկարբոնիլային թթուների փոխազդեցությամբ առաջին անգամ ստացվել են Fe(III), Cr(III) μ3-օքսոմալեինատներ, իտակոնատներ և ացետիլենդիկարբօքսիլատներ: Էլեմենտային անալիզի, ԻԿ և EXAFS սպեկտրիկ և մագնետոքիմիական մեթոդներով հետազոտվել են սինթեզված միացությունների բաղադրությունն ու կառուցվածքը: Մետաղի ատոմները առաջացնում են կենտրոնում թթվածնի ատոմով և կարբօքսիլային խմբերի կամրջակներով կլաստերային հենք: Fe(III) մալեինիտի մեջ Fe-Fe կապի երկարությունը 3,29 Å, իսկ հեռավորությունները մինչև կամրջակային թթվածին և լիգանդային միջավայրի թթվածինը համապատասխանաբար կազմում են 1,94 և 2,03 Å:

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF TRINUCLEAR μ_3-TRANSITION METAL COMPLEXES WITH UNSATURATED CARBOXYLATE LIGANDS

G. I. DZHARDIMALIEVA and A. D. POMOGAILO

Trinuclear oxo-bridged transition metal cluster complexes with maleic, itaconic and acetylenedicarboxylic ligands, $[M_3O(OCOCH=CHCOOH)_6(H_2O)_3]^+$, $[M_3O(OCO(COOH)=CH_2)_6(H_2O)_3]^+$, $[M_3O(OCOC\equiv CCOO)_6(H_2O)_3]^+$, $[M_3O(OCOC$

$=CCOO)_3(H_2O)_3]^+$ (M = Fe(III), Cr(III) have been synthesized. The complexes obtained have been characterized by elemental analysis, IR- and EXAFS spectroscopy, magnetochemistry and time-of-slight mass-spectrometry with the extraction of dissolved ions. They have a cluster structure in which the metal atoms form an equilateral triangle with the oxygen atom at the center. It was established that the acid residues are bound to metal atoms via the bridge-like or bidentant carboxyl groups, and that the double bonds do not take part in the coordination. The values of effective magnetic moments of complexes are lower than the spin values. This attests to antiferromagnetic type exchange interactions occuring between the paramagnetic centers of the oxocomplexes studied.

Isolating the oscillating part of EXAFS and processing it by the Fourier transformation, one can obtain the modulus of Fourier transform, which represents a function of radial distribution of atoms in the surrounding of the absorbing atom. Thus, for Fe(III) maleate Fe-Fe distance is equal to 3,29 Å and Fe-O_{bridge} and Fe-O_{ligand} distances are equal to 1,94 and 2,03Å, respectively.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Cannon R.D., White R.P.* // Prog. Inorg. Chem., 1988, v.36, p.195.

[2] *Chandler C.D., Roger C., Hampden-Smith M.J.* // Chem. Rev., 1993, v.93, p.1205.

[3] *Lippard S.J.* // Angew. Chem. Int. Ed., 1988, v.27, № 3, p.344.

[4] *Oh S.M., Wilson S.R., Hendrickson D.N., Woehler S.E.* // J. Amer. Chem. Soc., 1987, v.109, p.1073.

[5] *Figgis B.N., Robertson G.B.* // Nature, 1965, v.205, p.649.

[6] *Long G.J., Robinson W.T., Tappmeyer W.P., Bridges D.L.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans, 1973, p.573.

[7] *Chang S.C., Jeffrey G.B.* // Acta Crystallogr. , 1970, v.26B, p.673.

[8] *Джардималиева Г.И., Тоноян А.О., Помогайло А.Д., Давтян С.П.* // Изв. АН СССР, сер.хим., 1987, № 8, с.1744.

[9] *Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Давтян С.П., Пономарев В.И.* // Изв. АН СССР, сер.хим., 1988, № 7, с.1531.

[10] *Шульга Ю.М., Рощупкина О.С., Джардималиева Г.И., Чернушевич И.В., Додонов А.Ф., Балдохин Ю.В., Колотыркин П.Я., Розенберг А.С., Помогайло А.Д.* // Изв. АН СССР, сер. хим., 1993, №10, с.1739.

[11] *Шульга Ю.М., Чернушевич И.В., Джардималиева Г.И., Рощупкина О.С., Додонов А.Ф., Помогайло А.Д.* // Изв. АН СССР, сер. хим., 1994, №6, с.1047.

[12] *Джардималиева Г.И., Ивлева И.Н., Шульга Ю.М., Фролов Е.Н., Помогайло А.Д.* // Изв. АН СССР, сер. хим., 1998, №6, с.1145.

[13] *Шуваев А.Т., Хальмер Б.Ю., Любезнова Т.А.* // Приборы и техника эксперимента, 1988, с.234.

[14] *Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D.* // Macromol. Symp., 1998, v.131, p.19.

[15] *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1991, 258 с.

[16] *Teo B.-K., Lee P.A.* // J. Am. Chem. Soc., 1979, v.101, p.7215.