

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД  $\text{Fe}(\text{dpm})_3$  В ИНТЕРВАЛЕ 243—210 К

© 2008 А.И. Смоленцев<sup>1</sup>, А.В. Алексеев<sup>1</sup>, Р.В. Горвард<sup>2</sup>, И.А. Байдина<sup>1</sup>,  
С.А. Громилов<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Статья поступила 28 июня 2007 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование летучего комплекса  $\text{Fe}(\text{dpm})_3$  при 243 и 210 К. Обнаружен фазовый переход из моноклинной структуры в триклинную в интервале температур 236—226 К. Проведен анализ упаковки комплексов в структурах по методике выделения трансляционной подрешетки. Показано, что в обеих модификациях мотив взаимного расположения атомов Fe псевдогексагональный. Кроме изменения расстояний Fe...Fe, основное отличие структур заключается в существенном развороте определенных хелатных колец.

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, монокристалл, фазовый переход, кристаллохимия.

В работе [ 1 ] при комнатной температуре была изучена кристаллическая структура летучего комплекса трис-(дипивалоилметанато)Fe(III) —  $\text{Fe}(\text{dpm})_3$ , кристаллографические данные представлены в таблице. Авторы [ 2, 3 ] наблюдали аномалию теплоемкости для этого соединения при температуре 115 К, что указывает на фазовое превращение. Отсутствие скачка дебаевской температуры, а так же каких-либо признаков фазового перехода первого рода на термограмме дало основание авторам предположить, что наблюдался фазовый переход второго рода. В работе [ 4 ] было показано, что имеется фазовый переход в интервале 236—226 К. В настоящей работе проведено изучение кристаллической структуры  $\text{Fe}(\text{dpm})_3$  при 243 и 210 К, т.е. до и после фазового перехода.

Получение кристаллов  $\text{Fe}(\text{dpm})_3$  описано в работе [ 1 ]. Для изучения структуры  $\text{Fe}(\text{dpm})_3$  при низких температурах был использован автодифрактометр BRUKER X8 APEX (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор), оснащенный двумерным CCD-детектором и низкотемпературной азотной приставкой, позволяющей задавать температуру с точностью  $\pm 2$  К. Кристаллографические данные, полученные при температурах 243 К и 210 К, а также характеристики уточнения (использована программа SHELX-97 [ 5 ]) представлены в таблице. Дополнительные исследования, проведенные на других отобранных кристаллах, показали воспроизводимость результатов и обратимость фазового перехода.

При понижении температуры происходит переход структуры из моноклинной модификации в триклинную. При этом объем, приходящийся на один комплекс ( $V/Z$ ), уменьшается с 947 до 935 Å<sup>3</sup>. Расстояния Fe—O меняются в интервале 1,975—2,023 Å, однако их средние значения остаются практически неизменными при всех температурах и составляют 1,99 Å. Средние значения хелатных углов O—Fe—O также практически не меняются и равны  $\sim 85^\circ$ . В обеих модификациях два кристаллографически независимых комплекса. В моноклинной модификации оба комплекса располагаются на поворотной оси 2. Хелатные кольца, через которые проходит ось 2,

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

Кристаллографические данные  $\text{Fe}(\text{dpm})_3$  при различных температурах

Температура, К	298 [ 1 ]	243	210
$a$ , Å	20,325(8)	20,3004(9)	13,034(5)
$b$ , Å	17,350(7)	17,2861(6)	13,545(5)
$c$ , Å	23,171(9)	23,1408(10)	23,125(7)
$\alpha$ , град.	90	90	106,953(8)
$\beta$ , град.	111,98(3)	112,231(2)	100,639(13)
$\gamma$ , град.	90	90	99,158(9)
Пространственная группа	$C2/c$	$C2/c$	$P-1$
$V$ , Å <sup>3</sup>	7576,8	7516,8(5)	3739(2)
$Z$	8	8	4
$V/Z$ , Å <sup>3</sup>	947,1	939,6(5)	935(2)
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	1,061	1,070	1,076
Измерено отражений	2841	26264	24782
Число независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	—	4740	6105
Значение факторов расходимости $R$ и $R_w$	0,10	0,0713	0,1231
	—	0,2235	0,3006
Число уточняемых параметров	363	363	757
Fe—O, Å	1,983—2,023	1,981—1,998	1,975—2,009
Fe—O <sub>ср</sub> , Å	1,99	1,99	1,99
$\angle \text{O—Fe—O}$ , град.	84,7—86,0	85,1—85,9	85,2—85,8
$\angle \text{O—Fe—O}_{\text{ср}}$ , град.	85,2	85,5	85,5
$\alpha^*$ , град. — на оси 2	1,1	0,5	1,3**
— связанные осью 2	27,3 <sub>ср</sub>	28,0 <sub>ср</sub>	28,3 <sub>ср</sub>

\* Угол перегиба хелатного кольца по линии O...O.

\*\* Угол  $\alpha$  для хелатного кольца, расположенного аналогично.

практически не имеют перегибов по линии O...O (см. таблицу). В хелатных кольцах, связанных осью 2, углы перегибов достигают  $\sim 28^\circ$ . При понижении температуры и переходе в триклинную модификацию характер и оценки перегибов сохраняются.

Для анализа упаковки комплексов в моноклинной структуре  $\text{Fe}(\text{dpm})_3$ , изученной при 243 К, был использован метод трансляционных подрешеток [ 6 ]. В результате анализа обнаружено, что упаковку комплексов можно описать в терминах искаженной псевдогексагональной подрешетки. Вектора подъячейки выражаются через вектора исходной элементарной как:  $\mathbf{a}_k = \mathbf{c}/2$ ,  $\mathbf{b}_k = \mathbf{a}/2$ ,  $\mathbf{c}_k = \mathbf{b}/2$ , ее метрики:  $a_k = 11,57$ ,  $b_k = 10,15$ ,  $c_k = 8,64$  Å,  $\alpha_k = 90,00$ ,  $\beta_k = 90,00$ ,  $\gamma_k = 112,23^\circ$ . Выделенное направление совпадает с осью  $Y$ . Рассмотрим структуру в этом направлении. На рис. 1, *a* показаны два слоя (I и II), в них расстояния Fe...Fe одинаковы и лежат в интервале 10,15—12,36 Å (среднее значение 11,43 Å). Основное отличие слоев I и II заключается в развороте хелатных колец, расположенных перпендикулярно плоскости рисунка. Эти кольца расположены на оси второго порядка и имеют существенно меньший перегиб по линии O...O, чем другие (см. таблицу).

В триклинной структуре  $\text{Fe}(\text{dpm})_3$ , изученной при 210 К, вектора подъячейки:  $\mathbf{a}_k = \mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/2$ ,  $\mathbf{b}_k = \mathbf{a}/2 - \mathbf{b}/2$ ,  $\mathbf{c}_k = -\mathbf{a}/2 - \mathbf{b}/2$ . Ее параметры —  $a_k = 11,57$ ,  $b_k = 10,12$ ,  $c_k = 8,62$  Å,  $\alpha_k = 87,77$ ,  $\beta_k = 91,20$ ,  $\gamma_k = 112,06^\circ$  — свидетельствуют, что выделенное направление совпадает с вектором  $-\mathbf{a}/2 - \mathbf{b}/2$ . В этом направлении происходит чередование псевдогексагональных слоев, показанных на рис. 1, *б*. Понижение симметрии привело к заметной разнице расстояний Fe...Fe в слоях I и II, но значения перегибов хелатных колец практически сохранились.

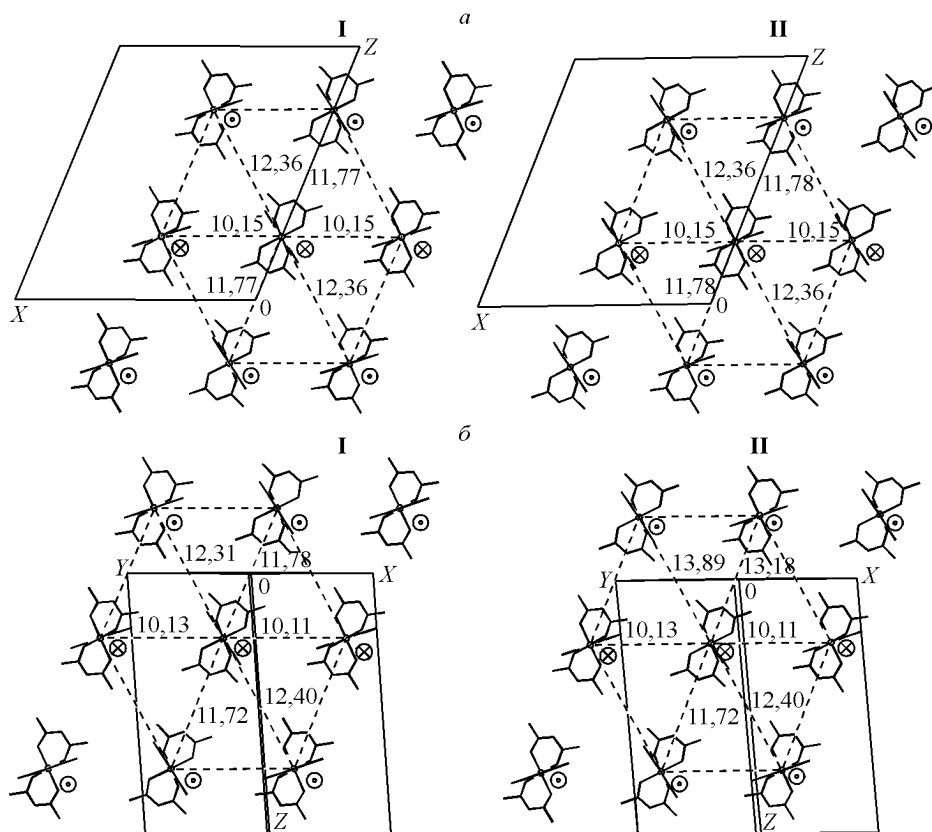
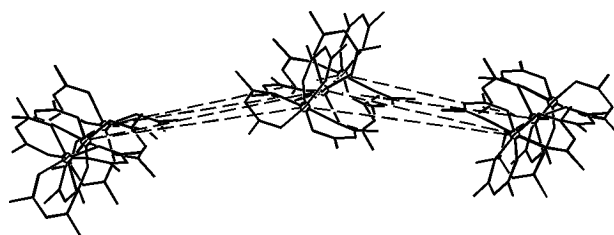


Рис. 1. Структура псевдогексагональных слоев I и II в двух кристаллических модификациях Fe(dpm)<sub>3</sub>: а — строение при 243 К (расстояние между слоями 8,64 Å); б — строение при 210 К (расстояние между слоями 8,62 Å).

Значки возле комплексов обозначают ориентацию хелатного кольца, расположенного перпендикулярно плоскости рисунка

Рис. 2. Искажение псевдогексагонального слоя II в триклинной модификации Fe(dpm)<sub>3</sub> при 210 К



При понижении температуры геометрия взаимного расположения атомов Fe в слое I (в моноклинной и триклинной модификациях) сохраняется — средние расстояния Fe...Fe 11,43 и 11,41 Å соответственно. Расстояние между слоями I и II также изменяется незначительно, от 8,64 до 8,62 Å. Наибольшие изменения происходят в слое II — среднее значение и верхняя граница расстояний Fe...Fe заметно увеличиваются. При этом происходит разворот определенных хелатных колец. Можно также отметить, что слой II в триклинной модификации заметно гофрирован (рис. 2).

Рентгеноструктурные данные для Fe(dpm)<sub>3</sub> при 210 К депонированы в Кембриджском банке данных [ 7 ] под номером CCDC 651074. В дальнейшем, мы предполагаем изучить структуру Fe(dpm)<sub>3</sub> в области фазового перехода, обнаруженного в [ 2 ].

В заключение авторы выражают благодарность к.х.н. П.А. Стабникову за предоставленные кристаллы Fe(dpm)<sub>3</sub> и к.х.н. А.В. Вировцу за проведение рентгеноструктурного исследования при 243 К.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байдина И.А., Стабников П.А., Алексеев В.И. и др. // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 102 – 109.
2. Наумов В.Н., Серяков А.В., Фролова Г.И. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – **10**, № 6. – С. 771 – 776.
3. Наумов В.Н. Беснятов М.А. Фролова Г.И. и др. // Исследовано в России. – 2005. – **63**. – С. 682 – 687.
4. Горвард Р.В., Громилов С.А. // Вестник НГУ. Серия: "Физика". – 2007. – **2**, № 3. – В печати.
5. Bruker (2004). APEX (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. Release 97-1. – University of Göttingen, 1997.
6. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.
7. Allen F., Kennard O. // Chem. Design Automat. News. – 1993. – **8**, N 1. – P. 31 – 37.