

сполук. Показано, що кінцевими продуктами розкладу є нітросиліциди, нітриди, метали, причому тенденція утворювати індивідуальний іон металу підсилюється від алюмінію до індію (Al→Ga→In).

**SUMMARY.** The mass-spectra of coordination compounds Al, Ga, In on the base of hexamethyldisilazane are investigated. These compounds were obtained earlier. Mass-spectra are characterized by weak peaks of molecular ions. The circuits of fragmentation of compounds are offered. It is shown, that final products of disintegration of complexes are nitrosilicides, nitrides,

metals. And tendency to organize an individual ion of metal amplifies from aluminium to Indium (Al→Ga→In).

1. Мазуренко Е. А., Цымбал Л. И., Железнова Л. И. // Укр. хим. журн. -2000. -66, № 7. -С. 13—17.
2. Alyea E. C., Bradley D. C., Copperthwaite R. G. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1972. -P. 1580—1584.
3. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. // Масс-спектрометрия в органической химии. -Л.: Химия, 1972.
4. Гэрбэлу Н. В., Индричан К. М. Масс-спектрометрия координационных соединений. -Кишинев: Штиинца, 1984.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 20.01.2000

УДК 546.72:546.76:546.712

Ю. Ю. Жук, Н. Г. Стрижакова, Ю. А. Малетин

## ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОЗАМЕЩЕНИЯ НА СВОЙСТВА ТРЕХЪЯДЕРНЫХ $\mu_3$ -ОКСОЦЕНТРИРОВАННЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА, ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА \*

Синтезированы гомо- и гетероядерные  $\mu_3$ -оксоцентрированные карбоксилатные комплексы 3d-металлов общей формулы  $[M_3M^*O(O_2CR)_6(ру)_3]^{n+}$ , где M, M\* = Fe, Cr или Mn; R = CH<sub>3</sub> или C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; ру = пиридин; n = 0 или 1. Экспериментально определены условия получения информативных масс-спектров ББА (бомбардировки быстрыми атомами) для комплексов данного типа и границы применимости метода. Методами циклической вольтамперометрии на платиновом ультрамикророзетродде и электронной спектроскопии изучены окислительно-восстановительные свойства комплексов и их спектры поглощения в области d-d переходов. Обнаружена значительная неадекватность электрохимических характеристик и спектральных свойств данных комплексов при гетерозамещении.

Трехъядерные  $\mu_3$ -оксоцентрированные карбоксилаты переходных металлов вида  $[M_3O(O_2CR)_6L_3]^{n+}$ , где M — ион переходного металла, R — алкил, L — нейтральный монодентатный лиганд, являются объектами многочисленных исследований [1 и ссылки там]. Наибольший интерес привлекли соответствующие комплексы железа, хрома и марганца вследствие их высокой каталитической активности [1, 2]. Для некоторых из них была определена молекулярная структура [1], а также в последнее время показана возможность моделирования комплексами данного типа активных центров металлоферментов [3, 4]. Тем не менее, до сих пор остается открытым вопрос о получении индивидуальных гетероядерных  $\mu_3$ -оксокарбоксилатов.

В ряду трехъядерных  $\mu_3$ -оксоцентрированных карбоксилатов переходных металлов наблюдается изоморфизм структуры, приводящий к образованию твердых растворов при гетерозамещении [5]. При отсутствии направленных методов синтеза это затрудняет получение, выделение и очистку индивидуальных гетероядерных комплексов.

Кроме того, любая корректная интерпретация экспериментальных данных о свойствах гетероядерных комплексов должна сопровождаться сопоставлением с данными об аналогичных гомоядерных комплексах.

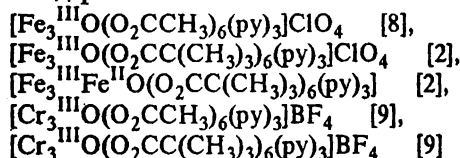
Впервые вопрос об индивидуальности гетероядерных  $\mu_3$ -оксоцентрированных карбоксилатов был рассмотрен Винсентом [6]. Им также впервые был успешно применен масс-спектрометрический метод бомбардировки быстрыми атомами (ББА) для изучения трехъядерных карбоксилатов. Следует отметить, что ранние попытки исследования трехъядерных оксоцентрированных систем с помощью масс-спектрометрического метода электронного удара не дали корректных результатов вследствие побочных ион-молекулярных реакций [7].

В данной работе приведены результаты исследования влияния гетерозамещения на особенности фрагментации в газовой фазе, d-d переходы в электронных спектрах и окислительно-восстановительные свойства оксокарбоксилатов, при этом свойства оксокарбоксилатов гетероядерных

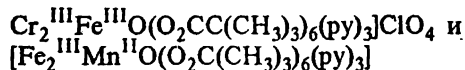
\* Работа выполнена в рамках проекта INTAS 94-2496.

комплексов сопоставлены с аналогичными характеристиками гомоядерных карбоксилатов  $\text{Cr}_3^{\text{III}}$  и  $\text{Fe}_3^{\text{III}}$ .

Гомоядерные комплексы



синтезированы по известным методикам. Гетероядерные комплексы



были любезно предоставлены нам проф. Р. Д. Кэнноном (Университет Восточной Англии, Норидж, Великобритания).

Поведение гомо- и гетероядерных комплексов в газовой фазе исследовали при помощи масс-спектрометрического метода ББА. Для получения ББА масс-спектров использовали двухфокусный спектрометр "МХ-1310" высокого разрешения (электростатический и магнитный анализаторы). Исследуемый образец растворяли в матрице (5—10 мкл) и бомбардировали ускоренными атомами  $\text{Ag}$  с энергией 3.5 кэВ. В качестве матрицы использовали глицерин (Gly) или 1,2,3-трис-(2-цианэтокси) пропан (ТСЕР).

Электрохимические измерения проводили по трехэлектродной схеме. В качестве рабочего электрода использовали платиновый микроэлектрод диаметром 10 мкм, как вспомогательный электрод — платиновую пластину площадью 1 см<sup>2</sup>, электрод сравнения — хлорсеребряный, соединенный с исследуемым раствором через электролитический мостик, содержащий фоновый электролит. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М раствор  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  в дихлорметане или ацетонитриле. Для удаления следов влаги соль плавил в вакууме при 160 °С, а затем в токе аргона добавляли предварительно очищенный по методикам [10, 11] растворитель. Все приведенные значения потенциалов даны относительно внутреннего стандарта — редокс-пары  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ , потенциал полувольты которой составлял 475 мВ в ацетонитриле и 560 мВ в дихлорметане относительно используемого электрода сравнения. Циклические вольтамперограммы регистрировали в условиях, близких к стационарным, что для ультрамикроэлектрода данного диаметра соответствует скорости развертки 5—10 мВ/с. Развертку потенциала задавали с помощью потенциостата "ПИ 50.1", ток регистрировали с помощью высокоомного вольтметра "В 7-45", вольт-

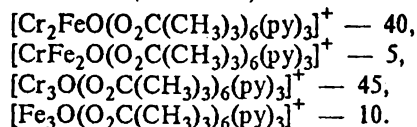
амперные кривые записывали с помощью регистрирующего прибора "XY Recorder A3".

Электронные спектры поглощения растворов исследуемых в работе соединений регистрировали с помощью спектрофотометра "Specord M-40" в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см; при этом концентрация соединений в растворах варьировалась в интервале 10<sup>-5</sup>—10<sup>-3</sup> моль/л. Полученные спектральные данные обрабатывали с помощью программного пакета "Origin-4.1".

В табл. 1 приведены основные результаты масс-спектрометрических исследований, полученные для гомоядерных комплексов железа и хрома. При анализе этих данных обнаружены следующие закономерности: независимость характера фрагментации от природы металла и карбоксилатного лиганда; присутствие во всех спектрах, наряду с пиком молекулярного иона, пиков псевдомолекулярных ионов как с терминальными лигандами (py), так и без них. Для всех исследуемых образцов характерен путь фрагментации, связанный с потерей карбоксилатных лигандов вплоть до образования  $[\text{M}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_3]^+$  и  $[\text{M}_3\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_3]^+$ .

Эти результаты находятся в хорошем соответствии с данными для гомоядерных комплексов железа (II) и хрома (III), полученных масс-спектрометрическими методами "electrospray ionization" и ББА [12]. Отметим также, что в отличие от пивалатных ацетатные комплексы показали склонность к координации молекул матрицы (ТСЕР, Gly).

Основные масс-спектрометрические данные, полученные для гетероядерного комплекса  $[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{py})_3]^+$ , приведены в табл. 2. Кроме пиков, соответствующих этому молекулярному иону ( $m/z = 940$ ), обнаружены также пики гомоядерных комплексов и слабые пики  $[\text{Fe}_2\text{CrO}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{py})_3]^+$ , что представляется естественным, учитывая статистический характер используемого метода синтеза. Из табл. 2 можно получить следующее соотношение основных составляющих смеси, %:



Следует отметить, что фрагментация гетероядерного комплекса типа  $\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$  и гомоядерных комплексов  $\text{Cr}_3^{\text{III}}$  и  $\text{Fe}_3^{\text{III}}$  имеет одинаковый характер. Несмотря на то, что масс-спектрометрия не может рассматриваться как ана-

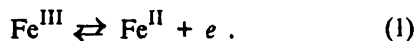
Таблица 1

Масс-спектрометрические данные для гомоядерных комплексов хрома и железа

<i>m/z</i>	Относительная интенсивность, %	Отнесение	<i>m/z</i>	Относительная интенсивность, %	Отнесение
[Cr <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (py) <sub>3</sub> ]BF <sub>4</sub>			[Cr <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (py) <sub>3</sub> ]BF <sub>4</sub>		
1015	21.2	[Cr <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (py) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	1015	20.0	[Cr <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (py) <sub>3</sub> (TCEP)] <sup>+</sup>
936	39.9	[Cr <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (py) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	937	66.7	[Cr <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (py) <sub>2</sub> (TCEP)] <sup>+</sup>
857	59.0	[Cr <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (py)] <sup>+</sup>	857	54.2	[Cr <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (py)(TCEP)] <sup>+</sup>
778	100.0	[Cr <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	778	100.0	[Cr <sub>3</sub> O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (TCEP)] <sup>+</sup>
761	49.4	[Cr <sub>2</sub> OH(O <sub>2</sub> CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	763	50.0	[Cr <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (py)] <sup>+</sup>
693	35.3	[Cr <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	675	66.7	[Cr <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (TCEP)] <sup>+</sup>
677	88.3	[Cr <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	592	41.8	[Cr <sub>2</sub> OH(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py)] <sup>+</sup>
592	34.2	[Cr <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	526	19.3	[Cr <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>
576	82.3	[Cr <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	465	33.0	[Cr <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>
475	94.3	[Cr <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	357	46.7	[Cr <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
[Fe <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (py) <sub>3</sub> ]ClO <sub>4</sub>			[Fe <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (py) <sub>3</sub> ]ClO <sub>4</sub>		
949	21.1	[Fe <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (py) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	789	19.9	[Fe <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (TCEP)] <sup>+</sup>
869	13.5	[Fe <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (py)] <sup>+</sup>	695	63.5	[Fe <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (py) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
794	12.8	[Fe <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	617	78.2	[Fe <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (py)] <sup>+</sup>
692	28.4	[Fe <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	538	100.0	[Fe <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>
590	37.5	[Fe <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	522	32.2	[Fe <sub>2</sub> OH(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (py)] <sup>+</sup>
503	27.2	[Fe <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	479	89.3	[Fe <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>
491	54.5	[Fe <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	420	84.3	[Fe <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
			361	75.5	[Fe <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>

литический метод (из-за различия в склонности к ионизации и фрагментации гомоядерных и гетероядерных комплексов), полученное качественное соотношение коррелирует с количественным, найденным при изучении гетероядерных комплексов методом ЯМР [12].

В циклических вольтамперограммах комплексов типа Fe<sub>3</sub><sup>III</sup>, Fe<sub>2</sub><sup>III</sup>Mn<sup>II</sup> и Cr<sub>2</sub><sup>III</sup>Fe<sup>III</sup> (рис. 1) в исследованном диапазоне потенциалов (0 ÷ -1.6 В) наблюдается одна волна восстановления. Так как ионы Cr<sup>III</sup> и Mn<sup>II</sup> в этой области потенциалов электрохимически неактивны, данную волну можно отнести к процессу:



Необходимо подчеркнуть, что электрохимическое поведение комплексов зависит от концентрации пиридина. Волна, вызванная процессом (1), для всех комплексов при циклировании постепенно сдвигалась в катодную область, при этом ее

высота уменьшалась. Воспроизводимость волны от цикла к циклу сохранялась только при добавлении в исследуемые системы избытка пиридина. Такое поведение может быть объяснено частичной диссоциацией комплексов при их растворении в ацетонитриле или дихлорметане (с выделением пиридина) и необратимостью процессов восстановления продуктов диссоциации.

Исходя из вышесказанного, все измерения проводились в присутствии избытка пиридина. Из рис. 1 (кривая 1) можно видеть, что реакция образования смешанновалентного комплекса Fe<sub>2</sub><sup>III</sup>Fe<sup>II</sup> является обратимой, что подтверждает и величина критерия Томеша (*KT*), равная 60 мВ. *KT* характеризует обратимость электрохимических процессов и определяется как  $\Delta E = E_{3/4} - E_{1/4}$  (для полностью обратимого одноэлектронного процесса  $\Delta E = 56$  мВ при 25 °С) [13]. Соответствующий потенциал полуволны составляет -0.45 В. Следует отметить, что окисление иона

$m/z$	Относительная интенсивность, %		Отнесение	
	TCEP	Gly	TCEP	Gly
1015	11.4	29.9	$[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{py})_3]^+$	$[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{py})_3]^+$
949	—	17.9	—	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{py})(\text{Gly})]^+$
940	47.6	96.8	$[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{py})_2]^+$	$[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{py})_2]^+$
936	44.4	85.4	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{py})_2]^+$	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{py})_2]^+$
871	—	12.8	—	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{Gly})]^+$
861	58.7	57.2	$[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{py})]^+$	$[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{py})]^+$
856	66.6	48.7	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{py})]^+$	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{py})]^+$
790	10.5	15.4	$[\text{CrFe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6]^+$	$[\text{CrFe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6]^+$
782	74.1	79.7	$[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6]^+$	$[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6]^+$
778	52.4	85.4	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{C}(\text{CCH}_3)_3)_6]^+$	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6]^+$
761	54.0	76.9	$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4(\text{py})_3]^+$ $[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_5(\text{py})]^+$	$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4(\text{py})_3]^+$ $[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_5(\text{py})]^+$
691	25.4	31.6	$[\text{Fe}_2\text{OH}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4(\text{py})_2]^+$	$[\text{Fe}_2\text{OH}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4(\text{py})_2]^+$
680	91.0	91.4	$[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_5]^+$	$[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_5]^+$
677	59.8	81.2	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_5]^+$	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_5]^+$
588	38.5	38.4	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4]^+$	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4]^+$
580	79.0	75.5	$[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4]^+$	$[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4]^+$
576	54.2	72.6	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4]^+$	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4]^+$
503	27.2	23.1	$[\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_3]^+$	$[\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_3]^+$
483	79.0	62.6	$[\text{CrFe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_3]^+$	$[\text{CrFe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_3]^+$
479	100.0	100.0	$[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_3]^+$	$[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_3]^+$
475	51.5	85.4	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_3]^+$	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_3]^+$

$\text{Fe}^{\text{II}}$  в смешанновалентном комплексе  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{py})_3]$  (кривая 2) также происходит при  $E_{1/2} = -0.45$  В и волна является обратимой ( $KT = 60$  мВ). В то же время, восстановление иона  $\text{Fe}^{\text{III}}$  в гетероядерном комплексе  $\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$  (кривая 3) происходит при более отрицательных потенциалах ( $E_{1/2} = -0.96$  В) и становится квазиобратимым ( $KT = 90$  мВ).

Еще больший катодный сдвиг, до  $-1.33$  В, наблюдается для восстановления иона  $\text{Fe}^{\text{III}}$  в другом гетероядерном комплексе,  $\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}$ . При этом процесс становится полностью необратимым ( $KT$  составляет 160 мВ), и при обратной развертке потенциала волна окисления продукта не наблюдается (см. рис. 1, кривая 4). Такое поведение комплекса  $\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}$ , на наш взгляд, вызвано гораздо меньшей стабильностью продукта его восстановления — комплекса  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}$ .

Используя методику, применявшуюся нами ранее [14] для определения стандартной константы скорости электрохимической реакции с использованием уравнения Батлера–Фольмера, были получены значения констант скорости одноэлектронного восстановления иона  $\text{Fe}^{\text{III}}$  в гомоядерном  $\text{Fe}_3^{\text{III}}$  и гетероядерном  $\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$  комплексах. Сравнение полученных значений констант показало, что в гетероядерном комплексе восстановление происходит медленнее ( $k = 1.5 \cdot 10^{-3}$  см/с), чем в гомоядерном ( $k = 3.5 \cdot 10^{-3}$  см/с). Это может быть связано с сильным взаимодействием металл—металл и полной делокализацией дополнительного электрона в гомоядерном смешанновалентном комплексе, в то время как в гетероядерном комплексе  $\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$  атом железа имеет более “индивидуальный” характер. Это согласуется с результатами, полу-

ченными при исследовании таких комплексов методом Мессбауэровской спектроскопии в широком температурном диапазоне [15].

Наиболее показательной особенностью гетероядерных карбоксилатов, на наш взгляд, является неаддитивное изменение спектральных параметров при замещении одного из ионов металла в трехъядерном каркасе на ион металла другой природы.

При выборе объектов исследования мы принимали во внимание сделанные ранее выводы [16] (также подтвержденные нами) о слабом влиянии природы радикалов R на электронную структуру и энергии электронных переходов в каркасе  $[M_3O_{13}N_3]$ .

Для исследования влияния гетерозамещения на спектральные свойства в ряду комплексов  $[Cr_3^{III}O(O_2CR)_6(py)_3]^+$ ,  $[Cr_2^{III}Fe^{III}O(O_2C(CH_3)_3)_6(py)_3]^+$  и  $[Fe_3^{III}O(O_2CR)_6(py)_3]^+$  нами была выбрана область  $d-d$  переходов, лучше всего характеризующая хромофорную систему  $M_3O_{13}N_3$ . Поскольку очень слабые полосы спин-запрещенных  $d-d$  переходов комплекса  $[Fe_3^{III}O(O_2CR)_6(py)_3]^+$  в области ниже 600 нм маскируются полосами переноса заряда и их интерпретация затруднена, то рабочим диапазоном была выбрана область 620—700 нм (рис. 2). В этой области проявляется также третья серия  $d-d$  переходов  $Cr^{III}$  [17]. Электронный спектр гетероядерного комплекса  $Cr_2Fe$ , кроме появления дополнительных полос, характеризуется в данной области возрастанием интенсивностей  $d-d$  переходов  $Cr^{III}$ . Подобные изменения были объяснены [17] понижением симметрии и усилением обменных взаимодействий при гетерозамещении. В частности, эти изменения использовались в качестве одного из доказательств индивидуальности выделенных препаративно гетероядерных комплексов хрома и железа.

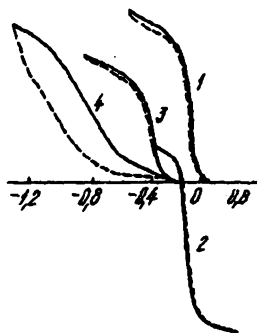


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы комплексов  $[Fe_3^{III}O(O_2CC(CH_3)_3)_6(py)_3]ClO_4$  (1),  $[Fe_2^{III}Fe^{II}O(O_2CC(CH_3)_3)_6(py)_3]$  (2),  $[Cr_2^{III}Fe^{III}O(O_2CC(CH_3)_3)_6(py)_3]ClO_4$  (3),  $[Fe_2^{III}Mn^{II}O(O_2CC(CH_3)_3)_6(py)_3]$  (4); растворитель — ацетонитрил (относительно Ag/AgCl).

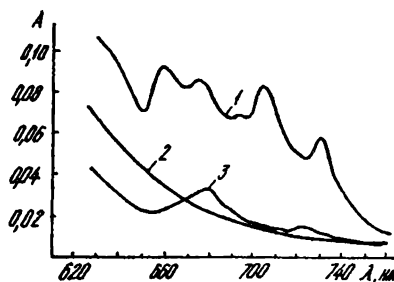


Рис. 2. Электронные спектры комплексов  $[Cr_2^{III}Fe^{III}O(O_2CC(CH_3)_3)_6(py)_3]^+$  (1),  $[Fe_3^{III}O(O_2CC(CH_3)_3)_6(py)_3]^+$  (2) и  $[Cr_3^{III}O(O_2CC(CH_3)_3)_6(py)_3]^+$  (3); растворитель — дихлорметан,  $C = 10^{-3}$  моль/л,  $l = 1$  см.

Для оценки неаддитивного изменения спектральных параметров введем понятие парциального интегрального поглощения для одного металлоцентра ( $\Pi_j$ ). Тогда интегральное поглощение ( $\Pi$ ) для гомоядерных комплексов  $Cr_3^{III}$  составляет  $3\Pi_j(Cr)$ , для  $Fe_3^{III} — 3\Pi_j(Fe)$ , а для гетероядерных комплексов  $Cr_2^{III}Fe^{III} — 2\Pi_j(Cr) + \Pi_j(Fe)$ . Отсюда можно рассчитать значения интегрального поглощения теоретического спектра гетероядерного карбоксилата ( $\Pi_{рас}$ ). Учитывая, что для гомоядерного карбоксилата железа видимая часть спектра в диапазоне 620—760 нм представляет собой полосы с очень низким значением интегрального поглощения (рис. 2), вкладом ионов железа в поглощение гетероядерного карбоксилата при проведении расчета можно пренебречь. Для корректного сравнения полученных экспериментально и рассчитанных на основе  $\Pi_j(Cr)$  интегральных интенсивностей полос поглощения  $d-d$  переходов для системы  $Cr_2^{III}Fe^{III}$  было проведено разложение спектров на индивидуальные гауссовы составляющие (см. табл. 3). При этом сравнение возможно только для диапазона 670—760 нм, так как в более длинноволновой области усиливается поглощение гомоядерных комплексов, а их содержание в смеси, как уже отмечалось, зависит от условий синтеза  $[Cr_2FeO(O_2C(CH_3)_3)_6(py)_3]^+$ .

Из табл. 3 следует, что общая хромофорная система гомо- и гетероядерных комплексов характеризуется в видимой части спектра в диапазоне 620—760 нм не только появлением новых полос поглощения, но и заметно неаддитивным увеличением интенсивностей  $d-d$  переходов при гетерозамещении.

Таким образом, ББА масс-спектрометрическое исследование подтвердило образование трехъядерных  $\mu_3$ -оксоцентрированных гетероядерных кар-

Таблиця 3

Интенсивности  $d-d$  переходов для комплексов  $[Cr_2FeO(O_2CC(CH_3)_3)_6(py)_3]^{n+}$  и  $[Cr_3O(O_2CR)_6(py)_3]^{n+}$

$[Cr_3O(O_2CR)_6(py)_3]^{n+}$			$[Cr_2FeO(O_2CC(CH_3)_3)_6(py)_3]^{n+}$		
$\lambda_{\max}$ , нм	$\Pi_{\text{эксп}}$	$\Pi_f(\text{Cr})$	$\lambda_{\max}$ , нм	$\Pi_{\text{эксп}}$	$\Pi_{\text{расч}}$
622	1.768	0.589	630	3.908	1.178
—	—	—	659	0.504	—
678	0.870	0.290	676	1.930	0.580
707	0.768	0.026	705.5	1.756	0.052
722	0.125	0.042	731	0.617	0.084
738	0.066	0.022	747	0.101	0.044

\* R = CH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

карбоксилатных комплексов типа Cr<sub>2</sub>Fe в количествах, заметно больших, чем статистически ожидаемые. Подтверждено также образование гетероядерных комплексов типа Fe<sub>2</sub>Mn. Показано, что при гетерозамещении значительно увеличивается вероятность  $d-d$  переходов в трехъядерном каркасе Cr<sub>2</sub>FeO<sub>13</sub>N<sub>3</sub> и затрудняются процессы переноса электрона с образованием Fe (II) из Fe (III) в комплексах типа Cr<sub>2</sub>Fe или Fe<sub>2</sub>Mn.

Авторы выражают признательность проф. Р. Д. Кэннону и проф. М. Хайнсу за стимулирующие дискуссии.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано гомо- та гетероядерні μ<sub>3</sub>-оксоцентровані карбоксилатні комплекси 3d-металів загальної формули  $[M_2M^*O(O_2CR)_6(py)_3]^{n+}$ , де M, M\* = Fe, Cr, Mn; R = CH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; py = піридин; n = 0, 1. Експериментально визначено умови отримання інформативних мас і вказаних комплексів та границі застосування методу. Методом циклічної вольтамперометрії на платиновому ультрамікро-електроді в розчинах ацетонітрилу або дихлорметану досліджено окисно-відновні властивості комплексів. Електронні спектри комплексів

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 01.09.99

УДК 541.49:546.273\*6:(546.47+546.819)

А. Н. Чеботарев, М. В. Шестакова, В. Ф. Хорунов, О. М. Сабадаш, Т. М. Щербакова

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ ТЕТРАФТОРБОРАТОВ ЦИНКА (II) И КАДМИЯ (II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ

Синтезированы комплексные тетрафторбораты цинка (II) и кадмия (II) с азотсодержащими органическими основаниями. Определен состав полученных соединений. ИК-спектроскопическим методом определены центры координации органических лигандов и состояние  $BF_4^-$  в синтезированных комплексах. Выявлена закономерность в изменении состава и термических свойств синтезированных комплексов в зависимости от электроннодонорной способности органических лигандов.

© А. Н. Чеботарев, М. В. Шестакова, В. Ф. Хорунов, О. М. Сабадаш, Т. М. Щербакова, 2000

сів вивчені в області  $d-d$  переходів. Показано значну неадитивність зміни спектральних властивостей та електрохімічних характеристик цих комплексів при гетерозаміщенні.

**SUMMARY.** Homo- or mixed-metal μ<sub>3</sub>-oxocentred 3d-metal carboxylate complexes of the general formula  $[M_2M^*O(O_2CR)_6(py)_3]^{n+}$ , where M, M\* = Fe, Cr, Mn; R = CH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; py = pyridine; n = 0 or 1, have been synthesised. The experimental conditions required to obtain informative fast-atom bombardment (FAB) mass-spectra of the complexes have been determined. The  $d-d$  electron absorption spectra of the complexes have been studied, and their redox chemistry has been investigated using the cyclic voltammetry on Pt microelectrode in acetonitrile or dichloromethane solutions. A remarkable non-additivity has been found both in  $d-d$  spectra and in electrochemical behaviour of heterosubstituted complexes.

1. Cannon R. D., White R. P. // Progress in inorganic chemistry. -1988. -36. -P. 195—365.
2. Коцурба В. А., Чихичин Д. Г., Камалов Г. Л. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -1999. -35, № 3. -С. 183—189.
3. Heald S. M., Stearn E. A., Bunker B. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1979. -101. -P. 67—68.
4. Davis C. M., Royer A. C., Vincent J. B. // Inorg. Chem. -1997. -36. -P. 5361—5366.
5. Якубов Х. М., Насонова Т. А., Зеленцов В. В. // Журн. неорган. химии. -1986. -31, № 11. -С. 2857—2864.
6. Vincent J. B. // Inorg. Chem. -1994. -33. -P. 5604—5606.
7. Гэрбэлзу Н. В., Бацанов А. С., Тимко Г. А. и др. // Докл. АН СССР. -1987. -293, № 2. -С. 364—367.
8. Uemura, A., Spencer G., Wilkinson G. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1973. -P. 2565—2571.
9. Johnson M. K., Powell D. B., Cannon R. D. // Spectrochim. Acta. -1981. -37A. -P. 995—1005.
10. Coetsee J. F. / Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities. -1983.
11. Dietrich M., Heinze J. // J. Amer. Chem. Soc. -1990. -112. -P. 5142—5145.
12. Belmore K., Madison X. J., Harton A., Vincent J. B. // Spectrochim. Acta. -1994. -50A. -P. 2365—2370.
13. Zoski C. G., Bond A. M., Allinson E. T., Oldham K. B. // Anal. Chem. -1990. -62. -P. 37—45.
14. Maletin Yu. A., Strizhakova N. G., Kozachkov S. G., Cannon R. D. // J. Electroanal. Chem. -1995. -398. -P. 129—134.
15. Sato T., Ambe F., Endo K. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1996. -118. -P. 3450—3458.
16. Спатарь Ф. А., Мершакре В. М., Зубарева В. Е. и др. // Координац. химия. -1996. -22. -№ 3. -С. 188—193.
17. Blake A. B., Yavari A. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1982. -P. 1247—1249.