SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA CARBOXILAȚILOR HEPTANUCLEARI AI FIERULUI(III) PE BAZĂ DE DERIVAȚI AI DIETANOLAMINEI

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF HEPTANUCLEAR IRON(III) PIVALATE CLUSTERS BASED ON DIETHANOLAMINE DERIVATIVES

Daniel PODGORNÎI, ORCID: 0000-0002-8040-7403
Victor KRAVTSOV, ORCID: 0000-0002-1955-8480
Svetlana BACA, ORCID: 0000-0002-2121-2091
Institutul de Fizică Aplicată al USM,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 544.142.3:548.736:546.72

e-mail: daniel.podgornii@ifa.usm.md
e-mail: victor.kravtsov@ifa.usm.md
e-mail: svetlana.baca@ifa.usm.md

*This study focuses on the synthesis and characterization of heptanuclear iron(III) compounds featuring polyalcoholamine ligands. Ultrasonic treatment of small trinuclear or hexanuclear pivalate clusters and diethanolamine derivatives (R-deaH$_2$, R = CH$_3$ (**1**); CH$_3$C$_6$H$_4$ (**2**)) resulted in two heptanuclear iron(III) clusters with general formula [Fe$_7$O$_2$(piv)$_9$(R-dea)$_3$(H$_2$O)$_3$]. A single-crystal X-ray diffraction analysis shows that clusters **1** and **2** have a disk-like {Fe$_7$O$_3$} core in which the central Fe^{III} atom linked to Fe$^{III}_6$ hexagon by three μ$_3$-O^{2-} groups. Six pivalates and three polyalcoholamine ligands additionally bridge all Fe^{III} atoms. The remaining pivalates and three water molecules completed the coordination sphere of metal atoms. In summary, this study showcases the synthesis and characterization of heptanuclear iron(III) compounds with amine alcohol ligands, offering a deeper understanding of their structural properties, with promising implications for the field of coordination chemistry and advanced materials science.*

Cuvinte-cheie: *analiză röentgen-structurală, aminopolialcooli, carboxilați, clusteri heptanucleari, fier.*

INTRODUCERE

Sistemele magnetice cu un număr impar de atomi de metal reprezintă un interes sporit din cauza posibilei aplicații a acestor compuși ca materiale magnetice de perspectivă. Aceasta se explică prin faptul că frustrarea spinului poate crea un moment magnetic necompensat în sisteme cu un număr impar de atomi metalici. Necompensarea momentelor magnetice în complecși similari rezultă în obținrea unor materiale cu proprietăți magnetice interesante, cum ar fi, sistemele magnetice moleculare (SMM). O clasă aparte de SMM este formată din clusteri ai fierului. Obținerea compușilor cu numere impare de atomi de fier reprezintă o provocare pentru comunitatea științifică, însă aceștea necesită condiții și liganzi speciali care ar permite asamblarea. Această cauză explică numărul

mic de asemnea clusteri, comparativ cu sistemele similare cu număr par de atomi de fier. Pentru o conexiune reușită a centrelor metalice și pentru generarea compușilor cu număr impar de atomi metalici s-au încercat un șir de liganzi, însă aminopolialcoolii rămân a fi liganzi potriviți pentru obținerea acestor sistemelor. În calitate de liganzi sunt utilizați derivați ai dietanolaminei (R-deaH_2) [1–3], trietanolamina (teaH_3) [3-4], N,N,N´,N´-tetrakis(2-hidroxietil)etilenediamina (teedH_4) [4], etc.

Primii clusteri heptanucleari al fierului a fost publicați în 2003 de Winpenny și colegii lui [5]. Acesta reprezintă un cluster pe bază de carboxilați și liganzi fosfonici. Combinînd clusterii trinucleari ai fierului $[Fe_3(\mu_3\text{-}O)(RCO_2)_6L_3]^+$ (R = Me, Ph) cu acidul fenilfosfonic ($C_6H_5PO(OH)_2$) în amestec de piridină și MeCN, în urma reacțiilor s-au obținut doi complecși heptanucleari cu formula $[Fe_7O_2(R\text{-}CO_2)_9(PhPO_3)_4(py)_6]$ (R = Me, Ph). Utilizarea alcanolaminelor și-a demonstrat eficiența în obținerea clusterilor {Fe_7}. În 2006 Murray și echipa sa obțin și izolează doi clusteri {Fe_7} pe bază de acid pivalic [6]. În calitate de aminoalcooli au fost folosiți trietanolamina (teaH_3) și ligandul tripodal 1-[N,N-bis(2-hidroxietil)-amino]-2-propanol (bheapH_3). Acești compuși au fost preparați prin combinarea clusterului trinuclear $[Fe_3O(piv)_6(H_2O)_3](piv)\cdot Hpiv$, a liganzilor respectivi în soluție de MeCN, compușii $[Fe_7O_3(piv)_9(L)_3(H_2O)_3]$ (piv = pivalat, L = bheapH_3 sau teaH_3) au fost izolați prin recristalizarea din amestecul de solvenți CH_2Cl_2/Et_2O. Investigațiile magnetice asupra clusterului pe bază de trietanolamină a demonstrat o stare cu spin fundamental S = 5/2 cu g = 2,0 și D = 0,2 – 0,3 cm^{-1}. În scurt timp au fost publicați clusteri similari în care în rolul de aminoalcooli au fost aleși așa liganzi ca N-butildietanolamina, fenildietanolamina [7], 3-aminopropan-1-ol, 2-hidroximetil piperidina [8], acidul chinic [9], 3-(2-hidroxibenzilidenamino)propan-1,2-diol [10], etc. Lucrarea prezentată descrie obținerea și caracterizarea a doi carboxilați {Fe_7} cu formula $[Fe_7O_3(piv)_9(tdea)_3(H_2O)_3]$ (**1**) și $[Fe_7O_3(piv)_9(mdea)_3(H_2O)_3]$ (**2**) (Hpiv = acid pivalic, tdeaH_2 = toluildietanolamină, mdeaH_2 = metildietanolamină).

MATERIALE ȘI METODE

Precursorii metalici $[Fe_3O(piv)_6(H_2O)_3](piv)\cdot 2Hpiv$ (Fe_3piv) și $[Fe_6O_2(OH)_2(piv)_{12}]$ (Fe_6piv) au fost obținuți conform metodelor descrise în literatură [11], aminoalcoolii au fost procurați din surse comerciale fără purificare ulterioară. Sinteza a fost realizată în condiții aerobe. Pentru obținerea compușilor s-a utilizat baia ultrasonoră WiseClean cu frecvența de lucru 42 kHz și puterea maximă de 120 W. Difractogramele au fost înregistrate la difractometrul pe pulbere Rigaku MiniFlex 600 cu radiația CuK_α monocromată la temperatura camerei. Calculele BVS sau fost realizate cu ajutorul softului PLATON. Studiul interacțiunilor intermoleculare s-a studiat cu autorul softului CrystalExplorer 21 [12]

Sinteza compușilor coordinativi

*$[Fe_7O_3(piv)_9(tdea)_3(H_2O)_3]$ (**1**).* 1 mmol de $[Fe_3O(piv)_6(H_2O)_2]piv\cdot 2Hpiv$ (115 mg) și 0,3 mmol tdeaH_2 (58 mg) s-au dizolvat în 10 ml MeCN. Amestecul s-a expus la ultra-

sunet timp de 30 minute, apoi amestecul obținut s-a filtrat, filtratul fiind lăsat la cristalizare. Cristale cafenii ale compusului **1** s-au filtrat și s-au uscat la temperatura camerei.

$[Fe_7O_3(piv)_9(mdea)_3(H_2O)_3]$ (2) La o soluție formată din 0,15 mmol de $[Fe_6O_2(OH)_2(piv)_{12}]$ (242 mg) și 8 ml MeCN s-a adăugat o soluție formată din 0,75 mmol H_2mdea (90 mg) și 2 ml C_7H_8. Amestecul s-a expus la ultrasunet timp de 30 minute, apoi amestecul obținut s-a filtrat, filtratul fiind lăsat la cristalizare. Cristale cafenii ale compusului **2** s-au filtrat și s-au uscat la temperatura camerei.

Analiza röentgen-structurală

Măsurătorile de difracție cu raze X pe momocristal pentru **1** si **2** au fost efectuate la difractometru Xcalibur E echipat cu un detector de zonă CCD și monocromatizat cu grafit, radiația Mo Kα. Poziția atomilor de metal a fost localizată prin metode directe. Atomii rămași au fost găsiți în alternanța seriilor de cicluri având la bază metoda celor mai mici pătrate și hărțile Fourier diferențiale. Toți atomii nonhidrogenici au fost rafinați în aproximarea anizotropă cu matrice completă folosind pachetul software *SHELX* [13]. Atomii de H legați de C au fost poziționați geometric și tratați ca atomi ficși, iar atomii de hidrogen legați de O au fost localizați din harta diferențială Fourier, pozițiile lor fiind restrânse în timpul rafinamentului.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Interacțiunea clusterilor $[Fe_3O(piv)_6(H_2O)_2]piv\cdot 2Hpiv$ și $[Fe_6O_2(OH)_2(piv)_{12}]$ cu toluildietanolamină ($tdeaH_2$) sau metildietanolamină ($mdeaH_2$) a determinat obținerea a doi clusteri heptanucleari $[Fe_7O_3(piv)_9(tdea)_3(H_2O)_3]$ (**1**) și $[Fe_7O_3(piv)_9(mdea)_3(H_2O)_3]$ (**2**) (Fig. 1).

$$[Fe_3O(piv)_6(H_2O)_2]piv\cdot 2Hpiv \xrightarrow[MeCN,\ US]{tdeaH_2} [Fe_7O_3(piv)_9(tdea)_3(H_2O)_3] \quad (1)$$

$$[Fe_6O_2(OH)_2(piv)_{12}] \xrightarrow[MeCN + C_7H_8,\ US]{mdeaH_2} [Fe_7O_3(piv)_9(mdea)_3(H_2O)_3] \quad (2)$$

Fig. 1: Schema obținerii compușilor **1** și **2**

În urma difracției cu raze X pe monocristal s-a demonstrat că compusul **1** cristalizează în singonia triclinică, grupul spațial *P*-1, iar compusul **2** cristalizează în singonia trigonală, grupul spațial *R*3 (Tablelul 1). Nucleul metalic al ambilor compuși conține șapte atomi Fe^{III} conectați prin punți μ_3-O^{2-}, sferele de coordinare fiind completate de șase resturi piv^- ce coordinează bidentat-punte, trei resturi piv^- cu mod monodentat de coordinare, trei liganzi-punte $tdea^{2-}$ (**1**) sau $mdea^{2-}$ (**2**) dublu deprotonați și trei molecule de apă în pozițiile terminale (Fig. 2). Toate centrele metalice sunt hexacoordinate, cu poliedre O_6 sau NO_5 distorsionate.

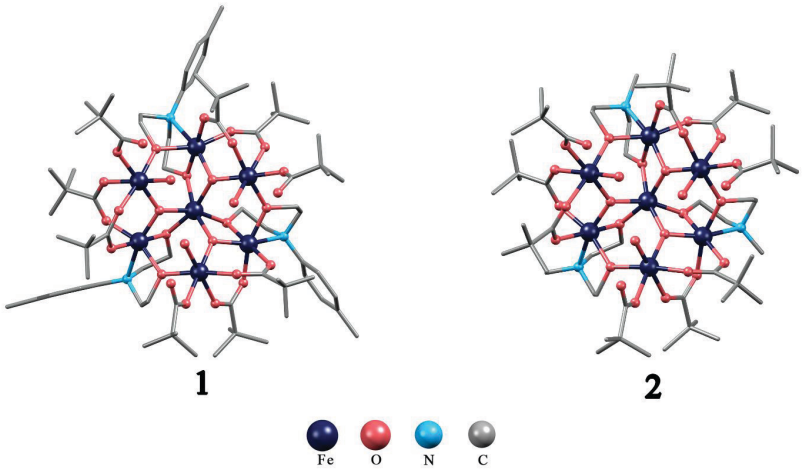


Fig. 2. Structura compușilor **1** și **2**. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru simplitate.

Toți atomii de fier posedă gradul de oxidare +3, determinat în baza calculelor BVS (3.07-3,11 pentru **1** și 3,08-3,11 pentru **2**). Distanțele dintre atomii de fier Fe…Fe în compusul **1** au valori cuprinse între 2,9823(9) – 3,5797(9) Å, iar în compusul **2** aceste valorile se află în intervalul 2,9658(11) – 3,588(2) Å. Lungimile legăturilor Fe–O în ambii compuși se află în intervalul 1,865(5) – 2,083(6) Å, iar lungimile legăturilor Fe–N – 2,227(7) – 2,382(4) Å. Șase atomi metalici periferici formează o antiprismă trigonală cu o singură bază mărginită de atomii Fe1, Fe3 și Fe5 și delimitată de atomul Fe7 care este deplasat cu 0,308 Å de la această bază (**1**). În compusul **2** aceeași bază este mărginită de trei atomi Fe(2) și delimitată de atomul Fe(1) care este deplasat cu 0,335 Å de la această bază (Fig. 3).

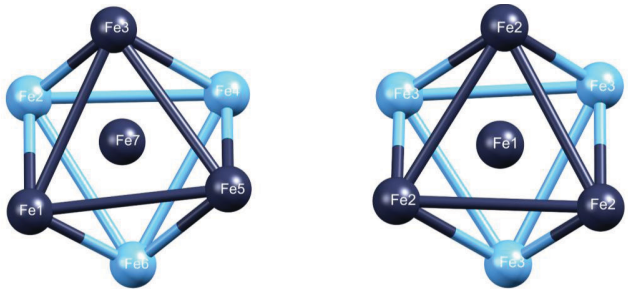


Fig. 3: Reprezentarea schematică a nucleului anorganic $\{Fe_7\}$ în compușii **1** și **2**

În Fig. 4 sunt reprezentate difractogramele pe pulbere XRDP ale compușilor obținuți. Din difractogramele obținute se observă clar că metoda sintetică selectată permite de-a obține același produs în cantități mai mari, fără a influența omogenitatea probei, aceasta fiind important pentru analizele ulterioare.

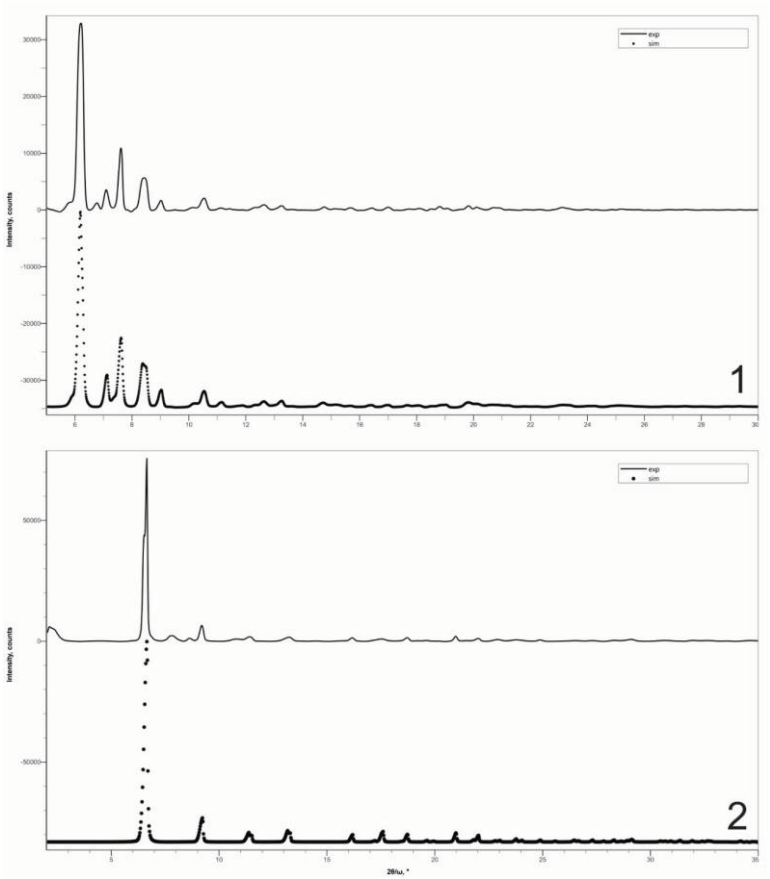


Fig. 4: Difractogramele XRDP ale compușilor obținuți. Cu linie continuă sunt reprezentate datele experimentale obținute de la difractometru pe pulbere, cu linie punctată sunt reprezentate datele simulate în baza structuri obținute pe monocristal.

Analizând suprafețele Hirshfeld s-a determinat distribuția interacțiunilor intermoleculare în acești complecși. Distanța normală (d_{norm}) dintre contactele ce asamblează cristalul se bazează pe distanța dintre cel mai apropiați atomi din interiorul suprafeței (d_i) și din exteriorul ei (d_e). Harta distribuției interacțiunilor pentru **1** are valorile d_{norm} -0,0409; 3,2436, iar harta distribuției interacțiunilor pentru **2** are valorile d_{norm} 0,0427; 1,7828. Ambele hărți sunt prezentate în Fig. 5. Cea mai mare contribuție la asamblarea cristalului o au interacțiunile H…H ce au o abundență de 95,2% în compusul **1** și 96,5% în compusul **2**. Cu toate că compusul **1** conține mai mulți atomi de carbon și hidrogen, raportul C:H = 1:1,7, această valoare este doar puțin mai mică comparativ cu ce din complexul **2**, în care raportul C:H = 1:2, ceea ce influențează abundența mai mare a interacțiunilor H…H în acest complex.

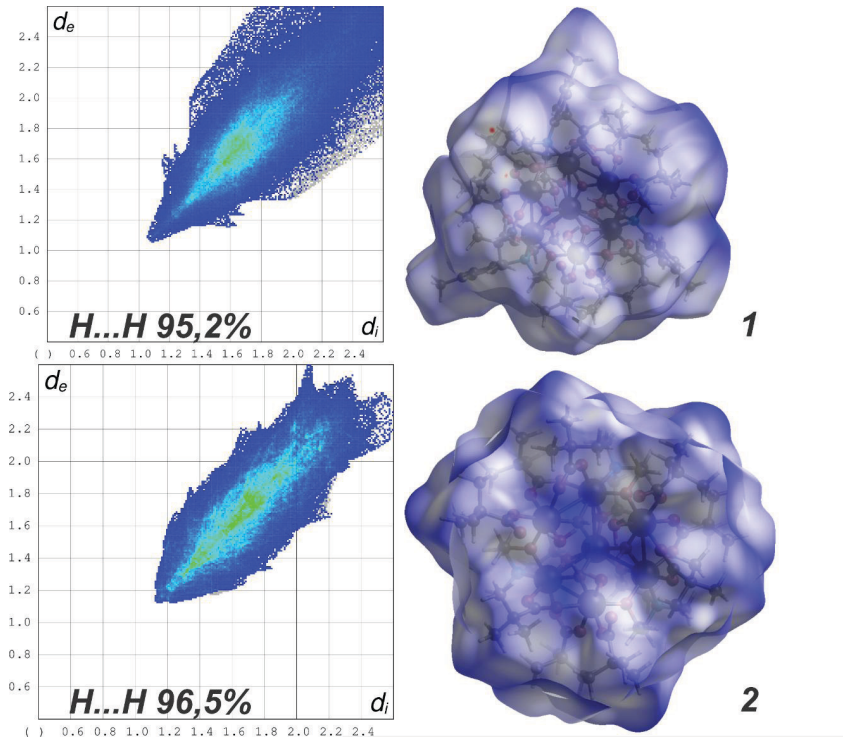


Fig. 5: Reprezentarea tridimensională a suprafețelor Hirshfeld cu ilustrarea abundeței interacțiunilor H...H în hărțile de distribuție.

Tabelul 1

Datele structurale și de rafinament pentru compușii 1 și 2

	1	**2**
Formula moleculară	$C_{78}H_{132}N_3O_{30}Fe_7$	$C_{60}H_{120}N_3O_{30}Fe_7$
Masa molară (g/mol)	1982,81	1754,53
Singonia	Triclinică	Trigonală
Grupul spațial	*P*-1	*R*3
a/Å	12,28428(19)	26,5129(5)
b/Å	15,6151(7)	26,5129(5)
c/Å	28,5817(11)	10,48297(17)
α/°	97,321(4)	90
β/°	97,194(3)	90
γ/°	100,278(3)	120
Volumul/Å^3	5288	6381
R1, wR2 [I>2σ(I)]	0,0674, 0,1897	0,0387, 0,0876
*R*1, *wR*2	0,0926, 0,2082	0,0458, 0,1018

CONCLUZII

Interacțiunea dintre liganzii tridentați mdeaH_2 și tdeaH_2 cu pivalații tri- și hexanucleari ai fierului, în condiții ambientale a dus la obținerea și izolarea a doi cluster heptanucleari $[Fe_7O_3(piv)_9(tdea)_3(H_2O)_3]$ (**1**) și $[Fe_7O_3(piv)_9(mdea)_3(H_2O)_3]$ (**2**). Structura cristalină a fost studiată prin metoda de difracție cu raze X pe monocristal, studiul omeogenității probei s-a studiat cu ajutorul difracției cu raze X pe pulbere. Ambii copmlecși demonstrează o topologie în formă de disc ce completează numărul clusterilor heptanucleari cu topologie similară. S-au studiat interacțiunile moleculare ce determină stabilitatea structurii cristaline ale compușilor obținuți, evidențiind că un impact considerabil în stabilitatea structurilor cristaline îl posedă interacțiunile H…H.

Referințe:

1. BOTEZAT, O. *et al.*, A Spontaneous Condensation Sequence from a $\{Fe_6Dy_3\}$ Wheel to a $\{Fe_7Dy_4\}$ Globe, *Cryst Growth Des*, vol. 19, no. 4, pp. 2097–2103, 2019, ISSN:1528-7483.
2. BOTEZAT, O. LEUSEN, van J., KÖGERLER, P., BACA, S. G. Ultrasound-Assisted Formation of $\{Fe_6Ln/Y_4\}$ Wheel-Shaped Clusters and Condensed $\{Fe_4Ln/Y_2\}$ Aggregates, *Eur J Inorg Chem*, vol. 2019, no. 16, pp. 2236–2244, 2019, ISSN:1099-0682.
3. BOTEZAT, O. LEUSEN, van J., KRAVTSOV, V. Ch., KÖGERLER, P., BACA, S. G. Ultralarge 3d/4f Coordination Wheels: From Carboxylate/Amino Alcohol-Supported $\{Fe_4Ln_2\}$ to $\{Fe_{18}Ln_6\}$ Rings, *Inorg Chem*, vol. 56, no. 4, pp. 1814–1822, 2017, ISSN:0020-1669.
4. BOTEZAT, O. LEUSEN, van J., KÖGERLER, P., BACA, S. G. Tuning the Condensation Degree of $\{Fe^{III}_n\}$ Oxo Clusters via Ligand Metathesis, Temperature, and Solvents, *Inorg Chem*, vol. 57, no. 13, pp. 7904–7913, 2018, ISSN:0020-1669.
5. TOLIS, E. I., HELLIWELL, M., LANGLEY, S., RAFTERY, J., WINPENNY, R. E. P. Synthesis and Characterization of Iron(III) Phosphonate Cage Complexes, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, no. 32, pp. 3804–3808, 2003, ISSN:1433-7851.
6. JONES, L. F. *et al.* Heptanuclear iron(III) triethanolamine clusters exhibiting ‘millennium dome’-like topologies and an octanuclear analogue with ground spin states of S = 5/2 and 0, respectively,” *J Mater Chem*, vol. 16, no. 26, pp. 2690–2697, 2006, ISSN:0959-9428.
7. AKO, A. M. *et al.* Odd-Numbered FeIII Complexes: Synthesis, Molecular Structure, Reactivity, and Magnetic Properties, *Inorg Chem*, vol. 46, no. 3, pp. 756–766, 2007, ISSN:0020-1669.
8. KIZAS, C. M. *et al.* Synthesis, magnetic and spectroscopic characterization

of a new Fe7 cluster with a six-pointed star topology, *Polyhedron*, vol. 64, pp. 280–288, 2013, ISSN:0277-5387.

9. MENELAOU, M. *et al.*, Heptanuclear Antiferromagnetic Fe(III)–d-(-)-Quinato Assemblies with an S = 3/2 Ground State—pH-Specific Synthetic Chemistry, Spectroscopic, Structural, and Magnetic Susceptibility Studies, *Inorg Chem*, vol. 52, no. 24, pp. 13849–13860, 2013, ISSN:0020-1669.
10. YANG, P.-P., KUANG, W.-W., XU, Y., LI, S.-M., HAN, T. An unprecedented zigzag-shaped heptanuclear ferric cluster: synthesis, structure and magnetism, *Inorg Chem Commun*, vol. 46, pp. 187–190, 2014, ISSN:1387-7003.
11. GERBELEU, N. V., BATSANOV, A. S., TIMKO, G. A., STRUCHKOV, I. T., K. IDRICHAN, M., POPOVICI, G. A. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Rus)*, vol. 239, p. 364, 1987, ISSN:0002-3264.
12. SPACKMAN, P. R. *et al.*, CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals, *J Appl Crystallogr*, vol. 54, no. 3, pp. 1006–1011, 2021, ISSN:1600-5767
13. SHELDRICK, G. M. A short history of SHELX, *Acta Crystallogr*. *A*, vol. 64, pp. 112, 2008, ISSN: 2053-2296

Mulţumiri. *Autorii aduc mulţumiri Programului de Stat al R. Moldova (proiect ANCD20.80009.5007.15 ”Implementarea principiilor ingineriei cristalelor şi cristalografiei cu raze X pentru designul şi crearea materialelor hibride organice/anorganice cu proprietaţi avansate fizice şi biologic active funcţionale”).*