

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.315+547.442

О СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ ТРИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЖЕЛЕЗА(III)

© 2007 П.А. Стабников*, Н.В. Первухина, И.А. Байдина,
Л.А. Шелудякова, С.В. Борисов

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 26 января 2006 г.

Проведено уточнение кристаллической структуры трис-ацетилацетоната железа. Кристаллографические данные при 293 К: $a = 15,4524(5)$, $b = 13,5876(4)$, $c = 16,5729(7)$ Å, $Z = 8$; при 150 К: $a = 15,2541(4)$, $b = 13,4451(3)$, $c = 16,4256(5)$ Å, $Z = 8$. Структура молекулярная, построенная из изолированных молекул. Координационный полиэдр железа почти правильный октаэдр, расстояния Fe—O 1,977—2,003 Å (293 К) и 1,982—2,006 (150 К). В кристалле комплексы упакованы в слои, атомы железа располагаются в одной плоскости, образуя почти правильную тригональную сетку с расстояниями Fe...Fe 7,558—8,103 Å (293 К) и 7,472—8,017 Å (150 К). Следующий слой располагается точно под первым, расстояния — Fe...Fe 8,303 Å (293 К) и 8,236 Å (150 К).

Ключевые слова: трис-ацетилацетонат железа, кристаллическая структура, ИК спектр.

Структурным исследованиям β-дикетонатов металлов в литературе уделяется большое внимание. Упаковки трис-ацетилацетонатов металлов $M(aa)_3$ рассмотрены, в частности, в обзорах Астбэри [1] и Школьниковой [2]. В данной работе мы будем придерживаться обозначений модификаций, предложенных Астбэри. Кристаллографические характеристики различных модификаций трис-ацетилацетонатов переходных металлов, приведенные в Кембриджском банке структурных данных (CSDB), представлены в табл. 1, теоретические штрих-диаграммы фаз, полученные на основе этих данных, — на рис. 1. Трис-ацетилацетонаты таких металлов, как In и Ru, кристаллизуются как в α-, так и в β-модификациях, а Sc(aa)₃ и Fe(aa)₃ [3–5] — только в β-модификации.

Структура Fe(aa)₃ впервые определена в 1967 г. фотометодом [3] в пространственной группе $Pbca$ ($R = 0,079$), а в 1996 г. она была переуточнена в пространственной группе $P2_12_12_1$ с двумя кристаллографически независимыми молекулами комплекса в ячейке [4]. Согласно [4] переопределение было вызвано низким значением R -фактора и большими стандартными отклонениями в координатах атомов в работе [3]. Переуточнение структуры Fe(aa)₃ в пространственной группе $P2_12_12_1$ позволило снизить значение R -фактора до 0,038. В CSDB последняя структура отмечена как "re-interpretation structure [3]", т.е. более надежная, чем [3]. Но в 2001 г. при 20 К структура Fe(aa)₃ была снова определена в пространственной группе $Pbca$ [5] ($R = 0,053$). Остается неясным вопрос об истинной пространственной группе Fe(aa)₃. Если истинной является пространственная группа $P2_12_12_1$, то необходимо также переуточнить и β-модификации трис-ацетилацетонатов In, Ru и Sc. В связи с этим мы решили получить трис-ацетилацетонаты железа, скандия и индия, установить степень их чистоты, исследовать их кристаллы и выяснить, насколько обоснованно понижение симметрии β-модификации от пространственной группы $Pbca$ до пространственной группы $P2_12_12_1$.

* E-mail: stabnik@che.nsk.su

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики пяти упаковок трис-ацетилацетонатов переходных металлов

Фаза	Один представитель фазы	Сингония, Пр. гр., Z	Параметры		V, V/Z	Изоструктурные трис-ацетилацетонаты других металлов
			a b c	α β γ		
α	Al(aa) ₃ [6]	Монокл.	14,002	90	1701,8	Al; Co; Ga; In; Ir; Mn; Os; Rh, Ru; Tc; Ti
	ALACAC11	<i>P2₁/c</i>	7,534	98,81	425,5	
	1 независ.	4	16,325	90		
β	Fe(aa) ₃ [3]	Ромбич.	15,471	90	3479,5	Fe; In; Ru; Sc
	FEACAC	<i>Pbca</i>	13,577	90	434,9	
	1 независ.	8	16,565	90		
β'	Fe(aa) ₃ [4]	Ромбич.	13,585	90	3478,2	
	FEACAC02	<i>P2₁2₁2₁</i>	15,458	90	434,8	
	2 независ.	8	16,563	90		
γ	Al(aa) ₃ [7]	Ромбич.	15,699	90	6830,8	[Al+(2,5÷10 %)Fe] [10]
	ALACAC10	<i>Pna2₁</i>	32,546	90	426,9	
	4 независ.	16	13,369	90		
δ	In(aa) ₃ [8]	Монокл.	8,209	90	1789,3	Mo
	ACACIN	<i>P2₁/n</i>	13,301	90,89	447,3	
	1 независ.	4	16,389	90		
ε^*	Mn(aa) ₃ [9]	Монокл.	7,786	90	1781,5	
	ACACMN21	<i>P2₁/n</i>	27,975	103,3	429,6	
	1 независ.	4	8,020	90		

* Результаты [9] требуют дополнительного подтверждения. Данная фаза является небольшой примесью к α -фазе, и кристаллы выращены в условиях, при которых нельзя гарантировать стабильность иона Mn³⁺.

Экспериментальная часть. Комплекс Fe(aa)₃ получали при сливании водно-спиртовых растворов FeCl₃·6H₂O (ч.д.а.), дополнительно очищенного по методике [11], и ацетилацетона (99 %, фирмы MERCK), нейтрализованного NaOH (ч.д.а.) по методике [12]. Комплексы Sc(aa)₃ и In(aa)₃ получали из Sc₂O₃ (ос.ч.) и In (ос.ч.) растворением в HCl (ос.ч.), упариванием растворов, а затем в водно-спиртовой среде также по методике [12]. Очистку всех комплексов проводили сублимацией ($P = 1 \cdot 10^{-2}$ Торр, $T = 200\text{—}210$ °C). Очищенные комплексы анализировали в Новосибирском институте органической химии СО РАН на содержание C и H: (для Fe(aa)₃ C, % теор./эксп. 51,01/50,7, H % теор./эксп. 5,99/5,9; для Sc(aa)₃ C % теор./эксп. 52,64/52,7, H, % теор./эксп. 6,18/6,9; для In(aa)₃ C % теор./эксп. 43,71/43,7, H% теор./эксп. 5,14/5,1). Количественный спектральный анализ на спектрографе PGS-2 показал, что примеси переходных металлов в очищенных комплексах ниже предела обнаружения метода ($<1 \cdot 10^{-3}$ мас.%). Температуры плавления, установленные на столике Бюэтиуса, равны: для Fe(aa)₃ 456 К, что согласуется с величиной в 454 К [13, 14], для Sc(aa)₃ 463 К, что согласуется с 461 К [13], для In(aa)₃ 462 К.

ИК спектры очищенных комплексов сняты на Фурье-спектрометре SCIMITAR FTS 2000. Образцы готовили в виде таблеток с KBr. Спектры всех комплексов подобны, поэтому на рис. 2 приведен только спектр Fe(aa)₃.

Монокристаллы Fe(aa)₃ для рентгеноструктурного исследования выращивали из разных растворителей. Замечено, что получаемые монокристаллы часто имеют разную форму — либо гексагональные пластинки, либо уплощенные параллелепипеды. Рентгенографическое исследование показало, что все образцы, независимо от огранки, принадлежат к одной β -модификации.

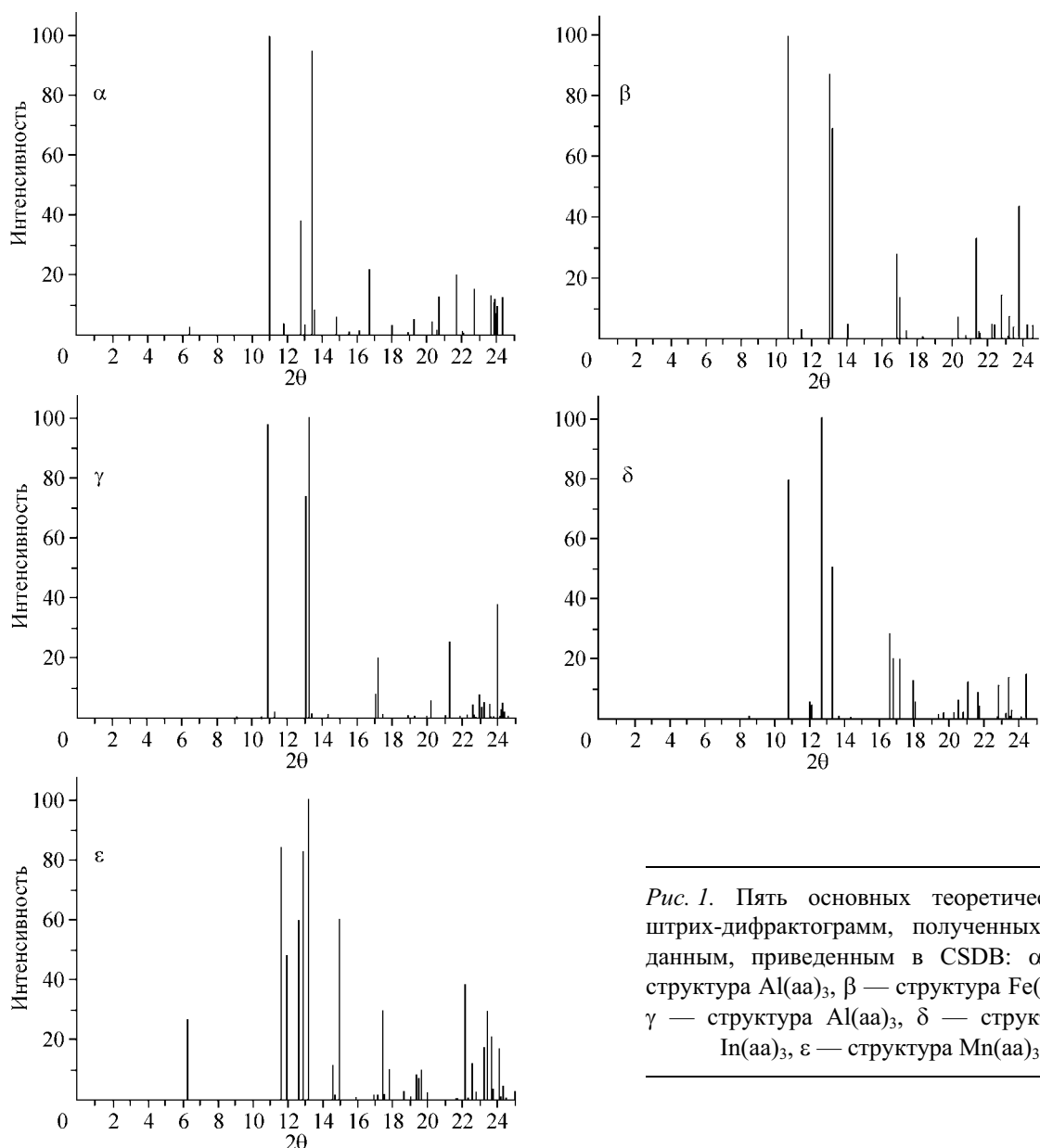
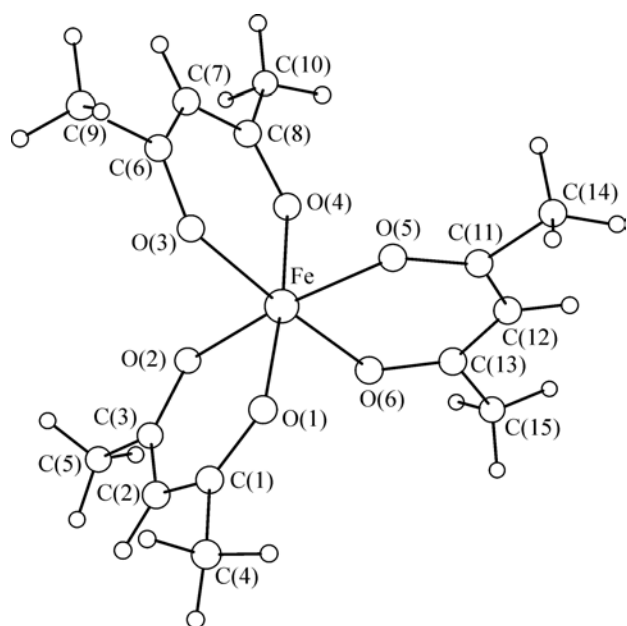


Рис. 1. Пять основных теоретических штрих-дифрактограмм, полученных по данным, приведенным в CSDB: α — структура Al(aa)₃, β — структура Fe(aa)₃, γ — структура Al(aa)₃, δ — структура In(aa)₃, ε — структура Mn(aa)₃

Для исследования был отобран монокристалл размерами 0,22×0,20×0,10 мм. Дифракционные данные получены по стандартной методике при 293 К (**I**) и 150 К (**II**) на автоматическом дифрактометре Bruker X8APEX с 4 К CCD детектором [16]. Использовали излучение MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) с графитовым монохроматором.

Результаты и их обсуждение. Анализ массивов отражений, полученных при комнатной температуре и при 150 К, однозначно указывает на пространственную группу *Pbca*. Поглощение учитывали полуэмпирически с учетом интенсивности эквивалентных рефлексов. Структуры расшифрованы прямым методом [17] и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELX-97 [18]. Для сопоставления с результатами [4], где структура решена в нецентросимметричной пространственной группе $P2_12_12_1$, было также предпринято уточнение экспериментальных данных и в этой группе. Было установлено, что понижение симметрии до пространственной группы $P2_12_12_1$ не приводит к существенному уменьшению *R*-фактора. При 293 К в группе *Pbca* получено значение $R = 0,0377$, а в группе $P2_12_12_1$ $R = 0,0360$, при 150 К в группе *Pbca* $R = 0,0315$, а в группе $P2_12_12_1$ $R = 0,0299$. При сопоставлении положения атомов, получен-

Рис. 2. Структура комплекса Fe(aa)₃

ных при расшифровке структуры в разных пространственных группах, установлено, что изменения в координатах атомов не превышают стандартных отклонений. Все это не дает оснований для сомнений в правильности симметрии группы *Pbca* для структуры Fe(aa)₃. Проведенная работа позволяет сделать вывод о нецелесообразности понижать симметрию кристалла Fe(aa)₃ ни при комнатной, ни при низкой температурах. Поэтому ниже мы приводим результаты уточнения этой структуры только в пространственной группе *Pbca*.

Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента для **I**, **II** приведены в табл. 2, координаты атомов и основные геометрические характеристики координационных узлов в комплексе Fe(aa)₃ даны в табл. 3 и 4. Атомы водорода органических лигандов локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела.

Структура комплекса Fe(aa)₃ молекулярная, состоит из дискретных молекул, строение которых с нумерацией атомов приведено на рис. 2. Кристаллографический объем, приходящийся на одну молекулу, в **I** равен 435,0 и в **II** 421,1 Å³. Координационный полиэдр железа представляет собой почти правильный октаэдр, расстояния Fe—O и хелатные валентные углы OFeO лежат в интервале 1,9772(18)—2,0029(17) Å, 86,82(8)—95,41(8)° (**I**) и 1,9817(14)—2,0059(14) Å, 86,64(6)—95,74(6)° (**II**), связи имеют среднюю длину 1,9908(18) и 1,9957(14) Å для **I** и **II** соответственно, *транс*-углы отклоняются от 180° максимум на 6,64 для **I** и 6,85° для **II**. Два металлоцикла в координационном окружении атома Fe неплоские, углы перегиба по линиям O...O

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента

Параметр	Fe(aa) ₃ (I)	Fe(aa) ₃ (II)
Формула соединения	C ₁₅ H ₂₁ FeO ₆	C ₁₅ H ₂₁ FeO ₆
Молекулярный вес	353,17	353,17
Температура, К	293(2)	150(2)
Сингония	Орторомбическая	Орторомбическая
Простр. группа	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
Параметры ячейки: <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	15,4524(5), 13,5876(4), 16,5729(7)	15,2541(4), 13,4451(3), 16,4256(5)
<i>V</i> , Å ³	3479,7(2)	3368,77(15)
<i>Z</i>	8	8
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	1,348	1,393
<i>μ</i> , мм ⁻¹	0,890	0,919
Область съемки <i>θ</i> , град.	2,34—25,68	2,37—25,68
<i>I</i> _{<i>hkl</i>} измеренных	22666	21749
<i>I</i> _{<i>hkl</i>} > 2σ _{<i>I</i>}	3300 (<i>R</i> _{int} = 0,0499)	3190 (<i>R</i> _{int} = 0,0445]
GOOF для <i>F</i> ² _{<i>hkl</i>}	1,040	1,084
<i>R</i> (<i>I</i> > 2σ _{<i>I</i>})	0,0377 (<i>wR</i> ₂ = 0,0972)	0,0315 (<i>wR</i> ₂ = 0,0805)
<i>R</i> (<i>I</i> _{<i>hkl</i>} изм.)	0,0737 (<i>wR</i> ₂ = 0,1108)	0,0482 (<i>wR</i> ₂ = 0,0870)

Т а б л и ц а 3

Координаты атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные тепловые параметры ($\text{\AA} \times 10^3$) для $\text{Fe}(\text{aa})_3$ при $T = 293 \text{ K}$ (I) и $150(2) \text{ K}$ (II)

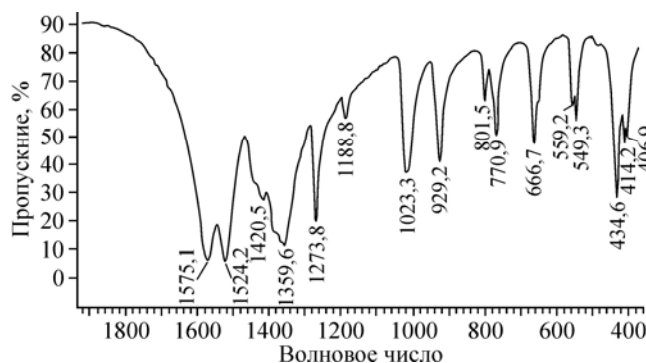
I					II				
АТОМ	x	y	z	$U_{\text{экв}}^*$	АТОМ	x	y	z	$U_{\text{экв}}^*$
Fe	1428(1)	2691(1)	2460(1)	49(1)	Fe	1431(1)	2728(1)	2456(1)	24(1)
O(1)	2381(1)	3676(1)	2514(1)	62(1)	O(1)	2392(1)	3733(1)	2522(1)	30(1)
O(2)	2022(1)	1955(1)	3331(1)	63(1)	O(2)	2019(1)	1988(1)	3348(1)	32(1)
O(3)	763(1)	3526(1)	3215(1)	65(1)	O(3)	740(1)	3580(1)	3203(1)	33(1)
O(4)	443(1)	1743(1)	2499(1)	63(1)	O(4)	432(1)	1767(1)	2481(1)	32(1)
O(5)	941(1)	3392(1)	1503(1)	67(1)	O(5)	954(1)	3420(1)	1469(1)	34(1)
O(6)	2025(1)	1801(1)	1674(1)	63(1)	O(6)	2053(1)	1818(1)	1680(1)	30(1)
C(1)	3039(2)	3687(2)	2960(2)	63(1)	C(1)	3073(1)	3731(2)	2964(1)	30(1)
C(2)	3252(2)	2941(2)	3494(2)	82(1)	C(2)	3291(2)	2963(2)	3498(2)	41(1)
C(3)	2756(2)	2124(2)	3642(2)	70(1)	C(3)	2777(2)	2141(2)	3655(1)	36(1)
C(4)	3611(2)	4575(2)	2887(2)	96(1)	C(4)	3658(2)	4624(2)	2903(2)	46(1)
C(5)	3062(3)	1345(3)	4226(2)	125(2)	C(5)	3090(2)	1346(2)	4230(2)	62(1)
C(6)	22(2)	3387(2)	3519(2)	66(1)	C(6)	-19(2)	3436(2)	3508(1)	32(1)
C(7)	-485(2)	2570(2)	3378(2)	73(1)	C(7)	-531(2)	2606(2)	3365(1)	35(1)
C(8)	-259(2)	1787(2)	2886(2)	61(1)	C(8)	-290(1)	1808(2)	2869(1)	29(1)
C(9)	-282(2)	4198(2)	4082(2)	107(1)	C(9)	-334(2)	4253(2)	4066(2)	50(1)
C(10)	-856(2)	918(2)	2793(2)	91(1)	C(10)	-886(2)	927(2)	2784(2)	45(1)
C(11)	965(2)	3154(2)	768(2)	67(1)	C(11)	973(2)	3143(2)	730(1)	34(1)
C(12)	1395(2)	2336(2)	470(2)	82(1)	C(12)	1402(2)	2301(2)	444(1)	42(1)
C(13)	1907(2)	1712(2)	920(2)	65(1)	C(13)	1933(1)	1698(2)	917(1)	32(1)
C(14)	495(2)	3833(2)	200(2)	105(1)	C(14)	505(2)	3812(2)	138(2)	53(1)
C(15)	2389(2)	880(2)	519(2)	103(1)	C(15)	2445(2)	863(2)	532(2)	51(1)

* $U_{\text{экв}} = 1/3(U_{11}+U_{22}+U_{33})$.

Т а б л и ц а 4

Основные длины связей d , \AA и углы ω , град. в $\text{Fe}(\text{ac})_3$ (I и II)

Связь	I (293 K)	II (150 K)	Связь	I (293 K)	II (150 K)
	d	d		d	d
Fe—O(3)	1,9772(18)	1,9817(14)	Fe—O(4)	1,9944(19)	1,9984(15)
Fe—O(2)	1,9818(18)	1,9857(14)	Fe—O(5)	1,9974(18)	2,0056(15)
Fe—O(1)	1,9910(20)	1,9969(15)	Fe—O(6)	2,0029(17)	2,0059(14)
Угол	ω	ω	Угол	ω	ω
O(1)—Fe—O(2)	87,33(8)	88,10(6)	O(2)—Fe—O(5)	176,06(8)	173,15(6)
O(1)—Fe—O(3)	90,23(8)	88,01(6)	O(2)—Fe—O(6)	91,89(8)	87,10(6)
O(1)—Fe—O(4)	175,14(8)	175,08(6)	O(3)—Fe—O(4)	87,94(8)	87,47(6)
O(1)—Fe—O(5)	89,00(7)	89,78(6)	O(3)—Fe—O(5)	87,47(8)	92,24(6)
O(1)—Fe—O(6)	92,65(8)	95,74(6)	O(3)—Fe—O(6)	173,56(8)	176,09(6)
O(2)—Fe—O(3)	94,00(8)	94,19(6)	O(4)—Fe—O(5)	95,41(8)	92,33(6)
O(2)—Fe—O(4)	88,30(8)	90,30(6)	O(4)—Fe—O(6)	89,62(8)	88,82(6)
			O(6)—Fe—O(5)	86,82(8)	86,64(6)

Рис. 3. ИК спектр Fe(aa)₃

$d = 8,287$ (I) и $8,213$ (II) Å. Межмолекулярное КЧ в структуре равно $(6+2)$. Центральные атомы Fe лежат в одной плоскости и упакованы в почти правильную тригональную сетку 3^6 с расстояниями Fe...Fe $7,558$ — $8,103$ для (I) и $7,472$ — $8,017$ Å для (II). Следующий слой лежит точно под первым, межслоевое расстояние Fe...Fe $8,303$ Å (I) и $8,236$ Å (II).

Основные полосы поглощения спектра Fe(aa)₃ при комнатной температуре совпадают с известными литературными данными [15], согласно которым расчет частот и форм колебаний проведен для пространственной группы *Pbca*. В этой группе одна независимая молекула и нет различия в расстояниях C—O и C—C. Если же исходить из данных [4], в кристалле две независимые молекулы, для которых имеются различия в расстояниях C—O. В этом случае в ИК спектрах комплексов с двумя различающимися молекулами должны были бы проявиться расщепления полос, обусловленные колебаниями связей C—O и C—C. (Полосы, соответствующие колебаниям этих связей, как правило, перекрываются.) Однако в спектре Fe(aa)₃ в области проявления последних, а именно при 1572 , 1524 , 929 см⁻¹ (рис. 3), расщепления полос не наблюдается, что свидетельствует об эквивалентности всех молекул Fe(aa)₃ в кристалле, а следовательно, и верности выбора для этой упаковки пространственной группы *Pbca*.

Проведенное исследование кристаллов хорошо охарактеризованных Fe(aa)₃, Sc(aa)₃, In(aa)₃ показало, что в пространственной группе *Pbca* структура данных комплексов хорошо разрешима. Понижение симметрии до пространственной группы *P2₁2₁2₁* для Fe(aa)₃ не приводит к значительному уменьшению *R*-фактора. Мы можем только предположить, что в работе [4] понижение симметрии до пространственной группы *P2₁2₁2₁* могло быть связано с особенностями и условиями выращивания кристаллов или присутствием неконтролируемой примеси в комплексе. К сожалению, такая информация в работе [4] отсутствует, равно как и ИК спектры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Astbury W.T. // *Proc. Roy. Soc.* – 1926. – **A112**. – P. 448 – 467.
2. Школьников Л.М., Порай-Кошиц М.А. // *Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия.* – М.: ВИНТИ. – 1982. – **16**. – С. 117 – 231.
3. Iball J., Morgan C.H. // *Acta Crystallogr.* – 1967. – **23**. – P. 239.
4. Kabak M., Elmali A., Ozbey S. et al. // *Z. Kristallogr.* – 1996. – **211**. – P. 831 – 832.
5. Hu M.-L., Jio Z.-M., Miao Q., Fang L.-P. // *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* – 2001. – **216**. – S. 597.
6. Bott S.G., Fahlman B.D., Pierson M.L., Barron A.R. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2001. – P. 2148 – 2152.
7. McClelland B.W. // *Acta Crystallogr.* – **B31**. – 1975. – P. 2496 – 2498.
8. Rodrigez J.G., Cano F.H., Garsia-Blanco S. // *Cryst. Struct. Commun.* – 1979. – **8**. – P. 53.
9. Sults B.R., Marianelli R.S., Day V.W. // *Inorg. Chem.* – 1979. – **18**, N 7. – P. 1853 – 1858.
10. Алексеев А.В., Громилов С.А., Байдина И.А. и др. // *Журн. структур. химии.* – 2006. – **47**, № 2. – С. 332 – 339.
11. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. // *Чистые химические вещества.* – М.: Химия, 1974.
12. Fackler J.P. // *Progr. Inorg. Chem.* – 1966. – **7**. – P. 361 – 425.
13. Мошьер Р., Сиверс С. Газовая хроматография хелатов металлов. – М.: Мир, 1967.
14. Melia T.P., Merrifield R. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1970. – **32**. – P. 2573 – 2579.
15. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991.
16. Bruker AXS Inc. APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA, 2004.
17. Altomare A., Burla M.C., Camalli M. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* – 1999. – **32**. – P. 115 – 119.
18. Sheldrick G.M. SHELXS-97 and SHELXL-97. University of Göttingen, Germany, 1997.