

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТРЕХЪЯДЕРНЫХ μ_3 -ОКСОЦЕНТРИРОВАННЫХ АЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА*

Выделены и исследованы трехъядерные μ_3 -оксоцентрированные ацетатные комплексы марганца. Масс-спектрометрическим методом бомбардировки быстрыми атомами определен характер фрагментации комплексов марганца (III, III, III) в газовой фазе. Изучены окислительно-восстановительные свойства комплексов марганца (III, III, III) и марганца (III, III, II) методом циклической вольтамперометрии на платиновом ультрамикрорезультроде в растворах ацетонитрила и дихлорметана, а также кинетика и механизм их взаимодействия со стабильными вердазильными радикалами. Совокупность полученных данных свидетельствует о заметной нестабильности и склонности к окислительно-восстановительным превращениям трехъядерных комплексов марганца (III, III, III), которая усиливается по мере восстановления части ионов Mn в его каркасе.

Интерес к μ_3 -оксоцентрированным карбоксилатным комплексам марганца общей формулы $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{L})_3]^{+0}$, где RCOO^- — карбоксилатный лиганд, L — нейтральный монодентатный лиганд (вода, пиридин и др.) возник достаточно давно и вызван многими причинами. Для этих соединений обнаружена каталитическая активность [1, 2]; би-, трех- и четырехъядерные карбоксилатные комплексы марганца перспективны для моделирования и изучения различных биологических окислительно-восстановительных процессов, в том числе фотосинтеза [3, 4]. Кроме того, трехъядерные μ_3 -оксоцентрированные карбоксилаты марганца служат исходными соединениями для получения комплексов, содержащих шесть, девять и более атомов марганца и являющихся биомиметиками металлоферментов [5, 6].

К настоящему времени синтезировано большое число μ_3 -оксоцентрированных карбоксилатных комплексов марганца, определена их молекулярная структура и изучены с помощью различных методов их свойства [7—9]. Недавно была показана возможность применения масс-спектрометрического метода бомбардировки быстрыми атомами (ББА) для изучения μ_3 -оксоцентрированных трехъядерных карбоксилатов, но пока этот метод использовался только для исследования комплексов железа и хрома [10] и для доказательства их индивидуальности. Работы по масс-спектрометрическому исследованию аналогичных комплексов марганца в литературе отсутствуют. Практически неизученным остается также вопрос о формах существования и окислительно-восстановительных свойствах этих комплексов в растворе [11, 12].

Цель нашей работы состояла в изучении μ_3 -оксоцентрированных ацетатных комплексов марганца $[\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{py})_3]\text{ClO}_4$ и $[\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}$

$(\text{OOCCH}_3)_6(\text{py})_3]\text{py}$ с помощью метода ББА масс-спектрометрии, а также в исследовании окислительно-восстановительных превращений соединений этого типа.

Синтез и очистка соединений $[\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{py})_3]\text{ClO}_4$, $[\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{py})_3]\text{py}$ и Bu_4NMnO_4 проводились по известным методикам [7]. Состав полученных соединений подтвержден элементным анализом.

Поведение $[\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{py})_3]\text{ClO}_4$ 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 Ar с энергией 3.5 кэВ. В качестве матрицы использовали глицерин или 1,2,3-трис-(2-цианоэтокси) пропан (ТСЕР).

Электрохимические исследования были выполнены в строго анаэробных условиях с помощью метода циклической вольтамперометрии на платиновом ультрамикрорезультроде диаметром 10 мкм. Измерения проводили по трехэлектродной схеме. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую пластинку площадью 1 см^2 , электродом сравнения служил обычный хлорсеребряный электрод, соединенный с исследуемым раствором через электролитный мостик, заполненный фоновым электролитом. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М раствор Bu_4NBF_4 в дихлорметане или ацетонитриле. Для удаления следов влаги соль плавил в вакууме при 160°C , а затем в токе аргона добавляли растворитель, предварительно очищенный по методике [13]. Все приведенные значения потенциа-

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

лов даны относительно внутреннего стандарта — редокс-пары Fc^+/Fc , потенциал полуволны которой составлял 475 мВ в ацетонитриле и 560 мВ в дихлорметане относительно используемого электрода сравнения. Развертку потенциала задавали потенциостатом “ПИ-50.1”, ток регистрировали с помощью высокоомного вольтметра-конвертора “В7-45”, вольтамперные кривые записывали с помощью регистрирующего прибора “XY Recorder АЗ”.

Электронные спектры поглощения растворов исследуемых в работе соединений регистрировали с помощью спектрофотометра “Specord M-40” в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см; концентрация соединений в растворах варьировалась в интервале 10^{-5} — 10^{-3} моль/л. Обработку полученных спектральных данных проводили с помощью программного пакета “Origin-4.1”.

Анализ ББА масс-спектров комплексных ионов $[\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{py})_3]^+$ выявил следующие закономерности (таблица): во всех спектрах, наряду с пиком молекулярного иона, присутствуют пики псевдомолекулярных ионов как с терминальными лигандами, так и без них; фрагментация обусловлена, главным образом, потерей карбоксилатных групп вплоть до образования $[\text{M}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_4]^+$.

Эти результаты находятся в хорошем согласии с данными, полученными методом ББА для μ_3 -оксоцентрированных трехъядерных карбоксилатных комплексов железа и хрома [10], однако, в отличие от последних, для масс-спектра марганца характерны менее выраженные пики молекулярного и псевдомолекулярных ионов на фоне более глубокой фрагментации. При этом наиболее интенсивный пик соответствует $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_3]^+$, что свидетельствует о легком отщеплении карбоксилатного лиганда в отличие от аналогичных комплексов железа и хрома.

Такой характер фрагментации может быть обусловлен легкостью внутримолекулярного окисления карбоксилат-иона катионом Mn (3+) в газовой фазе, что хорошо известно, например, для ацетата марганца (III) в растворе [14].

В пользу участия внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций в процессе фрагментации свидетельствует практическое отсутствие в масс-спектре пиков, соответствующих $[\text{M}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_3]^+$ и $[\text{M}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_4]^+$, характерных для комплексов железа и хрома, т.е. отщепление ацильных групп сопровождается восстановлением марганца (III, III, III) до марганца (III, III, II) и далее с последующим разрушением трехъядерного фрагмента.

Масс-спектрометрические данные для $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{py})_3]^+$ (основные пики)

| Отнесение | m/z | Относительная интенсивность, % | |
|--|-------|--------------------------------|----------|
| | | ТСЕР | Глицерин |
| $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{py})_2]^+$ | 693 | — | 88 |
| $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{py})]^+$ | 614 | 65 | — |
| $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6]^+$ | 535 | 45 | 75 |
| $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_5]^+$ | 476 | 100 | 100 |
| $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_4]^+$ | 417 | — | 25 |

Легкость редокс-переходов и наличие нескольких устойчивых степеней окисления для иона Mn делает трехъядерные карбоксилаты марганца привлекательными объектами для электрохимических исследований. Так, для комплексов типа $[\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{OOCR})_6\text{L}_3]^+$ можно было бы предполагать протекание следующих процессов восстановления: $\text{Mn}_3^{\text{III}} \rightarrow \text{Mn}_2^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}_2^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}_3^{\text{II}}$ или окисления $\text{Mn}_3^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}_2^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}_2^{\text{IV}}$. Однако для комплекса $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{py})_3]\text{ClO}_4$, как в растворе дихлорметана, так и в растворе ацетонитрила, волны в анодной области не наблюдались, что может свидетельствовать об отсутствии процессов окисления марганца в исследованном диапазоне потенциалов (до 1.8 В отн. Fc^+/Fc). Процесс восстановления ацетатного комплекса марганца происходит довольно сложно и зависит от выбора растворителя. Так, в растворе ацетонитрила в катодной области четко удалось наблюдать только одну волну восстановления, для которой значение потенциала полуволны $E_{1/2}$ составило –1.16 В. Критерий Томеша (КТ) для этой волны, равный 170 мВ, характеризует электрохимически необратимую систему, где скорость редокс-процесса лимитируется стадией переноса электрона.

На рис. 1 показана вольтамперограмма комплекса, полученная сразу после его растворения в дихлорметане (кривая 1). Наличие предволны свидетельствует о сосуществовании в растворе разных электроактивных частиц. Основная волна, для которой значение $E_{1/2}$ равно –0.86 В, описывает электрохимически необратимый процесс (КТ = 140 мВ). Однако следует отметить, что продукт восстановления, которым, по-видимому, является смешанно-валентный комплекс марганца (III, III, II), химически устойчив, о чем свидетельствует наличие волны при обратном сканировании. При развертке потенциала в область более отрица-

тельных значений наблюдается начало второй волны восстановления. Ее изучение, однако, затруднительно из-за сильной пассивации электрода. Такое поведение системы может быть связано с химической неустойчивостью трехядерных комплексов марганца в степенях окисления, отличных от (III, III, III) и (III, III, II), вследствие чего они могут легко переходить в моно- (в случае восстановления до марганца (II, II, II)), шести- и более многоядерные комплексы (для марганца (III, II, II)) [5, 15].

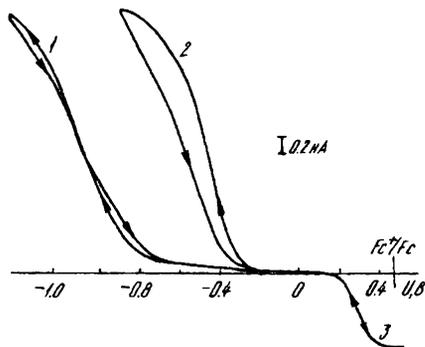


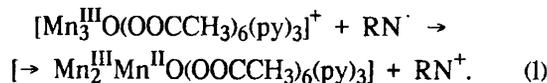
Рис. 1. Циклические вольтамперограммы комплекса $[Mn_3O(OOCCH_3)_6(py)_3]ClO_4$ (1 — сразу после растворения; 2 — через 1 ч после растворения) и трифенилвердазильного радикала RN^{\cdot} (3), полученные в растворе дихлорметана.

При повторном циклировании интенсивность предволны резко возрастает и уже через 1 ч регистрируется вольтамперограмма, представленная кривой 2 на рис. 1. Известно, что подобные μ_3 -оксоцентрированные карбоксилатные комплексы других металлов, в частности, железа, склонны к отщеплению терминальных лигандов в растворе [16]. В присутствии донорного растворителя может происходить их частичное замещение. Таким образом, в случае ацетонитрила в растворе могут одновременно присутствовать несколько форм комплекса вида $[Mn_3O(OOCR)_6(py)_3 - n(AN)_n]$, где $n = 1-3$, одна из которых может быть доминирующей. В случае некоординирующего дихлорметана возможно наличие комплексов вида $[Mn_3O(OOCCH_3)_6(py)_3 - n]^+$, включая координационно-ненасыщенные формы комплекса. Введение в исследуемые растворы пиридина приводит к увеличению числа электроактивных частиц, о чем может свидетельствовать появление нескольких перекрывающихся волн, интерпретация которых затруднительна.

Таким образом, из электрохимических данных следует, что ацетатные μ_3 -оксоцентрированные комплексы марганца (III, III, III) восстанавливаются при довольно высоких отрицательных

потенциалах, т.е. должны являться слабыми окислителями. В то же время известно, что карбоксилатные комплексы марганца (III) в гомогенных окислительно-восстановительных реакциях обладают высокой реакционной способностью. В качестве примера можно привести их взаимодействие с карбоновыми кислотами и ароматическими соединениями [14, 17]. Сопоставляя эти данные, можно предположить, что электрохимическое восстановление комплексов марганца (III, III, III) протекает с большим перенапряжением.

Для оценки стандартного окислительно-восстановительного потенциала комплекса $[Mn_3^{III}O(OOCCH_3)_6(py)_3]^+$ нами было изучено его взаимодействие с трифенилвердазильным радикалом (RN^{\cdot}). Выбор этого соединения был обусловлен, с одной стороны, легкостью и обратимостью его окисления (рис. 1, кривая 3) и, с другой стороны, возможностью надежной спектрофотометрической идентификации как окисленной (RN^+), так и восстановленной (RN^{\cdot}) его форм. Предварительные опыты показали, что комплекс $[Mn_3^{III}O(OOCCH_3)_6(py)_3]^+$ окисляет радикал RN^{\cdot} , тогда как смешанновалентный комплекс $[Mn_2^{III}Mn^{II}O(OOCCH_3)_6(py)_3]$ с ним не реагирует. Изучение стехиометрии реакции между комплексом марганца и радикалом было проведено при разном соотношении реагентов. Независимо от того, какой из реагентов был взят в избытке, они реагировали между собой в эквимольном соотношении. При этом количество прореагировавшего радикала RN^{\cdot} в пределах ошибки эксперимента соответствовало количеству образовавшегося катиона RN^+ . На рис. 2 приведена зависимость, характеризующая протекание реакции при избытке радикала. Основываясь на этих данных, уравнение реакции можно представить в следующем виде:



Спектрофотометрически была определена константа равновесия реакции (1) в ацетонитриле ($\ln K_p = 3.2$). Отсюда стандартный окислительно-восстановительный потенциал E^0 для комплекса марганца (III, III, III), определенный из уравнения Нернста, равен 0.1 В, что указывает на перенапряжение его восстановления более 1.2 В.

Для выяснения особенностей механизма взаимодействия между радикалом RN^{\cdot} и ацетатным комплексом марганца нами была предпринята попытка изучить кинетику этой реакции с по-

мощью метода остановленной струи. При этом скорость реакции регистрировали спектрофотометрически по выходу катиона RN^+ при длине волны 550 нм, как растворитель использовали ацетонитрил*. Полученные результаты обрабатывали с помощью специальной программы для спектрофотометрических кинетических данных "OLIS". При избытке одного из реагентов кинетическое уравнение имеет вид:

$$[RN^+]_t = c_a - c_a \exp(-k_{obs}t),$$

где $[RN^+]_t$ — концентрация катиона в момент времени t , c_a — исходная концентрация соединения, взятого в избытке, k_{obs} — наблюдаемая константа скорости реакции (1). Анализ полученных кинетических кривых показал, что они удовлетворительно описываются с помощью двух экспоненциальных зависимостей, значения k_{obs} для которых отличаются почти на порядок. Следует отметить, что вклады каждой из экспонент в суммарный процесс зависят от соотношения концентраций реагентов. Начиная с 20-кратного избытка комплекса марганца, кинетические кривые можно описать одной экспонентой, при более низком избытке заметным становится вклад экспоненты с более высоким значением k_{obs} .

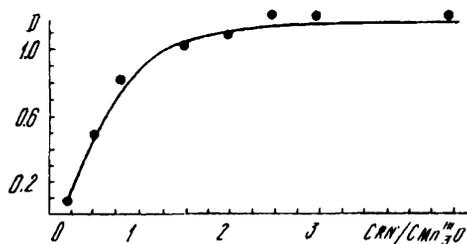


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от соотношения концентраций трифенилвердазильного радикала RN^{\cdot} и комплекса $[Mn_3O(OOCCH_3)_6(py)_3]ClO_4$.

При проведении реакции при избытке радикала ее скорость значительно уменьшается, кинетическое уравнение также представляет собой сумму двух экспонент. Константы скорости псевдопервого порядка отличаются приблизительно на порядок, и соотношение вкладов более быстрой и более медленной реакций в суммарное кинетическое уравнение составляет 1:2. Это соотношение не зависит от концентрации радикала. Зависимости констант скорости псевдопервого порядка

k_{obs} от концентраций комплекса марганца (для более медленной реакции) и радикала (1 — более быстрая, 2 — более медленная реакции) приведены на рис. 3 и 4, соответственно. Как видно из этих данных, при избытке радикала в реакционной смеси k_{obs} не зависит от концентрации радикала, т.е. реакция действительно имеет первый порядок. Это может свидетельствовать о внутрисферном механизме протекания реакции, при котором перенос электрона происходит во внутренней координационной сфере промежуточного комплекса типа $[Mn_3^{III}O^+ \dots RN^{\cdot}]$. При избытке радикала в растворе комплекс марганца практически полностью связывается в промежуточный комплекс. При избытке марганца в растворе эти условия не достигаются.

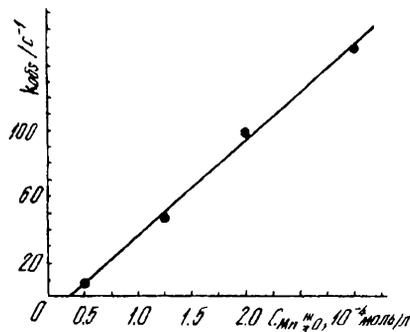


Рис. 3. Зависимость константы скорости псевдопервого порядка от концентрации $[Mn_3O(OOCCH_3)_6(py)_3]ClO_4$, взятого в избытке (медленная реакция).

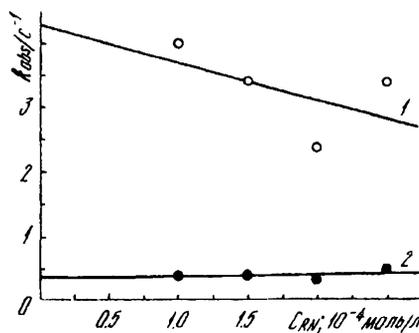
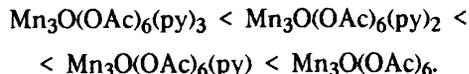


Рис. 4. Зависимость константы скорости псевдопервого порядка от концентрации RN^{\cdot} , взятого в избытке (1 — быстрая, 2 — медленная реакция).

Такое поведение системы может быть связано, по нашему мнению, с равновесным сосуществованием в растворе нескольких форм комплекса марганца, которые реагируют с радикалом с

* Была также подробно изучена кинетика реакции (1) в дихлорметане совместно с Национальным университетом Ирландии (г. Гэлвей, проф. М. Хайнс); результаты этой работы будут опубликованы позднее.

разными скоростями. Такое предположение согласуется с электрохимическими данными. При выходе электронодонорных молекул пиридина из внутренней координационной сферы комплекса его окислительная способность должна возрастать в ряду:



Это предположение подтверждается также тем, что избыточное содержание пиридина в растворе приводит к резкому замедлению реакции.

Таким образом, поведение μ_3 -оксоцентрированных карбоксилатов марганца (III, III, III) в растворе и в газовой фазе свидетельствует о заметной нестабильности трехъядерного комплекса, которая усиливается по мере восстановления ионов марганца в его каркасе. Электрохимическое восстановление комплекса протекает с большим перенапряжением.

РЕЗЮМЕ. Виділено та досліджено триядерні μ_3 -оксоцентровані ацетатні комплекси марганцю. За допомогою мас-спектрометричного методу бомбардування швидкими атомами визначено характер фрагментації комплексів марганцю (III, III, III) в газовій фазі. Вивчено окисно-відновні властивості комплексів марганцю (III, III, III) та марганцю (III, III, II) за допомогою методу циклічної вольтамперометрії на платиновому ультрамікроелектроді в розчинах ацетонітрилу та дихлорметану, а також кінетику та механізм їхньої взаємодії зі стабільними вердазильними радикалами. Сукупність даних, що були отримані, свідчить про помітну нестабільність та схильність до окисно-відновних перетворень триядерного комплексу марганцю (III, III, III), що підсилюються по мірі відновлення іонів Mn в його каркасі.

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

SUMMARY. Trinuclear μ_3 -oxocentered manganese acetates have been obtained and studied. Fragmentation features for manganese (III, III, III) complexes in gas phase have been determined using the fast-atom bombardment mass-spectrometry. Redox-properties of manganese (III, III, III) and manganese (III, III, II) complexes have been studied using the cyclic voltammetry on Pt ultramicroelectrode as well as the kinetics and mechanism of their interaction with the stable verdazyl radicals in acetonitrile and dichloromethane solutions. All the data obtained imply the trinuclear manganese (III, III, III) complexes to be unstable and inclined to redox-transformations which further enhance when Mn ions start reducing in the complex core.

1. Snider B. S. // Chem. Rev. -1996. -96, № 1. -P. 339—363.
2. Fish R. H., Fong R. H., Vincent J. B., Christou G. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1988. -P. 1504—1506.
3. Holm R. H., Kennepold P., Solomon E. J. // Chem. Rev. -1996. -96, № 7. -P. 2239—2314.
4. Ruttinger W., Dismukes G. G. // Chem. Rev. -1997. -97, № 1. -P. 1—23.
5. Christou G. // Acc. Chem. Res. -1989. -22. -P. 328—335.
6. Wieghardt K. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1989. -28. -P. 1153—1172.
7. Vincent J. B., Chang H.-R., Folting K. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1987. -109. -P. 5703—5711.
8. Cannon R. D., White R. P. // Progress in inorganic chemistry. -1988. -36. -P. 195—365.
9. Wu R., Poyraz M., Sowrey F. E. et al. // Inorg. Chem. -1998. -37, № 8. -P. 1913—1921.
10. Harton A., Nagi M. N., Glass M. M. et al. // Inorg. Chim. Acta. -1994. -217. -P. 171—179.
11. Bond A. M., Clark R. J. H., Humphrey D. G. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1998. -P. 1845—1852.
12. Порай-Кошчи, М. А. // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. -1981. -15. -С. 1—122.
13. Dietrich M., Heinze I. // J. Amer. Chem. Soc. -1990. -112. -P. 5142—5149.
14. Физер Л., Физер М. // Реагенты для органического синтеза. -М.: Мир. -1971. -Vol. V. -С. 720.
15. Schake A. R., Vincent J. B., Li Q. et al. // Inorg. Chem. -1989. -28. -P. 1915—1923.
16. Sowrey F. E. Electronic and Magnetic Coupling in Triangular Metal Clusters. PhD Thesis. -University of East Anglia, Norwich, 1997.
17. Багданян Ш. О., Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А. // Успехи химии. -1989. -58, № 3. -С. 475—496.

Поступила 29.07.99

УДК 541.49:543.51

А. В. Графов

ФРАГМЕНТАЦІЯ У ГАЗОВІЙ ФАЗІ КОМПЛЕКСІВ ЦИРКОНО- ТА ГАФНОЦЕНУ З КАРКАСНИМИ ЛІГАНДАМИ

Представлено результати комплексного мас-спектрометричного дослідження поведінки у газовій фазі нового сімейства мішанолігандних біс-циклопентадієнільних координаційних сполук Zr(IV) та Hf(IV) з каркасними алкоголятичними лігандами. Шляхи фрагментації ключових іонів досліджено за допомогою MIKE-спектроскопії, яка дає коректну кореляцію з процесами термічного розкладу даної сполуки. Продемонстровано, що домінуючим фактором, який визначає напрями і продукти фрагментації, є будова конкретного каркасного ліганду; вплив центрального атома є менш істотним. Показано можливість керування CVD-процесом одержання функціональних матеріалів заданого складу та будови не фізичними засобами, а цілеспрямованим синтезом прекурсорів з необхідними каркасними лігандами.

© А. В. Графов, 2000