

УДК 547.442+546.831+541.66

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРИРОВАННЫХ  
β-ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ(IV)**© 2007 **К.В. Жерикова\***, Н.Б. Морозова, Н.В. Куратьева, И.А. Байдина, П.А. Стабников,  
И.К. Игуменов*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 20 июля 2006 г.*

Проведен синтез и рентгеноструктурное исследование трех летучих комплексов циркония(IV): пивалоилтрифторацетоната циркония(IV)  $Zr(ptac)_4$ , трифторацетилацетоната циркония(IV)  $Zr(tfac)_4$  и гексафторацетилацетоната циркония(IV)  $Zr(hfac)_4$ . Кристаллографические данные для  $C_{32}H_{40}F_{12}ZrO_8$ :  $a = 19,9842(6)$ ,  $b = 11,8417(3)$ ,  $c = 16,4831(5)$  Å;  $\beta = 95,2880(10)^\circ$ , моноклинная сингония, пространственная группа  $Cc$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,491$  г/см<sup>3</sup>,  $R = 0,061$ . Кристаллографические данные для  $C_{20}H_{16}F_{12}ZrO_8$ :  $a = 21,5063(15)$ ,  $b = 7,9511(5)$ ,  $c = 16,0510(10)$  Å;  $\beta = 113,736(4)^\circ$ , моноклинная сингония, пространственная группа  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,860$  г/см<sup>3</sup>,  $R = 0,047$ . Кристаллографические данные для  $C_{20}H_4F_{24}ZrO_8$ :  $a = 15,3533(13)$ ,  $b = 20,2613(15)$ ,  $c = 19,6984(17)$  Å;  $\beta = 95,828(2)^\circ$ , моноклинная сингония, пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{выч}} = 2,004$  г/см<sup>3</sup>,  $R = 0,078$ . Все структуры молекулярные, построены из изолированных одноподъёмных комплексов состава  $Zr(\beta\text{-dik})_4$ . Координационное окружение атома циркония образовано восемью атомами кислорода четырех β-дикетонатных лигандов, координационный полиэдр — почти правильная квадратная антипризма. Расстояния Zr—O лежат в интервале 2,14—2,23 Å. В структурах комплексы связаны ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. На основе структурных данных методом атом-атомных потенциалов рассчитаны ван-дер-ваальсовы энергии кристаллических решеток исследуемых соединений.

**Ключевые слова:** β-дикетонаты циркония(IV), кристаллическая структура, моноподъёмный комплекс, энергия межмолекулярного взаимодействия.

На сегодняшний день оксидные пленки и покрытия являются интенсивно исследуемыми объектами. Благодаря разнообразию физико-химических свойств (высокая диэлектрическая проницаемость, каталитические свойства, химическая инертность, коррозионная устойчивость и т.д.) они активно используются в различных областях: интегральные микросхемы памяти, твердооксидные топливные элементы, химическая инженерия, сенсоры и т.д. Потенциально в качестве таких материалов рассматриваются покрытия целого ряда оксидов редкоземельных металлов, металлов IIIB и IVB подгрупп, в том числе и пленки на основе диоксида циркония [ 1 ]. Одним из методов нанесения пленок  $ZrO_2$  является метод химического осаждения из газовой фазы с использованием в качестве исходных веществ летучих координационных соединений металлов с органическими лигандами (MOCVD), среди которых могут быть успешно использованы комплексы циркония(IV) с β-дикетонами [ 2—4 ]. Однако, несмотря на определенные достижения в получении оксидных пленочных систем, нерешенной остается задача создания устойчивых MOCVD процессов, позволяющих осаждать пленки с воспроизводимым химическим, фазовым составом и структурой. Одна из причин сложившейся ситуации — отсутствие

---

\* E-mail: ksenia@che.nsk.su

знаний о поведении исходных соединений в конденсированной и газовой фазах, о структуре и термических свойствах соединений. На сегодняшний день для теноилтрифторацетоната циркония(IV)  $Zr(ttac)_4$  определены параметры ячейки [5], описаны кристаллические структуры дибензоилметана циркония(IV)  $Zr(dbm)_4$  [6], ацетилацетоната циркония(IV)  $Zr(acac)_4$  [7, 8] и гексафторацетилацетоната циркония(IV)  $Zr(hfac)_4$  [9].

В настоящей работе описаны кристаллические структуры трех фторированных комплексов циркония(IV): пивалоилтрифторацетоната циркония(IV)  $Zr(ptac)_4$ , трифторацетилацетоната циркония(IV)  $Zr(tfac)_4$  и гексафторацетилацетоната циркония(IV)  $Zr(hfac)_4$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез** и характеристика соединений циркония(IV) подробно описаны в [10]. Хелаты получали взаимодействием безводного хлорида циркония(IV) с избытком лиганда при нагревании с обратным охлаждением в инертном растворителе. Полученные соединения очищали методом вакуумной зонной сублимации в градиентной печи при  $P = (1-5) \cdot 10^{-2}$  Торр и  $T = 170$  °C ( $Zr(ptac)_4$ ),  $T = 160$  °C ( $Zr(tfac)_4$ ),  $T = 60$  °C ( $Zr(hfac)_4$ ); выход составил 90, 80 и 85 % соответственно. Соединения представляют собой кристаллические вещества белого цвета, хорошо растворимые в обычных органических растворителях,  $T_{пл} = 180-182$  °C ( $Zr(ptac)_4$ ),  $128-130$  °C ( $Zr(tfac)_4$ ),  $37-39$  °C ( $Zr(hfac)_4$ ).

**Рентгенографическое исследование** полученных соединений, проведенное на дифрактометре ДРОН-3М ( $CuK_{\alpha}$ -излучение) в области углов  $2\theta$  от 5 до 50° при комнатной температуре, свидетельствует об однофазности полученных продуктов.

Монокристаллы  $Zr(ptac)_4$  и  $Zr(tfac)_4$  для **рентгеноструктурного исследования** были выращены в потоке гелия при температуре 150 и 120 °C соответственно; монокристаллы  $Zr(hfac)_4$  получены медленным испарением в вакууме при температуре 45 °C. На воздухе кристаллы комплексов неустойчивы и разрушаются в течение недели.

Параметры элементарной ячейки и экспериментальные значения интенсивности для расшифровки кристаллических структур измерены при комнатной температуре и при  $-123(2)$  °C (для  $Zr(ptac)_4$ ) на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex ( $MoK_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор), оснащенный двухкоординатным CCD-детектором. Кристаллохимические характеристики исследованных соединений и основные параметры экспериментов приведены в табл. 1. Структуры расшифрованы стандартным методом тяжелого атома и уточнены в анизотропно-изотропном (для H) приближении, атомы водорода заданы геометрически. В концевых заместителях атомы фтора групп  $CF_3$  и атомы углерода групп  $CH_3$  имеют большие значения тепловых параметров, что свидетельствует о сохраняющейся даже при низкой температуре ротационной разупорядоченности. Основные межатомные расстояния и валентные углы комплексов приведены в табл. 2. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [11]. Дифрактограммы изученных соединений полностью проиндексированы по результатам исследования монокристаллов.

**Расчет энергии ван-дер-ваальсова межмолекулярного взаимодействия** ( $E_{crist}$ ) комплексов в кристаллах проведен методом атом-атомных потенциалов (ААП). Расчет проводили как на основе структурных данных, приведенных в CSDB (Cambridge Structure Data Base), так и с использованием данных, полученных нами.

Параметры потенциалов Букингема для расчетов методом ААП были взяты из работы П.М. Зоркого [12]. При отсутствии в структурных данных координат атомов водорода, их расчет проводили, исходя из геометрических соображений, а метильные группы заменялись "эффективным атомом" с глубиной потенциальной ямы 1,13 кДж/моль и равновесным расстоянием 4,20 Å [13]. Параметры потенциалов для атома циркония рассчитывали, исходя из глубины потенциальной ямы, равной 1,34 кДж/моль, и равновесного расстояния 4,20 Å. Энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия рассчитывали по формуле

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики и параметры дифракционного эксперимента для исследуемых комплексов циркония(IV)

Параметр	Zr(ptac) <sub>4</sub>	Zr(tfac) <sub>4</sub>	Zr(hfac) <sub>4</sub>
Брутто-формула	C <sub>32</sub> H <sub>40</sub> F <sub>12</sub> ZrO <sub>8</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> F <sub>12</sub> ZrO <sub>8</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>4</sub> F <sub>24</sub> ZrO <sub>8</sub>
Молекулярная масса	871,86	703,55	919,45
Температура, К	150(2)	293(2)	295(2)
a, b, c, Å	19,9842(6), 11,8417(3), 16,4831(5)	21,5063(15), 7,9511(5), 16,0510(10)	15,3533(13), 20,2613(15), 19,6984(17)
α, β, γ, град.	90, 95,288(1), 90	90, 113,736(4), 90	90, 95,828(2), 90
V, Å <sup>3</sup>	3884,07(19)	2512,5(3)	6096,1(9)
Пространственная группа, Z	Cc, 4	C2/c, 4	P2 <sub>1</sub> /c, 8
V/Z, Å <sup>3</sup>	971,02(95)	628,13(3)	762,0(2)
d <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1,491	1,860	2,004
Размер кристалла, мм	0,43×0,25×0,18	0,18×0,12×0,02	0,33×0,30×0,15
Область θ, град.	2,00—25,35	2,1—26,4	1,33—25,35
Число эксперим. / независ. отражений	11394 / 3548	7650 / 2563	36408 / 11167
R для отражений с I > 2σ(I)	0,0614	0,0469	0,0776
R для всех отражений	0,0683	0,0647	0,1076

$$E_{\text{cryst}} = \frac{1}{2} \sum_{k=2}^N \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[ -\frac{A_{i,j}}{R_{i,j}^6} + B_{i,j} \cdot e^{(-\alpha_{i,j} \cdot R_{i,j})} \right],$$

где k — номер соседней молекулы; N — число молекул из ближайшего окружения; i — номер атома первой молекулы; j — номер атома k-й молекулы; n — число атомов в молекуле; R<sub>i,j</sub> — расстояние между атомами i и j; A<sub>i,j</sub>, B<sub>i,j</sub>, α<sub>i,j</sub> — параметры атом-атомных потенциалов.

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния d, Å и валентные углы ω, град. исследуемых соединений циркония(IV)

Комплекс Zr(ptac) <sub>4</sub>				Комплекс Zr(tfac) <sub>4</sub>	
Связь	d	Связь	d	Связь	d
Zr(1)—O(11)	2,176(5)	C(11)—C(13)	1,362(13)	Zr(1)—O(11)	2,165(2)
Zr(1)—O(12)	2,194(6)	C(11)—C(14)	1,581(13)	Zr(1)—O(21)	2,179(2)
Zr(1)—O(21)	2,185(6)	C(12)—C(13)	1,456(15)	Zr(1)—O(12)	2,200(2)
Zr(1)—O(22)	2,186(6)	C(12)—C(15)	1,534(12)	Zr(1)—O(22)	2,210(2)
Zr(1)—O(31)	2,163(6)	C(21)—C(23)	1,366(15)	O(11)—C(12)	1,281(4)
Zr(1)—O(32)	2,185(6)	C(21)—C(24)	1,594(13)	O(12)—C(14)	1,256(4)
Zr(1)—O(41)	2,173(6)	C(22)—C(23)	1,436(15)	O(21)—C(22)	1,279(4)
Zr(1)—O(42)	2,169(6)	C(22)—C(25)	1,520(13)	O(22)—C(24)	1,257(4)
O(11)—C(11)	1,215(11)	C(31)—C(33)	1,355(15)	C(11)—C(12)	1,523(5)
O(12)—C(12)	1,235(11)	C(31)—C(34)	1,476(16)	C(12)—C(13)	1,366(5)
O(21)—C(21)	1,246(13)	C(32)—C(33)	1,413(14)	C(13)—C(14)	1,420(5)
O(22)—C(22)	1,219(12)	C(32)—C(35)	1,544(13)	C(14)—C(15)	1,499(5)
O(31)—C(31)	1,301(12)	C(41)—C(43)	1,342(13)	C(21)—C(22)	1,519(5)
O(32)—C(32)	1,303(10)	C(41)—C(44)	1,491(17)	C(22)—C(23)	1,356(5)
O(41)—C(41)	1,305(12)	C(42)—C(43)	1,389(13)	C(23)—C(24)	1,413(5)
O(42)—C(42)	1,287(11)	C(42)—C(45)	1,519(14)	C(24)—C(25)	1,491(5)

## Продолжение табл. 2

Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
O(41)—Zr(1)—O(42)	75,3(2)	O(11)—C(11)—C(13)	129,2(10)	O(11)—Zr(1)—O(12)	75,27(8)
O(31)—Zr(1)—O(32)	75,2(2)	O(12)—C(12)—C(13)	121,4(9)	O(21)—Zr(1)—O(22)	75,47(9)
O(11)—Zr(1)—O(12)	74,3(2)	C(11)—C(13)—C(12)	119,1(10)	C(12)—O(11)—Zr(1)	131,2(2)
O(21)—Zr(1)—O(22)	74,0(2)	O(21)—C(21)—C(23)	132,4(10)	C(14)—O(12)—Zr(1)	134,9(2)
C(11)—O(11)—Zr(1)	133,4(6)	O(22)—C(22)—C(23)	123,0(9)	C(22)—O(21)—Zr(1)	131,5(2)
C(12)—O(12)—Zr(1)	137,5(6)	C(21)—C(23)—C(22)	116,2(10)	C(24)—O(22)—Zr(1)	133,9(2)
C(21)—O(21)—Zr(1)	130,0(6)	O(31)—C(31)—C(33)	122,1(10)	O(11)—C(12)—C(13)	127,5(3)
C(22)—O(22)—Zr(1)	137,7(6)	O(32)—C(32)—C(33)	120,7(9)	O(12)—C(14)—C(13)	122,6(3)
C(31)—O(31)—Zr(1)	135,6(7)	C(31)—C(33)—C(32)	125,2(10)	O(21)—C(22)—C(23)	127,7(3)
C(32)—O(32)—Zr(1)	135,3(6)	O(41)—C(41)—C(43)	126,8(10)	O(22)—C(24)—C(23)	122,9(3)
C(41)—O(41)—Zr(1)	132,6(6)	O(42)—C(42)—C(43)	122,0(8)	C(12)—C(13)—C(14)	120,5(3)
C(42)—O(42)—Zr(1)	136,7(5)	C(41)—C(43)—C(42)	122,4(9)	C(22)—C(23)—C(24)	121,5(3)

Комплекс Zr(hfac)<sub>4</sub>

Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$
Zr(1)—O(1)	2,200(4)	O(7)—C(16)	1,249(7)	C(13)—C(15)	1,525(10)
Zr(1)—O(2)	2,166(4)	O(8)—C(18)	1,257(7)	C(16)—C(17)	1,387(8)
Zr(1)—O(3)	2,163(4)	O(9)—C(21)	1,252(7)	C(16)—C(19)	1,539(9)
Zr(1)—O(4)	2,152(4)	O(10)—C(23)	1,256(8)	C(17)—C(18)	1,379(9)
Zr(1)—O(5)	2,225(4)	O(11)—C(26)	1,268(7)	C(18)—C(20)	1,505(9)
Zr(1)—O(6)	2,143(4)	O(12)—C(28)	1,262(7)	C(21)—C(22)	1,405(9)
Zr(1)—O(7)	2,196(4)	O(13)—C(31)	1,245(7)	C(21)—C(24)	1,498(10)
Zr(1)—O(8)	2,158(4)	O(14)—C(33)	1,268(7)	C(22)—C(23)	1,377(10)
Zr(2)—O(9)	2,187(4)	O(15)—C(36)	1,239(7)	C(23)—C(25)	1,532(9)
Zr(2)—O(10)	2,165(4)	O(16)—C(38)	1,273(7)	C(26)—C(27)	1,380(9)
Zr(2)—O(11)	2,186(4)	C(1)—C(2)	1,391(9)	C(26)—C(29)	1,515(10)
Zr(2)—O(12)	2,151(4)	C(1)—C(4)	1,487(9)	C(27)—C(28)	1,376(9)
Zr(2)—O(13)	2,221(4)	C(2)—C(3)	1,371(9)	C(28)—C(30)	1,528(9)
Zr(2)—O(14)	2,141(4)	C(3)—C(5)	1,534(9)	C(31)—C(32)	1,401(9)
Zr(2)—O(15)	2,210(4)	C(6)—C(7)	1,384(9)	C(31)—C(34)	1,529(9)
Zr(2)—O(16)	2,160(4)	C(6)—C(9)	1,509(9)	C(32)—C(33)	1,372(9)
O(1)—C(1)	1,251(7)	C(7)—C(8)	1,380(9)	C(33)—C(35)	1,540(9)
O(2)—C(3)	1,260(7)	C(8)—C(10)	1,522(9)	C(36)—C(37)	1,384(9)
O(3)—C(6)	1,278(7)	C(11)—C(12)	1,402(10)	C(36)—C(39)	1,521(9)
O(4)—C(8)	1,279(7)	C(11)—C(14)	1,514(10)	C(37)—C(38)	1,361(9)
O(5)—C(11)	1,217(8)	C(12)—C(13)	1,360(9)	C(38)—C(40)	1,529(9)
O(6)—C(13)	1,282(7)				

Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
1	2	3	4	5	6
O(2)—Zr(1)—O(1)	77,00(14)	C(21)—O(9)—Zr(2)	133,4(4)	O(9)—C(21)—C(22)	127,3(6)
O(4)—Zr(1)—O(3)	78,61(15)	C(23)—O(10)—Zr(2)	133,8(4)	O(10)—C(23)—C(22)	127,8(6)
O(6)—Zr(1)—O(5)	74,81(15)	C(26)—O(11)—Zr(2)	132,0(4)	O(11)—C(26)—C(27)	127,1(6)
O(8)—Zr(1)—O(7)	74,12(15)	C(28)—O(12)—Zr(2)	133,5(4)	O(12)—C(28)—C(27)	127,0(6)
O(10)—Zr(2)—O(9)	77,12(15)	C(31)—O(13)—Zr(2)	133,3(4)	O(13)—C(31)—C(32)	125,9(6)
O(12)—Zr(2)—O(11)	78,59(15)	C(33)—O(14)—Zr(2)	134,9(4)	O(14)—C(33)—C(32)	127,3(6)
O(14)—Zr(2)—O(13)	74,95(15)	C(36)—O(15)—Zr(2)	134,5(4)	O(15)—C(36)—C(37)	125,2(6)

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6
O(16)—Zr(2)—O(15)	74,43(15)	C(38)—O(16)—Zr(2)	132,9(4)	O(16)—C(38)—C(37)	126,8(6)
C(1)—O(1)—Zr(1)	133,6(4)	O(1)—C(1)—C(2)	127,0(6)	C(3)—C(2)—C(1)	120,6(6)
C(3)—O(2)—Zr(1)	134,7(4)	O(2)—C(3)—C(2)	127,0(6)	C(8)—C(7)—C(6)	121,3(6)
C(6)—O(3)—Zr(1)	133,7(4)	O(3)—C(6)—C(7)	126,0(6)	C(13)—C(12)—C(11)	119,3(6)
C(8)—O(4)—Zr(1)	132,9(4)	O(4)—C(8)—C(7)	127,2(6)	C(18)—C(17)—C(16)	120,1(6)
C(11)—O(5)—Zr(1)	132,9(4)	O(5)—C(11)—C(12)	126,9(6)	C(23)—C(22)—C(21)	119,2(6)
C(13)—O(6)—Zr(1)	135,4(4)	O(6)—C(13)—C(12)	126,1(6)	C(28)—C(27)—C(26)	121,3(6)
C(16)—O(7)—Zr(1)	135,4(4)	O(7)—C(16)—C(17)	124,7(6)	C(33)—C(32)—C(31)	118,8(6)
C(18)—O(8)—Zr(1)	135,6(4)	O(8)—C(18)—C(17)	125,3(6)	C(38)—C(37)—C(36)	119,9(6)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Структура Zr(ptac)<sub>4</sub>.** Соединение Zr(ptac)<sub>4</sub> кристаллизуется в виде бесцветных, прозрачных призм. Уточнение структуры проведено в двух пространственных группах. Данные уточнения в centrosymmetric пространственной группе C<sub>2/c</sub> (R = 0,072) занесены в CSDb (№ 609214). Уточнение в noncentrosymmetric пространственной группе C<sub>c</sub> проведено до R = 0,061, основные геометрические характеристики комплекса приведены в табл. 2.

Структура молекулярная, построена из изолированных моноядерных комплексов Zr(ptac)<sub>4</sub>, строение которых с нумерацией атомов приведено на рис. 1, а. Центральный атом циркония координирован восемью атомами кислорода, принадлежащими четырем β-дикетонатным лигандам. Связи Zr—O лежат в интервале 2,163—2,194 Å, среднее значение со стороны фторированного заместителя составляет 2,174 Å, со стороны *трет*-бутильного — 2,182 Å. Среднее значение хелатных валентных углов O—Zr—O равно 74,7°. Четыре β-дикетонатных лиганда образуют четыре шестичленных металлоцикла: средние значения длин связей O—C со стороны разных заместителей практически равны (1,267 и 1,261 Å), средняя длина связей C—C со стороны *трет*-бутильных заместителей на 0,068 Å больше, чем со стороны фторированных заместителей, средние значения C—C<sub>Me</sub> равны в пределах погрешностей (1,536 и 1,529 Å). В концевых

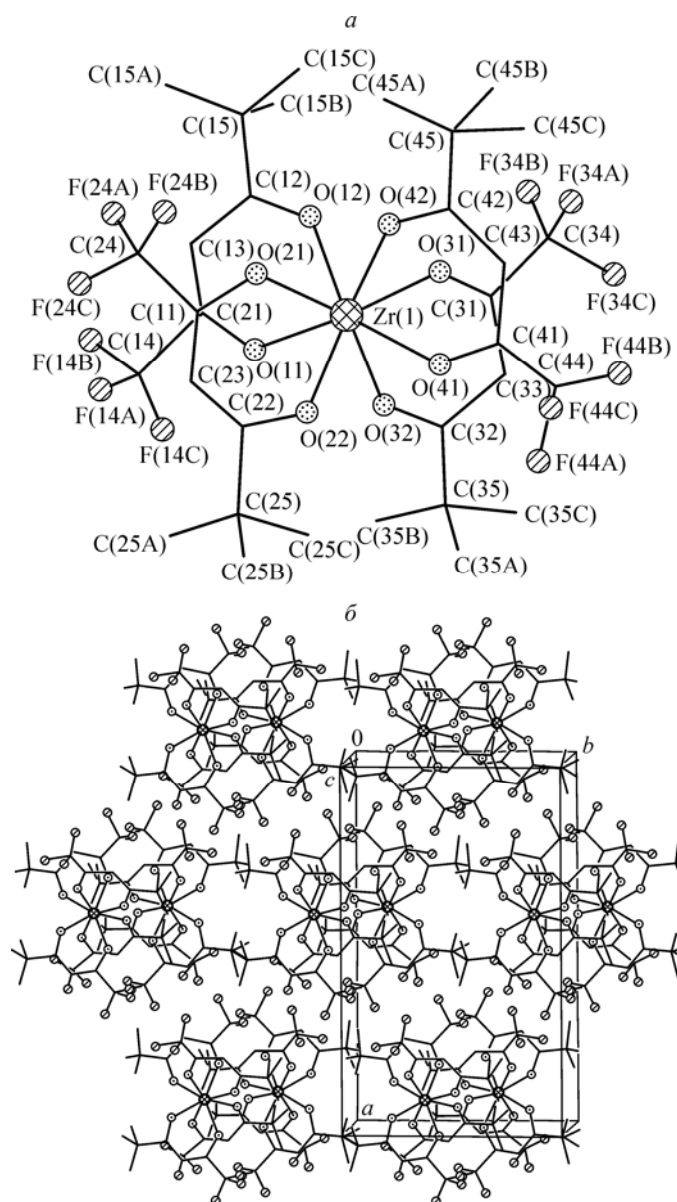


Рис. 1. Строение (а) и упаковка (б) молекул комплекса Zr(ptac)<sub>4</sub> в кристалле

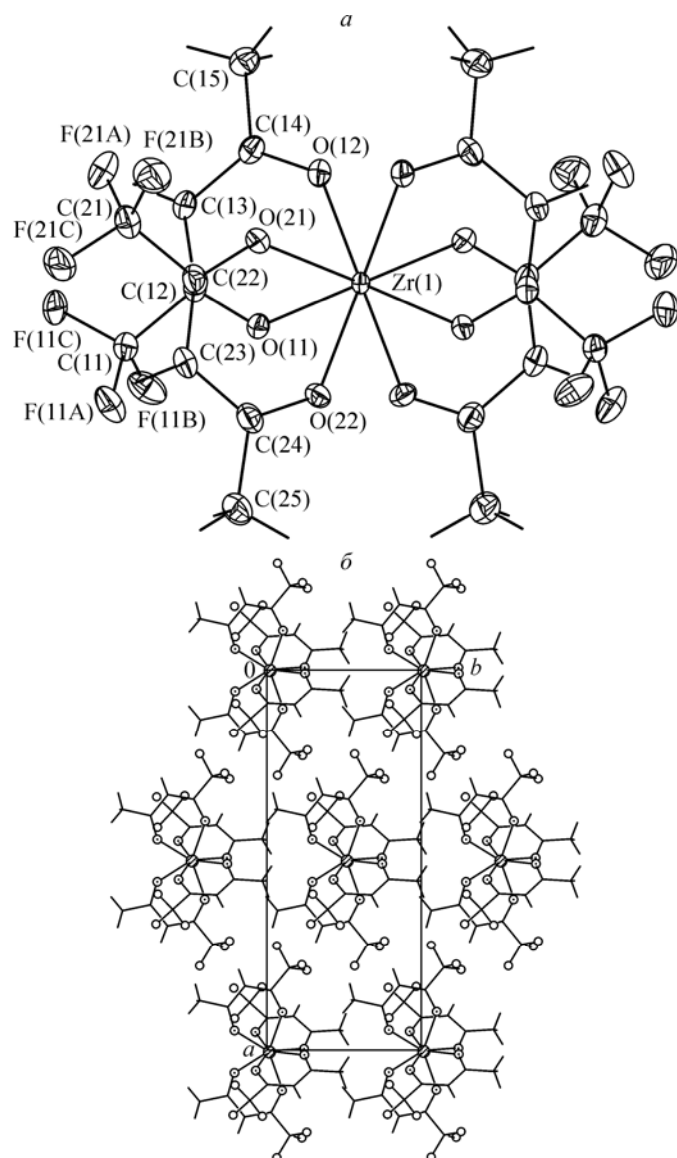


Рис. 2. Строение (а) и упаковка (б) молекул комплекса  $Zr(tfac)_4$  в кристалле

группах  $CF_3$  и  $Bu^t$  средние значения расстояний  $C-F$  и  $C-C$  равны 1,28 и 1,48 Å соответственно. Металлоциклы комплекса не плоские, углы перегиба по линии  $O...O$  лежат в интервале 15,2—18,6°.

На рис. 1, б показана упаковка молекул  $Zr(ptac)_4$  в кристаллической структуре вдоль оси  $Z$ . В кристалле каждый комплекс окружен десятью идентичными, в направлении оси  $Z$  расстояния  $Zr...Zr$  между центрами комплексов равны 8,966 Å, остальные восемь расстояний  $Zr...Zr$  в структуре больше 11,62 Å. В кристалле моноядерные единицы связаны только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, межмолекулярные контакты  $F...F$  и  $H...F$  имеют минимальные оценки 2,84 и 2,53 Å.

**Структура  $Zr(tfac)_4$**  молекулярная, построена из изолированных моноядерных комплексов  $Zr(tfac)_4$ , строение которых с нумерацией атомов приведено на рис. 2, а. Молекула комплекса обладает симметрией поворотной оси 2. Атом циркония координирован восемью атомами кислорода, принадлежащими четырём  $\beta$ -дикетонатным лигандам. Связи  $Zr-O$  со стороны разных заместителей отличаются на 0,033 Å, среднее значение со стороны фторированного

заместителя составляет 2,172 Å, со стороны метильного — 2,205 Å. Среднее значение хелатных валентных углов  $O-Zr-O_{cp}$  равно 75,4°. Четыре  $\beta$ -дикетонатных лиганда образуют четыре шестичленных металлоцикла, разница средних значений длин связей  $O-C$ ,  $C-C_{\gamma}$ ,  $C-C_{Me}$  со стороны разных заместителей в них составляет 0,034, 0,055 и 0,026 Å соответственно. В концевых группах  $CF_3$  среднее расстояние  $C-F_{cp}$  равно 1,336 Å. Металлоциклы комплекса не плоские, углы перегиба по линии  $O...O$  составляют 21,4 и 19,6°.

На рис. 2, б показана проекция кристаллической структуры  $Zr(tfac)_4$  на плоскость (110). В кристалле моноядерные единицы связаны только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, межмолекулярные контакты  $F...F$  и  $H...F$  имеют минимальные оценки 2,94 и 2,33 Å. Четыре расстояния между центрами комплексов  $Zr...Zr$  лежат в интервале 7,951—8,029, остальные больше 11,12 Å.

**Структура  $Zr(hfac)_4$ .** Ранее в работе [9] описана кристаллическая структура комплекса  $Zr(hfac)_4$ , кристаллизующегося в моноклинной сингонии с пространственной группой  $P2_1/n$  со следующими параметрами элементарной ячейки:  $a = 11,974(4)$ ,  $b = 20,451(6)$ ,  $c = 13,140(3)$  Å;  $\beta = 104,49(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{выч} = 1,960$  г/см<sup>3</sup>. В ячейке один кристаллографически независимый комплекс. Теоретическая дифрактограмма, рассчитанная по монокристалльным данным для этого соединения, приведена на рис. 3, а. Дифрактограмма кристаллов комплекса  $Zr(hfac)_4$ , исследованная

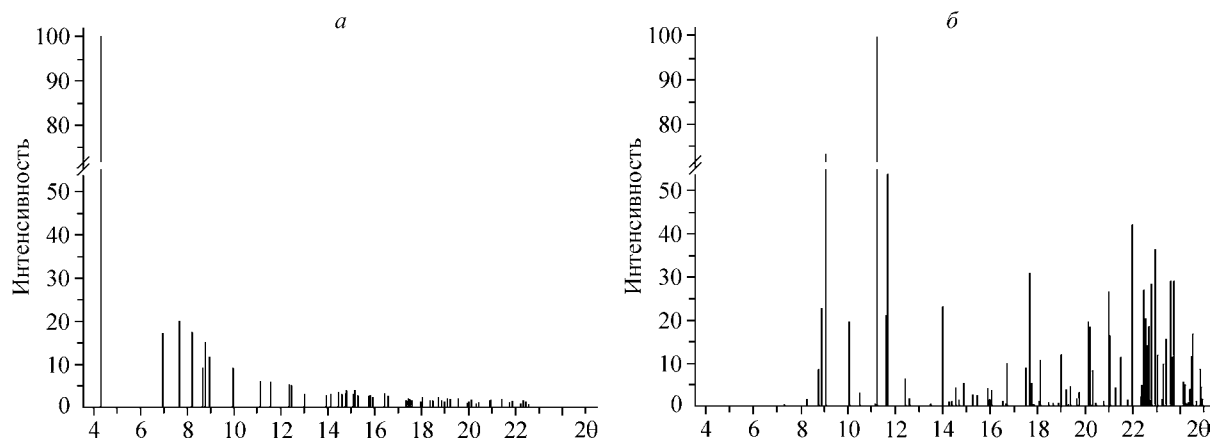


Рис. 3. Теоретические дифрактограммы  $Zr(hfac)_4$ , построенные на основании монокристалльных данных, описанных в литературе (а) и полученных нами (б)

двумя в настоящей работе, отличается от дифрактограммы описанного ранее соединения, хотя полученный нами хелат также кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой  $P2_1/c$  с параметрами элементарной ячейки, приведенными в табл. 1,  $Z = 8$ ,  $d_{\text{выч}} = 2,004 \text{ г/см}^3$ . В элементарной ячейке два кристаллографически независимых комплекса, теоретическая дифрактограмма приведена на рис. 3, б. Можно считать, что для комплекса  $Zr(hfac)_4$  получены две модификации, исследованную ранее назовем  $\alpha$ , полученную нами —  $\beta$ .

Структура нового соединения  $\beta$ - $Zr(hfac)_4$  молекулярная, построена из изолированных моноядерных комплексов  $Zr(hfac)_4$ . Кристаллографически независимые молекулы  $Zr(1)$  и  $Zr(2)$  имеют близкое строение, поэтому на рис. 4, а приведено строение только одного комплекса. Атом циркония координирован восемью атомами кислорода, принадлежащими четырем  $\beta$ -дикетонатным лигандам, координационный полиэдр центрального атома — слегка искаженная квадратная антипризма. Связи  $Zr-O$  лежат в интервале  $2,141-2,225 \text{ \AA}$ , их среднее значение ( $2,176 \text{ \AA}$ ) совпадает со средним значением для исследованной ранее  $\alpha$ -модификации (табл. 3), средние значения хелатных валентных углов  $O-Zr-O$  в двух модификациях различаются

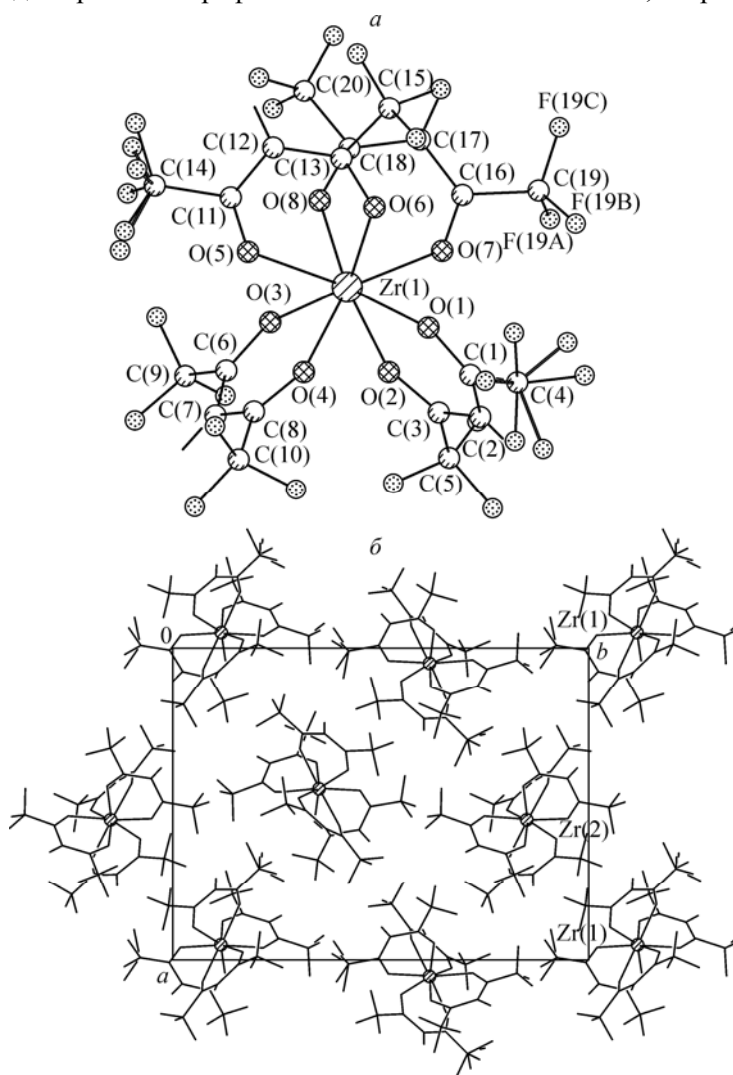


Рис. 4. Строение (а) и упаковка (б) молекул комплекса  $Zr(hfac)_4$  в кристалле

Отдельные кристаллографические характеристики, основные расстояния, углы и некоторые физико-химические свойства β-дикетонатов циркония(IV)

Хелат	Простр. группа	$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	Z	$V/Z, \text{Å}^3$	Zr—O <sub>ср</sub> , Å	O—Zr—O <sub>ср</sub> , град.	O...O, Å	$-E_{\text{крист}}, \text{кДж/моль}$	$-\Delta H_{\text{субл}}^0, \text{кДж/моль}$	$T_{\text{пл}}, \text{°C}$
Zr(dbm) <sub>4</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	1,321	4	1237,2	2,172	74,6	2,633	268	—	231–233
Zr(acac) <sub>4</sub>	<i>C2/c</i>	1,419	4	570,5	2,188	74,8	2,660	139	138,8 ± 4,0	191–193
Zr(ptac) <sub>4</sub>	<i>Cc</i>	1,491	4	971,0	2,178	74,7	2,644	157	134,9 ± 1,6	180–182
Zr(tfac) <sub>4</sub>	<i>C2/c</i>	1,860	4	628,1	2,189	75,4	2,676	139	133,3 ± 2,0	128–130
α-Zr(hfac) <sub>4</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	1,906	4	778,9	2,175	75,9	2,675	109	—	37–39
β-Zr(hfac) <sub>4</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	2,004	8	762,0	2,176	76,2	2,685	114	—	—

на 0,3°. Четыре β-дикетонатных лиганда образуют четыре шестичленных металлоцикла, разница в длинах связей O—C и C—C<sub>F</sub> не превышает 0,045, для C—C<sub>CF<sub>3</sub></sub> — 0,053 Å. Среднее значение расстояний C—F в концевых группах CF<sub>3</sub> равно 1,30 Å. Металлоциклы комплекса не плоские, углы перегиба по линии O...O лежат в широком интервале 1,2—18,4°. Кратчайший внутримолекулярный контакт F...H<sub>F</sub> имеет оценку 2,37 Å.

На рис. 4, б показана проекция кристаллической структуры Zr(hfac)<sub>4</sub> на плоскость (110). В кристалле моноядерные единицы связаны только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, межмолекулярные контакты F...F и H...F имеют минимальные оценки 2,86 и 2,62 Å. Шесть расстояний между центрами комплексов Zr...Zr лежат в интервале 8,403—10,291 Å.

**Расчет энергии ван-дер-ваальсова межмолекулярного взаимодействия комплексов.** Рассчитанные значения  $E_{\text{cryst}}$  комплексов представлены в табл. 3. Там же приведены экспериментальные значения  $\Delta H_{\text{субл}}^0$ , полученные методом потока для Zr(acac)<sub>4</sub>, Zr(ptac)<sub>4</sub> и Zr(tfac)<sub>4</sub> [14]. Из таблицы следует, что для молекул Zr(acac)<sub>4</sub> и Zr(tfac)<sub>4</sub> с относительно небольшими заместителями в лиганде расчетные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными. Однако для комплекса Zr(ptac)<sub>4</sub>, у которого в лиганде имеется объемный заместитель, расчетные значения завышены. Следует отметить, что и для хелатов других металлов с лигандами, имеющими большие заместители, расчеты дают несколько завышенные величины [15, 16]. Авторы [15] связывают данное расхождение с тем, что увеличение размеров молекул приводит к увеличению числа атомов, не имеющих прямых контактов с атомами соседних молекул. В этом случае для повышения точности расчетов требуется выбор потенциала, учитывающего "присутствие металла в молекуле и его влияние на свойства вещества" [15].

В табл. 3 сведены отдельные кристаллографические характеристики, основные расстояния и углы и некоторые физико-химические свойства восьmicoординированных моноядерных комплексов β-дикетонатов циркония(IV), полученных нами и представленных в CSDB. Видно, что основные геометрические характеристики β-дикетонатных комплексов циркония — Zr—O<sub>ср</sub>, O—Zr—O<sub>ср</sub>, O...O<sub>ср</sub> — меняются незначительно, т.е. мало зависят от заместителей в лиганде, в то время как  $\Delta H_{\text{субл}}^0$  и  $E_{\text{cryst}}$  существенно изменяются при переходе от комплекса к комплексу. Это согласуется с известными фактами влияния заместителей на свойства хелатов [17], согласно которым введение фторсодержащих групп увеличивает, а фенильных уменьшает летучесть комплексов.

На основании проведенного в работе [7] рентгенографического исследования ацетилацетонатов гафния(IV) и циркония(IV) было сделано предположение об их изоструктурности. Полученные рентгеноструктурные данные для Hf(acac)<sub>4</sub> [18] подтвердили данное предположение. Изоструктурность соединений циркония(IV) и гафния(IV) сохраняется и для комплексов с пивалоилтрифторацетоном [19]. Для комплексов с трифторацетилацетоном наблюдается повышение симметрии при замене гафния [18] на цирконий — триклинная сингония меняется



на моноклинную. Для комплекса циркония с гексафторацетилацетоном медленным испарением в вакууме получена новая модификация.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе получены и охарактеризованы методами РФА и РСА комплексы циркония(IV) с пивалоилтрифторацетоном, трифторацетилацетоном и гексафторацетилацетоном. Структуры относятся к молекулярному типу, построены из изолированных моноядерных молекул. Атом циркония в каждом комплексе имеет восьмерную координацию атомами кислорода, принадлежащими четырем  $\beta$ -дикетонатным лигандам, расстояния Zr—O лежат в интервале 2,14—2,23 Å. Показана изоструктурность  $\beta$ -дикетонатных соединений циркония(IV) и гафния(IV) с ацетилацетоном и пивалоилтрифторацетилацетоном. Результаты расчетов энергии межмолекулярных взаимодействий для комплексов с небольшими заместителями хорошо согласуются с экспериментальными значениями теплоты сублимации.

Авторы выражают благодарность А.В. Алексееву за проведение РФА, а также к.х.н. С.В. Сысоеву за помощь при выращивании монокристаллов описанных соединений.

Кристаллографические данные для  $Zr(ptac)_4$ ,  $Zr(tfac)_4$  и  $Zr(hfac)_4$  депонированы в Cambridge Crystallographic Data Centre под номерами CCDC 609214, 609215 и 609213 соответственно.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams P.A., Roberts J.L., Jones A.C. et al. // Chem. Vapor. Deposition. – 2002. – **8**, N 4. – P. 163 – 170.
2. Pulver M., Wahl G. // Proc. XIVth Internat. Europ. Conf. Chem. Vapor Deposit. (EUROCVVD-11). – NJ, Electrochemical Society. – 1997. – Proceedings Volume 97-25. – P. 960 – 967.
3. Быков А.Ф., Игуменов И.К., Лисойван В.И. и др. // Журн. неорган. химии. – 1994. – **39**, № 12. – С. 2053 – 2060.
4. Домрачев Г.А., Шумова Э.В., Водзинский В.Ю., Суворова О.Н. // Докл. АН СССР. – 1976. – **226**, № 5. – С. 1080 – 1083.
5. Baskin Y., Krishna Prasad N.S. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1963. – **25**. – P. 1011 – 1019.
6. Chin H.K., Steffen W.L., Fay R.C. // Inorg. Chem. – 1979. – **18**. – P. 2458 – 2465.
7. Allard B. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1976. – **38**. – P. 2109 – 2115.
8. Clegg W. // Acta Crystallogr. – 1987. – **C43**. – P. 789 – 791.
9. Calderazzo F., Englert U., Maichle-Mössmer C. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1998. – **270**, N 1, 2. – P. 177 – 188.
10. Морозова Н.Б., Игуменов И.К., Митькин В.Н. и др. // Журн. неорган. химии. – 1989. – **34**, № 5. – С. 1193 – 1198.
11. Sheldrick G.M. SHELX-97. Release 97-1. – University of Göttingen, 1997.
12. Тимофеева Т.В., Черникова Н.Ю., Зоркий П.М. // Успехи химии. – 1980. – **6**. – С. 966 – 997.
13. Стабников П.А., Игуменов И.К., Зоркий П.М. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1985. – **1**. – С. 37 – 42.
14. Morozova N.B., Sysoev S.V., Igumenov I.K., Golubenko A.N. // J. Therm. Anal. – 1996. – **46**. – P. 1367 – 1373.
15. Прокуда О.В., Белослудов В.Р., Игуменов И.К., Стабников П.А. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 6. – С. 1043 – 1052.
16. Байдина И.А., Куратьева Н.В., Стабников П.А., Громилов С.А. // Там же. – 2007. – **48**, № 3. – С. 522 – 526.
17. Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В. Проблемы химии и применения  $\beta$ -дикетонатов металлов. – М.: Наука, 1982. – С. 100 – 120.
18. Жерикова К.В., Морозова Н.Б., Куратьева Н.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 6. – С. 1075 – 1082.
19. Жерикова К.В., Морозова Н.Б., Пересыпкина Е.В. и др. // Там же. – 2006. – **47**, № 3. – С. 587 – 592.
20. Жерикова К.В., Морозова Н.Б., Байдина И.А. и др. // Там же. – № 1. – С. 87 – 90.