

УДК 546.71+546.712+546.9+544.473-039.63-386+547.585+544.169+543.429.3

НЕТРИВИАЛЬНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ СБОРКА МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА С КАТИОНАМИ Fe³⁺ И Li⁺

© 2022 г. И. А. Луценко¹*, М. А. Кискин¹, Я. А. Тигай², Е. В. Волчкова², В. К. Имшенник³, С. В. Новичихин³, И. Л. Еременко^{1,4}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

³Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

⁴Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: irinalu05@rambler.ru

Поступила в редакцию 22.05.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 17.06.2022 г.

Взаимодействие пивалатов Fe(III), Li(I) и пиридина (Py) в ацетонитриле приводит к формированию молекулярного гетероядерного комплекса [Fe₄Li₂(O)₂(Piv)₁₀(Py)₂] · CH₃CN (I, где Piv – анион пивалиновой кислоты) с нетривиальной для Fe(III) и щелочных металлов структурной организацией. По данным РСА найдено, что I содержит гексаядерный мотив {Fe₄Li₂O₂}, в котором в соответствии с данными спектроскопии Мёссбауэра присутствуют парамагнитные ионы Fe(III) в высокоспиновом состоянии (*S* = 5/2) и находящиеся в симметричном октаэдрическом окружении атомов O и N.

Ключевые слова: гетерометаллические пивалатные комплексы, железо(III), литий, кристаллическая структура, спектроскопия Мёссбауэра

DOI: 10.31857/S0132344X2211007X

Гетерометаллические пивалатные (триметил-ацетатные) комплексы на основе железа представляют интерес с различных точек зрения: они могут выступать в качестве компонент гомо- или гетерогенных каталитических систем, обладают уникальными магнитными (связанными с переходом в магнитно-упорядоченное состояние при низких температурах), электропроводящими, сорбционными и другими свойствами [1–7]. Кроме того, варьирование в подобных молекулах природой гетероатомов металлов и соотношением Fe : M (M = Ni, Zn, Co, Mn и др.) можно рассчитывать на их использование в качестве прекурсоров в технологических процессах получения различных функциональных материалов (например, сложных оксидов) [8–10]. Но для реализации заданных свойств крайне важно понять их происхождение и иметь возможность “настроить” требуемую структуру соединения. Наиболее продуктивный путь к многоядерным комплексам железа(III) включает систематическое исследование условий реакции, дающей новые молекулярные структуры с новыми физическими свойствами. Ранее на основе разработанного методического подхода, включающего “растворные методики” с последующим твердофазным термолизом, были получены комплексы Fe(III) с 3*d*-металлами (Fe(III)–M,

где M = Ni, Zn, Mn, Cd, Ag) [11–15]. Эти комплексы характеризуются различной ядерностью металлфрагментов (3–9), а также разнообразными физико-химическими свойствами, но их практически невозможно получить “прямым” синтезом.

Дальнейшие исследования показали, что данный синтетический прием работает и в случае с *s*-металлом – Li [16, 17]. Однако гексаядерный металлооксидный фрагмент, получаемый в отсутствие N-донорных лигандов комплекса [Fe₄Li₂(O)₂(Piv)₁₀(HPiv)₂(H₂O)₂] [16], перестраивается в базовый трехядерный {Fe₂LiO} в случае с 1,10-фенантролином (**Phen**) [17].

В настоящей работе описан синтез, структура и свойства нового полиядерного оксопивалатного аддукта с пиридином, включающего ионы Fe(III) и Li(I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов проводили с использованием коммерческих реагентов и растворителей без дополнительной очистки: пивалиновая кислота (99%, Merck), LiOH (ч. д. а.), толуол (ос. ч., Химмед), пиридин (ч. д. а., Химмед). Комплекс [Fe₃O(Piv)₆(H₂O)₃] · Piv получали по методике [18].

Пивалат лития, LiPiv, синтезировали взаимодействием эквимольных водных растворов LiOH и HPiv с последующим испарением; образовавшуюся твердую фазу промывали гексаном [19].

Элементный анализ выполняли на автоматическом C,H,N-анализаторе Carlo Erba EA 1108. ИК-спектры соединения регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье преобразованием Perkin-Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 см⁻¹.

Спектроскопию Мёссбауэра I на ядрах ⁵⁷Fe выполняли на спектрометре электродинамического типа Wissel (Германия) при 300 К. Точность поддержания температуры не менее ±0.1 К. Исследуемый образец содержал “природное” железо, содержание изотопа ⁵⁷Fe в котором не превышает 3 вес. % (вследствие этого величина эффекта Мёссбауэра не превышает 2%). В качестве источника мёссбауэровского излучения использовали ⁵⁷Co(Rh) активностью 1.1 ГБк. Изомерные сдвиги отсчитывали от центра магнитной сверхтонкой структуры (СТС) металлического железа. Спектр обрабатывали по стандартным программам об-счета и симуляции для мёссбауэровского перехода 3/2 → 1/2. Комплексную обработку спектра Мёссбауэра осуществляли методом наименьших квадратов по программам LRT (Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН) и WIN-NORMOS (Германия).

Синтез [Fe₄Li₂(O)₂(Piv)₁₀(Py)₂] · CH₃CN (I). Навески [Fe₃O(Piv)₆(H₂O)₃] · HPiv (100 мг, 0.1 ммоль), LiPiv (10 мг, 0.9 ммоль) растворяли в 25 мл ацетонитрила при нагревании (70°C) и добавляли Py (0.14 мл, 1.8 ммоль). Реакционную смесь выдерживали в течение 3 ч. Полученный раствор охлаждали и оставляли для кристаллизации медленным испарением растворителя при комнатной температуре. Выпавшие через сутки кристаллы коричневого цвета отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход I 119 мг (78% в расчете на исходный комплекс железа).

Найдено, %:	C 50.47;	H 7.05;	N 2.79.
Для C ₆₂ H ₁₀₃ O ₂₂ N ₃ Li ₂ Fe ₄			
вычислено, %:	C 50.42;	H 7.02;	N 2.84.

ИК (ν, см⁻¹): 2962 ср, 2928 сл, 2904 о.сл, 2869 сл, 1612 о.с, 1577 ср, 1548 ср, 1480 о.с, 1447 сл, 1420 о.с, 1400 о.с, 1377 ср, 1354 о.с, 1338 о.с, 1218 о.с, 1156 о.сл, 1149 о.сл, 1073 о.сл, 1040 с, 1031 о.сл, 1014 о.с, 937 о.сл, 895 с, 786 ср, 754 о.сл, 695 ср, 626 ср, 598 с, 552 ср, 504 с, 430 о.с, 423 о.с, 415 о.с, 403 о.с.

РСА монокристалла I выполнен на дифрактометре Bruker D8 Venture (CCD-детектор, MoK_α,

λ 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Введена полуэмпирическая поправка на поглощение [20]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в полноматричном МНК анизотропном приближении (SHELXL-2018/3) [21]. Атомы Н в карбоксилатных лигандах рассчитаны геометрически и уточнены в модели “наездника”. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры комплекса I при T = 100(2) К следующие: C₆₂H₁₀₃Fe₄Li₂N₃O₂₂, M = 1479.75 г/моль, кристаллы коричневые призмы, пространственная группа Pca2₁, a = 24.140(8), b = 16.165(4), c = 19.756(4) Å, V = 7709(4) Å³, Z = 4, ρ(выч.) = 1.275 г см⁻³, μ = 0.805 мм⁻¹, 1.98° ≤ θ ≤ 28.28°, 17762 измеренных рефлексов, 14967 рефлексов с I > 2σ(I), R_{int} = 0.0646, GOOF = 1.070, R₁ = 0.0425, wR₂ = 0.0571 (I > 2σ(I)); R₁ = 0.0931, wR₂ = 0.1002 (все данные). T_{min/max} = 0.677/0.746.

Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2189983; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что кипячение смеси [Fe₃O(Piv)₆(H₂O)₃] · Piv⁻ и Li(Piv) (1 : 1) в толуоле (110°C) приводило к получению комплекса [Fe₄Li₂(O)₂(Piv)₁₀(H₂O)₂] [16], характеризующегося гексаядерным металлоостовом. Ведение в исходную реакционную смесь хелатирующего Phen [17] способствовало перестройке металлофрагмента с формированием трехъядерного {Fe₂Li}, который более характерен для комбинации ионов Fe(III) с другими 3d-металлами, например Fe(III)–M (M = Mn, Co [8], Ni [11]). В настоящей работе показано, что замена Phen на Py сохраняет гексаядерный металлоостов {Fe₄Li₂O₂}, заменяя лишь терминальные молекулы воды на Py.

Комплекс I · CH₃CN кристаллизуется в орторомбической сингонии, пространственная группа Pca2₁. Металлоксидный остов комплекса (Li₂Fe₄O₂) (рис. 1a) состоит из двух тетраэдров Fe₃LiO с общей стороной Fe(1)Fe(2) (Fe(1)...Fe(2) 2.9393(10) Å, Fe(1,2)...Fe(3,4) 3.345(1)–3.439(1) Å, Fe...Li 2.988(8)–3.172(8) Å). В каждом тетраэдре Fe₃LiO ионы металлов центрированы μ₄-мостиковой оксогруппой (основные длины связи и углы приведены в табл. 1). Остов Fe₄Li₂O₂ в I аналогичен ранее описанному в составе комплекса [Fe₄Li₂(O)₂(Piv)₁₀(HPiv)₂(H₂O)₂] [16]. Дополнительно металлокаркас {Fe₄Li₂} укреплен восьмью O,O'-μ₂- и двумя O,O,O'-μ₃-мостиковым карбоксилатными группами. Периферийные атомы железа дополнительно координируют по одному атому азота молекул пиридина (рис. 1б). Координационное окруже-

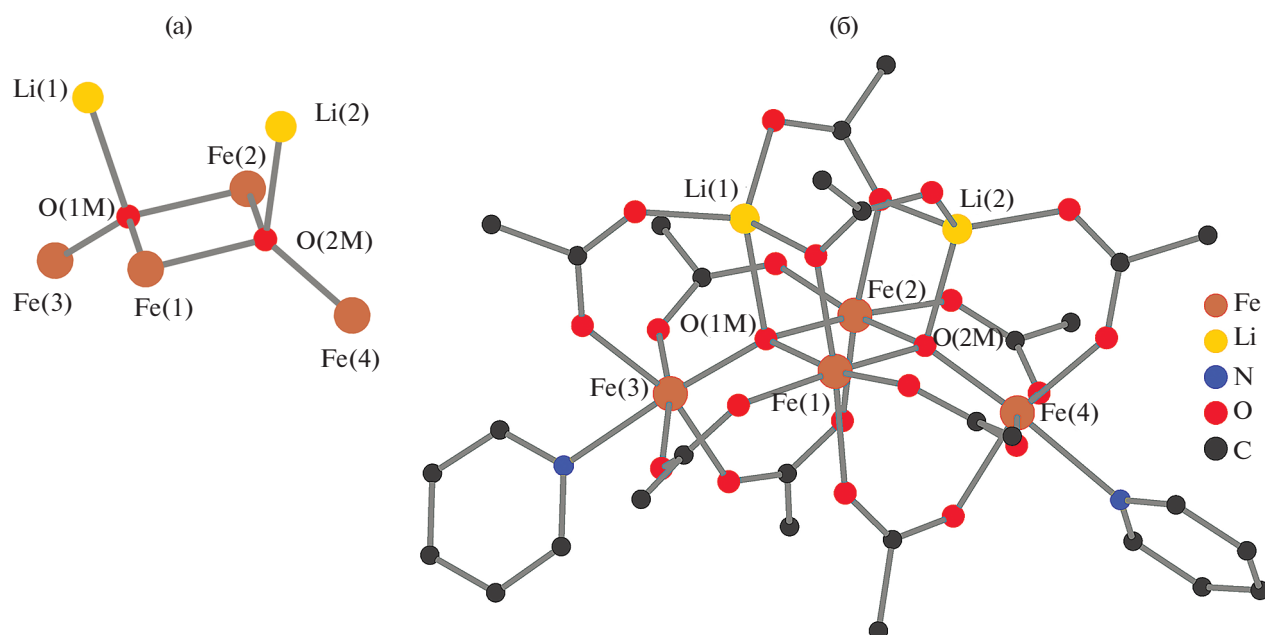


Рис. 1. Строение металлоксидного остова $\{Fe_4Li_2O_2\}$ (а) и молекулярная структура (б) комплекса I.

Таблица 1. Основные длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град) в I

Связь	d , Å	Связь	d , Å
M–O(μ_4 -O)			
Fe(1)–O(1M)	1.968(3)	Fe(3)–O(1M)	1.879(3)
Fe(1)–O(2M)	1.970(3)	Fe(4)–O(2M)	1.881(3)
Fe(2)–O(1M)	1.967(3)	Li(1)–O(1M)	2.125(9)
Fe(2)–O(2M)	1.988(3)	Li(2)–O(2M)	2.043(8)
M–O(Piv)/M–N(Py)			
Fe(1)–O	2.015(3)–2.036(3)	Fe(4)–O	1.984(3)–2.056(3)
Fe(2)–O	2.006(3)–2.038(3)	Fe(4)–N	2.222(4)
Fe(3)–O	1.992(3)–2.038(3)	Li(1)–O	1.839(9)–1.970(9)
Fe(3)–N(1)	2.233(4)	Li(2)–O	1.887(8)–1.964(9)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
Fe(1)O(1M)Fe(2)	96.65(12)	Fe(1)O(1M)Li(1)	95.3(3)
Fe(1)O(1M)Fe(3)	123.74(14)	Fe(2)O(1M)Li(1)	98.8(3)
Fe(2)O(1M)Fe(3)	123.38(15)	Fe(3)O(1M)Li(1)	113.1(3)
Fe(1)O(2M)Fe(2)	95.92(11)	Fe(1)O(2M)Li(2)	104.4(3)
Fe(1)O(2M)Fe(4)	120.59(14)	Fe(2)O(2M)Li(2)	95.7(3)
Fe(2)O(2M)Fe(4)	125.44(14)	Fe(4)O(2M)Li(2)	110.6(3)
OFe(1)O	83.92(11)–100.43(12), 170.29(12)–174.02(12)	OFe(2)O	83.22(12)–103.02(13), 166.84(13)–174.85(13)
OFe(3)O	88.56(14)–103.53(12), 161.60(13), 168.49(12)	OFe(4)O	85.11(15)–102.68(13), 161.72(13), 168.70(13)
NFe(3)O	81.72(14)–85.62(13), 174.62(13)	NFe(4)O	81.17(13)–87.07(13), 175.54(14)
OLi(1)O	81.9(3)–123.0(5)	OLi(2)O	83.9(3)–119.1(5)

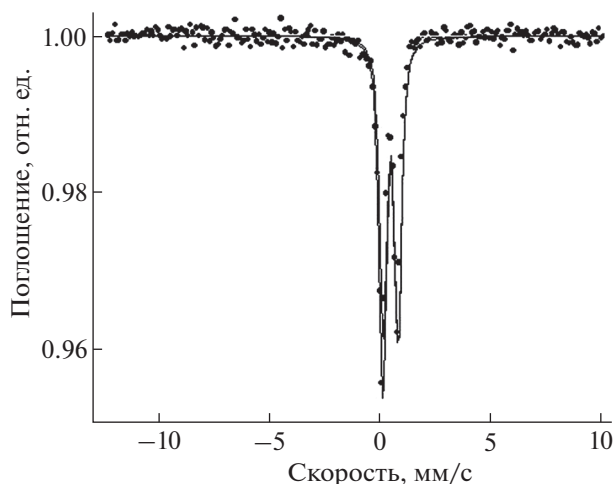


Рис. 2. Спектр Мёссбауэра твердого образца I.

Таблица 2. Параметры форм Fe(III) ($T = 300\text{ K}$)*

Комплекс	Форма Fe	δ	Δ	Γ	A	Литература
		$\pm 0.03\text{ мм/с}$			$\pm 0.05\text{ мм/с}$	
I	Fe ³⁺ парамагнитный	0.43	0.66	0.35	1.00	Настоящая работа
[Fe ₄ Li ₂ (O) ₂ (Piv) ₁₀ (HPiv) ₂ (H ₂ O) ₂]	Fe ³⁺ парамагнитный	0.40	0.75	0.48	1.00	[16]
[Fe ₂ Li(O)(Piv) ₅ (Phen) ₂]	Fe ³⁺ парамагнитный	0.43	1.20	0.37	0.62	[17]

* δ – изомерный сдвиг относительно α -Fe; Δ – квадрупольное расщепление (квадрупольный сдвиг); Γ – ширина линии; A – относительное содержание.

ние атомов лития LiO₄ соответствует искаженному тетраэдру, атомов железа FeO₆ и FeO₅N – искаженному октаэдру.

Методом спектроскопии Мёссбауэра были исследованы степени окисления и спиновое состояние ионов железа в I. Спектр Мёссбауэра при комнатной температуре в нулевом магнитном поле представляют собой одиночный дублет (рис. 2). Значения изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений в спектре Мёссбауэра (табл. 2) позволяет сделать вывод о наличии исключительно высокоспиновых ионов железа(III) в октаэдрическом окружении атомов кислорода и азота, что согласуется с рентгеноструктурными данными. В отличие от соединений, представленных в [16, 17], синтезированный комплекс I характеризуется менее искаженным полиэдром металла, о чем свидетельствует более низкое значение параметра квадрупольного расщепления.

На основании полученных и известных данных можно предположить, что образующийся гексаядерный гетерометаллический остов Fe₄Li₂O₂ в составе карбоксилатного комплекса обладает относительной устойчивостью в присутствии моно-

дентатных N/O-донорных лигандов, но может диссоциировать до трехъядерного Fe₂LiO в результате действия хелатных N-доноров.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА, элементный анализ и ИК-спектроскопия выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rashad M.M., Fouad O.A.* // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 94. P. 365.
2. *Karunananda M.K., Vázquez F.X., Alp E.E.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 13661.

3. *Veith M., Haas M., Huch V.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 95.
4. *Godbole R.V., Rao P., Alegaonkar P.S. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 161. P. 135.
5. *Yeary L.W., Moon Ji-Won, Rawn C.J. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. P. 3043.
6. *Naseri M.G., Saion E.B., Hashim M. et al.* // Solid State Commun. 2011. V. 151. P. 1031.
7. *Doungmene F., Aparicio P.A., Ntienoue J. et al.* // Electrochim. Acta. 2014. V. 125. P. 674.
8. *Abdulwahab K.O., Malik M.A., O'Brien P. et al.* // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 999.
9. *Long J.R.* Molecular Cluster Magnets / Ed. Yang P. Hong Kong: World Scientific, 2003.
10. *Han H., Wei Zh., Barry M.C. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. 5644.
11. *Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Nelyubina Y.V. et al.* // Polyhedron. 2019. V. 159. P. 426.
12. *Луценко И.А., Кискин М.А., Имшенник В.К. и др.* // Коорд. химия. 2017. Т. 43. С. 323 (*Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Imshennik V.K. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. P. 345). <https://doi.org/10.1134/S1070328417060033>
13. *Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Efimov N.N. et al.* // Polyhedron. 2017. V. 137. P. 165.
14. *Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Efimov N.N. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 15175.
15. *Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Kiskin M.A. et al.* // Mend. Commun. 2021. V. 31. P. 628.
16. *Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Alexandrov G.G. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. P. 449.
17. *Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Nikolaevskii S.A. et al.* // Mend. Commun. 2020. V. 30. P. 273.
18. *Кискин М.А., Фомина И.Г., Сидоров А.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2004. Т. 53. С. 2403.
19. *Зорина-Тихонова Е.Н., Ямбулатов Д.С., Кискин М.А. и др.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С. 67 (*Zorina-Tikhonova E.N., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 75). <https://doi.org/10.1134/S1070328420020104>
20. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for Scanning and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 2004.
21. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.