

Р. В. Горвард¹, С. А. Громилов^{1,2}¹ Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия² Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: horward@ngs.ru**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
 $\text{Fe}(\text{dpm})_3$ ***

Проведено рентгеноструктурное исследование $\text{Fe}(\text{dpm})_3$ в области 293–100 К. Обнаружены два фазовых перехода: при ~ 230 К из моноклинной (C2/c) модификации в триклинную (P-1, $Z = 4$), а после 200 К из триклинной (P-1, $Z = 4$) в триклинную (P-1, $Z = 8$). Проведен анализ изменений упаковки комплексов. Показано, что псевдогексагональный двухслойный мотив структуры сохраняется и происходит разворот хелатных колец в половине слоев.

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

Летучие β -дикетонатные комплексы широко используются для нанесения металлических и оксидных покрытий. До сих пор нет единого мнения о том, какие особенности кристаллической структуры определяют свойства этих комплексов. Представляется интересным проследить за изменениями кристаллической структуры при изменении температуры, в том числе и при ее понижении. Так, в работах [1; 2] для трис-(дипивалоилметанато)Fe(III) – $\text{Fe}(\text{dpm})_3$ – при температуре 115 К наблюдалась аномалия теплоемкости, которая указывала на фазовое превращение. Отсутствие скачка дебаевской температуры, а также каких-либо признаков фазового перехода первого рода на термограмме дало основание авторам предположить, что наблюдался фазовый переход второго рода.

Кристаллы $\text{Fe}(\text{dpm})_3$ представляют собой кирпично-красные параллелепипеды, выращенные медленным испарением раствора в ацетоне. Их кристаллическая структура была изучена при комнатной температуре в работе [3]. По кристаллографическим данным (см. таблицу ниже) было проведено индентирование дифрактограммы поликристаллов $\text{Fe}(\text{dpm})_3$, в результате установлена однофаз-

ность предоставленного продукта и его соответствие изученной структуре [3].

Для изучения возможных низкотемпературных превращений $\text{Fe}(\text{dpm})_3$ мы использовали автодифрактометр BRUKER X8APEX (MoK α -излучение, графитовый монохроматор). Прибор оснащен двумерным CCD-детектором и низкотемпературной азотной приставкой, позволяющей задавать температуру с точностью ± 2 К. Первоначально из общей массы кристаллов под микроскопом были отобраны 7 наиболее совершенных монокристаллов с размерами $\sim 0,3$ мм. Они были наклеены на тонкие стеклянные иголки с помощью эпоксидного клея. Определение совершенства кристаллов проведено по форме дифракционных пятен. В результате были отобраны три наиболее совершенных монокристалла.

При определении параметров элементарных ячеек при температурах 243, 236, 210, 200 и 100 К была использована стандартная процедура МНК. Изменения параметров свидетельствуют о наличии двух фазовых переходов первого рода. Дополнительные исследования, проведенные на других отобранных кристаллах, показали воспроизводимость результатов и обратимость фазовых переходов.

* Авторы выражают благодарность канд. хим. наук П. А. Стабникову за предоставленные кристаллы $\text{Fe}(\text{dpm})_3$, аспирантам А. И. Смоленцеву, А. В. Алексееву, канд. хим. наук И. А. Байдиной и канд. хим. наук А. В. Вировцу за помощь в проведении рентгеноструктурных исследований и расшифровке кристаллических структур.

Фазовый переход в интервале 226–236 К

Таблица 1

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

T, K	$a,$ $b,$ $c, \text{Å}$	$\alpha,$ $\beta,$ $\gamma, ^\circ$	Пр. гр. Z $V/Z, \text{Å}^3$
298 [3]	20,325(8) 17,350(7) 23,171(9)	90 111,98(3) 90	C2/c 8 947,1
243	20,3004(9) 17,2861(6) 23,1408(10)	90 112,231(2) 90	C2/c 8 939,4
236	20,29(2) 17,29(1) 23,16(2)	90 112,22(1) 90	C2/c 8 940,1
210	13,034(5) 13,545(5) 23,125(7)	106,953(8) 100,639(13) 99,158(9)	P-1 4 938,4
200	12,98(1) 13,52(1) 23,08(3)	73,01(2) 74,18(2) 80,98(2)	P-1 4 928,3
100	17,1624(14) 19,6291(15) 23,1466(15)	93,681(2) 111,348(1) 90,015(2)	P-1 8 900,6

При определении интервала этого фазового перехода мы ориентировались на раздвоение выделенного дифракционного рефлекса (рис. 1). Расщепление одиночного пика однозначно свидетельствует о понижении моноклинной симметрии до триклинной. Таким образом, установлено, что фазовый переход происходит в районе температур 226–236 К. Полные рентгеноструктурные исследования были проведены до и после фазового перехода, т. е. при 243 и 210 К. В таблице (см. ниже) приведены уточненные значения параметров элементарных ячеек.

Для анализа изменений, проходящих в исходной моноклинной модификации $\text{Fe}(\text{dpm})_3$, был использован метод трансляционных подрешеток, предложенный в [4]. Он основан на анализе дифрактограмм поликристаллов, в нашем случае теоретических. По условию, необходимо было найти три наиболее интенсивных и некомпланарных отражения с индексами Миллера, составляющими матрицу с детерминантом, равным числу комплексов в элементарной ячейке (т. е. числу Z).

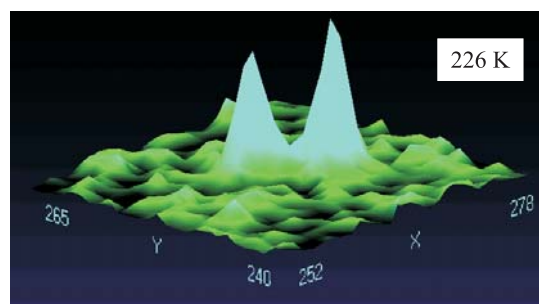
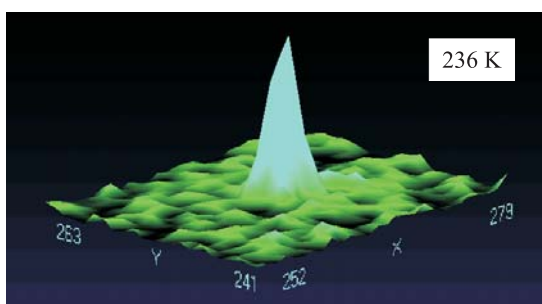


Рис. 1. Раздвоение одиночного дифракционного отражения при переходе из моноклинной сингонии в триклинную

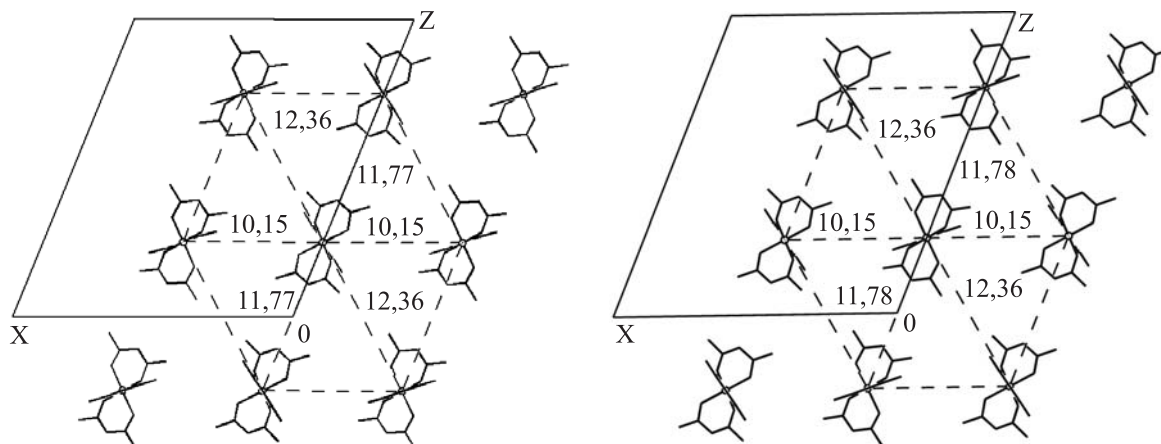


Рис. 2. Псевдогексагональные слои $\text{Fe}(\text{dpm})_3$ при 243 К идут в направлении оси Y , расстояние между слоями 8,64 Å

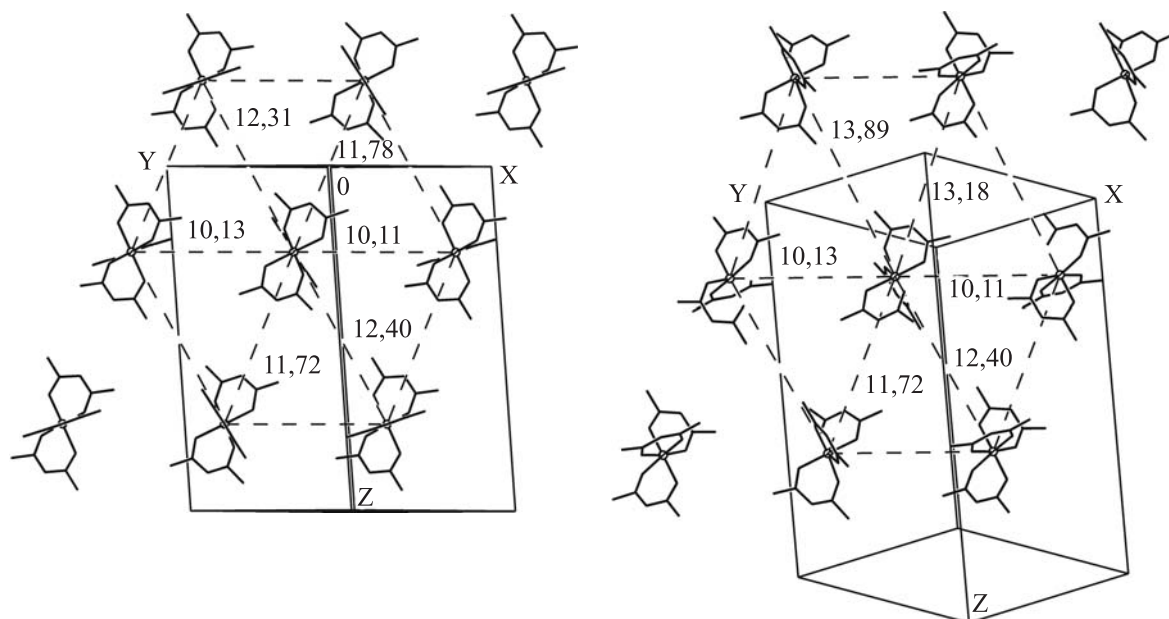


Рис. 3. Псевдогексагональные слои $\text{Fe}(\text{dpm})_3$ при 210 К идут в направлении $-\mathbf{a}/2-\mathbf{b}/2$. Расстояние между слоями 8,62 Å

Так, в результате анализа моноклинной модификации (изучена при 243 К) 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, $\alpha_k = 90,00$, $\beta_k = 90,00$, $\gamma_k = 112,23^\circ$ – свидетельствуют, что выделенное направление совпадает с осью Y. Проведен анализ структуры именно в этом направлении. На рис. 2 показаны два псевдогексагональных слоя, расстояние между которыми в структуре равно $c_k = 8,64$ Å. Внутри обоих слоев расстояния Fe...Fe лежат в интервале 10,15–12,36 Å, среднее значение расстояния 11,43 Å. Эти значения хорошо

коррелируют с a_k и b_k . Видно, что слои различаются разворотом хелатных колец, расположенных перпендикулярно плоскости рис. 2.

По описанной методике проведен анализ триклинной структуры, изученной при 210 К. В этом случае вектора подъячейки можно выразить через вектора исходной элементарной как $\mathbf{a}_k = \mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/2$, $\mathbf{b}_k = \mathbf{a}/2 - \mathbf{b}/2$, $\mathbf{c}_k = -\mathbf{a}/2 - \mathbf{b}/2$. Параметры подъячейки – $a_k = 11,57$, $b_k = 10,12$, $c_k = 8,62$ Å, $\alpha_k = 87,77$, $\beta_k = 91,20$, $\gamma_k = 112,06^\circ$ – свидетельствуют, что выделенное направление совпадает с направлением $-\mathbf{a}/2 - \mathbf{b}/2$. На рис. 3 показаны два псевдогексагональных слоя, перпендикулярные к указанному направлению. Сравнивая с рис. 2, можно отметить, что геометрия первого слоя (Fe...Fe 10,11–12,40 Å, среднее значение 11,41 Å) и расстояние между слоями ($c_k = 8,62$ Å) при понижении температуры практически не изменились. Во втором слое среднее значение и верхняя граница расстояний Fe...Fe заметно увеличились – 11,91_{ср} и 10,11–13,89 Å соответственно. В этом слое происходят значительные изменения не только межатомных расстояний, но и разворот хелатных колец в среднем и нижнем рядах. Можно также отметить, что этот слой заметно гофрирован (во всех других описываемых случаях слои можно считать плоскими).

На рис. 4 показана зависимость V/Z от температуры. В интервале 226–200 К сохраняется триклинная ячейка (P-1, Z = 4),

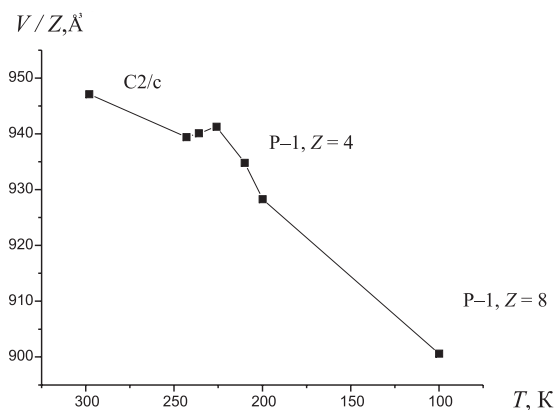


Рис. 4. Зависимость объема комплекса (V/Z) $\text{Fe}(\text{dpm})_3$ от температуры

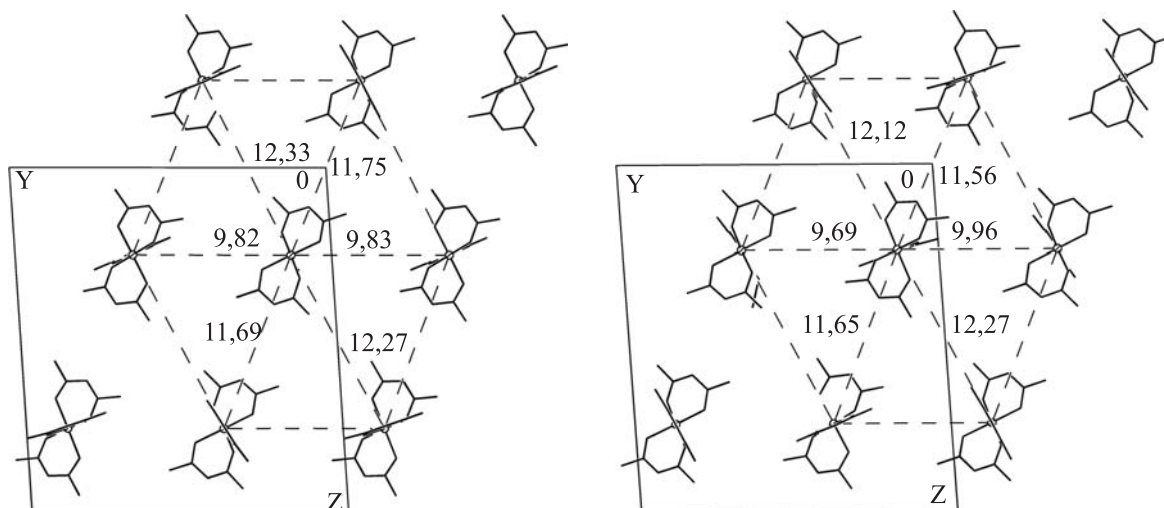


Рис. 5. Псевдогексагональные слои $\text{Fe}(\text{dpm})_3$ при 100 К идут в направлении оси X . Расстояние между слоями 8,58 Å

а линейные параметры постепенно уменьшаются, этому соответствует уменьшение значения V/Z .

Фазовый переход в интервале 200–100 К

Исследование кристалла при 100 К показало, что в интервале 200–100 К прошел фазовый переход первого рода: триклинная симметрия сохранилась, однако параметры элементарной ячейки изменились. Число Z увеличилось с 4 до 8, и соответственно объем элементарной ячейки удвоился.

Анализ упаковки комплексов в триклинной структуре, полученной при 100 К, был проведен по методике [4]: $\mathbf{a}_k = -\mathbf{a}/4 + \mathbf{b}/4 - \mathbf{c}/2$, $\mathbf{b}_k = \mathbf{a}/4 + \mathbf{b}/4 + \mathbf{c}/2$, $\mathbf{c}_k = \mathbf{a}/2$. Ее метрики – $a_k = 12,15$, $b_k = 11,53$, $c_k = 8,58$ Å, $\alpha_k = 89,62$, $\beta_k = 90,37$, $\gamma_k = 131,11^\circ$ – свидетельствуют, что выделенное направление совпадает с осью X . Анализ структуры в этом направлении (рис. 5) показывает, что во втором слое происходит обратный разворот колец и уменьшение расстояний $\text{Fe}\dots\text{Fe}$, которые в первом слое лежат в интервале 9,82–12,33 Å (среднее значение 11,28 Å), а во втором 9,69–12,27 Å (среднее значение 11,21 Å).

Анализ теоретических дифрактограмм, построенных по рентгеноструктурным данным, полученным при 243, 210 и 100 К, показывает, что они практически идентичны. Параметры элементарных ячеек достаточно большие, симметрия низкая, что затрудня-

ет более подробное изучение обнаруженных фазовых переходов на поликристаллических образцах. Хотелось бы более точно установить температуры фазовых переходов. В дальнейшем мы планируем уточнение параметров элементарных ячеек и определение кристаллических структур в областях 226–236 и 200–100 К.

Список литературы

1. Наумов В. Н., Серяков А. В., Фролова Г. И. Термодинамическое исследование прекурсоров для MOCVD-процессов: трис-дипивалоилметанат железа // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10, № 6. С. 771–776.
2. Наумов В. Н., Беснятов М. А., Фролова Г. И. Фазовый переход $\text{Fe}(\text{C}_{11}\text{O}_2\text{H}_{19})_3$ вблизи 115 К // Исследовано в России. 2005. Т. 63. С. 682–687.
3. Байдина И. А., Стабников П. А., Алексеев В. И. Кристаллическая и молекулярная структура трис-(дипивалоилметаната) железа(III) $\text{Fe}(\text{Bu}'\text{COCHCOBu}')_3$ // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27, № 3. С. 102–109.
4. Борисов С. В. О катионных подрешетках в структурах неорганических соединений // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27, № 3. С. 164–167.