ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3D-МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА (III)

Ш.Х.АБДУЛЛОЕВ, О.Ш.АБДУЛЛОЕВ

Ушбу мақолада умумий формуласи $[Fe^{+3}_2M^{+2}O(RCOO)_6L_3]$ бўлган гомоядроли, гетероядроли - аралаш валентли ва аралаш валентли μ_3-оксо-μ-карбоксилат комплекс бирикмаларнинг сув, пиридин, лутидин, хинолин, диметилформамидли эритмаларининг кенг концентрацон интервалдаги электр ўтказувчанлигини тадқиқ этиш натижалари баён қилинган. Экспериментал натижалар асосида барча ўрганилган бирикмалар уч гуруҳга ажратилган.

In this article, we have in wide interval of concentrations studied electrical conductivity of aqueous, pyridin, lythidin, khinolin, dimethylphormamid solutions of some homonuclear, hetemuclear-mixed-valent and mixed-valent μ_3-oxo-μ-carboxilate complex compounds of type $[Fe^{+3}_2M^{+2}O(RCOO)_6L_3]$. On the basis of obtained experimental results we have shown, that may divide all investigating compounds to three groups.

На протяжении многих лет большой интерес исследователей вызывают трехъядерные гетерометаллические карбоксилатные комплексные соединения, содержащие обменносвязанные ионы 3d-металлов на основе железа(III), отвечающие общей формуле $[Fe^{+3}_2M^{+2}O(RCOO)_6L_3]$, где M-ион 3d-металла, $RCOO^-$ - анион карбоновой (галогенкарбоновой или аминокарбоновой) кислоты, L - нейтральный электронодонорный лиганд [1-8]. Это обусловлено тем, что обменные взаимодействия формируют спектр низко лежащих возбужденных состояний в многоядерных комплексах, вследствие чего последним присущи аномальные магнетохимические и спектроскопические свойства, а также высокая биологическая и каталитическая активность [5,8]. Кроме того, гетеробиметаллические карбоксилаты на основе железа являются потенциальным исходным сырьём при производстве наноразмерных шпинельных ферритов, используемых в качестве ценных магнитных материалов, применяемых в сверхвысокочастотной технике и при изготовлении таких магнитных носителей информации, как магнитные ленты, гибкие, жесткие и компактные диски современных компьютеров [5,8,9].

Несмотря на то, что индивидуальность гетеробиметаллических карбоксилатных комплексов 3d-металлов на основе железа (III) убедительно доказана различными физико-химическими методами [1-4, 10-13], вопрос об устойчивости этих соединений в водных и неводных растворах до сих пор остается открытым. Между тем данная проблема интересна с практической точки зрения, поскольку биологические и многие каталитические процессы протекают в жидкой среде. В связи с этим, нами изучены электропроводности растворов некоторых, предварительно выделенных в твердом состоянии и идентифицированных гомоядерного ($Fe^{+3}_2M^{+2} = Fe^{+3}_3$), гетероядерных ($Fe^{+3}_2M^{+2} = Fe^{+3}_2(VO)^{2+}$, $Fe_2{}^{+3}Mn^{+2}$, $Fe^{+3}_2Co^{+2}$, $Fe^{+3}_2Ni^{+2}$) и смешанно-валентных ($Fe^{+3}_2M^{+2} = Fe^{+3}_2Fe^{+2}$) оксо-карбоксилатных комплексов.

Электропроводность растворов измерялась с помощью переменного тока Р-5021. Этот мост позволяет измерять электропроводимость (G) в пределах 10^{-4} - 10 Сименс с предварительной компенсацией емкостной составляющей. Питание моста осуществлялось от генератора ГЗ-36А, являющегося источником переменного тока синусоидальной формы с диапазоном частот 20–200000 Гц. Измерения электропроводности исследуемых растворов проводились платиновыми электродами в ячейке сферической формы, оснащенной термостатирующей рубашкой. Каждое измерение проводилось после 20-25 минутного выдерживания при 297 К. Точность измерений проводимости составляла ± 0,5 %.

Удельная электропроводность растворов электролитов определялась по формуле $æ = k (G_{р-р} – G_{р-ритель})$, где k – постоянная сосуда определяемая путем измерения проводимости 0,01 н, 0,02 н и 0,1 н водных растворов KCl; $G_{р-р}$ и $G_{р-ритель}$ – проводимости раствора и растворителя, соответственно. Для выяснения влияния частоты тока на поляризационные явления нами были измерены проводимости растворов в диапазоне частот 50 Гц – 20000 Гц. Полученные результаты показали, что поляризационные эффекты наименьше проявляются в интервале частот 1000 – 5000 Гц. Поэтому дальнейшие исследования проводились на частоте 2000 Гц.

Измерение электропроводности μ_3 – оксо-карбоксилатных комплексов 3d–металлов в таких растворителях как пиридин, хинолин, лутидин, диметилформамид и вода показало, что все соединения можно разделить на три группы.

Первую группу составляют гетероядерные смешанно-валентные комплексы переходных металлов с анионами:

- уксусной кислоты $[Fe_2MO(CH_3COO)_6(H_2O)_3]_nL$, где M=Mn, Fe, Co, Ni и L=H_2O, пиридин, лутидин, γ-пиколин, хинолин;
- монохлоруксусной кислоты $[Fe_2MO(CH_2ClCOO)_6(H_2O)_3]$, где M=Fe, Co, Ni;
- трихлоруксусной кислоты $[Fe_2MO(CCl_3COO)_6(H_2O)_3]\cdot 2H_2O$, где M=Fe, Co, Ni. Растворы перечисленных соединений в указанных органических растворителях не проводят электрический ток.

В качестве примера на рис.1 представлена концентрационная зависимость молярной электропроводности (μ) пиридино-

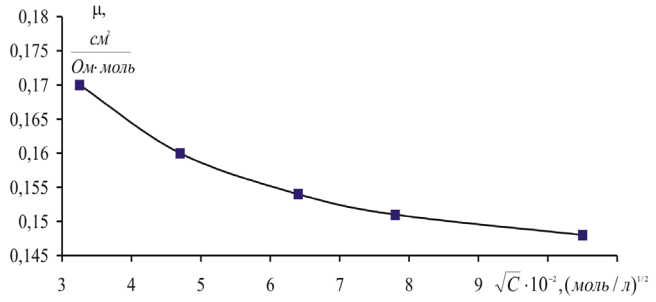


Рис. 1. Зависимость молярной электропроводности от концентрации для $[Fe_2FeO(CH_3COO)_6(H_2O)_3]\cdot 2H_2O$

вого раствора $[Fe_2FeO(CH_3COO)_6(H_2O)_3]\cdot 2H_2O$ в координатах μ - $\sqrt{C}$, а в таблице 1 приведены значения удельной и молярной электропроводности некоторых ацетатных комплексов с концентрацией C = $1\cdot 10^{-3}$ моль/л.

Значения молярной электропроводности комплексов в различных органических растворителях в диапазоне концентраций $1\cdot 10^{-5}$ - $1\cdot 10^{-2}$ моль/л колеблются от 0 до 5 $Ом^{-1}\cdot моль^{-1}\cdot см^2$. Столь низкие значения молярной электропроводности гетероядерных ацетатов свидетельствует об их неэлектролитной природе и достаточной чистоте.

Таблица 1

Электрическая проводимость пиридиновых растворов некоторых ацетатных комплексов.

N	Соединеие	æ, $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$	μ, $Ом^{-1}\cdot моль^{-1}\cdot см^2$
1	$[Fe_2MnO(CH_3COO)_6(H_2O)_3]\cdot 2H_2O$	$0.82\cdot 10^{-6}$	0.823
2	$[Fe_2CoO(CH_3COO)_6(H_2O)_3]\cdot 2H_2O$	$1.41\cdot 10^{-6}$	1.143
3	$[Fe_2NiO(CH_3COO)_6(H_2O)_3]\cdot 2H_2O$	$1.50\cdot 10^{-6}$	1.503
4	$[Fe_2CoO(CH_3COO)_6(C_5H_5N)_3]$	$0.08\cdot 10^{-6}$	0.083

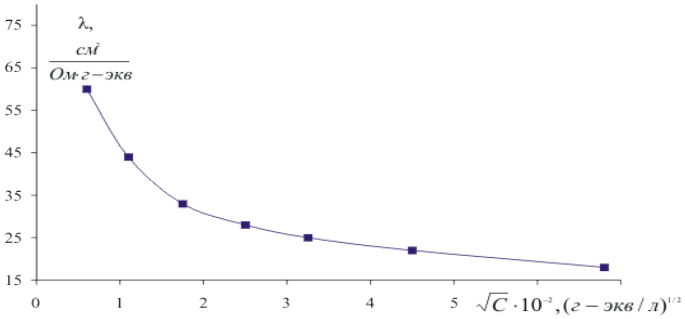


Рис.2. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации для $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]NO_3\cdot CH_3COOH$ в пиридине

Гомоядерный ацетат железа (III) $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]NO_3\cdot CH_3COOH$ можно отнести ко второй группе соединений, растворы которых умеренно проводят электрический ток. На рис. 2 представлена концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности пиридинового раствора оксоацетата железа (III). Из этого раствора следует, что трехъядерный μ_3-оксоацетат является бинарным электролитом. К третьей группе относятся монобромацетатные - $[Fe_2MO(CH_2BrCOO)_6(H_2O)_3]$ и монойодацетатные - $[Fe_2MO(CH_2ICOO)_6(H_2O)_3]$ комплексы (где M-Mn, Fe, Co, Ni, Cu или Zn). Пиридиновые и хинолиновые растворы этих соединений проявляют аномально высокую электропроводность.

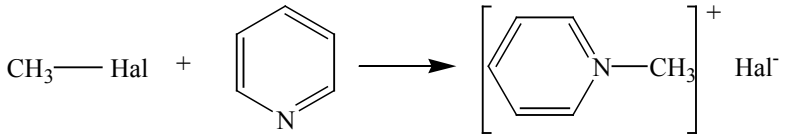
В таблице 2 приведены концентрационные зависимости молярной электропроводности пиридиновых растворов некоторых монойодацетатных комплексов. Анализ данных этой таблицы показывает, что концентрационные зависимости молярной электропроводности йодацетатных комплексов переходных металлов однотипны и характерны для электролитов, диссоциирущих на большое количество ионов. Такая высокая электропроводность, по-видимому, объясняется реакционной способностью, не только металлов комплексообразователей, но и координированных с ним анионов монобром- (или монойод-) уксусной кислоты с молекулами азотистого гетероцикла, выступающего в качестве растворителя. Вероятно, при этом взаимодействии пиридин (или хинолин), наряду с вытеснением трех внутрисферных молекул воды из комплекса $[Fe_2MO(CH_2HalCOO)_6(H_2O)_3]$, реагирует с галогеналкильными радикалам и $-CH_2Hal$ карбок-

Таблица 2.

Концентрационные зависимости молярной электропроводности пиридиновых растворов некоторых монойодацетатных комплексов общей формулы $[Fe_2MO(CH_2ICOO)_6(H_2O)_3]$.

M = Mn		M = Co		M = Ni	
C · 10^4, моль/л	μ, $см^2$/Ом ·моль	C · 10^4, моль/л	μ, $см^2$/Ом ·моль	C · 10^4, моль/л	μ, $см^2$/Ом ·моль
10,0	57,8	10,0	52,3	10,0	57,2
5,0	78,8	5,0	72,4	5,0	80,8
1,0	142,0	1,0	139,0	2,0	116,0
0,5	184,0	0,4	223,0	0,5	192,0
0,1	415,0	0,1	399,0	0,1	357,0
0,05	580,0	0,04	660,0	0,04	650,0

сильных аналигандов аналогично известной реакции [14] и вытеснять галогенид-ионы во внешнюю сферу. Тогда образующийся продукт должен иметь молекулярное строение, показанное на рис. 3 и содержать в своем составе девять молекул пиридина (или хинолина).



В пользу образования комплексов, строение которых показано на рис. 3, свидетельствует положительная реакция на бромид- йодид-ионы, обнаруженная в пиридиновом, хинолиновом и лутидиновом растворах бром- или йодацетатных комплексов. Отмечаем, что в водных и спиртовых растворах $[Fe_2MO(CH_2HalCOO)_6(H_2O)_3]$ реакция на указанные ионы не проявляется.

В таком случае, столь высокая молярная электропроводность может объяснятся диссоциацией получаемого продукта взаимодействия монобром- и моноиодацетатного комплекса с пиридином по схеме:

$$[Fe_2MO(C_5H_5NCH_2COO)_6(C_5H_5N)_3]Br_6 \rightleftharpoons [Fe_2MO(C_5H_5NCH_2COO)_6(C_5H_5N)_3]^{6+}+6Br$$

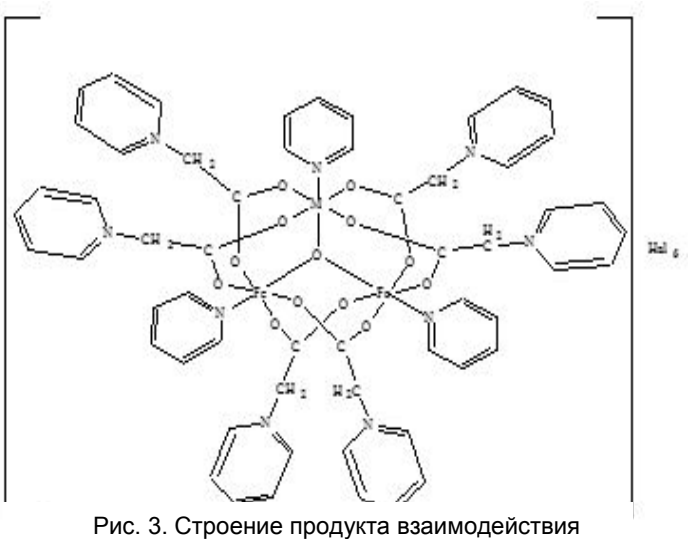


Рис. 3. Строение продукта взаимодействия аквогалогенацетатного комплекса $[Fe_2MO(CH_2HalCOO)_6(H_2O)_3]$ с пиридином

Взаимодействием монобром- и моноиодацетатного комплекса с азотистым гетероциклом, взятом в небольшом избытке, нам удалось синтезировать и выделить в твердом состоянии соединения состава $[Fe_2MO(ACH_2COO)_6A_3]Hal_6$, где А – пиридин или хинолин, Hal – бромид- или иодид-ион. Результаты элементного анализа показали, что молекула этих соединений содержат девять молекул азотистого гетероцикла. Длительное нагревание полученных комплексов в вакууме при 350 К не приводит к изменению их первоначального состава.

Молярная электропроводность растворов, полученных пиридин-галогенацетатных комплексов также оказалась аномально высокой. Водные растворы соединений типа $[Fe_2MO(C_5H_5NCH_2COO)_6(C_5H_5N)_3]Br_6$, где M = Fe, Co или Ni (другие соединения данного типа в воде мало растворимы) проявляют электропроводность, свойственную сильным электролитам. В табл. 3 приведены значения молярной электропроводности этих растворов. Как видно из таблицы 3, значения μ для широкого диапазона концентраций растворов комплексов составляет 500-750 $Ом^{-1}\cdot моль^{-1}\cdot см^2$.

На рис. 4 сопоставлены концентрационные зависимости эквивалентной электропроводности водных растворов трех пиридин-бромацетатных комплексов, а также литературные данные для электролитов типа 1:1 (KBr) и 1:2 ($BaCl_2$) [15]. Как видно из этого рисунка, зависимости эквивалентной электропроводности λ от С для гетероядерных кластеров однотипны и заметно отличаются по крутизне от кривых $\lambda = f(\sqrt{C})$ для KBr и $BaCl_2$.

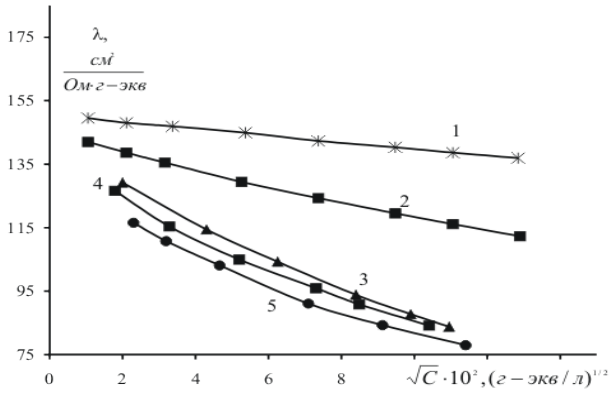


Рис.4. Концентрационные зависимости эквивалентной электропроводности водных растворов:

1 – KBr
2 – $BaCl_2$
3 – $[Fe_2FeO(C_5H_5NCH_2COO)_6(C_5H_5N)_3]Br_6$
4 – $[Fe_2CoO(C_5H_5NCH_2COO)_6(C_5H_5N)_3]Br_6$
5 – $[Fe_2NiO(C_5H_5NCH_2COO)_6(C_5H_5N)_3]Br_6$

Известно, что при переходе от одновалентных электролитов к многовалентным в разбавленных водных растворах закономерно изменяется угол наклона $\lambda_0 - \lambda$ от $\sqrt{c}$ [16,17]. Сопоставление кривых, представленных на рис.3, позволяет предположить, что изученные пиридин-галогенацетатные μ_3-оксо-комплексы могут быть отнесены к многозарядным электролитов типа 1:6 с высокой молярной электрической проводимости.

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что все изученные трехъядерные карбоксилатные комплексные соединения являются индивидуальными, чистыми и достаточно устойчивыми в вышеуказанных растворах.

Таблица 3.

Электропроводность водных растворов комплексных соединений типа $[Fe_2MO(C_5H_5NCH_2COO)_6(C_5H_5N)_3]Br_6$

M = Fe		M = Co		M = Ni	
$C \cdot 10^4$, моль/л	μ, $см^2$/Ом ·моль	$C \cdot 10^4$, моль/л	μ, $см^2$/Ом ·моль	$C \cdot 10^4$, моль/л	μ, $см^2$/Ом ·моль
4.0	775.0	3.5	759.9	5.3	699.4
18.5	686.5	10.8	692.3	10.2	664.4
39.0	625.6	27.0	629.8	21.7	618.8
70.5	563.0	53.3	575.6	50.3	546.3
98.0	526.6	72.0	545.0	83.3	505.6
120.0	502.5	108.2	504.8	130.0	467.7

Литература:

1. Якубов Х.М., Зеленцов В.В., Жемчужникова Т.А., Абдуллаев Ш.Х., Фишер В.Р. Синтез и магнитные свойства гетеровалентных трехъядерных оксойодацетатов некоторых 3d-металлов. //Докл. АН СССР.-1980. -Т.250, № 2. -С. 402-405

2. Yakubov Kh.M., Nasonova T.A., Abdullaev Sh.Kh. Thermodinamic stability in the series of trinuclear oxoacetates $[Fe_2MO(CH_3COO)_6(H_2O)_3]\cdot 2H_2O$, wheare M = Mn, Fe, Co or Ni. // Thermochim. acta. -1985. - V. 93. -P .69 –71.

3. Blake A.B., Sinn E., Yavari A.et al. Oxo-centred trinuclear acetate complexes containing mixed-metal clusters. Crystal structure of a chromium(III) iron(III) nickel(II) complex and magnetic properties of a dichromium(III) magnesium(II) complex. //J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1998, P.45-49.

4. Alexandru M.G., Burie O., Jitaru I. Synthesis, Characterization and Voltammetric Studies of Trinuclear Mixed Valence Iron oxo Complexes $[Fe_2MO(OAc)_6(OH_2)_3]$, M (II)= Fe, Co, Cu // Rev. Chim. (Bucharest). -2010.-V.61, Nr. 5.-P.462-466

5. Авторское свидетельство СССР № 1352761. //Якубов Х.М., Насонова Т.А., Абдуллаев Ш.Х., Фишер В.Р.,Зеленцов В.В. – Способ получения шпинельных ферритов стехиометрического состава. – От 15.07.1987 г.

6. Авторское свидетельство СССР. № 1477275. //Абдуллаев Ш.Х. Насонова Т.А.Якубов Х.М. и др. - Стимулятор прорастания семян хлопчатника.- От 07.05.1989 г.

7. Abdullaev Sh.H., Zelentsov V.V., Mukhammadiev N.Q.et al. //Electron Spectrum of absorption of mixed valent heteronuclear complex $[Fe_2MO(CH_3COO)_6\ (C_5H_5N)_3]\cdot C_5H_5N$ in Piridine. -Abstracts of Papers 223st American Chemical Sosiety Meeting. Orlando, FL,(USA), April 7-11, 2002, P#499519.

8. Гавриленко К.С., Миронюк Т.В., Ильин В.Г. и др. Подход «от гетероядерного комплекса- к сложному оксиду» в синтезе наноразмерных ферритов $M^{II}Fe^{III}_2$ (M = Mn, Co,Ni) со структурой шпинели и их каталитические свойства. //Теорет. и эксперим. химия. -2002. -Т.38, № 2. - С. 110-115.

9.Ситидзе Ю., Сито Х. Ферриты.-М.: Мир, 1964.

10. Наумкин А.В., Иванова Т.М., Щукарев А.В. и др. Фотоэлектронные спектры триметилацетатных комплексов. //Журнал неорганической химии. -2008. –Т. 53, № 10.- С. 1727-1734.

11. Воронкова В.К., Мосина Л.В., Яблоков Ю.В., Абдуллаев Ш.Х.,Зеленцов В.В., Насонова Т.А., Якубов Х.М. ЭПР некоторых гетеровалентных трехядерных комплексов. //Журн. неорганической химии. -1988. – Т.33, вып.6. –. С.1487-1491.

12. Абдуллаев Ш.Х.,Насонова Т.А. Якубов Х.М. Туртэ К.И. Зеленцов В.В. Стукан Р.А. Синтез и гамма - резонансные спектры гетероядерных галогенацетатных μ_3-оксокомплексов 3d- металлов. // Журн. неорганической химии. -1988. -Т.33, вып.7. –С. 1765-1770.

13. Жовмир Т.К., Турте К.И., Шова С.Г. и др. Структура, ИК, ГР-спектры и магнитные свойства комплекса $[Fe_2CoO(CH_3COO)_6(3\text{-Cl-Py})_3]\cdot 1/4\cdot$ 3-Cl-Py$\cdot$ $1/4\cdot$ $(CH_3)_2CO\cdot 1/2\cdot H_2O$. //Журн.структурной химии. – 1999. -Т.40, № 6. – С. 1116-1127.

14. Общая органическая химия. /Под ред. Бартона Д., Одлиса У.Д. –Т.8 /Азот содержащие гетероциклы. –М.: Химия, 1985. - 752 с.

15. Шедловский Т. Кондуктометрия. В кн.: Физические методы в органической химии. / Под ред. Вайсберга А. –Т.4. –М.:Иностранная литература, 1955. - С.315-360.

16. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений.- М.: Высшая школа,1985. - 455 с.

17.Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. – М.: Химия, 1976. – 488 с.

Андижон давлат университети
2010 йил 30 апрелда қабул қилинган
(Тақризчи: к.ф.д. И.Абдуғафуров)