

УДК 546.723+547.442

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА  
ТРИС-(1,1,1-ТРИФТОР-5,5-ДИМЕТИЛГЕКСАН-2,4-ДИОНАТО) ЖЕЛЕЗА(III)**

© 2007 И.А. Байдина\*, Н.В. Куратьева, П.А. Стабников, С.А. Громилов

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 1 июня 2006 г.*

Приведены синтез и результаты рентгеноструктурного исследования *трис*-(пивалоилтрифторацетонато)железа(III). Кристаллографические данные  $C_{24}H_{30}FeF_9O_6$ :  $a = 9,2205(6)$ ,  $b = 9,6584(10)$ ,  $c = 17,3799(17)$  Å,  $\alpha = 75,902(2)$ ,  $\beta = 80,517(3)$ ,  $\gamma = 82,746(3)^\circ$ , пространственная группа  $P-1$ ,  $V = 1474,6(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Структура молекулярная, окружение атома Fe октаэдрическое, Fe—O<sub>ср</sub> 1,991 Å,  $\angle O-Fe-O_{ср}$  86,48°. Рассчитана энергия межмолекулярного ван-дер-ваальсова взаимодействия. Рассчитанные величины сопоставлены с термодинамическими данными.

**Ключевые слова:** β-дикетонаты железа(III), кристаллическая и молекулярная структура.

**ВВЕДЕНИЕ**

β-Дикетонаты железа(III) хотя и не находят столь широкого применения, как комплексы некоторых других металлов, являются наиболее изученными среди всех трис-β-дикетонатов трехвалентных металлов. Это объясняется доступностью реагентов и удобством работы с этим металлом: почти количественные выходы при синтезе, простота очистки, устойчивость при хранении в обычных условиях. К настоящему времени в химическом [ 1, 2 ] и в термодинамическом [ 3, 4 ] планах β-дикетонаты железа(III) достаточно хорошо исследованы. Известны и структурные расшифровки этих комплексов, которые приведены в Кембриджском банке структурных данных [ 5—10 ]. Данные о физических свойствах и некоторые геометрические характеристики молекул шести β-дикетонатов железа(III) приведены в табл. 1.

Настоящая работа продолжает кристаллохимическое исследование комплексов данного металла и посвящена определению кристаллической структуры летучего комплекса железа с несимметричным лигандом 1,1,1-трифтор-5,5-диметил-2,4-гександионом — пивалоилтрифторацетоном (Hptf), который содержит заместители фторированный CF<sub>3</sub> и объемный C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Предварительные кристаллографические данные для этого комплекса приведены в работе [ 11 ].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Использовали этанол, CHCl<sub>3</sub> квалификации "ч.", FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, NaOH квалификации "ч.д.а.", Hptf 99%-ой чистоты и силикагель L100/160μ.

**Синтез трис(пивалоилтрифторацетонато)железа(III) (Fe(ptf)<sub>3</sub>)** проводили в водно-этанольной среде по методике, описанной в работах [ 1, 4 ]. К раствору хлорида железа(III) приливали раствор Hptf, нейтрализованного NaOH. Образовавшееся красное масло промывали водой и сушили на воздухе. Для очистки этого комплекса такие методы, как перекристаллизация и сублимация, неэффективны. Окончательную очистку комплекса проводили хроматографически

---

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

Т а б л и ц а 1

Физические характеристики и некоторые кристаллографические данные для β-дикетонатов железа(III)

Параметр	Fe(aa) <sub>3</sub> [ 5 ]	Fe(hfa) <sub>3</sub> [ 6 ]	Fe(dpm) <sub>3</sub> [ 7 ]	Fe(dbm) <sub>3</sub>		Fe(tfa) <sub>3</sub> [ 10 ]	Fe(ptf) <sub>3</sub> Наст. работа
				α [ 8 ]	β [ 9 ]		
Молекулярный вес	353,2	677,0	605,7	725,6		515,1	641,3
T, К	453	328	437	534	530	388	326
E <sub>calc</sub> , кДж/моль	121,1	95,7	142,7	250,6		107,7	127,2
ΔH <sub>subl</sub> , кДж/моль	125,4±0,6	104,1±1,3	120,6±0,8	141,6±3,9			
ΔS <sub>subl</sub> , Дж/моль /К	226,9±1,5	257,4±4,1	221,3±2,0	175,0±7,9			
T <sub>1</sub> —T <sub>2</sub> , К	353—458	303—326	388—436	455—530			
T <sub>1/2</sub> , К	480	365	490	640	640	445	440
μ, D [18]	1,56	0,91	2,02	2,66		4,27	5,05
k, %	65,1	63,4	58,5	66,7		63,6	63,3
V <sub>mol</sub> , Å <sup>3</sup>		586,2	947,1			513,7	737,3
d <sub>calc</sub> , г/см <sup>3</sup>		1,92	1,061			1,67	1,44
Fe—O, Å	1,986—2,004	1,986—2,002	1,983—2,022	1,963—2,008	1,970—2,018	1,944—2,036	1,968—2,013
O—Fe—O, град.	86,7—87,3	86,4—87,6	85,2	85,5—87,2	85,7—87,1	86,4—88,2	86,22—86,64
Fe...Fe, Å	7,557—8,299	7,886—10,444	8,677—12,409	8,776—10,686	9,073—10,078	7,37—10,2	8,477—10,594
n	8	4	8	2	2	8	8

П р и м е ч а н и я. Fe(aa)<sub>3</sub> — ацетилацетонат Fe(III), Fe(tfa)<sub>3</sub> — трифторацетилацетонат Fe(III), Fe(hfa)<sub>3</sub> — гексафторацетилацетонат Fe(III), Fe(ptf)<sub>3</sub> — пивалоилтрифторацетонат Fe(III), Fe(dpm)<sub>3</sub> — дививалоилметанат Fe(III), Fe(dbm)<sub>3</sub> — дибензоилметанат Fe(III).

E<sub>calc</sub> — расчетная энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия; ΔH<sub>subl</sub> — энтальпия сублимации; ΔS<sub>subl</sub> — энтропия сублимации; T<sub>1</sub>—T<sub>2</sub> — температурный интервал измерения ΔH<sub>subl</sub> и ΔS<sub>subl</sub>; T<sub>1/2</sub> — температура полуиспарения навески (данные ДТА); μ — дипольный момент молекул в растворе; k — плотность упаковки, рассчитанная по программе PLATON ([www.cryst.chem.uu.nl/platon](http://www.cryst.chem.uu.nl/platon)); n — число ближайших молекул в кристалле.

на силикагеле, элюирующим растворителем служил CHCl<sub>3</sub> (выход ~ 80 %). Очищенный Fe(ptf)<sub>3</sub> представляет собой красный порошок с T<sub>пл</sub> = 53—54 °С (столлик Бозеиуса). Соединение хорошо растворимо в большинстве органических растворителей. Результаты химического анализа в % (найденно/рассчитано) для C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>FeF<sub>9</sub>O<sub>6</sub>: С 45,2/45,0; Н 5,1/4,7; F 26,1/26,7.

Fe(ptf)<sub>3</sub> обладает летучестью и при температуре выше 120 °С легко переходит в газовую фазу. На рис. 1 приведены термогравиметрические кривые потери массы некоторых β-дикетонатов железа(III), полученные на дериватографе Q-1500-D (фирма MOM, Венгрия) в открытом тигле при скорости нагрева 5 град./мин. Как следует из рис. 1, данный комплекс по летучести уступает только гексафторацетилацетонату железа(III) и близок по летучести к трифторацетилацетонату железа(III).

Рентгенографическое исследование поликристаллов

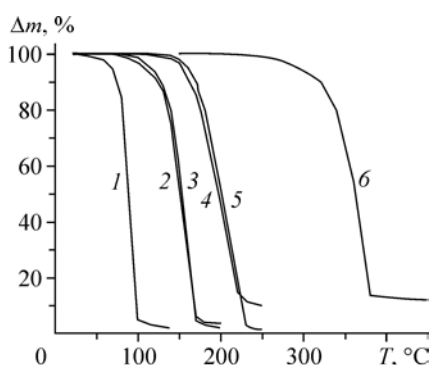


Рис. 1. Кривые потери массы для β-дикетонатов железа(III): 1 — Fe(hfa)<sub>3</sub>, 2 — Fe(ptf)<sub>3</sub>, 3 — Fe(tfa)<sub>3</sub>, 4 — Fe(aa)<sub>3</sub>, 5 — Fe(dpm)<sub>3</sub>, 6 — Fe(dbm)<sub>3</sub>

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические данные Fe(ptf)<sub>3</sub>

Формула	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> F <sub>9</sub> FeO <sub>6</sub>
Молекулярная масса	641,33
Температура, К	243(2)
Длина волны, Å	0,71073
Пр. группа	P-1
Параметры элементарной ячейки:	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	9,2205(6), 9,6584(10), 17,3799(17)
α, β, γ, град.	75,902(2), 80,517(3), 82,746(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1474,6(2)
<i>Z</i>	2
Плотность (рассчитанная), г/см <sup>3</sup>	1,444
Коэффициент поглощения, мм <sup>-1</sup>	0,603
<i>F</i> (000)	658
Диапазон θ, град.	2,40—26,37
Количество рефлексов	10972
Число независимых рефлексов	5763 [ <i>R</i> (int) = 0,0420]
Полнота сбора данных (θ = 25,00°), %	96,2
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>
Количество рефлексов / ограничений / параметров	5763 / 0 / 455
GOOF для <i>F</i> <sup>2</sup>	0,885
<i>R</i> -фактор [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0,0470, <i>wR</i> 2 = 0,0977
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> 1 = 0,1141, <i>wR</i> 2 = 0,1123
Остаточная электронная плотность (min/max), е, Å <sup>-3</sup>	0,244 / -0,201

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния *d* (Å) и углы ω (град.) для Fe(ptf)<sub>3</sub>

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Угол	ω
Fe(1)—O(21)	1,968(2)	C(32)—C(33)	1,354(4)	O(21)—Fe(1)—O(22)	86,57(8)
Fe(1)—O(11)	1,978(2)	C(33)—C(34)	1,409(4)	O(31)—Fe(1)—O(32)	86,22(8)
Fe(1)—O(31)	1,981(2)	C(34)—C(35)	1,522(4)	O(11)—Fe(1)—O(12)	86,64(8)
Fe(1)—O(22)	1,9950(19)	C(15A)—C(15)	1,534(4)	C(12)—O(11)—Fe(1)	125,91(19)
Fe(1)—O(32)	2,013(2)	C(15B)—C(15)	1,540(4)	C(14)—O(12)—Fe(1)	130,77(19)
Fe(1)—O(12)	2,013(2)	C(15C)—C(15)	1,529(4)	C(22)—O(21)—Fe(1)	125,1(2)
O(11)—C(12)	1,274(3)	C(25A)—C(25)	1,545(5)	C(24)—O(22)—Fe(1)	129,4(2)
O(12)—C(14)	1,257(3)	C(25B)—C(25)	1,535(5)	C(32)—O(31)—Fe(1)	124,6(2)
O(21)—C(22)	1,273(3)	C(25C)—C(25)	1,495(5)	C(34)—O(32)—Fe(1)	129,2(2)
O(22)—C(24)	1,267(3)	C(35A)—C(35)	1,527(5)	O(11)—C(12)—C(13)	128,6(3)
O(31)—C(32)	1,276(4)	C(35B)—C(35)	1,519(4)	C(12)—C(13)—C(14)	123,2(3)
O(32)—C(34)	1,253(3)	C(35C)—C(35)	1,511(5)	O(12)—C(14)—C(13)	121,8(3)
C(11)—C(12)	1,519(4)	F(11A)—C(11)	1,307(7)	O(21)—C(22)—C(23)	128,0(3)
C(12)—C(13)	1,359(4)	F(11B)—C(11)	1,292(8)	C(22)—C(23)—C(24)	123,7(3)
C(13)—C(14)	1,413(4)	F(11C)—C(11)	1,290(7)	O(22)—C(24)—C(23)	121,0(3)
C(14)—C(15)	1,528(4)	F(21A)—C(21)	1,280(8)	O(31)—C(32)—C(33)	128,7(3)
C(21)—C(22)	1,525(4)	F(21B)—C(21)	1,305(10)	C(32)—C(33)—C(34)	122,8(3)
C(22)—C(23)	1,357(4)	F(21C)—C(21)	1,298(8)	O(32)—C(34)—C(33)	122,1(3)
C(23)—C(24)	1,402(4)	F(31A)—C(31)	1,325(16)		
C(24)—C(25)	1,523(4)	F(31B)—C(31)	1,315(13)		
C(31)—C(32)	1,528(5)				

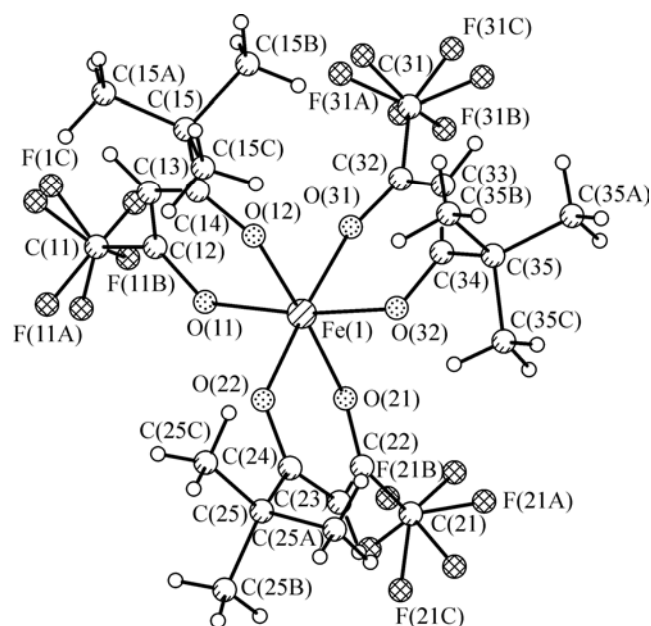
Fe(ptf)<sub>3</sub> проведено на дифрактометре ДРОН-3М (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр, область углов 2θ от 5 до 40°, комнатная температура). Комплекс истерали всухую и насеивали на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы, смазанную фторированным маслом.

Монокристаллы для РСА выращены медленным испарением гептанового раствора комплекса при комнатной температуре. Соединение кристаллизуется в виде призм кирпично-красного цвета. Для расшифровки кристаллической структуры измерены параметры элементарной ячейки и экспериментальные значения интенсивности при температуре –30 °С на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8-Apex, оснащенный двухкоординатным детектором (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор). Кристаллографические характеристики и основные параметры эксперимента приведены в табл. 2. Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропно-изотропном (для H) приближении, атомы водорода заданы геометрически. В концевых заместителях атомы фтора CF<sub>3</sub>-групп разупорядочены по двум позициям. Основные межатомные расстояния и валентные углы комплекса приведены в табл. 3. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXTL [12]. Дифрактограмма соединения полностью соответствует данным исследования монокристалла и свидетельствует об однофазности исследуемого продукта.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура исследованного соединения Fe(ptf)<sub>3</sub> молекулярная, построена из отдельных молекул *гран*-комплекса (facial-complex), строение которого с нумерацией атомов показано на рис. 2. Следует отметить, что дипольный момент Fe(ptf)<sub>3</sub>, установленный нами в [13], равен 5,05 D. Большой дипольный момент (4,27 D [13]) найден и для трифторацетилацетоната железа(III), кристаллы которого построены также из *гран*-комплексов [10]. У комплексов с симметричными лигандами дипольные моменты существенно меньше (см. табл. 1).

Атом железа имеет обычное для β-дикетонатных комплексов железа(III) октаэдрическое окружение из шести атомов кислорода, принадлежащих трем β-дикетонатным лигандам. Значения длин связей Fe—O лежат в интервале 1,968—2,013 Å, расстояние Fe—O<sub>ср</sub> со стороны фторированного заместителя на 0,03 Å короче, чем со стороны *Ви'*-заместителя. Хелатный валентный угол ∠O—Fe—O<sub>ср</sub> 86,48°. Геометрические характеристики координационного узла хорошо согласуются с литературными данными для других β-дикетонатов железа(III), приведенными в табл. 1. Геометрия трех координированных лигандов обычна и соответствует данным по другим соединениям с участием ptf-лиганда: Cu(ptf)<sub>2</sub> [14, 15], Pd(ptf)<sub>2</sub> [11], Pb(ptf)<sub>2</sub> [16], Lptf [17] и Hf(ptf)<sub>4</sub> [18]. Длины связей O—C и C—C<sub>γ</sub> лежат в интервалах 1,253(3)—



1,276(4) и 1,354(4)—1,528(4) Å соответственно, причем O—C<sub>ср</sub> со стороны фторированного заместителя на 0,015 Å длиннее, а C—C<sub>ср</sub> на 0,051 Å короче, чем со стороны *трет*-*Ви*-заместителя. Хелатные циклы имеют значительные перегибы по линиям O...O — 14,4(1), 20,1(1) и 20,7(1)°. Средние значения расстояний C—C<sub>ме</sub> и C—F в концевых заместителях равны 1,524(4) и 1,30(1) Å.

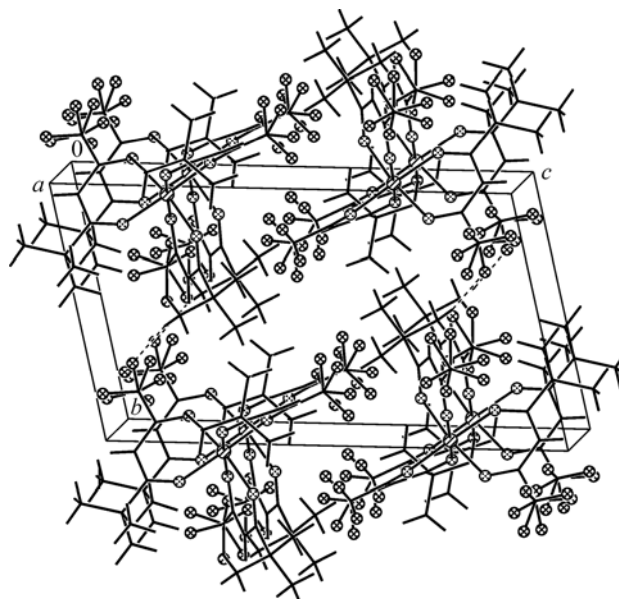
Упаковка молекул комплекса в кристалле в направлении оси X показана на рис. 3. В структуре кратчайшие расстояния между центрами комплексов Fe...Fe лежат в интервале 8,477—10,598 Å, межмолекулярное КЧ = 8. Кратчайшие межмолекуляр-

Рис. 2. Строение молекулы Fe(ptf)<sub>3</sub>

Рис. 3. Упаковка молекул вдоль оси  $a$ 

ные контакты F...F, F...O, F...H равны 2,78(1), 3,20(1), 2,42(1) Å соответственно.

Анализ упаковки комплексов в структуре проведен по методике выделения трансляционной подрешетки [19]. Для этого была рассчитана теоретическая дифрактограмма. В расчет не включались атомы водорода и фтора. В результате были выделены три наиболее заселенных атомами железа плоскости:  $(0\bar{1}0)$ ,  $(101)$  и  $(002)$ . Векторы трансляционной подъячейки:  $\mathbf{a}_k = -b$ ,  $\mathbf{b}_k = a$ ,  $\mathbf{c}_k = -a/2 + c/2$ . Атомы железа следуют узлам подъячейки:  $a_k = 9,66$ ,  $b_k = 9,22$ ,  $c_k = 9,14$  Å,  $\alpha_k = 110,4$ ,  $\beta_k = 99,7$ ,  $\gamma_k = 97,3^\circ$ . Ориентируясь на средние значения линейных и угловых параметров  $a_k = 9,3(2)$ ,  $\alpha_k = 102(6)^\circ$ , можно условно считать, что комплексы следуют ОЦК-ячейке.

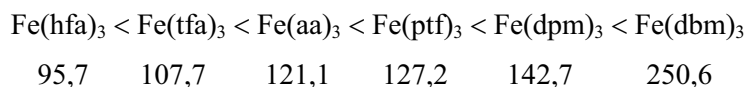


Опираясь на структурные данные, проведен расчет энергии ван-дер-ваальсова межмолекулярного взаимодействия методом атом-атомных потенциалов. Параметры потенциалов Букингема для расчетов взяты из работ Зоркого [20]. Параметры потенциалов для атома железа рассчитывали исходя из глубины потенциальной ямы, равной 1,15 кДж/моль, и равновесного расстояния 3,94 Å. Энергию рассчитывали по формуле

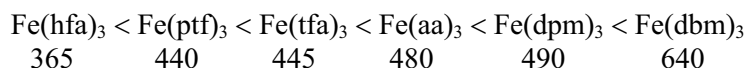
$$U = 1/2 \sum_{k=2}^N \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[ -A_{i,j} / R_{i,j}^6 + B_{i,j} \cdot \exp(-\alpha_{i,j} \cdot R_{i,j}) \right],$$

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;  $R_{i,j}$  — расстояние между  $i$  и  $j$  атомами;  $A_{i,j}$ ,  $B_{i,j}$ ,  $\alpha_{i,j}$  — параметры атом-атомных потенциалов.

Полученные расчетные значения энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия приведены в табл. 1. Для соединения  $Fe(hfa)_3$ ,  $Fe(tfa)_3$  и  $Fe(aa)_3$  они согласуются с экспериментальными значениями теплот сублимации, а для комплексов  $Fe(ptf)_3$ ,  $Fe(dpm)_3$  и  $Fe(dbm)_3$ , у которых большее число атомов в молекуле, расчетные величины завышены. На основе значений расчетной энергии межмолекулярного взаимодействия комплексы можно расположить в ряд:



Аналогичный ряд комплексов можно записать и на основе термogrавиметрических исследований температуры полувспарения ( $T_{1/2}$ , °C):



Полученные ряды также хорошо согласуются друг с другом.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описан синтез летучего комплекса железа(III) с пивалоилтрифторацетоном и проведено его исследование методами РСА и термogrавиметрии. Установлено, что структура данного комплекса аналогична структурам других  $\beta$ -дикетонатов железа(III). Все межмолекулярные контакты ван-дер-ваальсовы. Расчетные величины энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия

для  $\beta$ -дикетонатов железа(III) находятся в хорошем согласии с экспериментальными теплотами сублимации комплексов.

Кристаллографические данные для  $\text{Fe}(\text{ptf})_3$  депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCCDC 600579. Копии данных можно получить по fax:44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk или www.ccdc.cam.ac.uk.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fackler J.P.* // Progress Inorg. Chem. – 1966. – 7. – P. 361 – 425.
2. *Moshier R.V., Sievers R.E.* Gas Chromatography of Metal Chelates. – N. Y.: Pergamon Press, 1967.
3. *Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В.* Проблемы химии и применения  $\beta$ -дикетонатов металлов/ Под ред. В.И. Спицина – М.: Наука, 1982. – С. 100 – 120.
4. *Стабников П.А., Сысоев С.В., Ванина Н.С.* // Электронный журнал "Исследовано в России". – <http://zhurnal.apc.relarn.ru/articles/2001/023.pdf>
5. *Hu M. L., Jin Z.-M., Miao Q., Fang L.-P.* // Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct. – 2001. – 216. – P. 597.
6. *Pflugger C.E., Haradem P.S.* // Inorg. Chim. Acta. – 1983. – 69. – P. 141 – 146.
7. *Байдина И.А., Стабников П.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 1986. – 27, № 3. – С. 102 – 109.
8. *Kaitner B., Kamenar B.* // Cryst. Struct. Commun. – 1980. – 9. – P. 487 – 492.
9. *Байдина И.А., Стабников П.А., Игуменов И.К., Борисов С.В.* // Координац. химия. – 1986. – 12, № 2. – С. 258 – 265.
10. *Байдина И.А., Стабников П.А., Игуменов И.К., Борисов С.В.* // Там же. – № 3. – С. 404 – 408.
11. *Байдина И.А., Зайцева Е.Г., Стабников П.А. и др.* // Там же. – 1990. – 16, № 5. – С. 693 – 698.
12. *Bruker AXS Inc.* (2004) SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-Ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
13. *Стабников П.А., Игуменов И.К.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1986. – Вып. 3. – С. 20 – 22.
14. *Полянская Т.М., Рождественская И.В., Мартынова Т.Н.* // Журн. структур. химии. – 1993. – 34, № 3. – С. 96 – 108.
15. *DelaRoza M.J., Vander K.K., Higashiya S. et al.* // J. Fluorine Chem. – 2003. – 123. – P. 109.
16. *Крисяк В.В., Байдина И.А., Громилов С.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 1994. – 35, № 6. – С. 197 – 201.
17. *Филатов Е.С., Байдина И.А., Игуменов И.К.* // Там же. – 2006. – 47, № 3. – С. 498 – 502.
18. *Жерикова К.В., Морозова Н.Б., Пересыпкина Е.В. и др.* // Там же. – С. 581 – 584.
19. *Борисов С.В.* // Там же. – 1986. – 27, № 3. – С. 164 – 166.
20. *Тимофеева Т.В., Черникова Н.Ю., Зоркий П.М.* // Успехи химии. – 1980. – XLIX, Вып. 6. – С. 966 – 997.