

УДК 548.736:546.72:539.194

Т.К. ЖОВМИР, К.И. ТУРТЭ, С.Г. ШОВА, Ю.А. СИМОНОВ, М. ГДАНЕЦ, И.И. БУЛГАК,
И.Г. КАДЕЛЬНИК, Г. ФИЛОТИ**СТРУКТУРА, ИК, ГР СПЕКТРЫ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА
[Fe₂CoO(CH₃COO)₆(3-Cl-Py)₃]·1/4·3-Cl-Py·1/4(CH₃)₂CO·1/2H₂O**

Методом рентгеноструктурного анализа определено строение гетероядерного ацетата железа состава [Fe₂CoO(CH₃COO)₆(3-Cl-Py)₃]·1/4·3-Cl-Py·1/4(CH₃)₂CO·1/2H₂O. Кристалл имеет молекулярную структуру и относится к моноклинной сингонии с параметрами $a = 21,034(4)$, $b = 8,398(2)$, $c = 23,360(5)$ Å, $\beta = 98,28(3)^\circ$, $R = 0,0656$, пр. гр. $P 2_1/c$. Трехъядерный комплекс [Fe₂CoO(CH₃COO)₆(H₂O)₃] имеет типичное для μ_3 -O соединений железа(III) строение: атомы железа расположены в вершинах равностороннего треугольника с атомом кислорода в центре. Координацию каждого атома металла осуществляют четыре атома кислорода четырех мостиковых карбоксильных групп, мостиковый атом кислорода (μ_3 -O) и расположенная в *транс*-положении к нему координированная молекула 3-хлорпиридина. По данным ГР спектроскопии ионы железа(III) находятся в высокоспиновом состоянии. Значение $(\mu_{\text{эф}})_{\text{моль}}/\mu_3$ при комнатной температуре и его температурная зависимость позволяют заключить, что результирующее обменное магнитное взаимодействие между парамагнитными центрами исследованного кластера имеет антиферромагнитный характер.

ВВЕДЕНИЕ

Классические трехъядерные карбоксилатные комплексы переходных металлов (основные карбоксилаты) продолжают оставаться интересными объектами как для современной препаративной химии, так и для рентгеноструктурного анализа. Особое место среди соединений этого класса занимают μ_3 -оксокарбоксилаты железа. Отметим, что в последнее время эти соединения были предложены в качестве моделей активных центров железосодержащих протеинов (ферритин, гемеритрин и др.) [1—3]. Исследования магнитных свойств *нотто*-трехъядерных систем однозначно указывают на то, что в них между атомами железа осуществляется обменное магнитное взаимодействие антиферромагнитного типа [4]. Однако сам механизм, а также факторы, влияющие на характер обменного взаимодействия, изучены недостаточно полно. Результаты магнитных измерений, опубликованные в работах [5—8], указывают на неэквивалентность параметров обменного взаимодействия между тремя парамагнитными центрами в комплексе. Можно предположить, что этот эффект обусловлен небольшими различиями геометрического окружения (межатомные расстояния, валентные углы) ионов комплексообразователя, т.е. делается предположение о том, что принципиальным моментом является геометрия мостиковых фрагментов (μ_3 -O или син-син-карбоксильные группы) в кластере, определяющая характер обмена. Однако обсуждение этого вопроса возможно только на основе достаточно точных данных о строении большего числа комплексов этого класса.

Особый интерес представляют исследования гетерометаллических трехъядерных соединений [9—13]. Изучение магнитных свойств ряда железосодержащих карбоксилатов показало, что обменное взаимодействие между ионами железа в таких соединениях более сильное по сравнению с таковыми в комплексах, содержащих Fe_3O остов. В литературе имеются сведения о строении ацетатных комплексов этого класса, различающихся составом их центральной части: Cr_2FeO [14, 15], CrFe_2O [16], Fe_2CoO [17], $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{20}$ [18, 19]. Во всех этих работах остов молекулы имеет симметрию, близкую к D_{3h} . Не до конца решен вопрос об однозначном отнесении отдельных центров в тримере к иону одного или другого металла. Это затруднение определяется двумя факторами. Первый обусловлен равновероятным размещением атомов металла по трем позициям в трехъядерном кластере, второй фактор носит методологический характер. Как правило, металлы в трехъядерном кластере отличаются по порядковому номеру в Периодической системе на 1—2 единицы, что затрудняет их однозначную идентификацию исходя из данных рентгеноструктурного анализа. В вышецитируемых работах мы не нашли конкретного распределения катионов по позициям в кластере. По-видимому, положительного результата в решении этой проблемы можно получить при определенных условиях, например, путем создания условий для одинаковой ориентации гетерометаллических кластеров в кристалле за счет выбора определенного лиганда. В плане систематического исследования основных карбоксилатов железа [20—24] нами исследован трехъядерный комплекс, содержащий Fe_2CoO -фрагмент.

В статье приведены данные о строении и свойствах трехъядерного карбоксилатного комплекса состава $[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(3\text{-Cl-Py})_3] \cdot 1/4 \cdot 3\text{-Cl-Py} \times 1/4 (\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. К суспензии $[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 1,5 г (2,4 ммоль) [25] в ацетоне объемом 40 мл добавляли 3-Cl-Py объемом 1,5 мл (16 ммоль). Полученную смесь нагревали на водяной бане в течение 20—30 мин. Образовавшийся раствор темно-коричневого цвета отфильтровывали и оставляли для кристаллизации. Выпадающий на второй день кристаллический осадок отделяли фильтрованием и промывали ацетоном. Выход составил 1,10 г (50 %). Содержание металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Найдено для $\text{C}_{29}\text{H}_{33,5}\text{Cl}_{3,25}\text{CoFe}_2\text{N}_{3,25}\text{O}_{13,75}$, %: Fe — 11,9; Co — 5,7; C — 35,1; H — 3,8; N — 4,5.

Рассчитано для $\text{C}_{29}\text{H}_{33,5}\text{Cl}_{3,25}\text{CoFe}_2\text{N}_{3,25}\text{O}_{13,75}$, %: Fe — 11,24; Co — 5,92; C — 35,63; H — 3,37; N — 4,58.

Пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы получают по аналогичной методике, используя более разбавленные растворы. В этом случае кристаллы в виде удлинённых призм выпадали в осадок через несколько дней и хранились в маточном растворе, поскольку на воздухе они быстро разрушались.

Рентгеноструктурный анализ. Для рентгеновского эксперимента использован монокристалл с линейными параметрами $0,2 \times 0,2 \times 0,4$ мм, запаянный в капилляр вместе с парами маточного раствора, что обеспечило стабильность кристалла во время всего рентгеновского эксперимента. Экспериментальный материал получен в дифрактометре Kupa KM-4 на монохроматизированном (графитовый монохроматор) MoK_α -излучении. Параметры элементарной ячейки определены методом наименьших квадратов по 25 рефлексам в интервале углов $15 \leq \theta \leq 20^\circ$. Дифракционные отражения измеряли, используя $\omega/2\theta$ -метод сканирования до $\theta_{\text{макс}} = 25,07^\circ$. Интенсивность трех контрольных отражений измеряли через каждые 100 рефлексов. Вариации в их интенсивностях не превышали 2 %. Структура

решена методом тяжелого атома и уточнена МНК в анизотропном варианте для всех неводородных атомов. Позиции атомов водорода объективно не локализованы. Координаты Н-атомов CH_3 -групп уточнены геометрически как жесткие группы. Изотропные температурные параметры атомов водорода фиксированы как $1,2U_{\text{экв}}$ соответствующих С-атомов.

В процессе уточнения структуры после локализации всех атомов трехъядерной молекулы $[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(3\text{-Cl-Py})_3]$ на разностных синтезах электронной плотности обнаруживались пики, по мощности соответствующие $2\text{--}6 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Наилучшее согласие экспериментальных и расчетных параметров достигнуто при допущении, что в состав внешней сферы входят: молекула 3-Cl-Py, молекула ацетона и две молекулы воды с коэффициентом заселенности 0,25 для каждой. При этом происходит частичное или полное заселение атомами различных сольватных молекул одних и тех же позиций в кристалле. Таким образом, состав независимой части элементарной ячейки соответствует формуле $[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(3\text{-Cl-Py})_3] \times 1/4 \cdot 3\text{-Cl-Py} \cdot 1/4 (\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, где 3-Cl-Py — 3-хлорпиридин.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики комплекса

Эмпирическая формула	$\text{C}_{29}\text{H}_{33,5}\text{Cl}_{3,25}\text{CoFe}_2\text{N}_{3,25}\text{O}_{13,75}$
Молекулярный вес	933,44
Температура, К	293(2)
Длина волны, \AA	0,71073
Пр. гр.	$P 2_1/c$
Параметры элементарной ячейки	
a , \AA	21,034(4)
b , \AA	8,398(2)
c , \AA	23,360(5)
β , град	98,28(3)
Объем, \AA^3	4083(2)
Z	4
Плотность (выч), $\text{г}/\text{м}^3$	1,513
Коэффициент поглощения, мм^{-1}	1,377
$F(000)$	1884
Размеры кристалла, мм	$0,2 \times 0,2 \times 0,4$
Области по углам θ , град	0,98 до $24,05^\circ$
Ограничения по индексам	$-24^{\text{TM}}h^{\text{TM}}23, 0^{\text{TM}}k^{\text{TM}}9, 0^{\text{TM}}l^{\text{TM}}26$
Число рефлексов	
измеренных	6562
независимых	6398 [$R(int) = 0,0755$]
Метод уточнения	МНК в полноматричном варианте
Соотношение кол-ва рефл. на число параметров	4700 / 24 / 494
Добротность уточнения F^2	1,104
R -фактор [$I \sum 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0656, wR_2 = 0,1879$
R -фактор (по всему массиву)	$R_1 = 0,2330, wR_2 = 0,3052$
Наибольшие пики в разностном синтезе, $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0,676 и $-0,705$

Т а б л и ц а 2

Координаты базисных атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) ($U_{\text{экв}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j \mathbf{a}_i^* \mathbf{a}_j^*$)

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$	Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
Fe(1)	7909(1)	3469(2)	6381(1)	38(1)	C(1C)	9029(5)	1116(13)	6614(5)	43(3)
Fe(2)	6870(1)	1871(2)	7127(1)	37(1)	C(2C)	9490(6)	115(14)	6385(5)	58(4)
Co	8398(1)	1976(2)	7670(1)	41(1)	C(1D)	8806(5)	5208(13)	7301(5)	39(3)
Cl(1)	8368(3)	9098(6)	5072(2)	120(2)	C(2D)	9165(6)	6729(13)	7462(5)	57(3)
Cl(2)	4269(3)	1160(16)	6101(4)	293(7)	C(1E)	6958(6)	995(15)	5890(5)	46(3)
Cl(3)	9769(2)	3109(5)	9931(2)	96(1)	C(2E)	6710(9)	-124(20)	5399(6)	98(6)
Cl(G)	5137(19)	2181(45)	4902(19)	258(19)	C(1F)	6669(5)	5111(13)	6559(5)	40(3)
O(1)	7721(3)	2439(8)	7056(3)	35(2)	C(2F)	6280(7)	6656(15)	6518(7)	76(4)
O(1A)	8105(4)	-305(9)	7841(4)	53(2)	C(21)	8171(6)	6265(15)	5562(5)	55(3)
O(2A)	7076(4)	-298(10)	7481(4)	57(2)	C(31)	8262(6)	7087(16)	5057(6)	61(4)
O(1B)	7899(4)	2808(10)	8305(3)	54(2)	C(41)	8270(6)	6219(22)	4564(6)	73(4)
O(2B)	6873(4)	2803(10)	7934(3)	50(2)	C(51)	8215(7)	4655(20)	4574(6)	67(4)
O(1C)	8678(4)	2051(10)	6268(3)	53(2)	C(61)	8145(6)	3908(16)	5093(6)	61(4)
O(2C)	8982(4)	1013(10)	7147(3)	56(2)	C(22)	5441(6)	1273(19)	6732(7)	71(4)
O(1D)	8514(4)	5118(9)	6791(3)	48(2)	C(32)	4823(8)	774(25)	6718(8)	104(6)
O(2D)	8845(4)	4131(9)	7669(3)	56(2)	C(42)	4634(7)	52(20)	7208(8)	86(5)
O(1E)	6701(4)	821(10)	6331(3)	51(2)	C(52)	5075(8)	-48(19)	7672(8)	90(6)
O(2E)	7363(4)	2007(10)	5811(3)	54(2)	C(62)	5690(6)	529(18)	7653(7)	73(4)
O(1F)	6450(4)	3960(9)	6823(4)	52(2)	C(23)	9271(5)	2370(14)	8863(5)	46(3)
O(2F)	7190(4)	5110(9)	6355(3)	51(2)	C(33)	9728(6)	1988(14)	9318(5)	48(3)
O(S1)	6220(29)	4447(70)	5011(20)	141(32)	C(43)	10137(6)	741(18)	9294(5)	59(4)
W(1)	5677(26)	3656(64)	5197(22)	112(16)	C(53)	10081(6)	-123(17)	8812(7)	68(4)
W(2)	5491(34)	3137(90)	4463(33)	158(24)	C(63)	9585(6)	271(15)	8363(6)	54(3)
N(1)	8096(4)	4715(12)	5565(4)	47(2)	C(2G)	6084(18)	4352(46)	5099(14)	163(70)
N(2)	5863(4)	1146(12)	7163(4)	48(3)	C(3G)	5650(14)	3579(35)	4693(14)	121(34)
N(3)	9198(4)	1513(11)	8382(4)	43(2)	C(4G)	5641(22)	3959(56)	4120(14)	114(35)
N(G)	6483(18)	5427(46)	4953(19)	90(17)	C(5G)	6060(25)	5084(62)	3972(16)	133(30)
C(1A)	7579(6)	-940(13)	7728(5)	40(3)	C(6G)	6477(18)	5797(45)	4407(20)	88(22)
C(2A)	7525(7)	-2657(14)	7905(6)	69(4)	C(S1)	6123(19)	4730(44)	4520(20)	77(17)
C(1B)	7326(6)	3093(13)	8321(5)	43(3)	C(S2)	5524(25)	4540(117)	4144(26)	119(32)
C(2B)	7157(6)	3805(18)	8870(5)	69(4)	C(S3)	6580(29)	5338(109)	4175(31)	139(34)

Все расчеты проведены в рамках программ SHELXS-86 [26] и SHELXL-93 [27]. Основные рентгенографические характеристики, а также детали уточнения структуры приведены в табл. 1. Координаты базисных атомов приведены в табл. 2, межатомные расстояния и валентные углы в табл. 3.

ИК спектры. ИК спектры записывали на приборе Specord M-80 в диапазоне $4000\text{—}250\text{ см}^{-1}$ для образцов в виде суспензий в вазелиновом масле.

ГР спектры. Мессбауэровские спектры снимали на установке электродинамического типа, работающей в режиме постоянного ускорения с использованием многоканального анализатора ICA-70 (Венгрия). Источником служил кобальт-57

Межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (град)

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Fe(1)—O(1)	1,891(6)	Fe(2)—O(1)	1,882(7)	Co—O(1)	1,910(7)
Fe(1)—O(1D)	2,026(8)	Fe(2)—O(2A)	2,021(8)	Co—O(2C)	2,023(7)
Fe(1)—O(2E)	2,040(8)	Fe(2)—O(2B)	2,041(8)	Co—O(2D)	2,039(8)
Fe(1)—O(2F)	2,041(8)	Fe(2)—O(1E)	2,043(8)	Co—O(1B)	2,059(8)
Fe(1)—O(1C)	2,056(8)	Fe(2)—O(1F)	2,045(8)	Co—O(1A)	2,069(8)
Fe(1)—N(1)	2,258(9)	Fe(2)—N(2)	2,217(9)	Co—N(3)	2,224(9)
O(1C)—C(1C)	1,28(1)	O(1E)—C(1E)	1,24(1)	O(1A)—C(1A)	1,22(1)
O(1D)—C(1D)	1,26(1)	O(1F)—C(1F)	1,27(1)	O(1B)—C(1B)	1,23(1)
O(2E)—C(1E)	1,24(1)	O(2A)—C(1A)	1,25(1)	O(2C)—C(1C)	1,27(1)
O(2F)—C(1F)	1,26(1)	O(2B)—C(1B)	1,24(1)	O(2D)—C(1D)	1,24(1)
C(1C)—C(2C)	1,44(2)	C(1E)—C(2E)	1,52(2)	C(1A)—C(2A)	1,51(2)
C(1D)—C(2D)	1,50(2)	C(1F)—C(2F)	1,53(2)	C(1B)—C(2B)	1,50(2)
N(1)—C(21)	1,31(2)	N(2)—C(22)	1,25(2)	N(3)—C(23)	1,32(1)
N(1)—C(61)	1,31(1)	N(2)—C(62)	1,35(2)	N(3)—C(63)	1,33(1)
C(21)—C(31)	1,40(2)	C(22)—C(32)	1,36(2)	C(23)—C(33)	1,36(2)
C(31)—C(41)	1,36(2)	C(32)—C(42)	1,40(2)	C(33)—C(43)	1,36(2)
C(41)—C(51)	1,32(2)	C(42)—C(52)	1,32(2)	C(43)—C(53)	1,33(2)
C(51)—C(61)	1,39(2)	C(52)—C(62)	1,39(2)	C(53)—C(63)	1,41(2)
Cl(1)—C(31)	1,70(1)	Cl(2)—C(32)	1,75(2)	Cl(3)—C(33)	1,71(1)

Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
1	2	3	4	5	6
Fe(1)—O(1)—Co	119,8(4)	Fe(2)—O(1)—Fe(1)	120,4(4)	Fe(1)—O(1)—Co	119,9(3)
O(1)—Fe(1)—O(1C)	96,0(3)	O(1)—Fe(2)—O(2A)	96,5(3)	O(1)—Co—O(1A)	97,1(3)
O(1)—Fe(1)—O(1D)	96,3(3)	O(1)—Fe(2)—O(2B)	96,2(3)	O(1)—Co—O(1B)	94,0(3)
O(1)—Fe(1)—O(2E)	95,9(3)	O(1)—Fe(2)—O(1E)	94,1(3)	O(1)—Co—O(2C)	94,6(3)
O(1)—Fe(1)—O(2F)	95,1(3)	O(1)—Fe(2)—O(1F)	96,9(3)	O(1)—Co—O(2D)	96,5(3)
O(1D)—Fe(1)—O(1C)	90,3(3)	O(1E)—Fe(2)—O(1F)	92,5(3)	O(1B)—Co—O(1A)	88,8(3)
O(1D)—Fe(1)—O(2F)	87,9(3)	O(2A)—Fe(2)—O(2B)	89,8(4)	O(2C)—Co—O(1A)	88,3(3)
O(2E)—Fe(1)—O(2F)	92,4(3)	O(2A)—Fe(2)—O(1E)	89,0(3)	O(2C)—Co—O(2D)	91,9(4)
O(2E)—Fe(1)—O(1C)	87,0(3)	O(2B)—Fe(2)—O(1F)	86,3(3)	O(2D)—Co—O(1B)	89,0(4)
O(1D)—Fe(1)—O(2E)	167,7(3)	O(2B)—Fe(2)—O(1E)	169,7(3)	O(2C)—Co—O(1B)	171,2(3)
O(2F)—Fe(1)—O(1C)	168,8(3)	O(2A)—Fe(2)—O(1F)	166,3(3)	O(2D)—Co—O(1A)	166,4(3)
O(1)—Fe(1)—N(1)	178,0(3)	O(1)—Fe(2)—N(2)	176,9(3)	O(1)—Co—N(3)	178,2(3)
O(1C)—Fe(1)—N(1)	85,7(3)	O(1E)—Fe(2)—N(2)	82,7(3)	O(1A)—Co—N(3)	84,7(3)
O(1D)—Fe(1)—N(1)	84,8(3)	O(1F)—Fe(2)—N(2)	83,2(3)	O(1B)—Co—N(3)	85,9(3)
O(2E)—Fe(1)—N(1)	83,0(3)	O(2A)—Fe(2)—N(2)	83,5(3)	O(2C)—Co—N(3)	85,5(3)
O(2F)—Fe(1)—N(1)	83,2(3)	O(2B)—Fe(2)—N(2)	86,9(3)	O(2D)—Co—N(3)	81,8(3)
C(1C)—O(1C)—Fe(1)	131,8(7)	C(1A)—O(2A)—Fe(2)	133,9(7)	C(1B)—O(1B)—Co	133,4(8)
C(1D)—O(1D)—Fe(1)	132,5(7)	C(1B)—O(2B)—Fe(2)	130,4(7)	C(1A)—O(1A)—Co	130,3(8)
C(1E)—O(2E)—Fe(1)	130,6(7)	C(1E)—O(1E)—Fe(2)	131,8(8)	C(1C)—O(2C)—Co	135,0(8)
C(1F)—O(2F)—Fe(1)	132,3(7)	C(1F)—O(1F)—Fe(2)	130,9(7)	C(1D)—O(2D)—Co	131,6(7)
O(2C)—C(1C)—O(1C)	123(1)	O(2E)—C(1E)—O(1E)	127(1)	O(1A)—C(1A)—O(2A)	126(1)
O(1C)—C(1C)—C(2C)	119(1)	O(1E)—C(1E)—C(2E)	114(1)	O(1A)—C(1A)—C(2A)	117(1)

в матрице хрома при комнатной температуре. Для калибровки установки использовали металлическое железо. Поглотителями являлись тонкоизмельченные образцы соединений, помещенные в пластмассовые кюветы. Толщина поглотителя составляла 5—10 мг/см² Fe (по его естественному изотопному составу). Параметры ГР спектров определяли с использованием математической программы обработки спектров (INFM Бухарест, Румыния и Bochum-Ruhr Университет, Германия).

Магнитные измерения. Магнитную восприимчивость измеряли методом Гуи в интервале температур 300—120 К. Температуру образца определяли термопарой медь—константан. Точность поддержания температуры равнялась $\pm 1,5$ К. ЭДС термопары (температура образца — температура плавления льда) измеряли потенциометром ПП-63. В качестве эталона использовали $\text{Co}[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$. Эффективные молярные магнитные моменты определяли по формуле $(\mu_{\text{эф}})_{\text{моль}} = \sqrt{\chi' \cdot 8T}$. Величину χ' брали с учетом диамагнитных поправок [28].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ИК спектре исследованного комплекса в области 3700—3300 см⁻¹ наблюдаются очень широкие полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям $\nu_{(\text{OH})}$ кристаллизационных молекул воды. Наличие в спектре слабой полосы при 1720 см⁻¹ говорит о присутствии соединения, содержащего карбонильную группу. Слабая интенсивность данной полосы ν_{CO} обусловлена низким содержанием ацетона в составе комплекса. Последнее совпадает с данными РСА о статистическом распределении сольватных молекул H_2O и $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ в кристалле. В спектре присутствуют также очень интенсивные полосы при 1630 и 1600 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям пиридинового кольца [29]. Характерные для ацетатных групп интенсивные полосы поглощения наблюдаются в области 1575 и 1440 см⁻¹. Они относятся к $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{с}}(\text{COO}^-)$ соответственно [30]. В области 650 см⁻¹ наблюдается также полоса средней интенсивности, относящаяся к колебаниям $\delta(\text{OCO})$. Колебания, характерные для фрагмента M_3O ($\nu_{\text{ас}}(\text{Fe}_3\text{O})$) [30], наблюдаются в области 710—550 см⁻¹ в виде полос средней интенсивности.

Данные спектроскопического исследования хорошо согласуются со строением комплекса, полученным в результате рентгеноструктурного анализа (рис. 1). В кристалле реализована молекулярная структура, построенная из нейтральных комплексов $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(3\text{-Cl-Py})_3] \cdot \text{Sol}$, где молекулы сольватирующих соединений — 3-Cl-Py, H_2O и ацетона занимают статистические пустоты, образованные объемными нейтральными кластерами (рис. 2). В структуре не найдены контакты, которые можно было бы отнести к межмолекулярным водородным связям.

В нейтральном трехъядерном кластере $[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(3\text{-Cl-Py})_3]$ три атома металлов объединены в практически правильный треугольник двумя типами мостиков: μ_3 -оксо и ацетатными. Расстояния между ионами металла имеют следующие значения: Fe(1)—Fe(2) 3,274 Å, Fe(1)—Co(3) 3,288 Å, Fe(2)—Co(3) 3,282 Å. При этом расстояния M— μ_3 —O равны 1,891(6), 1,882(7) и 1,910(7) Å.

Как отмечалось выше, анализ межатомных расстояний в μ_3 —O-фрагменте гомоядерных и гетероядерных комплексов (нейтральные молекулы) не всегда позволяет однозначно интерпретировать тип металлов. Действительно, в соединении $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ расстояния металл—O(μ_3) равны 1,899, 1,915 и 1,908 Å [31], в $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$ [20] — 1,87(2), 1,90(2), 1,91(2) Å, $[\text{FeCr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \times$

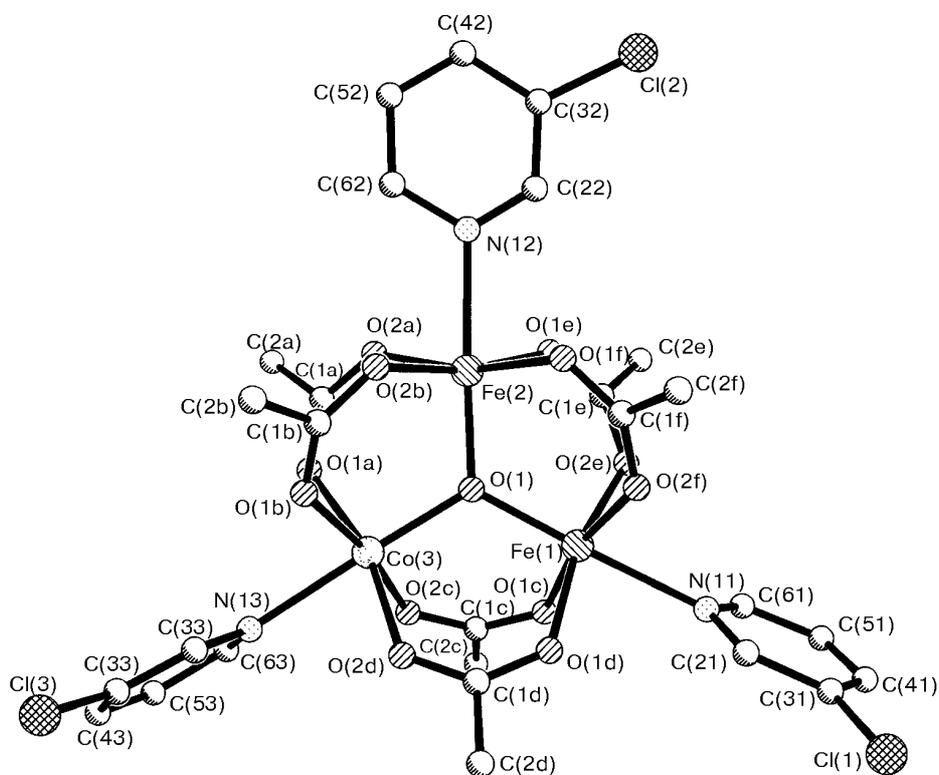


Рис. 1. Структура комплекса $[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(3\text{-Cl-Py})_3]$

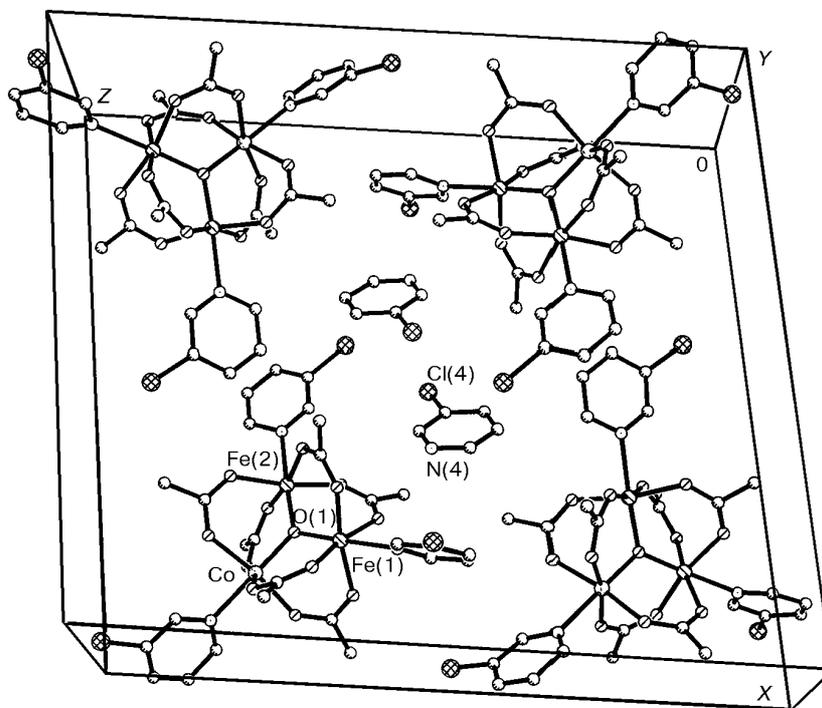


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры

× CH₃COOH [14] — 1,891(6), 1,892(7), 1,899(7) Å, [Fe^{II}Fe^{III}O(CH₃COO)₆(4-Et—py)₃](4-Et—py) — 2,010(4) и 1,856(7) Å (при 163 К), 1,953(5) и 1,879(2) Å (при 298 К) [19].

По данным [32], ионные радиусы высокоспинового Fe^{III} и Co^{II} равны 0,79 и 0,89 Å соответственно, т.е. отличаются на 0,10 Å. В нашем случае расстояния M—O(μ₃), среднее M—O_{COO} и M—N для трех координационных полиэдров равны 1,891, 2,041, 2,258, 1,882, 2,038, 2,217 и 1,910, 2,048, 2,224 Å соответственно. Учитывая систематическое увеличение расстояний металл—кислород для третьей позиции металла в кластере, можно осторожно сделать предположение о преимущественном заселении катионами Co(II) этой позиции. На расстояние металл—азот существенное влияние оказывают стерические взаимодействия между атомами кислорода карбоксильных групп и атомами водорода 3-Cl-Py в положении 2 и 6 пиридинового ядра.

В исследуемом гетеротрехъядерном комплексе, кроме μ₃—O-мостика, ионы металлов связаны между собой также и за счет шести мостиковых син-син-карбоксильных групп [33]. Средние расстояния металл — карбоксильный атом кислорода для трех атомов металла Fe(1), Fe(2) и Co(3) равны 2,041, 2,038 и 2,048 Å соответственно (см. табл. 3). Выход атома металла в сторону μ₃-оксо атома кислорода равен 0,208, 0,210 и 0,198 Å для Fe(1), Fe(2) и Co(3) соответственно. В *транс*-положении к μ₃-O находится молекула 3-Cl-пиридина, которая координирована через атом азота с расстояниями от азота до 1—3 позиций металла — 2,258(9), 2,217(9) и 2,224(9) Å (см. табл. 3). Эти расстояния близки к найденным в структурах с координированным пиридином или его производными [18, 19].

Для остова молекулы сохраняется симметрия, близкая к D_{3h}, которая нарушается ориентацией 3-Cl-пиридиновых лигандов относительно μ₃-O-фрагмента. Плоскость молекулы 3-Cl-пиридина (см. рис. 1), описываемая атомами N(1)—C(61), составляет с плоским Fe₂CoO-фрагментом диэдральный угол 79,3°, N(2)—C(62) — 7,1° и N(3)—C(63) — 75,7°. По-видимому, поворот вокруг связи металл—азот ароматических колец обусловлен внутримолекулярными и межмолекулярными невалентными взаимодействиями. В карбоксилат-ионах происходит делокализация электронной плотности в O^{•••}C^{•••}O мостиковом фрагменте. Среднее значение связи C^{•••}O равно 1,25 Å, C—C 1,50 Å, угол OCO 126°. В плоском 3-Cl-Py расстояния N—C в среднем равны 1,31 Å, C—C 1,37 Å, C—Cl 1,72 Å.

Из данных табл. 4 можно проследить за изменением параметров ГР спектров μ₃-оксо трехъядерных ацетатов железосодержащих при замещении одного иона железа на ион кобальта(II) и при замещении молекул воды на азотсодержащий лиганд (3-Cl-Py) в гетероядерных кластерах. Видно, что введение иона Co(II) вме-

Т а б л и ц а 4
Параметры ГР спектров некоторых μ₃-оксо-ацетатов типа [Fe₂MO(CH₃COO)₆L₃]X·nSolv

Вещество	T, К	δ _{Fe} , мм/с	ΔE _Q , мм/с	Γ _п /Γ _{пр} , мм/с	Ссылка
[Fe ₂ CoO(CHCOOH) ₆ (3-Cl·Py) ₃] × × 1/4(3-ClRy) · 1/4(CH ₃) ₂ CO · 1/2H ₂ O	300	0,42	0,89	0,30/0,27	Данная работа
[Fe ₂ CoO(CH ₃ OO) ₆ (H ₂ O) ₃] · 2H ₂ O	300	0,43	0,78	0,36/0,38	[34]
[Fe ₃ O(CH ₃ OO) ₆ (H ₂ O) ₃]NO ₃ · 4H ₂ O	300	0,49	0,58	—	[20]

П р и м е ч а н и е. Точность величин δ, ΔE_Q, Γ = ±0,02 мм/с.

Т а б л и ц а 5

Значение молярной магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента на моль ($(\mu_{\text{эф}})_{\text{моль}}$) исследованного комплекса в интервале температур 300—120 К

Параметр	$T = 300$	285	270	230	200	185
$\chi_{\text{моль}}, \text{см}^3/\text{моль}$	0,008737	0,009012	0,009313	0,010193	0,010960	0,011423
$(\mu_{\text{эф}})_{\text{моль}}/\mu_{\text{B}}$	4,58	4,53	4,48	4,33	4,18	4,11

Параметр	$T = 170$	155	140	130	120
$\chi_{\text{моль}}, \text{см}^3/\text{моль}$	0,012028	0,012688	0,013442	0,014020	0,014697
$(\mu_{\text{эф}})_{\text{моль}}/\mu_{\text{B}}$	4,04	3,97	3,88	3,82	3,76

сто иона Fe(III) приводит к заметному увеличению квадрупольного расщепления, тогда как изомерный сдвиг несколько уменьшается. Такое изменение параметров ГР спектров ионов железа(III) указывает, что суммарная s -электронная плотность вокруг ядра железа несколько увеличивается. Одновременно имеет место и понижение симметрии электронного облака в области мессбауэровского ядра. Видимо, в гетеротрехъядерном ацетате железа(III) система МО комплекса такова, что уменьшаются заселенности $3d$ -АО железа (меньше экранирование) и, кроме того, это уменьшение неравноценно по орбиталиям, ориентированным вдоль оси z по сравнению с таковым, ориентированным вдоль осей x и y . Замена молекул H_2O на молекулы 3-Cl-Pr не приводит к изменению суммарной s -электронной плотности в области ядра железа, но несколько увеличивает КР, что согласуется с литературными данными [34]. Такой результат ожидаем, так как в 3-Cl-Pr -содержащем кластере имеет место понижение локальной симметрии окружения железа ($\text{FeO}_6 \rightarrow \text{FeO}_5\text{N}$), приводящее к увеличению градиента электрического поля (ГЭП) вокруг мессбауэровского ядра.

Данные магнитных измерений исследованного комплекса в области 300—120 К приведены в табл. 5. Значение эффективного магнитного момента на моль вещества $(\mu_{\text{эф}})_{\text{моль}}$ при комнатной температуре равно 4,58 МБ, что значительно ниже чисто спинового значения (7,2 МБ) для трехъядерного кластера при учете спина ионов кобальта(II) ($S = 3/2$). С понижением температуры до 120 К $(\mu_{\text{эф}})_{\text{моль}}$ уменьшается до 3,76 МБ. Как значение $(\mu_{\text{эф}})_{\text{моль}}$ при комнатной температуре, так и его температурная зависимость позволяют заключить, что результирующее обменное магнитное взаимодействие между парамагнитными центрами исследованного кластера имеет антиферромагнитный характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lippard S.I. // *Angew. Chem. Inter. Engl.* – 1988. – 27. – P. 344 – 361.
2. Vincent B., Oliver-Lilley G.L., Averill B.A. // *Chem. Rev.* – 1990. – 90, N 8. – P. 1447 – 1467.
3. Crichton K.K. *Inorganic biochemistry of iron metabolism.* – Harvard; N.Y., 1991. – 482 p.
4. Цукерлат Б.С., Белинский М.И. *Магнетохимия и спектроскопия обменных кластеров.* – Кишинев: Штиинца, 1983. – 280 с.
5. Duncan J.F., Kanekar C.R., Mok K.F. // *J. Chem. Soc. (A).* – 1969. – N 3. – P. 480 – 482.
6. Takano M. // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1972. – 33, N 5. – P. 1312 – 1317.
7. Long G.J., Robinson W.T., Tappmeyer et al. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1973. – N 6. – P. 573 – 579.
8. Turta K.J., Solonenco A.O., Bulgak I.I. et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles.* – 1995. – 190, N 2. – P. 347 – 355.
9. Blake A.B., Vavari Ah., Kubicki H. // *J. Chem. Soc. Chem. Com.* – 1981. – N 15. – P. 796 – 797.
10. Ракитин Ю.А., Волков В.В., Жемчужникова Т.А. и др. // *Координац. химия.* – 1982. – 8, № 7. – С. 977 – 983.

11. *Blake A.B., Vavari Ah.* // J. Chem. Soc. Chem. Com. – 1982. – N 21. – P. 1247 – 1249.
12. *Blake A.B., Vavari Ah., Hatfield W.E. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1985. – N 12. – P. 2509 – 2520.
13. *Якубов Х.М., Насонова Т.А., Зеленцов В.В.* // Журн. неорган. химии. – 1986. – **31**, № 11. – С. 2857 – 2864.
14. *Glowiak T., Kubiak M., Szymanska-Buzar T. et al.* // Acta Crystallogr. – 1977. – **B33**. – P. 3106 – 3109.
15. *Clegg W., Lam O.M., Straughan B.P.* // Inorg. Chem. Acta. – 1984. – **90**. – P. L75 – L76.
16. *Clegg W., Lam O.M., Straughan B.P.* // Angew. Chem. – 1984. – **96**, N 6. – P. 424 – 425.
17. *Takuma Sato, Fumitoshi Ambe* // Acta Crystallogr. – 1996. – **C52**. – P. 3005 – 3007.
18. *Oh S.M., Hendrickson D.N., Hassett K.L. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1984. – **106**, N 25. – P. 7984 – 7985.
19. *Oh S.M., Hendrickson D.N., Hassett K.L. et al.* // Ibid. – 1985. – **107**, N 26. – P. 8009 – 8018.
20. *Туртэ К.И., Шова С.Г., Снатарь Ф.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 1994. – **35**, № 2. – С. 112 – 120.
21. *Туртэ К.И., Лазэреску А.Г., Симонов Ю.Л. и др.* // Координац. химия. – 1996. – **22**, № 1. – С. 45 – 53.
22. *Cadelnic L., Shova S., Simonov Yu.A. et al.* // Polish J. Chem. – 1997. – **71**. – P. 501 – 508.
23. *Шова С.Г., Кадельник И.Г., Жовмир Ф.К. и др.* // Координац. химия. – 1997. – **23**, № 9. – С. 672 – 678.
24. *Shova S., Turta C., Cadelnic I. et al.* // Conferinta de chemie si inginerie chimica. Lucrarile conferintei, 16—18.10.1997. – Bucharest, Romania. – **1**. – P. 1.
25. *Langbein H., Eichorn P.* // Z. Chem. – 1990. – **B30**. – P. 142 – 143.
26. *G.M. Sheldrick.* SHELX-86. // Acta Crystallogr. – 1990. – **46A**. – P. 467 – 473.
27. *G.M. Sheldrick.* SHELXL-93. Program for the refinement of crystal structure. University of Göttingen. Germany, 1993.
28. *Калинников В.Т., Ракитин Ю.В.* Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. – М.: Наука, 1980. – 276 с.
29. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
30. *Cannon R.D., White R.P.* // Progr. Inorg. Chem. – 1988. – **36**. – P. 195 – 298.
31. *Lynch V.M., Sibert J.M., Sessler J.L. et al.* // Acta Crystallogr. – 1991. – **C47**, N 4. – P. 866 – 869.
32. "Современная кристаллография". Т. II // Под ред. Б.К. Вайнштейна. – М.: Наука, 1979. – 360 с.
33. *Порай-Кошиц М.А.* // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. – М.: ВИНТИ, – 1981. – **15**. – С. 3 – 129.
34. *Туртэ К.И., Булгак И.И., Жовмир Ф.К. и др.* // Журн. неорган. химии. – 1995. – **40**, № 7. – С. 1145 – 1149.

*Институт химии АН Республики Молдова
Кишинев*

*Институт прикладной физики
АН Республики Молдова
Кишинев*

*Университет им. А. Мицкевича
Познань (Польша)*

*Национальный институт физики материалов
Бухарест (Румыния)
E-mail: xray@cc.acad.md*

*Статья поступила
4 сентября 1998 г.*