На правах рукописи

Magym

### ГЛАЗУНОВА ТАТЬЯНА ЮРЬЕВНА

## Синтез, строение и свойства трифторацетатов алюминия, хрома, железа и кобальта.

Специальность 02.00.01-неорганическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Москва-2005

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Московского Государственного Университета им. М.В.Ломоносова.

<u>Научный руководитель:</u>	кандидат химических наук, доцент Болталин Александр Иванович
<u>Официальные оппоненты:</u>	доктор химических наук, профессор Сергиенко Владимир Семенович
	кандидат химических наук, доцент Дядченко Виктор Прохорович
Ведущая организация:	Московский Педагогический Государственный Университет

Защита состоится <u>"23" июня 2005 года в 14 часов</u> на заседании диссертационного совета Д 501.001.51 при Московском Государственном Университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119992, Москва, ГСП-2, Ленинские горы, дом 1, строение 3, МГУ, химический факультет, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета Московского Государственного Университета имени М.В.Ломоносова.

Автореферат разослан "23" мая 2005 года.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 501.001.51 кандидат химических наук

Ferry

Решетова Людмила Николаевна

2153076

# <u>2,006-4</u> 8430<sub>общая</sub> характеристика работы.

#### Актуальность темы.

В настоящее время развитие многих направлений неорганической химии связано с разработкой "химического конструирования", т.е. формирования новых соединений из структурных фрагментов, которые обладают необходимыми геометрическими и электронными характеристиками, что обеспечит проявление заданных свойств у нового соединения.

Карбоксилаты являются удобными стартовыми соединениями для развития этого направления за счет многообразия строения, возможности электронного обмена посредством кислородных, карбоксилатных мостиков и непосредственного М-М взаимодействия, и, как следствие, широкого диапазона магнитных и оптических свойств.

Объектами исследования настоящей работы выбраны трифторацетатные комплексы алюминия, хрома, железа и кобальта.

Соли трифторуксусной кислоты за счет сильного акцепторного влияния трех атомов фтора в ряду карбоксилатов занимают особое положение. Кислотные свойства CF3COOH (K<sub>a</sub> = 5.9·10<sup>-1</sup>), как одной из самых сильных карбоновых кислот, обусловливают устойчивость ее солей по отношению к гидролизу и возможность широко варьировать исходные вещества и центральный атом для получения всех возможных типов кристаллических структур различных семейств карбоксилатов. Трифторацетаты многообразия структурной переходных металлов 3a счет **OVHKUNN** аниона трифторуксусной кислоты представляют собой моно-, би-, три- и полиядерные комплексы, а свойства CF<sub>3</sub>COO обусловливают возможность получения различного рода оксидных, фторидных и оксифторидных материалов с высоко развитой удельной поверхностью.

До настоящего времени исследование трифторацетатных комплексов затруднено из-за сложности получения кристаллических продуктов, что является основным недостатком большинства работ, представленных в литературе. Приведенные в литературе методы синтеза позволяют получать аморфные фазы или смесь веществ, интерпретация состава которых затруднена. Так, до настоящего времени в литературе не представлено данных о кристаллическом строении трифторацетатов алюминия, хрома (III), кобальта (III), несмотря на неоднократные попытки изучения свойств этих соединений.

Цель работы: разработка методик синтеза и выявление закономерностей, связывающих условия синтеза, состав, строение и свойства трифторацетатов алюминия и 3-d элементов (хрома, железа, кобальта).

Конкретные задачи работы:

1. Определение условий направленного синтеза новых моно-, би-, трех- и полиядерных трифторацетатных комплексов алюминия, хрома, железа и кобальта.

2. Выявление структурных особенностей полученных соединений методами рентгеноструктурного анализа, ИК- и мессбауэровской спектроскопии, магнитной восприимчивости.

3. Выявление зависимости состава и характеристик (модификация, удельная поверхность) конечных и промежуточных продуктов термолиза трифторацетатов от усповий разложения.

4. Исследование каталитической активности продуктов термического разложения трифторацетатных комплексов.



l

#### Научная новизна работы.

Синтезировано 17 новых соединений, методом рентгеноструктурного анализа установлено строение 10 новых трифторацетатных комплексов. Впервые получено и кристаллографически изучено пять трифторацетатных комплексов хрома (III) и (III, III, III). Впервые синтезирован и кристаллографически исследован трифторацетатный комплекс алюминия, являющийся единственным на настоящий момент примером средней соли карбоксилата алюминия. В кристаллических структурах полученных соединений [AI(H2O)6][AI(CF3COO)2(H2O)4](CF3COO)4 впервые зафиксирован моноядерный комплексный катион [M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> как независимая структурная единица. Показано влияние водородных связей на упаковку молекул M(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> в кристаллической структуре карбоксилатных комплексов двухвалентных металлов. Впервые показана принципиальная возможность получения каталитически активных материалов на основе продуктов термического разложения трифторацетатов.

#### Практическая значимость работы.

Разработанные методы синтеза могут быть использованы для получения разнообразных трифторацетатных комплексов. Исследование процессов сублимации и продуктов термолиза трифторацетатных комплексов делает возможным использование этих веществ в различных технологических процессах. Результаты рентгеноструктурного исследования вносят фундаментальный вклад в неорганическую и координационную химию карбоксилатных комплексов и могут быть использованы в качестве справочных данных и в учебных целях. Показанная принципиальная возможность получения перспективных каталитически активных материалов термическим разложением трифторацетатных комплексов обусловливает возможность широкого ряда исследований, включающих технологические разработки в данной области.

#### Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались на 14 российских и международных конференциях, в том числе на Национальных кристаллохимических конференциях (п.Черноголовка, Моск. обл.), на Чугаевской конференции по координационной химии (г.Киев), на конференции по химии твердого тела (г Прага), а также международных конференциях студентов и аспирантов "Ломоносов" в 2002, 2003, 2004 годах (г.Москва). Все работы удостоены призовых мест (1, 2, 3 место). В 2004 году доклад удостоен первого места и выдвинут на конкурс научных работ молодых ученых МГУ.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в зарубежных и российских журналах, а также тезисы 13 докладов на различных конференциях.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы. Работа изложена на 178 страницах машинописного текста, включая 81 таблицу и 48 рисунков. Список литературы содержит 86 ссылок.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

#### I. Обзор литературы.

В соответствии с целями и задачами настоящей работы приводится краткий обзор методов синтеза карбоксидатов металлов, и, более подробно, условия синтеза трифторацетатных комплексов двух<sup>1</sup> и трехвалентных переходных металлов.

Рассмотрены особенности кристаллического строения трифторацетатных комплексов или родственных им солей ряда галогензамещенных уксусных кислот, в том числе моно-, би-, трехъядерных комплексов, структуры кислых и безводных солей карбоновых кислот, характеризующихся цепочечным строением. Представлены некоторые физикохимические свойства ацетатных и галогензамещенных ацетатных комплексов переходных металлов (магнитная восприимчивость, термические свойства), а также результаты исследования соединений методами ИК- и мессбауэровской спектроскопии. Описаны процессы каталитического фторирования хлорзамещенных углеводородов и обоснован выбор соединений-кислот Льюиса в качестве катализаторов в данных процессах. Дана схема каталитической полимеризации фуллеренов при использовании в качестве катализаторов оксидов переходных металлов.

#### II. Экспериментальная часть.

II.1. Исходные реактивы. Методы исследования и аппаратура.

В работе в качестве исходных реактивов использовали следующие вещества: металлические AI, Cr марки "ч", Fe марки "o.c.ч.", FeCl<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O, CrCl<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O, 2ZnCO<sub>3</sub> 3Zn(OH)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O марки "x.ч.", AI(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O, CrO<sub>3</sub> марки "ч.д.а.", 2CoCO<sub>3</sub> 3Co(OH)<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O марки "ч", Cr(CO)<sub>6</sub> марки "o.c.ч.", CF<sub>3</sub>COOH (99%), CH<sub>3</sub>COOH (99,8%), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O (25%), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH марки "ч". Чистоту веществ дополнительно контролировали методом рентгенофазового анализа. Состав и индивидуальность синтезированных соединений устанавливали совокупностью данных элементного, термического, рентгенофазового, рентгеноструктурного анализов и методов ИК- и мессбауэровской спектроскопии.

<u>Рентгенофазовый анализ (РФА)</u> проводили на дифрактометрах Stoe, XRD-6000, Дрон – 4, а также на модернизированном дифрактометре HZG-4 (во всех случаях CuK<sub>α</sub>излучение, Ni фильтр). В качестве внутреннего и внешнего стандарта использовали Ge и Si, соответственно. Образцы предварительно перетирали в яшмовой ступке, для проведения рентгенофазового анализа неустойчивых или гигроскопичных соединений, образцы готовили в сухой камере, в атмосфере азота, накрывая кювету с образцом полистирольной пленкой xrd 600.

Уточнение положения максимума проводили с помощью пакета программ WinXpow и программы Profit, специализированной для проведения расчетов порошковых рентгенограмм. Для индицирования рентгенограмм использовали пакет программ Powder–2, разработанный на кафедре Неорганической химии Химического факультета МГУ. Идентификацию фаз проводили с помощью банка порошковых рентгенографических данных JCPDS, 2001 года обновления.

<u>Рентгеноструктурный анализ (PCmA)</u>. Сбор данных для исследуемых кристаллов проводили на четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 и на дифрактометре с двухкоординатным детектором IPDS (Stoe) (в обоих случаях Мо К<sub>а</sub>-излучение, α=0,71073Å, графитовый монохроматор). Кристаллографические расчеты проводили по пакету программ SHELXS-86, SHELX-97 (прямые методы) и SHELXL-93 (уточнение методом наименьших квадратов). Структурная часть работы выполнена совместно с д.х.н. С.И.Трояновым (кафедра физической химии МГУ) и Мироновым А.В. (кафедра неорганической химии МГУ).

Неустойчивые на воздухе кристаллы отбирали в сухой камере в атмосфере азота или аргона и помещали в пирексовые капилляры, которые затем запаивали. Предварительный отбор кристаллов по качеству проводили на поляризационном микроскопе и путем съемки Лауэграмм.

<u>Термический анализ (ТГ-ДТГ-ДТА)</u> выполнен на дериватографе Q-1500 на воздухе (скорость нагрева 10 град/мин, навеска 40-110 мг, платиновый или алундовый тигли с крышкой) в температурном интервале 20-500°С, на дериватографе Perkin – Trans в атмосфере инертного газа (N<sub>2</sub>) (скорость нагревания 10 град/мин, навеска 10 мг, платиновый тигель) в температурном интервале 20 – 500°С и на и дериватографе Diamond TG/DTA с масс-спектральным анализом продуктов сублимации Pyris V.7.0 в атмосфере инертного газа (N<sub>2</sub>) в температурном интервале 20-800°С.

<u>Удельная поверхность</u> образцов определяли сравнительным методом жидкостной адсорбции азота на газометре ГХ-1.

<u>ИК-спектроскопические</u> исследования образцов проводили на спектрометре UR-20 в области 400-4000см<sup>-1</sup> (линза KBr), в виде суспензии в вазелиновом масле и гексахлорбутадиене, и на спектрометре Perkin-Elmer model 1720 FTIP в области 150-4000см<sup>-1</sup> (таблетки KBr и полиэтилен).

<u>Элементный анализ</u> проводили в институте Общей и Неорганической химии им. Курнакова на приборе ЭМАЛ-2, предназначенном для проведения элементного анализа различных твердых веществ. Метод обладает достаточной достоверностью определения содержания элементов в широком интервале концентраций (от 10 до 100 ат.%). И в специализированных научно-исследовательских центрах Химического факультета МГУ и Университета Гумбальдов (Берлин). Анализ на фтор проводился путем сплавления образцов с карбонатами щелочных металлов, последующей отгонкой H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и сопоставлением данных, полученных с использованием фтор-ионного электрода с калибровочной шкалой, строящейся непосредственно для каждой отдельной серии экспериментов Кроме этого, использовали результаты элементного анализа на фтор части исследуемых соединений, полученные в аналитической лаборатории института Гумбальдов (Берлин).

Измерение <u>статической магнитной восприимчивости</u> проводилось на SQUIDмагнитомере MPMS-59 Quantum Design в температурном диапазоне 2 - 300К (Новосибирский ГУ). Количественная интерпретация магнитных свойств проводилась в рамках теоретической модели Гайзенберга-Дирака-Ван Флека. А также на магнетометре типа "весы Фарадея" при комнатной температуре (Химический факультет МГУ).

<u>Мессбауэрские исследования</u> соединений железа проводили на кафедре радиохимии Химического факультета МГУ совместно с н.с. Панкратовым Д.А.

<u>Рентгенофлюоресцентный анализ</u> проводили на кафедре аналитической химии Химического факультета МГУ совместно с н.с. Сорокиной Н.М.

II.2.1. Синтез трифторацета алюминия.

Взаимодействием металлического алюминия или свежеосажденного гидроксида алюминия с водным раствором трифторуксусной кислоты синтезирован пентагидрат трифторацетата алюминия [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Al(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> (1) Состав установлен на основании результатов РСтА.

 $2\text{Al} + 6\text{CF}_3\text{COOH} + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CF}_3\text{COO})_2](\text{CF}_3\text{COO})_4 + 3\text{H}_2\uparrow$ 

 $2AI(OH)_3 + 6CF_3COOH + 4H_2O \longrightarrow [AI(H_2O)_6][AI(H_2O)_4(CF_3COO)_2](CF_3COO)_4$ 

Выдерживание соединения 1 при температуре 80°С в течение 3 суток в эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и обработка 1 ангидридом трифторуксусной кислоты приводит к образованию неустойчивого на воздухе белого рентгеноаморфного соединения Al(OH)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (2). Состав соединения 2 установлен по совокупности результатов термогравиметрического анализа и метода ИК-спектроскопии.

На ИК-спектре 2 широкая полоса поглощения (3400-3600 см<sup>-1</sup>), характерная для валентных колебаний молекулы воды, сменяется узкой и четкой линией, соответствующей колебаниям ОН-гидроксильной группы. Линии валентных колебаний vCOO<sup>-</sup> и vCF<sub>3</sub> смещены в коротковолновую область, что соответствует увеличению симметрии COO-групп, изменению характера координации трифторацетатного аниона от монодентатного в пентагидрате трифторацетата алюминия 1 до бидентатного в 2.

Трифторацетат алюминия [AI(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][AI(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> при нагревании на воздухе и в вакууме разлагается без перехода в газовую фазу с образованием единственного твердого продукта α-AIF<sub>3</sub>. Температура разложения на воздухе и в вакууме 340 и 300°С, соответственно. Значение удельной поверхности составило 4 и 51 м<sup>2</sup>/г для α-AIF<sub>3</sub>, полученного разложением трифторацетата алюминия на воздухе и в условиях динамического вакуума, соответственно (таблица 1).

Таблица 1.

Pea	ультаты	термограв	иметри	ческого	анализа	1.

Соединение	ΔT,°C	потеря массы, %		Продукт
		эксп.	теор.	
[A](H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][A](H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ] (CF <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub>	40-60	3.7	3.95	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ] (CF <sub>3</sub> COO)
[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> COO)	70-100	25.1	25.8	AI(OH)(CF3COO)2
Al(OH)(CF3COO)2	320-360	81.6	82.5	AlF3

11.2.2.1. Синтез трифторацетатов железа.

В зависимости от условий (таблица 2) взаимодействие металлического железа с трифторуксусной кислотой приводит к образованию различных продуктов.

Таблица 2.

Результаты взаимодействия Fe (мет ) с CF<sub>3</sub>COOH.

Исх.	Условия	Продукт	Метод анализа
	Динамический вакуум	Fe(CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	РСтА
Fe	избыток СF3COOH (CF3CO)4(CF3COOH)4 (CF3CO)0		РФА
	H <sub>2</sub> O, t	$[Fe_{3}(\mu_{3}-O)(CF_{3}COO)_{6}(H_{2}O)_{3}](H_{2}O)_{3.5}$ $[Fe_{3}(\mu_{3}-O)(CF_{3}COO)_{6}(H_{2}O)_{3}](H_{2}O)(CF_{3}COOH)$	РФА

При растворении Fe в водном растворе трифторуксусной кислоты в восстановительной атмосфере образуется тетрагидрат трифторацетата железа (II) Fe(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O **3**, являющийся аналогом ряда гидратов трифторацетатов двухвалентных переходных металлов.

Взаимодействие металлического железа с трифторуксусной кислотой в присутствии ангидрида трифторуксусной кислоты приводит к образованию

трифторацетатного комплекса железа Fe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>COOH)<sub>4</sub> **4** В качестве нейтральных лигандов выступают молекулы трифторуксусной кислоты.

При полном растворении металлического железа 8 водном растворе трифторуксусной киспоты при обычных усповиях согласно питературным данным происходит образование смеси трифторацетатных комплексов железа (III, III, II) составов [Fe3(µ3-O)(CF3COO)6(H2O)3](H2O)3.5 IFe3(113и О)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](H<sub>2</sub>O)(CF<sub>3</sub>COOH) (5). Перекристаллизация 5 из ацетона приводит к образованию единственного продукта [Fe3(ц3-O)(CF3COO)6(H2O)3](CH3C(O)CH3)4 (6). Состав 6 установлен на основании результатов РСтА. Переменная степень окисления атомов железа (III, III, III) в 5 и 6 дополнительно подтверждена результатами мессбауэровской спектроскопии (таблица 3).

Перекристаллизация гидратов нитрата и хлорида железа (III) из водного раствора трифторуксусной кислоты приводит к образованию трехъядерных оксотрифторацетатных комплексов железа (III), содержащих нитрат- или хлорид- анионы во внешней сфере комплекса.

 $3Fe(NO_3)_3 + 6CF_3COOH + 3H_2O \rightarrow [Fe_3^{((\mu_3-O))}(CF_3COO)_6(H_2O)_3]NO_3 + 5HNO_3$ 

3FeCl<sub>3</sub> + 6CF<sub>3</sub>COOH + 3H<sub>2</sub>O →[Fe<sub>3</sub><sup>m</sup>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]Cl + 5HCl

Методом мессбауэровской спектроскопии (рисунок 1, таблица 3) в настоящей работе исследованы трифторацетат железа (II) Fe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>COOH)<sub>4</sub> (4), продукт его окисления кислородом воздуха, а также ряд трехъядерных трифторацетатных комплексов железа (III,III,II): [Fe<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, [Fe<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](H<sub>2</sub>O)(CF<sub>3</sub>COOH) (5) и [Fe<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (6).

В спектре трифторацетатного комплекса железа Fe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>COOH)<sub>4</sub> (a) все пики могут быть отнесены к атомам железа (II). Наблюдаемая асимметрия дублета 1, а также набор дублетов малой интенсивности связаны с проявлением эффекта СТС, что согласуется с результатами структурного исследования комплекса Fe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>COOH)<sub>4</sub>. Выдерживание комплекса Fe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>COOH)<sub>4</sub> на воздухе в течение 50 минут приводит к окислению Fe (II) и превращению в трехъядерный комплекс Fe (III, III, II) 60% вещества по массе (спектр (б)).

Подспектр 1 спектра (в) относится к атомам трехвалентного железа. Значения хим. сдвигов  $\delta$  = 0.44 мм/с и квадрупольного расшепления  $\Delta$  = 0.92 хорошо укладываются в серию значений для солей трехвалентного железа. Подспектры 2, 3 и 5 по своим значениям  $\delta$  и  $\Delta$  могут быть отнесены к различающимся по энергиям типам атомов двухвалентного железа. Опираясь на ряд литературных работ, подспектр 4 может быть отнесен к атомам железа в смещанновалентном состоянии. В полученном спектре отношение интенсивностей сигналов двух-, трех- и смешанновалентных состояний атомов металла относится как 31 11:64 51:4.34, что отвечает суммарным состояниям железа Fe(II):Fe(III) как 33.32:66.68. Полученные данные свидетельствуют об образовании 8 данных **УСЛОВИЯХ** только смешанновалентных трехъядерных трифторацетатных комплексов Fe (III, III, II).



Рисунок 1. Мессбауэровские спектры трифторацетатных комплексов железа: (a)-Fe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> (4), (б)-Fe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>COOH)<sub>4</sub> выдержанный на воздухе в течение 50 минут, (в)-продукт взаимодействия Fe с CF<sub>3</sub>COOH (5), (г)-[Fe<sub>3</sub>( $\mu_3$ -O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (6)

Į	a	б	ПИ	Щ	а	3.

		NUTINACCI	сппая лар	artephotnika	I MELLUAY SPUB	CNIX CHERIDUS.
Образец	номер	δ, mm/s	$\Delta$ , mm/s	асимметрия	Γ, mm/s	Площадь
	подспектра					пика, %
Fe <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub>	1	1,28±0,01	2,85±0,01	1,16	0,25±0,01	70,41
(CF3COO)4	2	1,28±0,02	1,94±0,05	1	0,46±0,10	15,87
	3	1,17±0,02	3,96±0,09	1	0,32±0,09	6,13
	4	1,22±0,02	0,92±0,05	1	0,32±0,07	7,59
Fe2(CF3COO)+	1	1,28±0,01	1,96±0,01	1	0,35±0,01	27,28
(CF3COO)4	2	1,23±0,01	1,15±0,01	1	0,48±0,02	27,71
Выдержанный на	3	1,11±0,04	3,88±0,08	1	0,60	3,98
воздухе в течение 50	4	0,47±0,04	0,82±0,05	1	0,48±0,01	39,30
Fe + 50%	1	0.44±0.01	0.92±0.01	1	0.44±0.01	64.51
CF3COOH	2	1,21±0,01	1,58±0,01	1	0,27±0,01	17,34
	3	1,46±0,01	2,20±0,02	1	0,30±0,02	10,08
	4	0,66±0,01	1,43±0,02	1	0,19	4,34
	5	0,72±0,01	1,73±0,02	1	0,19	3,69
[Fe3(µ3-	1	0,46±0,01	1,05±0,01	0,83	0,23±0,01	61,21
O)(CF <sub>3</sub> COO) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O)	2	1,04±0,01	1,23±0,01	0,97	0,27±0,01	24,06
3](CH3C(O)CH3)4	3	0.26±0.01	0,91±0,01	1	0,19	14,73

Копичественная характеристика мессбауэровских спектров

Трехъядерный оксотрифторацетатный ацетоновый сольват исследован методом мессбауэровской спектроскопии, результаты представлены на спектре (г) Подспектр 2 отвечает атому железа в двухвалентном состоянии, подспектры 1 и 3-атомам железа в трехвалентном состоянии. Отношение площадей пиков близко к 1:2.

δ Значения И Δ, полученные при описании спектра (Fe3(113-О)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>[(CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, близки к соответствующим значениям для спектров трифторацетатных комплексов железа (III, III, II) 5. Наблюдаемые различия свидетельствуют о влиянии соседних молекул на величины реальных зарядов на атомах металла (плотность электронов в области ядра) и более выраженной обособленности [Fe<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-0)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] комплексных молекул 8 IFe3(u3-О)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> по отношению к насыщенным водородными связями [Fe<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(CF<sub>3</sub>COOH)<sub>y</sub> гидратным соединениям Ĉ сольватированными молекулами трифторуксусной кислоты.

11.2.3. Синтез трифторацетатов хрома.

Синтез трифторацетатных комплексов хрома из Cr (мет.) проводили в жестких условиях в присутствии химических окислителей или анодным растворением хрома.

Окисление металлического хрома или Cr(CO)<sub>6</sub> такими окислителями как производные шестивалентного хрома (CrO<sub>3</sub>, CrO<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>), Xe(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, концентрированная азотная кислота и CF<sub>3</sub>COONO приводит к образованию трифторацетатных комплексов хрома (III). Состав комплексов [Cr<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CF<sub>3</sub>COO)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>COOH) 7 и [Cr<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CF<sub>3</sub>COO)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] 8 установлен на основании результатов РСтА, условия синтеза представлены в таблице 4.

Таблица 4.

Vaganua outraaa 7

			coa / N O
Исходные реагенты	Условия	Продукт	Метод анализа
Сг мет., H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 50% CF <sub>3</sub> COOH	t, 30 часов	[Cr3(µ3-O)(CF3COO)6(CF3COO)(H2O)2]	РСтА
Cr(CO) <sub>6</sub> , CF <sub>3</sub> COOH	кат. кол-ва HNO <sub>3</sub> или CrO <sub>3</sub> , экс. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(CF <sub>3</sub> COOH)	
Cr Met, Xe(CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	перекр. из (СН3)2О	Cr <sub>3</sub> (µ <sub>3</sub> -O)(CF <sub>3</sub> COO) <sub>6</sub> (CF <sub>3</sub> COO)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	РСтА

Процесс анодного растворения металлического хрома проводили в изолированной от влаги воздуха электролитической ячейке в растворах трифторуксусной кислоты в ацетонитриле, тетрагидрофуране, пиридине и воде. Характеристики процессов представлены в таблице 5. Критерием окончания электрохимического процесса служило падение силы тока в системе, выход реакции по току во всех случаях составлял 100%. Масса электрохимически растворенного металла хорошо согласуется с массой выделенных соединений, что свидетельствует о протекании единственного и необратимого процесса в каждой системе.

Таблица 5.

Характеристики процесса анодного растворения металлического хрома.

U, B	Т, К	Imax, A	Объемное соотношение	Продукт синтеза
	1		DOCTRODUCTOREN 1	Время проведения процесса / количественный
		1		выход продукта реакции

		0.01	CF <sub>3</sub> COOH – CH <sub>3</sub> CN	Сг <sub>3</sub> (µ <sub>3</sub> -O)(CF <sub>3</sub> COO) <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> COOH) <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> COO) 75 ч / 5,3 г
8	343-353	0.001	CF3COOH – THF (C4H8O)	С <b>г<sub>3</sub>(µ3-О)(СF3COO)6(СН3COOH)2(ТНF)</b> 90 ч / 0,6 г
		0.08	CF <sub>3</sub> COOH – py (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)	45 ч/ 12 г
		0.8	CF3COOH – H <sub>2</sub> O	5 y/8r

Состав комплексов хрома (III) Cr<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO) (9) и (III, III, II) Cr<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>(THF) (10) установлен на основании результатов РСтА. Определение степени окисления обоих комплексов дополнительно подтверждено исследованием магнитной восприимчивости. Таким образом, показана возможность направленного синтеза комплексов, содержащих атом металла в различных степенях окисления.

Неустойчивый на воздухе трифторацетатный комплекс хрома (II) Cr<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>COOH)<sub>4</sub> (11) получен взаимодействием ацетата двухвалентного хрома Cr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> с трифторуксусной кислотой в присутствии большого количества (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O. Состав 11 установлен на основании результатов элементного анализа и РФА.

Взаимодействие гидратов нитрата и хлорида хрома (III) с избытком 99% трифторуксусной кислоты при нагревании приводит к образованию трехъядерных трифторацетатных комплексов хрома (III), содержащих NO<sub>3</sub>- или CI-анион во внешней сфере комплекса: [Cr<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](H<sub>2</sub>O)(CI) (13). Состав 12 установлен на основании результатов РСтА.

При использовании в качестве исходных реагентов смеси гидратов нитратов хрома (III), железа (III) и кобальта (II) может быть получен гетероядерный трифторацетатный  $[CrFeCo(\mu_3-O)(CF_3COO)_6(H_2O)_3](H_2O)(NO_3)$ (14). Соотношение комплекс состава Cr:Fe:Co металлов как 1:1:1 установлено на основании результатов ренттенофлюоресцентного анализа монокристаллических образцов. Согласно результатам ДТА-ТГ анализа 14 устойчиво в большом интервале температур 20–190°С. Поведение комплекса при дальнейшем нагревании соответствует смеси индивидуальных трифторацетатов хрома, железа и кобальта.

Восстановление СгО<sub>3</sub> этиловым спиртом в присутствии СF<sub>3</sub>COOH приводит к образованию комплекса Cr<sub>3</sub>(µ<sub>3-</sub>O)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O) (**15**). Состав **15** установлен на основании результатов элементного, ДТА-ТГ анализов, ИК-спектроскопии и масс-спектрального анализа продуктов разложения.

Установлено, что нагревание молекулярных 7–10, ионных 12-14 и полимерных 11, 15 комплексов хрома сопровождается разложением без перехода комплексов в газовую фазу, конечными продуктами термолиза 15 являются Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrF<sub>3</sub> и смешанная фаза Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CrF<sub>3</sub> на воздухе, в вакууме и инертной атмосфере, соответственно.

II.2.4. Синтез трифторацетатов кобальта.

Взаимодействие металлического кобальта или производных кобальта (II) с водным раствором CF<sub>3</sub>COOH приводит к образованию тетрагидрата трифторацетата кобальта (II) Co(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O (**16**). При проведении процессов в растворах трифторуксусной кислоты в органических растворителях происходит образование тетрасольватов

трифторацетата кобальта-Co(CF3COO)2 4ру (17) (при проведении синтеза в растворе СF<sub>3</sub>СООН в пиридине). Составы 16 и 17 установлены по результатам РСтА.

Окисление 16 различными химическими окислителями или электрохимическим методом приводит к образованию трехъядерного трифторацетатного комплекса кобальта (III, III, III). Степень окисления атомов кобальта подтверждена результатами исследования магнитной восприимчивости комплекса (таблица 6).

Электрохимическое окисление 16 проводили в ячейке с разделительной мембраной. В анодное пространство электрода помещали раствор 16 в 60% трифторуксусной кислоте, в катодном находился 60% раствор трифторуксусной кислоты, электродами служили графитовые стержни. Синтез проводили в течение 4.5 часов, при температуре 22°С и напряжении 9В. Максимальное значение I составляло 0.25А.

Таблица 6.

Параметр	Co(CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Продукт электролиза
Магнитная восприимчивость	<b>2.958 ·10<sup>-6</sup> см<sup>3</sup>/г</b>	2.412 · 10 <sup>-5</sup> см <sup>3</sup> /г
$\mu_{ m a \phi \phi}$	4.96	

II.3. Особенности кристаллического строения полученных трифторацетатных комплексов алюминия, хрома, железа и кобальта.

В настоящей работе методом рентгеноструктурного анализа определено кристаллическое строение 10 новых трифторацетатных комплексов. Полученные в работе соединения можно описать как моно- и трехъядерные. Описание особенностей кристаллического строения сделано согласно данной классификации.

II.3.1. Структурные особенности моноядерных трифторацетатных комплексов.

В работе синтезированы и исследованы методом РСтА следующие моноядерные  $[A1(H_2O)_6][A1(H_2O)_4(CF_3COO)_2](CF_3COO)_4$  (1),  $Fe(CF_3COO)_2 4H_2O$ комплексы: (3). Со(CF3COO)2 4H2O (16), Со(CF3COO)2 4py (17). Основные кристаллографические данные, детали съемки и уточнения структур приведены в таблице 7.

[AI(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][AI(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> **ПDИCYTCTBYЮT** B CTOVKTVDE два кристаллографически независимых атома алюминия. Искаженное октаэдрическое окружение атома AI(1) образуют четыре атома кислорода молекул воды и два атома кислорода монодентатных трифторацетатных групп. Фрагмент кристаллической структуры представлен на рисунке 2 (а), основные расстояния и валентные углы приведены в таблице 8. Атомы кислорода O(8) молекулы воды и O(2) трифторацетатной группы участвуют в образовании двух водородных связей внутри полиэдра Al(1). В искаженно-октаздрическое координационное окружение атома алюминия AI(2) входят шесть атомов кислорода молекул воды. Октаэдры Al(2)(H2O)6 и Al(1)(H2O)4(CF3COO)2, образовании водородных связей с некоординируемыми участвующие в трифторацетатными группами, образуют слои. Слои связаны между собой Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием. Общая схема межмолекулярных водородных связей в структуре [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Al(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> показана на рисунке 2 (b).

Независимая структурная единица [М(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> в кристаллических структурах карбоксилатных комплексов зафиксирована впервые.

N	Соединение	Сингония,	Параметры	Углы	V [Å <sup>3</sup> ].	T (K)	N1 <sup>*</sup>	R <sub>1</sub> c
		пр.гр.	a, b, c [Å]	α, β, γ [°]	Z, "	µ [мм <sup>-1</sup> ]	N <sub>2</sub> <sup>b</sup>	I>20(I)
					D <sub>выч</sub> [г/см <sup>3</sup> ]	θ [°]	N <sub>3</sub> <sup>c</sup>	wR <sub>2</sub>
1	$[Al(H_2O)_6][Al(H_2O)_4$	Монокл,	10.211(2),	90.00	1616.1(5)	293(2)	3143	0.0772
	$(CF_{3}COO)_{2}](CF_{3}COO)_{4}$	P2/C	13.992(3),	90.59(3)	4	0.278		0.1037
			11.312(2)	90.00	1.858	26.15		
3	Fe(CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Трикл.	8.2020(4)	73.960	590.05(9)	293	2207	0.0892
		P-1	9.1770(1)	63.810	2		1108	0.0956
			9.420(2)	69.620	1.969		184	
6	$[Fe_3(\mu_3-O)(CF_3COO)_6(H_2O)_3]$	Трикл.	10.698(1)	85.18(2)	3826.9(8)	298	28356	0.0647
	(CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	P-1	11.968(2)	78.24(1)	4	10.01	12563	0.1133
			20.040(4)	67.35(1)	1.578	28.0	387	
7	[Cr <sub>3</sub> (µ <sub>3</sub> -O)(CF <sub>3</sub> COO) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	Монокл.	12.195(3)	90.00	3605.5(12)	150	22717	0.0558
	(CF <sub>3</sub> COO)](CF <sub>3</sub> COOH)	P2(1)/c	15.117(2)	106.51(3)	4	10.26	7564	0.1069
			20.399(4)	90.00	2.051	23		
8	Cr <sub>3</sub> (µ <sub>3</sub> -O)(CF <sub>3</sub> COO) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	Монокл.	12.353(2)	90.00	3177.0(8)	100(2)	4189	0.1087
	(CF <sub>3</sub> COO)	P2(1)/n	14.833(2)	100.345(9	4	10.26	2570	0.1529
	· · · ·		17.625(2)	)	2.089	23		
				90.00		•		

- -

Таблица 7. Основные кристаллографические данные, детали съемки и уточнения структур 1, 3, 6-10, 12, 16-17.

Таблица 7 (продолжение). Основные кристаллографические данные, детали съемки и уточнения структур 1, 3, 6-10, 12, 16-17.

-

N	Соединение	Сингония,	Параметры	Углы	V [Å <sup>3</sup> ],	T [K]	N <sub>1</sub> <sup>a</sup>	R <sub>i</sub> c
		пр.гр.	a, b, c [Å]	α, β, γ [°]	Ζ,	µ [мм⁻¹]	$N_2^{D}$	I>2σ(I)   ,
					<b>D</b> <sub>выч</sub> [г/см <sup>3</sup> ]	θ [°]	N <sub>3</sub> <sup>c</sup>	$wR_2$
9	Cr <sub>3</sub> (µ <sub>3</sub> -O)(CF <sub>3</sub> COO) <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> COOH) <sub>2</sub>	Ромб.	22.851(4)	90.00	3586.6(9)	<b>.</b> 180	16995	0.0332
	(CF <sub>3</sub> COO)	$Pna2_1$	9.776(1)	90.00	4	10.77	7709	0.0551
			16.042(2)	90.00	2.008	28.0	598	
10	 Cr <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> .	Монокл.	9.866(1)	90.00	3671.5(9)	170	19334	0.0422
	O)(CF <sub>3</sub> COO) <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> COOH) <sub>2</sub> (THF)	$P2_1/c$	17.895(2)	100.75(2)	4	10.34	8273	0.1045
			21.167(4)	90.00	1.886	28.0	569	
12	$[Cr_{3}(\mu_{3}-O)(CF_{3}COO)_{6}(H_{2}O)_{3}]$	гексагон.	9.8930(10)	90.00	1641.4(4)	293(2)	1637	0.0355
	(NO <sub>3</sub> )H <sub>2</sub> O	P6(3)/m	9.8930(10)	90.00	2	10.77	897	0.0641
			19.366(4)	120.00	2.008	29.95	128	
16	Co(CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Трикл.	8.193(4)	75.01(4)	590.70	160	2133	0.1154
		P-1	9.105(5)	64.14(4)	2		1285	0.1469
			9.383(4)	71.27(4)	1.962		172	
17	Co(CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4py	Трикл.	9.116(4)	109.93(4)	2561.7(16)	150	4586	0.0652
		P-1	16.618(5)	94.73(4)	2		2456	0.0857
			18.057(6)	90.02(4)		_	326	

N<sub>1</sub><sup>a</sup> – количество независимых рефлексов. N<sub>2</sub><sup>b</sup> – количество рефлексов с I>2σ(I). N<sub>3</sub><sup>c</sup> – число уточняемых параметров.



Рисунок Фрагмент 2. кристаллической структуры [Al(H2O)6][Al(H2O)4(CF3COO)2](CF3COO)4 (а) и проекция на плоскость (bc) (b).

3

Таблица 8.

Me	жатомных расстояний	ИВС
Pa	сстояние d	Å
0(	(2A)-C(1) 1.2	7(2)
0	D(3)-C(3) 1.24	10(9)
0	D(4)-C(3) 1.24	12(9)
0	D(5)-C(5) 1.24	14(9)
0	D(6)-C(5) 1.2	3(1)
C	C(1)-C(2) 1.5	4(1)
C	C(2)-F(1) 1.3	0(1)
C	C(2)-F(2) 1.3	0(1)
C	C(2)-F(3) 1.3	1(1)
C	C(3)-C(4) 1.5	3(1)
C C	C(2)-F(3) C(3)-C(4)	1.3 1.5

pe 1.

Тетрагидраты трифторацетатов железа (II) (3) и кобальта (II) (16) относятся к структурным аналогам тетрагидратов галогензамещенных ацетатов двухвалентных переходных металлов, таких как тетрагидраты трифторацетатов марганца, никеля, цинка, меди. Структура образована молекулами одного типа M(RCOO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>. В кристаллических структурах присутствует один кристаплографически независимый атом металла, искаженно октаздрическое окружение которого образовано двумя атомами кислорода монодентатных трифторацетатных групп и четырымя атомами кислорода молекул воды.

Фрагмент кристаллической структуры тетрагидрата трифторацетата железа представлен на рисунке 3. Основные расстояния и валентные углы в структурах 3 и 16 приведены в таблице 9.



Рисунок 3. Фрагмент кристаллической структуры Fe(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O (a), система водородных связей в Fe(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O (b).

Атом железа лежит в плоскости четырех атомов кислорода молекул воды, о чем свидетельствуют величины углов О-Fe-O, равные в пределах погрешности 90°. В структуре четыре наиболее короткие связи образованы атомами металла и кислорода молекул воды, расстояния Fe-O<sub>H2O</sub> равны между собой в пределах погрешности. Связи M-O монодентатных трифторацетатных групп являются более длинными и превышают рассчитанные из среднестатистических значений ковалентных радиусов более чем на 0 1 Å. Аналогичное увеличение расстояния М-O характерно для ряда трифторацетатных комплексов и связано с ослаблением взаимодействия М-O за счет оттягивания электронной плотности с атома кислорода атомами фтора. Средние значения длин связей Fe-O в октаэдре хорошо согласуются с рассчитанными из среднестатистических значений ковалентных радиусов (2.128 Å и 2.13 Å соответственно).

Таблица 9.

<b>6</b>	3	15	17	3	15
Связь	d, Å	<i>d</i> , Å	угол	0	0
M-01(CF3C00)	2.179(6)	2.137	∠03FeO7	88.51(3)	91.84(3)
M-O3(CF3C00)	2.172(6)	2.143	∠O3FeO5	88.93(2)	87.83(2)
M-O5(H2O)	2.108(4)	2.130	∠01FeO7	87.30(2)	87.05(2)
M-O6(H2O)	2.112(4)	2.118	∠O1FeO5	91.84(3)	92.57(3)
M-07(H2O)	2.101(6)	2.093	∠05FeO6	177.52(3)	88.47(2)
M-08(H2O)	2.099(5)	2.087	∠07FeO8	176.53(3)	87.89(3)
O(1)-C(1)	1.267(39)	1.265	∠01C102	128.96(4)	132.62(4)
O(3)-C(3)	1.257(13)	1.258	∠03C3O4	129.39(5)	128.17(6)
C(1)-O(2)	1.211(30)	1.196			
C(3)-O(4)	1.217(44)	1.259			

Основные межатомные расстояния и валентные углы в структурах 3 и 15.

В кристаллической структуре Co(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O координация атома кобальта подобна координации атома Fe в 3, однако наблюдается несколько большее искажение валентных углов в координационном октаэдре M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>. Трифторацетатные группы в структурах 3 и 16 расположены в одной полуплоскости относительно плоскости

квадрата атомов кислорода [O(1)O(5)O(3)O(6)] и образуют водородные связи с атомами водорода одного атома кислорода O8. Согласно принятой в работе классификации, такое расположение трифторацетатных групп соответствует цис-положению трифторацетатных анионов.

Система внешнемолекулярных водородных связей связывает атомы кислорода молекулы воды О5 и О6 различных молекул M(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O попарно с атомами водорода H71 и H72 третьей молекулы тетрагидрата трифторацетата металла, формируя слоистую структуру соединения. Высота каждого слоя, таким образом, определяется утроенным расстоянием M–O Схема межмолекулярных водородных связей в 3 и 16 показана на рисунке 3.

Кристаллическая структура **17** молекулярная, образована двумя однотипными кристаллографически независимыми молекулами Co(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 4ру (рисунок 4), что обусловлено стерическими факторами и разупорядоченностью бензольных колец. Молекулы расположены относительно друг друга под углом близким к 90°.

Атомы кобальта Co1 и Co2 находятся в искаженном октаэдрическом окружении четырех атомов азота молекул пиридина, лежащих в экваториальной плоскости октаэдра и двух атомов кислорода монодентатных трифторацетатных групп. Трифторацетатные группы расположены в цис-положении относительно плоскости четырех атомов азота. Положение плоскостей бензольных колец молекул пиридина под некоторым углом (~10°) к экваториальной плоскости окружения атомов кобальта вызвано стерическими затруднениями.

Длины связей Со–О в 17 примерно на 0.06 Å короче соответствующих расстояний в 16, что определено большей донорной способностью пиридина как аксиального лиганда по отношению к воде, а также отсутствием в Co(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 4ру водородных связей.



Две кристаллографически независимые молекулы Со(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 4ру близки между собой по величинам межатомных расстояний и валентных углов, соответствующие значения представлены в таблице 10.

Рисунок 4. Молекулярное строение комплекса Co(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 4ру. Таблица 10. Межатомные расстояния в

крист	аллическои структуре	17.
Cal	4 2	

Расстояние Со1	d, Å	Расстояние Со2	<i>d</i> , À
Co1-O3	2.074	Co2-O5	2.060
Co1-O1	2.028	Co2-O7	2.096
Col-N3	2.160	Co2-N5	2.099
Col-N4	2.104	Co2-N6	2.176
Col-N1	2.249	Co2-N7	2.172
Co1-N2	2.153	Co2-N8	2.180

II.3.1. Структурные особенности трехъядерных трифторацетатных комплексов.

В работе исследованы методом РСтА следующие трехъядерные комплексы: [Fe<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (6), [Cr3(µ3-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CF<sub>3</sub>COO)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>COOH) (7), Cr<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CF<sub>3</sub>COO)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (8),  $Cr_3(\mu_3-O)(CF_3COO)_6(CH_3COOH)_2(CF_3COO)$ (9) И (111, 111. 11) Cr3(II3- $O)(CF_3COO)_6(CH_3COOH)_2(THF)$ (10).  $[Cr_3(\mu_3-O)(CF_3COO)_6(H_2O)_3](H_2O)(NO_3)$ (12). Основные кристаллографические данные, детали съемки и уточнения структур приведены в таблице 7.

Трехъядерный оксотрифторацетатный фрагмент [M<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(L)<sub>3</sub>]<sup>0,+</sup> является основной структурной группировкой трифторацетатных комплексов трехвалентных переходных металлов. Также в составе комплекса могут содержаться металлы в переменной степени окисления, формально описывающейся как III, III, III, Формирование трехъядерного каркаса происходит достаточно легко при использовании в качестве исходных соединений металлов (в данной работе 5, 7-10) или низковалентных производных (7), при взаимодействии CF<sub>3</sub>COOH с солями минеральных одноосновных кислот (12-14), и, как правило, сохраняется при перекристаллизации из других растворителей (6). Общие геометрические закономерности кристаллического строения сохраняются для ряда переходных металлов. Три атома металла расположены в вершинах практически правильного треугольника, расстояния М-М достаточно велики для всех исследованных соединений (~3.8 Å), непосредственного взаимодействия М--М, таким образом, не осуществляется. Положение атомов металла на таком расстоянии друг от друга фиксируют шесть бидентатнокоординированных мостиковых трифторацетатных групп, лимитируя площадь треугольника М<sub>3</sub>, и центральный атом связанный металла. кислорода, Ċ тремя атомами Тридентатнокоординированный атом кислорода лежит в плоскости треугольника М<sub>3</sub>, занимая наиболее выгодное положение. Фрагменты кристаллических структур 7, 12 представлены на рисунке 5.



 $O(CF_3COO)_6(H_2O)_2(CF_3COO)](CF_3COOH)$  (7),  $[Cr_3(\mu_3-O)(CF_3COO)_6(H_2O)_3](NO_3)(H_2O)$  (12)

Расстояния от трех атомов металла до из-О-атома кислорода обычно близки между собой, длина связи М-µз-О короче рассчитанной из среднестатистических значений ионных радиусов на 0.05-0.1 Å. что свидетельствует о значительном упрочнении связей металл-центральный атом кислорода и объясняет устойчивость трехъядерного оксокарбоксилатного каркаса. Остальные расстояния М-О в октаздре МО<sub>6</sub> соответствуют среднестатистическим значениям для каждого металла, а также зависят от природы аксиального лиганда. В смешанновалентных трехъядерных оксокарбоксилатных комплексах М (III, III, II) расстояния М-О до атомов кислорода бидентатных карбоксилатных групп и аксиальных лигандов отвечают рассчитанным из среднестатистических ионных радиусов по формуле гм-о=(2 fm(iii) + fm(iii)/3+ro, где fm(iii) ионный радиус металла в степени окисления (III), находящимся в октаэдрическом окружении, а гмш - радиус металла в степени окисления (II) В смешанновалентных соединениях 6 и 10 атомы металла кристаллографически неэквивалентны, но равенство соответствующих расстояний М-О в окружении каждого атома металла не позволяет дифференцировать их по степеням окисления по результатам рентгеноструктурного эксперимента Основные расстояния в структурах 6-7, 9-10, 12 представлены в таблице 11.

Доказательством присутствия во внешней сфере комплекса 7 молекул, а не анионов трифторуксусной кислоты служит наличие слабой водородной связи, образованной атомами кислорода O17 молекулы CF<sub>3</sub>COOH и атомом водорода H4 молекулы воды. Атом водорода H5 молекулы CF<sub>3</sub>COOH участвует в образовании водородной связи с атомом кислорода O14 трифторацетатной группы.

à

Таблица 11.

	(CF3COC	$1)_{6}(CH_{3}COOH)_{2}(1)$	HF) ( <b>10</b> ), [Cf3(µ3-	C)(CF3COO)6(H2O)3	(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) ( <b>12</b> )
Растояние, Å	6	7	9	10	12
M(1)-M(2)	3.333	3,354	3.344	3.352	3.311
M(2)-M(3)	3.339	3.350	3.387	3.333	
M(1)-M(3)	3.339	3.312	3.368	3.322	
M(1)-µ3O	1.912(3)	1.942(2)	1.900(3)	1.952(2)	1.912(2)
M(1)-O(1)	2.039(3)	1.980(2)	2.001(3)	2.072(2)	1.968(2)
M(1)-O(4)	2.094(3)	1.983(2)	1.995(2)	2.102(2)	
M(1)-O(5)	2.022(3)	1.991(2)	1.991(3)	2.09(2)	1.964(2)
M(1)-O(7)	2.043(3)	1.982(2)	2.002(3)	2.086(2)	
M(1)-O <sub>L</sub>	2.055(3)	1.992(2)	2.030(3)	2.115(2)	2.015(2)
M(2)-µ <sub>3</sub> O	1.897(3)	1.918(2)	1.948(3)	1.878(2)	
M(2)-O(2)	2.047(3)	2.051(2)	2.002(3)	2.045(2)	
M(2)-O(3)	2.061(3)	1.967(2)	2.002(3)	2.063(2)	
M(2)-O(8)	2.030(3)	1.970(2)	1.971(4)	2.049(2)	
M(2)-O(9)	2.049(3)	1.965(2)	1.980(3)	2.073(2)	
M(2)-OL	2.017(3)	1.985(2)	1.985(3)	2.070(2)	
M(3)-µ3O	1.971(3)	1.923(2)	1.982(2)	1.947(2)	
M(3)-O(6)	2.067(3)	1.982(2)	2.017(3)	2.078(2)	

Основные расстояния в Fe<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (6), [Cr<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO))(CF<sub>3</sub>COO)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)(CF<sub>3</sub>COO) (9), Cr<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO) (9), Cr<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)(CF<sub>3</sub>COO) (9), Cr<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO) (9), Cr<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO) (9), Cr<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO) (9), Cr<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO) (9), Cr<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO) (9), Cr<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO) (9), Cr<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)

M(3)-O(10)	2.050(3)	1.976(2)	1.989(3)	2.092(2)	
M(3)-O(11)	2.040(3)	2.007(2)	1.962(2)	2.093(2)	
M(3)-O(12)	2.068(3)	1.979(2)	1.982(3)	2.072(2)	
M(3)-O <sub>L</sub>	2.118(3)	1.966(2)	2.005(3)	2.089(2)	

<u>II.4.</u> <u>Каталитические свойства продуктов разложения трифторацетатных</u> комплексов переходных метаплов.

Каталитическая активность продуктов разложения трифторацетатных комплексов переходных металлов изучена в двух различных реакциях – фторировании хлорзамещенных углеводородов газообразным НF и реакциях фазовых превращений фуллеренов и синтеза алмазоподобных фаз.

<u>II.4 1.</u> Исследование продуктов разложения трифторацетата хрома и систем на его основе в реакциях фторирования хлорзамещенных углеводородов.

Исследование каталитической активности продуктов термолиза трифторацетатных комплексов проводили на примере реакции фторирования тетрахлорэтилена C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> газообразным HF при температуре 350°C.

 $C_2Cl_4 + HF \longrightarrow C_2HF_5 + C_2HF_4Cl + C_2HF_3Cl_2 + C_2HF_2Cl_3 + \dots$ 

Для исследования выбран продукт разложения трифторацетата хрома 15 и системы на его основе с фторидом цинка и оксофторидом циркония. Синтез фаз проводили разложением смесей трифторацетатов соответствующих металлов в рассчитанных соотношениях.

Разложение смесей трифторацетатов проводили двумя способами - в открытом тигле в атмосфере сухого аргона и в тройном слое алюминиевой фольги при продувании инертного газа (азота) через реактор (метод кросс-упаковка).

В первом случае сухую смесь трифторацетатов в кварцевом реакторе, заполненном аргоном, помещали в заранее разогретую до температуры 390 – 400 С муфельную печь. Составы полученных таким образом образцов представлены в таблице 12.

Полученные результаты, включающие суммарный выход реакции и процентное содержание продуктов фторирования в смеси, для исследованных каталитических систем представлены в таблице 12. Степень протекания (выход) реакции определяли по отношению суммарной массы продуктов реакции к общей массе газообразной смеси.

Таблица 12.

Количественный состав продуктов фторирования C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> в зависимости от состава катализатора, полученного открытым раздожением

						ieer egen;					
Со катал	став изатора	Выход продуктов фторирования									
Сг, мол%	Zn, мол%	C <sub>2</sub> HF <sub>5</sub>	C2HF4CI	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	CCl <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> HF <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> HF <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	CCl <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	выход
100	0	82.9	0.1	0.8	0	0	0.03	0.1	0.1	16.1	84
95	5	83.7	1.2	0	0	0.4	0.4	0.2	0.1	14.0	86
90	10	0	0.03	0.2	0	0.3	0.1	43.4	0.6	55.5	45
80	20	8.4	1.8	0	0	0.3	1.0	0.2	5.1	83.2	17
50	50	0	0.4	0	0	0.3	0.3	0.1	1.2	97.7	2
0	100	0	0.1	0.1	0	0.3	0.1	0.2	1.0	98.2	2

Второй способ разложения систем трифторацетатов заключался в термолизе прекурсора, завернутого в несколько слоев алюминиевой фольги, в трубчатой кварцевой печи при постоянном продувании через систему азота. Вещество помещали в холодную печь и нагревали до 400°С Образец выдерживали при этой температуре в течение 5–10 минут, после чего медленно охлаждали. Каталитическая активность всех исследованных составов представлена в таблице 13.

Таблица 13.

Сос катали	тав затора		Выход продуктов фторирования											
Сг, мол%	Zn, мол	C2HF5	C2HF4CI	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	CCl <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	C2HF3Cl2	C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	C2HF2Cl3	$C_2 HF_2 Cl_3 C_2 F_2 Cl_4 CCl_2 CCl_2$					
100	0	9.9	0.01	0.02	0	0.01	0.01	0.02	0.04	90.03	10			
95	5	4.6	1.0	0	0	0.3	0.1	0	0.02	94.03	6			
80	20	0.02	0.03	0.2	0	0.3	0.1	4.4	0.6	95.5	5			
70	30	8.4	1.8	0	0	0.3	1.0	0.2	5.1	83.2	2			
60	40	0	0.04	0	0	0.01	0	0.2	1.1	99.7	0			
50	50	B	0.1	0.06	0	83	0.1	0.2	10	99.2	0			

Количественный состав продуктов фторирования C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> в зависимости от состава катализатора, полученного методом Кросс-упаковки.



3

Рисунок 6. Результаты адсорбирции аммиака на образцах: (а) образец состава 95мол%CrF<sub>3</sub>—5мол%ZnF<sub>2</sub>, полученный открытым способом, (b)-полученный разложением трифторацетатов в алюминиевой фольге.

Исследование каталитической активности продуктов разложения трифторацетата хрома и систем на его основе в инертной атмосфере в реакциях фторирования C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> показало, что удается не только достичь результатов промышленного катализатора (материала на основе Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), но и получить селективность выхода продуктов фторирования, что не было достигнуто при использовании Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что большое значение принимает метод получения каталитически активного материала. Так, в зависимости от способа термолиза трифторацетатного комплекса хрома (открытым методом и методом "кросс-упаковки"), количество каталитически активных центров образцов отличается на несколько порядков (рисунок 6).

#### <u>II.4.2. Исследование продуктов разложения трифторацетатов металлов в реакциях</u> фазовых превращений фуллерена.

Модифицирование фуллерена С<sub>60</sub> трифторацетатными комплексами меди, цинка, кобальта (II), никеля, марганца (II), железа (III) и хрома (III) проводили растворением 50

мг фуллерена С<sub>60</sub> и 2.5 мг модификатора в 1.25 мл ацетона, после чего раствор испаряли на воздухе, а сухой остаток доводили до постоянного веса. Далее фуллерен, модифицированный трифторацетатными комплексами переходных металлов, отжигали в токе кислорода в интервале температур 400–500°С до разложения трифторацетатов. Исследование фазовых превращений проводили при давлении 4–10ППа, в температурном интервале 500–700°С и времени выдержки 10–15 мин. Состав полученных фаз исследовали методом рентгенофазового анализа, результаты представлены в таблице 14.

Таблица 14.

¥.

Образец С6	Условия			м			
-	эксперимента			Графит	Алмаз		
		C60	тетрагон.	орторомб.	ромбоэд.		
Немодиф.	4-61 Tia	- 1	-	-	-	+	+
	700°С, 15мин						(только 6ГПа
Модиф.	4-61 TIa	-	-	-	-	+	+
Cu	700°С, 15мин						}
Модиф.	4-61 TIa	-	-	-	-	+	-
Zn	700°С, 15мин			(			
Модиф.	4-61 Tla	- 1	-	-	-	+	-
Co(II)	700°С, 15мнн						
Модиф.	4-61 Tla	- 1		- 1	-	+	-
Ni	700°С, 15мин	}					
Модиф.	4-61 Tia	-	+	+	+	+	-
Mn(II)	700°С, 15мин						
Модиф.	4-6ГПа	- 1	+	+	-	+	-
Fe(III)	700°С, 15мин	(					
Модиф.	4TTIa	-	+	+	+	+	+
Cr(III)	500°C, 15 MINH				1		

Результаты фазовых превращений фуллерена С<sub>60</sub> модифицированного трифторацетатными комплексами переходных металлов.

Модифицирование исходного фуллерена С<sub>50</sub> трифторацетатными комплексами железа, марганца и хрома приводит к стабилизации поллифулереновых фаз, причем наибольшая глубина превращения наблюдается в случае модифицирования фуллерена трифторацетатным комплексом хрома, что достигается более мягкими условиями протекания процесса.

<u>II.4.3.</u> Исследование возможности нанесения хромового катализатора на матрицы Al2O3, SiO2, цеолит.

Для нанесения на различные матрицы использовали продукт разложения трифторацетатного комплекса хрома 15. Нанесение осуществляли путем пропитки носителя водным раствором трифторацетата хрома так, чтобы на 1г. носителя приходилось 5ат.% хрома, с последующей термической обработкой пропитанного носителя.

В качестве носителей были выбраны матрицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и цеолитовые матрицы характеризующиеся большой величиной удельной поверхности и различным размером пор (таблица 15).

Средний размер молекупы Cr<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O) составляет 10 – 12 Å, таким образом, при нанесении исходного трифторацетата на носитель осуществляется

различная глубина пропитки, что в дальнейшем определит механизм каталитического процесса – поверхностный или внутрипорный катализ.

Так как при разложении трифторацетата хрома в зависимости от условий образуются различные продукты, термолиз пропитанной матрицы проводили в атмосферах инертного газа (азот) и кислорода. Режимы термолиза в обоих случаях оставались одинаковыми: плавный нагрев образца до 100°С, выдерживание 30 минут, повышение температуры до 300°С, выдерживание 30 минут и более резкий подъем до 500°С, что заведомо выше температуры полного разложения 15. Удельная поверхность полученных образцов представлена в таблице 15.

Таблица 15.

		1	рифторацетат	ным комплексом хрома	
	Разложение	в токе О2	Разложение в вакууме		
Носитель	Удельная п	оверхность, м <sup>2</sup> /r	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г		
	Исходн. обр	Модиф.обр. Сг3О2(СР3СОО)3 (СН3СОО)2(Н2О) 5%	Исходн. өбр	Модиф.обр. Сr <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (СF <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) 5%	
Na-Y	662	3.74	662	1.24	
SiO <sub>2</sub>	970	2.83	970	1.11	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	234	177.1	234	210.32	

Величины удельной поверхности матриц Na-Y, SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированных трифторацетатным комплексом хрома.

Так, модифицирование исходной высокопористой матрицы Na-Y, SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> трифторацетатным комплексом хрома (III) с последующим разложением трифторацетата приводит практически к полному разрушению микропористой структуры носителя и резкому падению значений удельной поверхности образцов, что связано с большой реакционной способностью фторпроизводных, образующихся в результате термолиза трифторацетатного комплекса.

Проведенные исследования показывают принципиальную возможность использования продуктов термолиза трифторацетатных комплексов в качестве каталитически активных материалов. Для исследования каталитической активности нанесенных катализаторов необходимо использование более химически инертных высокопористых носителей.

#### Основные результаты и выводы:

1. Синтезировано 17 новых трифторацетатных комплексов и исследовано кристаллическое строение 10 новых соединений методом рентгеноструктурного анализа.

 Зафиксирован ранее неизвестный катионный комплекс [М(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> как независимая структурная единица кристаллических структур карбоксилатов.

3. Предложены препаративные методики синтеза моно-, трех- и полиядерных трифторацетатных комплексов алюминия, хрома, железа и кобальта.

4. Показана устойчивость трехъядерных оксокарбоксилатных каркасов как структурных типов трифторацетатных комплексов трехвалентных металлов. Показано, что в образовании трехъядерных трифторацетатных комплексов могут участвовать как атомы металла в одинаковой (III), так и в смешанной степени окисления (III, III, III). Впервые выделен гетероядерный трифторацетатный комплекс железа, кобальта, хрома. 5. Исследованы термические свойства трифторацетатных комплексов хрома, алюминия, железа и кобальта. Показано, что трифторацетатные комплексы железа и кобальта способны переходить в газовую фазу без разложения. Для трифторацетатных комплексов алюминия и хрома предложены схемы термолиза.

6. Показана принципиальная возможность и перспективность использования продуктов разложения трифторацетатных комплексов переходных металлов в качестве катализаторов в различных процессах: фторировании хлорзамещенных углеводородов и в процессах фазовых превращений фуллеренов.

#### Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

- Глазунова Т.Ю., Болталин А.И., Троянов С.И. Синтез и кристаллическая структура новых трехъядерных трифторацетатных комплексов хрома Cr<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO) и Cr<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>(THF). Корд. Химия, №4. Р.121.2005.
- Tatyana Yu. Glazunova, Alexander I. Boltalin and Sergey I. Troyanov., Synthesis and crystal structure of trinuclear carboxylate complexes M<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>L<sub>3</sub>. Mendeleev Commun. №4. P.141.2004.
- Болталин А.И., Глазунова Т.Ю., Троянов С.И. Электрохимический синтез новых µзоксотрехъядерных комплексов трифторацетатов хрома. Научная конференция по неорганической химии и радиохимии, посвященная 100-летию со дня рождения академика В.И.Спицына. Москва, 2002.
- Глазунова Т.Ю. Изучение термической устойчивости трифторацетата хрома и некоторые свойства продуктов его разложения. II школа-семинар "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения". Дубна, 2-5 марта 2002г.
- Глазунова Т.Ю. Болталин А.И. Применение дифференциально-термического метода анализа с масс-спектральным анализом продуктов разложения для идентификации функционально важных фаз. Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-02". Секция неорганических веществ и материалов. Москва, 11-15 апреля 2002.
- Глазунова Т.Ю., Терещенко Д.С., Болталин А.И., Миронов А.В. Синтез и кристаллическая структура оксотрехъядерного комплекса хрома (III) [Cr<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O). III школа-семинар "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения". Март, 2003. Дубна.
- Глазунова Т.Ю. Синтез и кристаллическая структура новых трехъядерных комплексов оксотрифторацетатов хрома. Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-03". Секция неорганических веществ и материалов. Москва, 12-16 апреля 2003.
- 10. Глазунова Т.Ю., Болталин А.И., Троянов С.И. Синтез и кристаллическая структура трифторацетата алюминия [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Al(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>. Ш-ая Национальная кристаллографическая конференция. Май, 2003, Черноголовка.
- 11. Глазунова Т.Ю., Болталин А.И., Новоторцев В.М., Троянов С.И. Новые оксотрехъядерные комплексы трифторацетатов хрома: Магнитные свойства, синтез и кристаллическая структура. XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Киев, 10-13 июня 2003г

- Pushkin A.N., Bezzubov A.A., Lushov A.A., Rudenko A.P., Boltalina O.V., Gulish O.K., Boltalin A.I. and Glazunova T.Yu. Oxidative fragmentation of the spheroidal [60] molecule. 6<sup>th</sup> Biennial International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters". p.62, June 30 – July 4, 2003, St.Petersburg, Rossia.
- Pushkin A.N., Lushov A.A., Gulish O.K., Rudenko A.P., Boltalina O.V., Genchel V.K., Boltalin A.I. and Glazunova T Yu. The influence of fhe transition metal compounds on oxidation and phase transformation of fullerene C<sub>60</sub>. 6<sup>th</sup> Biennial International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters", p.116. June 30 – July 4, 2003, St.Petersburg, Rossia.
- 14. Глазунова Т.Ю., Болталин А.И. Исследование возможности применения оксофторида хрома (III) в качестве катализатора в реакциях фторирования хлорзамещенных углеводородов. Международная конференция "Фуекционализированные материалы". Киев. 2002.
- 15. Glazunova T.Yu., Boltalin A.I., Trojanov S.I. Studies of trinuclear carboxylate complexes [M<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>θ</sub>L]L'. 7-HTMS Jule, 2004. Moscaw.
- 16. Глазунова Т.Ю. Трехъядерные оксокарбоксилатные комплексы переходных 3-d металлов состава [М<sub>3</sub>(µ<sub>3</sub>-O)(RCOO)<sub>6</sub>(L)<sub>3</sub>](L). Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-04". Секция неорганических веществ и материалов. 12-16 апреля 2004. Москва.
- 17. Glazunova T.Yu., Boltalin A.I., Trojanov S.I. Studies of trinuclear carboxylate complexes [M<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>L]L'. Solid state chemistry. 12-19 September. 2004, Prague.

r

ł

Подписано в печать *23,05* 200.5 года. Заказ № *28*. Формат 60х90/<sub>16</sub>. Усл. печ. *л. (, 5*. Тираж *100* экз. Отпечатано на ризографе в отделе оперативной печати и информации Химического факультета МГУ.

# ₩10823

РНБ Русский фонд

<u>2006-4</u> 8430