

**SINTEZA ȘI CARACTERISTICA STRUCTURALĂ A DOI
CLUSTERI HEXANUCLEARI $\{Fe_6\}$ ÎN BAZA LIGANZILOR
PIVALAT ȘI N,N,N',N'-TETRAKIS
(2-HIDROXIETIL)ETILENEDIAMINĂ**

CZU: 544.142.3

*Daniel PODGORÎI**Școala Doctorală Științe Fizice, Matematice, ale Informației și Inginerești,
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova*

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES OF TWO NEW
HEXANUCLEAR $\{Fe_6\}$ PIVALATE CLUSTERS WITH N,N,N',N'-
TETRAKIS(2-HYDROXYETHYL)ETHYLENEDIAMINE LIGAND**

Ultrasonic treatment of μ_3 -oxo trinuclear $[Fe_3O(piv)_6(H_2O)_3](piv) \cdot Hpiv$ pivalate clusters and N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine ligand (H_4teed) in acetonitrile solution gave a hexanuclear $[Fe_6O_2(piv)_8(Hteed)_2]$ (**1**) cluster. The use in the same reaction sodium azide yielded another hexanuclear $[Fe_6O_2(piv)_6(Hteed)_2(N_3)_2]$ (**2**) cluster. Compounds **1** and **2** have been characterized by X-ray crystallography and IR spectroscopy.

Keywords: iron, clusters, carboxylate, amino-polyalcohol ligand, X-ray crystallography.

Introducere. Magnetismul molecular reprezintă un domeniu larg de cercetare de aproape 30 de ani. Prototipul magneților moleculari – $Mn_{12}Ac$ a insuflat interesul continuu față de această direcție de cercetare. La etapa actuală, acest domeniu se bazează pe doi piloni mari, primul fiind sinteza sistemelor magnetice moleculare (SMM) cu potențiale aplicații în elaborarea dispozitivelor de stocare de generație nouă și a calculatoarelor cuantice, al doilea pilon este determinat de utilizarea acestor materiale în răcirea magnetică, datorită efectului magnetocaloric sporit în baza căruia se pot genera temperaturi mai joase decât a 4He lichid [1].

Prototipul Fe-SMM este $[Fe_8O_2(OH)_{12}(tacn)_6]^{8+}$ [2], anume el a pus fundamentele familiei de SMM pe bază de fier [3]. De-a lungul sintezei Fe-SMM s-au creat anumite strategii pentru a conecta într-o entitate structurală mai multe centre metalice, aceasta ducând la ridicarea valorii spinului fundamental al compușilor obținuți – una din caracteristicile unui SMM. Una din aceste strategii constă în conectarea clusterilor metalici mici de nuclearitate joasă cu liganzi polidentăți cu diferiți atomi donori. În calitate de clusteri metalici adesea sunt folosiți clusterii trinucleari $[Fe_3(\mu_3-O)(RCO_2)_6L_3]^+$ [4-6]. Interacțiunea antiferomagnetică dintre centrele metalice, facilitarea substituirii liganzilor apicali L cu alte molecule organice, versatilitatea modurilor de coordonare a grupei carboxil și solubilitatea relativ ridicată în solvenți organici marchează utilizarea abundentă a acestor blocuri de asamblare. Alcanolaminele s-au dovedit a fi liganzi potriviți pentru conectarea clusterilor metalici, evidențiate prin prezența atomilor de oxigen, ce posedă afinitate față de atomii de fier, iar prezența atomilor de azot influențează mecanismul de interacțiune magnetică dintre ionii metalici. În calitate

de asemenea liganzi sunt utilizați derivați ai dietanolaminei (H_2deaR) [7-9], trietanolamina (H_3tea) [9-10], N,N,N',N' -tetrakis(2-hidroxietyl)etilenediamina (H_4teed) [10] etc.

Compușii hexanucleari pe bază de fier formează o familie variată de compuși atât după topologie, cât și după proprietăți. Christou și colaboratorii săi au descris o mulțime de clusteri hexanucleari $\{Fe_6\}$ cu topologie de tip „butterfly” în baza liganzilor carboxilat și aminoalcoolici cu diferite seturi de atomi donori: ligandul tridentat H_2dmem (2- $\{[2-(diethylamino)ethyl]methylamino\}$ etanol) cu setul donator N, N, O , ligandul tetridentat chelat H_2heen (N,N – bis(2-hidroxietyl)etilendiamină) cu setul donator O, N, N, O , ligandul pentadentat H_3heg (N,N – bis(2-hidroxietyl)glicină) cu setul donator O, O, N, O, O și ligandul hexadentat H_4teed (N,N,N',N' – tetrakis(2-hidroxietyl)etilenediamină) cu setul donator O, O, N, N, O, O [11]. Tasiopoulos și colaboratorii săi au descris și ei o serie de clusteri hexanucleari $\{Fe_6\}$ cu topologie de tip „butterfly” și „octaedru”, utilizând liganzii carboxilat și o serie de liganzi bidentati H_3ap (3-amino-propanol), N -hepipH (N -hidroxietyl piperidină), 2-hepipH (2-hidroxietyl piperidină), 2-abzaH (alcool 2-aminobenzilic), eaH (etanolamină) cu setul donator N, O și ligandul tridentat N -hemorH (N -hidroxietyl morfolină) cu setul donator O, N, O [12].

Utilizarea liganzilor cu funcții carboxilice și aminopoliolice în asamblarea clusterilor metalici pe bază de fier a dus la obținerea unei serii de clusteri hexanucleari $\{Fe_6\}$ cu topologie de inel molecular. În calitate de aminopolioli s-au folosit H_2mdea (N -metil-dietanolamină) [13], H_2heaa (clorură de 2-[bis(2-hidroxietyl)amino]acetoneitril) [14], H_3hnda (2-hidroxi-5-nitrobenzil(dietanolamină)) [15], H_3tea (trietanolamină) [16], H_4ampd (2-amino-2-metilpropan-1,3-diol) [17] etc.

Această lucrare vizează sinteza, investigațiile cristalografice și spectroscopice a doi clusteri homometalici $\{Fe_6\}$ cu formula $[Fe_6O_2(piv)_8(Hteed)_2]$ (**1**) și $[Fe_6O_2(piv)_6(Hteed)_2(N_3)_2]$ (**2**) ca potențiale sisteme magnetice moleculare.

Materiale și metode. Precursorul metalic $[Fe_3O(piv)_6(H_2O)_3](piv) \cdot Hpiv \cdot Fe_3piv$ a fost sintetizat conform metodelor descrise în literatură [18], trinitrura de sodiu și ligandul $teedH_4$ au fost procurate din surse comerciale fără purificare ulterioară. Sinteza a fost realizată în condiții aerobe. Pentru obținerea compușilor a fost utilizată baia ultrasonoră WiseClean cu frecvența de lucru 42 kHz și puterea maximă de 120 W. Spectrul IR (4000 – 650 cm^{-1}) s-a înregistrat la spectrometrul FTIR PerkinElmer.

1.1. Sinteza compușilor coordinativi

$[Fe_6O_2(piv)_8(Hteed)_2]$ (**1**). 0,1 mmol de Fe_3piv (115 mg) și 0,3 mmol H_4teed (70 mg) s-au dizolvat în 10 ml acetoneitril. Amestecul s-a expus la ultrasunet timp de 30 min., apoi amestecul obținut s-a filtrat, filtratul fiind lăsat la cristalizare. Cristalele cafeunii de **1** s-au filtrat și s-au uscat la temperatura camerei. Randament: 0,0523g (37,09%). IR: 3376 (w, b), 2957 (m), 2904 (w, sh), 2857 (m), 1615 (w, sh), 1575 (w, sh), 1561 (s), 1542 (s), 1481 (s, n), 1458 (w, sh), 1419 (s, n), 1397 (sh), 1377 (sh), 1357 (s), 1339 (sh), 1300 (sh), 1280 (sh), 1224 (s, n), 1101 (m), 1088 (m), 1064 (m), 1044 (m), 1030 (m), 935 (m), 908 (m), 897 (w, sh), 881 (w, sh), 786 (w), 689 (m).

$[Fe_6O_2(piv)_6(Hteed)_2(N_3)_2]$ (**2**). 0,1 mmol de Fe_3piv (115 mg), 0,165 mmol H_4teed (39 mg) și 0,3 mmol NaN_3 (20 mg) s-au dizolvat în 10 ml acetoneitril. Amestecul s-a

expus la ultrasunet timp de 30 min., apoi amestecul obținut s-a filtrat, filtratul fiind lăsat la cristalizare. Cristalele cafelei de **2** s-au filtrat și s-au uscat la temperatura camerei. Randament: 0,071g (47,52%). IR: 3325 (w, b), 2956 (m), 2896 (sh), 2854 (m), 2072 (s, n), 1569 (s, n), 1541 (s, n), 1512 (m, sh), 1482 (s, n), 1454 (m, sh), 1419 (s, n), 1375 (m, n), 1359 (m, n), 1339 (m, sh), 1294 (m), 1282 (m, sh), 1225 (s, n), 1094 (s), 1089 (s), 1060 (s, sh), 1030 (m, sh), 941 (m), 904 (m), 786 (w), 725 (w), 689 (m), 657 (w).

1.2. Analiza röntgenstructurală

Difracția cu raze X pe monocristal s-a realizat la difractometrul Oxford Xcalibur CCD, cu radiația MoK α monocromată, la temperatura camerei. Pozițiile atomilor metalici au fost determinate prin metode directe, ceilalți atomi (excepție – hidrogenul) au fost determinați în baza tablourilor Fourier în câteva serii alternante de cicluri de rafinament folosind pachetul de programe *SHELX* [19]. Toți atomii de hidrogen au fost plasați în poziții idealizate.

Rezultate și discuții. La interacțiunea clusterului trinuclear [Fe₃O(piv)₆(H₂O)₃] (piv)·Hpiv cu ligandul N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxietil)etilenediamină în absența și prezența NaN₃ au fost obținuți doi clusteri hexanucleari [Fe₆O₂(piv)₈(Hteed)₂] (**1**) și [Fe₆O₂(piv)₆(Hteed)₂(N₃)₂] (**2**).

Compușii **1** și **2** posedă o structură aproape asemănătoare, respectiv și spectrele IR vor fi similare. Oscilațiile de legătură de la 3376-3325 cm⁻¹ corespund legăturii O–H din componența ligandului H₄teed. Vibrațiile cuprinse în intervalul 2958-2854 cm⁻¹ sunt caracteristice ocuțațiilor de valență de legătură a grupărilor metil și metilen, iar vibrațiilor asimetrice și simetrice de deformare δ (C–H) sunt marcate de picul intens de la 1483 cm⁻¹ și în regiunea 1377-1340 cm⁻¹. Benzi intense ce corespund vibrațiilor asimetrice și simetrice ale grupării pivalat ν (COO) se află în intervalul 1575-1542 și 1419-1397 cm⁻¹ respectiv. Gruparea azidă, N=N=N, din componența compusului **2** este subliniată de banda intensă de la 2072 cm⁻¹.

Caracteristica cristalografică a compușilor obținuți

[Fe₆O₂(piv)₈(Hteed)₂] (**1**)

Difracția cu raze X pe monocristal a demonstrat că compusul **1** cristalizează în singonia triclinică, grupul spațial $P\bar{1}$, cu următorii parametri ai celulei elementare: a = 16.030(2); b = 16.206(3); c = 17.745(3) Å; α = 71.219(15); β = 89.917(12); γ = 86.626(12)^o; V = 4356.08 Å³. Partea asimetrică al celulei elementare conține două jumătăți (câte trei atomi de fier în fiecare jumătate) ce formează două molecule cu poziții cristalografice speciale în centrul de inversie.

Nucleul anorganic este constituit din două fragmente {Fe₃O}⁷⁺ punți μ_3 -O²⁻, de șase resturi pivalat bidentat-punte, două resturi pivalat monodentat și doi liganzi Hteed⁻ triplu deprotonați (Fig. 1). Acest cluster posedă o simetrie moleculară C_i. Toți ionii Fe^{III} sunt hexacoordinați cu octaedre NO₅ sau N₂O₄ distorsionate. Atomul Fe(1) este coordonat de un anion μ_3 -O²⁻, doi atomi de oxigen de la doi piv⁻ bidentat-punte și de trei atomi de oxigen de la doi liganzi Hteed³⁻.

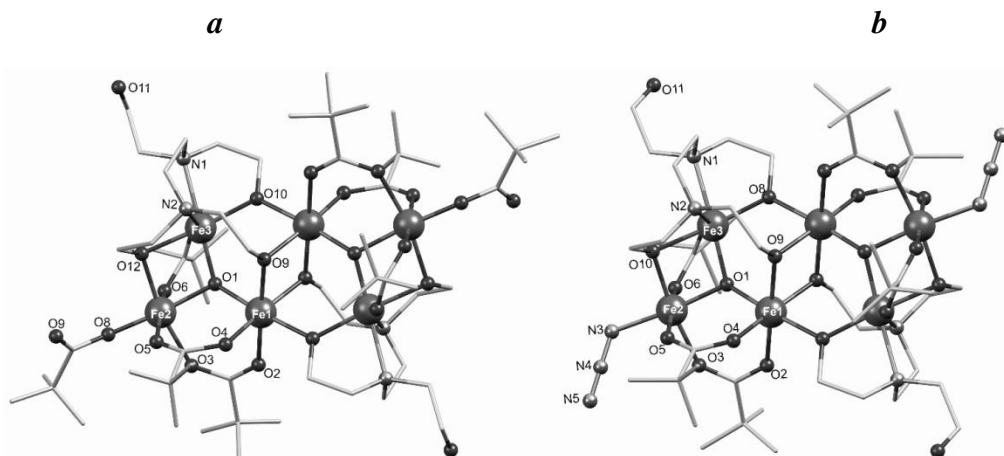


Fig. Structura clusterilor hexanucleari **1** (a) și **2** (b)

Setul donor pentru atomul Fe(3) este constituit din un anion $\mu_3\text{-O}^{2-}$, trei atomi de oxigen de la trei liganzi piv^- bidentat-punte și câte un atom de oxigen de la un piv^- și un Hteed^{3-} . Sfera de coordonare a atomului Fe(4) conține un atom de oxigen de la gruparea $\mu_3\text{-O}^{2-}$, un atom de oxigen de la un rest piv^- bidentat-punte, doi atomi de oxigen și doi atomi de azot de la un ligand Hteed^{3-} . Distanțele Fe...Fe sunt amplasate în intervalul 2,970(4)-3,540(4) Å.

Între brațele $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ necoordinat al ligandului Hteed^{3-} al unei molecule și atomul de oxigen necoordinat al liganzilor piv^- monodentat al altei molecule se formează legături de hidrogen intermoleculare (O-H...O), ale căror lungimi cuprind intervalul 2,563(2)-2,763(3) Å care unesc clusterii în straturi supramoleculare paralele la planul cristalografic (*ac*).

[Fe₆O₂(piv)₆(Hteed)₂(N₃)₂] (2)

Analiza RS a demonstrat că compusul [Fe₆O₂(piv)₆(Hteed)₂(N₃)₂] (**2**) cristalizează în singonia monoclinică, grupul spațial $P2_1/n$, cu următorii parametri ai celulei elementare: $a = 11.2880(4)$; $b = 22.1810(6)$; $c = 14.1949(4)$ Å; $\beta = 96.074(3)^\circ$; $V = 3534.15$ Å³. Nucleul anorganic al compusului **2** este constituit din două fragmente {Fe₃O}⁷⁺ conectați prin două punți $\mu_2\text{-O}^{2-}$ de la două brațe hidroxietil de la ligandul Hteed^3 , orbitalii fiind saturați cu electroni de la șase resturi pivalat bidentat-punte, doi anioni N₃⁻ și doi liganzi Hteed^3 triplu deprotonați (Fig.). Acest complex posedă o simetrie moleculară C_i . Sferile de coordonare ale atomilor de fier sunt diferite, formând poliedre O₆, NO₅ (în calitate de ligand terminal este anionul N₃⁻) și N₂O₄ distorsionate. Atomul Fe(1) este coordonat de un anion $\mu_3\text{-O}^{2-}$, de un anion N₃⁻, trei atomi de oxigen de la trei piv^- bidentat-punte, și de un atom de oxigen de la un ligand Hteed^{3-} .

Un anion $\mu_3\text{-O}^{2-}$, doi atomi de oxigen de la doi piv^- bidentat-punte și trei atomi de oxigen de la doi liganzi Hteed^{3-} constituie sfera de coordonare a atomului Fe(2). Setul donor pentru atomul Fe(3) este constituit din un anion $\mu_3\text{-O}^{2-}$, un atom de oxigen de

la un ligand piv^- bidentat-punte, doi atomi de oxigen și doi atomi de azot de la ligandul $Hteed^{3-}$. Distanțele $Fe...Fe$ sunt amplasate în intervalul 2,9770(6) – 3,4607(3) Å. Între brațul CH_2-CH_2-OH necoordinat al ligandului $Hteed^{3-}$ al unei molecule și atomul de azot din gruparea azidă a altei molecule se formează legătura de hidrogen (O-H...N) cu lungimea de 2,856(6) Å.

Ambii clusteri posedă o topologie practic planară, atomii de fier terminali au o abatere de la planul molecular cuprinsă în diapazonul 0,006 – 0,015 Å.

Concluzii. Studiul proprietăților structurale ale pivalatului de fier(III) și modul de coordinare a ligandului H_4teed a permis elaborarea rațională a unui design pentru clusterii obținuți. S-aU sintetizat și s-aU caracterizat structural și spectroscopic doi clusteri homometalici $\{Fe_6\}$ conectați prin liganzii multifuncționali de tip carboxilat și alcanolamină (**1**) și de liganzi monodentați N_3^- (**2**). În studiile ulterioare se va lua în considerație schimbarea ligandului monodentat N_3^- din compusul **2** cu alți liganzi, crearea sistemelor heterometalice Fe – Ln și studiul proprietăților magnetice ale noilor compuși.

Referințe:

- SHARPLES, J.W., COLLISON, D. The coordination chemistry and magnetism of some 3d–4f and 4f amino-polyalcohol compounds In: *Coord. Chem. Rev.*, 120, 2014.
- WEIGHARDT, K., POHL K., JIBRIL, I., HUTTNER, G. Hydrolysis Products of the Monomeric Amine Complex $(C_6H_{15}N_3)FeCl_3$: The Structure of the Octameric Iron(III) Cation of $\{[(C_6H_{15}N_3)_6Fe_8(\mu_3-O)_2(\mu_2-OH)_{12}]Br_7(H_2O)\}Br \cdot 8H_2O$, *Angew. In: Chemie Int. Ed. English*, 77-78, 1984.
- DELFS, C. et al. Magnetic properties of an octanuclear iron(III) cation. In: *Inorg. Chem.*, 3099-3103, Jul. 1993.
- BACA, S.G. et al. Decurtins, Iron(III)-Pivalate-Based Complexes with Tetranuclear $\{Fe_4(\mu_3-O)_2\}^{8+}$ Cores and N-Donor Ligands: Formation of Cluster and Polymeric Architectures. In: *Eur. J. Inorg. Chem.*, 356-367, 2011.
- ARIZAGA, L. et al. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a novel tetranuclear oxo-bridged iron(III) butterfly. In: *J. Mol. Struct.*, 149-154, 2014.
- FOGUET-ALBIOL, D., ABOUD, K.A., CHRISTOU, G. High-nuclearity homometallic iron and nickel clusters: Fe₂₂ and Ni₂₄ complexes from the use of N-methyldiethanolamine. In: *Chem. Commun.*, 4282-4284, 2005.
- BOTEZAT, O. et al. A Spontaneous Condensation Sequence from a $\{Fe_6Dy_3\}$ Wheel to a $\{Fe_7Dy_4\}$ Globe. In: *Cryst. Growth Des.*, 2097-2103, Apr. 2019.
- BOTEZAT, O. LEUSEN, J. Van, KÖGERLER, P., BACA, S.G. Ultrasound-Assisted Formation of $\{Fe_6Ln/Y_4\}$ Wheel-Shaped Clusters and Condensed $\{Fe_4Ln/Y_2\}$ Aggregates. In: *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2236-2244, 2019.
- BOTEZAT, O. et al. Ultralarge 3d/4f Coordination Wheels: From Carboxylate/Amino Alcohol-Supported $\{Fe_4Ln_2\}$ to $\{Fe_{18}Ln_6\}$ Rings. In: *Inorg. Chem.*, 1814-1822, Feb. 2017.
- BOTEZAT, O., LEUSEN, J. van, KÖGERLER, P., BACA, S.G. Tuning the Condensation Degree of $\{Fe^{III}\}$ Oxo Clusters via Ligand Metathesis, Temperature, and Solvents. In: *Inorg. Chem.*, 7904-7913, Jul. 2018.
- BACA, S.G., HERRINGER, S.N., LIU, S.-X., DECURTINS, S. Polynuclear Clusters

- Based on Fe/Fe-Ln Carboxylates with Selected Magnetic Properties. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2021.
12. PAPATRIANTAFYLLOPOULOU, C. et al. *Hexanuclear complexes from the use of a series of amino-alcohol ligands in Fe chemistry*, Polyhedron, 218-230, 2013.
 13. RUMBERGER, E.M., ZAKHAROV, L.N., RHEINGOLD, A.L. HENDRICKSON, D.N. Synthesis and magnetic properties of wheel-shaped $[Mn_{12}]$ and $[Fe_6]$ complexes. In: *Inorg. Chem.*, 6531-6533, 2004.
 14. KRAVTSOV, V.C. et al. Hexanuclear Fe(III) wheels functionalized by amino-acetonitrile derivatives In: *Solid State Sci.*, 156-162, 2018.
 15. KOIZUM, S., NIHEI, M., NAKANO, M., OSHIO, H. Antiferromagnetic Fe^{III}_6 ring and single-molecule magnet $Mn^{III}_3Mn^{III}_4$ wheel. In: *Inorg. Chem.*, 1208-1210, 2005.
 16. LIU, S. J. et al. Step-by-step synthesis of one Fe_6 wheel and two Fe_{10} clusters derived from a multidentate triethanolamine ligand. In: *CrystEngComm*, 5212-5215, 2014.
 17. REN, G., LIU, Y., ZHAO, Z. et al. Syntheses, structures and magnetic properties of Fe_6 and Fe_{12} ferric wheels. In: *Sci. China Chem.*, 1853-1857, 2015.
 18. GERBELEU, N.V., BATSANOV, A.S., TIMKO, G.A., STRUCHKOV, I.T., IDRICHAN, K.M., POPOVICI, G.A. No Title, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 364, 1987.
 19. SHELDRIK, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. In: *Acta Crystallogr. Sect. C*, 38, Jan. 2015.

Mulțumiri: Autorul aduce mulțumiri, în cadrul proiectului ANCD 20.80009.5007.15, conf. dr. Svetlana Baca pentru elaborarea strategiei de sinteză a compușilor obținuți și conf. dr. Victor Kravțov pentru realizarea experimentului de difracție cu raze X pe monocristal și pentru descifrarea structurii compușilor obținuți.