

## ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### СИНТЕЗ, ИК- И МАСС-СПЕКТРЫ ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСО-ФЕРРОЦЕНКАРБОКСИЛАТА $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Ni}^{2+}\text{O}(\text{FcCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$

*Абдуллоев Обиджон Шахабидинович*

*преподаватель кафедры химии Андижанского государственного университета им. З.М. Бабура,  
170100, Республика Узбекистан, Андижан, Университет, дом 129  
E-mail: [obidjon1987@mail.ru](mailto:obidjon1987@mail.ru)*

*Аскарлов Ибрагим Рахмонович*

*д-р хим. наук, профессор кафедры химии Андижанского государственного университета им. З.М. Бабура  
170100, Республика Узбекистан, Андижан, Университет, дом 129*

*Абдуллоев Шахобидин Хасанбоевич*

*канд. хим. наук, профессор кафедры химии Андижанского государственного университета им. З.М. Бабура  
170100, Республика Узбекистан, Андижан, ул. Университет, дом 129  
E-mail: [abshax@mail.ru](mailto:abshax@mail.ru)*

### SYNTHESIS, IR AND MASS SPECTRA OF HETEROBIMETALLIC OXO-FERROCENECARBOXILATE $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Ni}^{2+}\text{O}(\text{FcCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$

*Obidjon Abdulloev*

*Teacher of the Department of Chemistry, Andijan State University named after Z.M. Babur  
170100, Republic of Uzbekistan, Andijan, University str., 129*

*Ibrahim Askarov*

*Dr. Chem. Sci., Professor of the Department of Chemistry, Andijan State University named after Z.M. Babur  
170100, Republic of Uzbekistan, Andijan, University str., 129*

*Shakhobidin Abdulloev*

*PhD in Chemistry, Assistant Professor of the Department of Chemistry,  
Andijan State University named after Z.M. Babur  
170100, Republic of Uzbekistan, Andijan, University str., 129*

#### АННОТАЦИЯ

Синтезирован в твердом состоянии гетеробиметаллический трехъядерный оксо-ферроценкарбоксилат железа (III) и никеля(II)  $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{FcCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Изучение ИК спектроскопических и масс-спектрометрических данных полученного комплексного соединения указывает на  $\mu_3$ -оксокластерное строение молекулы. Для интерпретация спектроскопических данных синтезированного соединения проанализированы ИК- и масс-спектры ферроценкарбоновой кислоты, её натриевой соли и трехъядерного  $\mu_3$ -оксо-ацетата  $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , а также осуществлены квантово-химические расчёты молекулярных структур и колебательных спектров вышеуказанных соединений.

#### ABSTRACT

The heterobimetallic tri-nuclear oxo-ferrocenecarboxylate of iron (III) and nickel (II)  $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{FcCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  was synthesized in the solid state. The study of IR spectroscopic and mass spectrometric data of the obtained complex compound indicates the  $\mu_3$ -oxocluster structure of the molecule. For the interpretation of the spectroscopic data of the synthesized compound, were analyzed the IR and mass spectra of ferrocenecarboxylic acid, its sodium salt and trinuclear  $\mu_3$ -oxo-acetate  $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , and quantum chemical calculations of molecular structures and vibrational spectra of the above compounds were carried out.

**Ключевые слова:** Синтез, гетеробиметаллический,  $\mu_3$ -оксо-ферроценкарбоксилат, железо, никель, ИК спектр, масс-спектр, квантово-химический расчет.

**Keywords:** Synthesis, heterobimetallic,  $\mu_3$ -oxo-ferrocenecarboxylate, iron, nickel, IR spectrum, mass spectrum, quantum chemical calculation.

Известно [3; 12-14; 18], что при взаимодействии ионов переходных металлов с карбоновыми кислотами в водной среде в соответствующих условиях выделяется в твердом виде трехъядерная оксоцентрированная комплексная частица  $[M_3O(RCOO)_6(H_2O)_3]^{n+}$ , где M – ион переходного металла; RCOO<sup>-</sup> – анион карбоновой кислоты; n = 0 или 1. В виду своеобразной устойчивости триады M<sub>3</sub>O и обменным взаимодействием [9] между парамагнитными ионами M соединения этого класса обладают уникальными физико-химическими [1; 12; 13; 18] и физиологическими [2; 5] свойствами.

Ферроцен  $Fe(C_5H_5)_2$  (сокр. Fc) и его производные как особое металлоорганическое соединение и своеобразная небензоидная система также представляют интерес для исследователей [6; 10] в течение нескольких последних десятилетий. Эти соединения широко применяются как антидетонаторы нефтяных продуктов, термостабилизаторы полимеров, используются также в синтезе медицинских препаратов.

Ожидается, что трехъядерные оксоцентрированные ферроценкарбоксилаты переходных металлов будут вызывать такой же интерес теоретиков и практиков, как и обычные обменносвязанные  $\mu_3$ -оксокластеры и производные ферроцена. К настоящему времени известно о гомовалентных  $\mu_3$ -оксоферроценкарбоксилатах железа [16; 17] и хрома [19] в степени окисления +3.

В настоящем сообщении приведены результаты разработки способа выделения в твердом виде гетеробиметаллического трехъядерного триакво- $\mu_3$ -оксогексакис- $\mu$ -ферроценкарбоксилатодижелеза(III)никеля(II) гидрата  $[Fe_2NiO(FeCOO)_6(H_2O)_3] \cdot H_2O$  (**1**) и по идентификации его методами препаративной химии, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

**Синтез  $[Fe_2NiO(FeCOO)_6(H_2O)_3] \cdot H_2O$ .** В стакан объемом 25 мл вносят 6 мл водного раствора, содержащего 487,5 мг (2 ммоль)  $FeCl_3$  и 3 мл водного раствора, содержащего 130 мг (1 ммоль)  $NiCl_2$ . К полученному раствору по каплям, при непрерывном перемешивании добавляют раствор 1,836 г (6 ммоль) ферроценкарбоновой кислоты  $FcCOOH$ , полученной

по методике [7], в 15 мл ацетона и оставляют в темном месте на 2 суток. Образовавшийся мелкокристаллический красно-коричневый осадок сначала промывают водой, а затем ацетоном до осветления фильтрата и сушат на воздухе. Масса продукта составляет 1,15 г (выход 55% от теоретического). Соединение **1** малорастворимо в ДМФА, нерастворимо в воде, этаноле, ацетоне. Найдено: Fe 27,22%, Ni 3,48%. Вычислено: Fe 27,36%, Ni 3,60%.

Для детальной интерпретации спектроскопических данных синтезированного соединения **1** были измерены ИК- и масс-спектры ферроценкарбоновой кислоты  $FcCOOH$  (**2**) и её натриевой соли  $FcCOONa$  (**3**), а также трехъядерного  $\mu_3$ -оксо-ацетата  $[Fe_2NiO(CH_3COO)_6(H_2O)_3] \cdot 1,5H_2O$  (**4**), выделенного в твердом состоянии по методике [4]. Кроме того были осуществлены квантово-химические расчёты оптимальной молекулярной структуры и колебательного спектра соединений **2**, **3** и **4** с использованием гибридного метода теории функционала плотности DFT/B3LYP [8; 11] с базисом 3-21G.

ИК спектры соединений в диапазоне 450-4000  $cm^{-1}$  измерены на ИК-Фурье спектрофотометре «FT-IR Spectrum 2 Perkin Elmer» в виде таблеток на основе KBr. Масс-спектры измерены на времяпролетном масс-спектрометре «AxION 2 TOF MS Perkin Elmer».

В таблице 1 приведены экспериментально измеренные и рассчитанные положения максимумов полос ( $cm^{-1}$ ) для некоторых поглощений в ИК спектрах соединений **1-4**. В ИК спектре **1** обнаруживаются полосы поглощения с максимумами при 518, 680, 822, 1196, 1393, 1476, 1567  $cm^{-1}$ , характерные для карбоксильной группы и пики при 1003, 1025, 1056, 1106, 1360, 3120  $cm^{-1}$ , соответствующие ферроцену. Очень интенсивны полосы при 1393 и 1567  $cm^{-1}$ , с разницей на 174  $cm^{-1}$ , отнесенные нами к валентным колебаниям  $\nu_s(OCO)$  и  $\nu_{as}(OCO)$ , соответственно, и отсутствие поглощения в области 1750  $cm^{-1}$  показывает, что карбоксильная группа выполняет роль мостика [14] между соседними ионами металлов триады  $Fe_2Ni$ .

Таблица 1.

Экспериментальные и рассчитанные положения максимумов полос ( $cm^{-1}$ ) для некоторых поглощений в ИК спектрах соединений **1-4**

Тип колебания	Соединение							
	1		2		3		4	
	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.
$\nu_s(OCO)$	1393	1392	1363	1356	1360	1421	1409	
$\nu_{as}(OCO)$	1567	1527	1773	1530	1492	1586	1590	
$\nu_{as}(Fe_2NiO)$	777	-	-	-	-	732	816	
$\delta(OCO)$	680	658	685	663	801	664	688	
$\pi(CO_2)$	660	598	673	604	787	619	611	
$\nu_{as}(Fe_2NiO)$	641	-	-	-	-	577	412	
$\rho_r(OCO)$	518	559	523	552	519	544	563	

Наличие в ИК спектре **1** полос поглощений в области 777, 641  $cm^{-1}$ , соответствующие к колебаниям  $\nu(Fe_2NiO)$  и широкой полосы в интервале 3200-3600  $cm^{-1}$ , отнесенной колебанию  $\nu(OH)$  координационных

молекул  $H_2O$  указывают на образование трехъядерного оксоцентрированного комплекса [15]. Большая протяженность полосы при 3200-3600  $cm^{-1}$  объясняется существованием водородных связей

между координационными и кристаллизационными молекулами воды.

Значительное смещение полосы поглощения, соответствующей колебанию  $\nu_{as}(\text{Fe}_2\text{NiO})$  в спектрах **1** и **4**, наблюдаемые при 641 и 577  $\text{cm}^{-1}$ , можно рассматривать, как отмечено в работе [17], переносом электрона от  $\text{Fe}^{2+}$  ферроцена через цикlopentadiенил к  $\text{Fe}^{3+}$  триады. Обнаруженные пики с максимумом в диапазоне 645-650  $\text{cm}^{-1}$ , в спектрах гомовалентных трехядерных ферроценкарбоксилатах состава  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{FcCOO})_6(\text{L})_3]$  ( $\text{L} - \text{H}_2\text{O}$ , диметилформамид) [16] и  $[\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{FcCOO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$  [19] подтверждает вышесказанное. Кроме этого в пользу переноса электрона от  $\text{Fe}^{2+}$  к  $\text{Fe}^{3+}$  свидетельствует смещение полос поглощений, соответствующие колебаниям

$\delta(\text{OCO})$  и  $\rho_t(\text{OCO})$  в ИК спектре **1** по сравнению с **2** и **3**. Указанные пики в спектре находятся при 680 и 518  $\text{cm}^{-1}$ , а для **2** и **3** они обнаруживаются при 658, 559 и 663, 552  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно.

Полученные нами масс-спектрометрические данные для соединения **1** приведены в таблице 2. Сопоставительный анализ масс-спектров **1** и **4** показывает, что наиболее интенсивные пики с 231,0 и 120,0  $m/z$  соответствуют к молекулярным ионам  $\text{FcCOOH}^+$  и  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2^+$ , соответственно. Интенсивные линии при 186  $m/z$  в масс-спектрах **1** и **4**, отнесенные нами к  $\text{Fe}_2\text{NiO}^+$  указывает на достаточную прочность триады  $\text{Fe}_2\text{NiO}$ . В масс-спектрах исследуемых соединений обнаруживаются, также, линии, характерные двух и трех зарядным ионам.

Таблица 2.

Масс-спектрометрические данные осколочных ионов для соединения  $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{FcCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

№	Ион	m	m/z	Интенсивность, %
1	$\text{Fe}_2\text{NiO}_2(\text{FcCOO})_5(\text{OH})_2^{2+}$	1383,6	461,2	3
2	$\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{FcCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2^{2+}$	1174,5	391,5	2
3	$\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{FcCOO})_3(\text{OH})_2\text{O}^+$	923,5	923,5	7
4	$\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{FcCOO})_3\text{O}_3^+$	922,5	922,5	3
5	$\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{FcCOO})_2\text{O}^{2+}$	644,4	322,2	3
6	$\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{FcCOO})_2^+$	623,0	623,0	8
10	$\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{HO})_5^+$	271,4	271,4	3
11	$\text{FcCOOH}^+$	231,0	231,0	90
12	$\text{FcCOO}^+$	230,0	230,0	44
13	$\text{FcCO}^+$	214,0	214,0	10
14	$\text{Fc}^+$	187,0	187,0	6
15	$\text{Fe}_2\text{NiO}^+$	186,4	186,4	8

На основании выше изложенного можно заключить, что синтезированный гетеробиметаллический трехядерный ферроценкарбоксилат

железа(III) и никеля(II) имеет  $\mu_3$ -оксокластерное строение.

#### Список литературы:

1. Абдуллаев Ш.Х., Абдуллоев О.Ш. Электропроводность растворов трехядерных карбоксилатных комплексов 3d-металлов на основе железа (III) // Научный вестник Андижанского государственного университета. – 2010. – № 3. – С. 25-28.
2. Абдуллаев Ш.Х. Гетеробиметаллические трехядерные ацетатные комплексы на основе железа (III) как стимуляторы прорастания семян бобовых // Вестник Национального университета Узбекистана. – 2011. – Спец. вып. – С. 47-49.
3. Абдуллаев Ш.Х. Квантово-химический расчёт структуры и колебательного спектра гетероядерного глицинового  $\mu_3$ -оксокластера  $[\text{Fe}^{+3}_2\text{Ni}^{+2}\text{O}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$  // Вестник Таджикского национального университета. Серия: Естественные науки. – 2016. – № 1/4 (216). – С. 80-88.
4. Абдуллаев Ш.Х. Синтез и гамма-резонансные спектры гетероядерных галогенацетатных  $\mu_3$ -оксокластеров 3d-металлов // Журн. неорг. химии. – 1988. – Т. 33. – С. 1765-1770.
5. А.с. 1477275 СССР. Стимулятор прорастания семян хлопчатника / Т.А. Насонова, Х.М. Якубов, Ш.Х. Абдуллаев и др. // Бюл. изобрет. – 1989. – С.17.
6. Аскарлов И.Р. Производные ферроцена. – Фергана: ФарГУ, 1999. – С. 206.
7. Аскарлов И.Р., Тулаков Н.К., Киргизов Ш.М. Ферроценкарбон кислота синтеза // Научный вестник Андижанского государственного университета. – 2014. – № 4. – С. 22-25.

8. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: Основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. – М.: Солон-пресс, 2011. – С. 224.
9. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В., Новоторцев В.М. Современная магнетохимия обменных кластеров // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – № 12. – С. 1123-1140.
10. Первалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Железоорганические соединения. Ферроцен. – М.: Наука, 1983. – С. 544.
11. Серба П.В., Мирошниченко С.П., Блинов Ю.Ф. Квантово-химические расчеты в программе GAUSSIAN по курсу «Физика низкоразмерных структур». – Таганрог: ТТИ ЮФУ, 2012. – С. 100.
12. Якубов Х.М. Синтез и магнитные свойства гетеровалентных трехъядерных  $\mu$ -оксоиодацетатов некоторых 3d-металлов // Докл. АН СССР. – 1980. – №2. – С. 402-405.
13. Blake A.B. Magnetic and Spectroscopic Properties of Some Heterotrinnuclear Basic Acetates of Chromium(III), Iron (III), and Divalent Metal Ions. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. P.2509-2520.
14. Lu M. A new  $\mu_3$ -oxo-centered tri-nuclear carboxyl bridged iron (III) complex with thio-methyl groups in the periphery: Structural, spectroscopic and electrochemical studies. J. Mol. Struct. 2014. 1060. P.131-137.
15. Meesuk L., Jayasooriya U.A., Cannon R.D. Vibrational spectra of carboxylato complexes-VI. Isotopic substitution in the mixed-metal trinuclear complexes  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{L}_3]$ . Spectrochimica acta. 1987. V. 43A. № 5. P. 687-692.
16. Mereacre V. A New Hexaferrocene Complex with a  $[\text{M}_3(\mu_3\text{-O})]^{7+}$  Core. Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 10443-10445.
17. Mereacre V. Unusual metal-ligand charge transfer in ferrocene functionalized  $\mu_3$ -O iron carboxylates observed with Mössbauer spectroscopy. J. Magnetism and Magnetic Materials. 2016. V. 407. P. 87-91.
18. Yazdanbakhsh M. Synthesis, X-ray crystal structure and spectroscopic characterization of heterotrinnuclear oxo-centered complex  $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ . J. Mol. Struct. 2010. V. 982. P. 176-180.
19. Zhuk Y.Y., Strizhakova N.G., Maletin Y.A. Ferrocene-containing ligands in the self-assembly of trinuclear  $\mu_3$ -oxocentered carboxylate complexes of chromium (III, III, III). Teoret. Experiment. Chem. 2000. V. 36. № 4. P. 215-219.