

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.7'161:547.464.2:539.26

ФТОРО(ТРИФТОРАЦЕТАТО)МЕТАЛЛАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ  
И АММОНИЯ,  $M[M'_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]$ ,  $M' = Li, Na, K, NH_4, Rb,$   
 $Cs$ ;  $M'' = Ni, Co$ . СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ© 2013 г. Д. С. Терещенко, И. В. Морозов\*, А. И. Болталин, Е. В. Карпова,  
Т. Ю. Глазунова, С. И. ТрояновМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
E-mail: miv448@mail.ru

Поступила в редакцию 15.04.2011 г.

Кристаллизацией из растворов в трифторуксусной кислоте, содержащих гидраты нитратов никеля (II) или кобальта (II) и фторид щелочного металла или аммония синтезированы представители семейства фторо(трифторацетато)металлатов:  $Li[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3](CF_3COOH)_3$  (I),  $M[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]$  ( $M' = Na$  (II),  $NH_4$  (IV),  $Rb$  (V),  $Cs$  (VI)),  $NH_4[Co_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]$  (III),  $Cs[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3](CF_3COOH)_{0.5}$  (VII). Рентгеноструктурным анализом монокристаллов определено кристаллическое строение полученных соединений. Во всех изученных структурах присутствуют трехъядерные треугольные комплексные анионы  $[M'_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]^-$  ( $M'' = Ni, Co$ ), аналогичные по своему строению трехъядерным оксокарбоксилатным комплексам  $3d$ -металлов. В центре треугольника из атомов Ni(II) или Co(II) находится трехкоординированный атом F. Шесть мостиковых трифторацетатных групп, располагающихся над и под плоскостью треугольника  $[M'_3F]$ , попарно связывают атомы металла. Атомы кислорода аксиальных молекул  $CF_3COOH$  дополняют координационное окружение атомов  $M''$  до октаэдрического.

DOI: 10.7868/S0023476112060185

## ВВЕДЕНИЕ

Для карбоксилатов переходных металлов характерно образование кристаллических структур, содержащих комплексные частицы, включающие различное число атомов металла. Одним из хорошо известных типов карбоксилатных комплексов  $d$ -металлов являются трехъядерные треугольные нейтральные или катионные оксокарбоксилатные комплексы состава  $[M_3(\mu_3-O)(RCOO)_6(L)_3]^{n+}$ ,  $n = 0, 1$ . В таких комплексных частицах все три атома металла проявляют степень окисления +3 или один из них может находиться в формальной степени окисления +2. Атомы металла занимают вершины правильного треугольника, в центре которого располагается трехкоординированный атом O. Шесть мостиковых карбоксилатных групп RCOO связывают атомы металла, а лиганды L дополняют координационное окружение атомов металла до октаэдрического [1].

Для  $3d$ -металлов, которые обычно проявляют степень окисления +2 (например, Co, Ni), образование трехъядерных комплексов аналогичного строения нехарактерно. В немногочисленных известных примерах трехъядерных карбоксилатных комплексов двухвалентных  $3d$ -металлов в центре треугольного фрагмента  $[M_3A]$  вместо аниона  $A = O^{2-}$  размещается однозарядный анион, напри-

мер  $A = OH^-$  [2]. Ранее были получены три первых представителя нового семейства трехъядерных треугольных комплексов двухвалентных Co и Ni с трехкоординированным атомом  $A = F^-$  в центре треугольного фрагмента:  $NO[M_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]$  ( $M = Ni, Co$ ) и  $K[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]$  [3].

В представленной работе синтетический подход, разработанный в [3], успешно применен для получения новых соединений, включающих в свой состав анионы  $[M''_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]^-$  ( $M'' = Co, Ni$ ). Синтезировано и структурно изучено семь новых представителей фторо(трифторацетато)металлатов щелочных металлов и аммония, причем пять из них имеют схожий состав  $M[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]$  ( $M' = Na, NH_4, Rb, Cs$ ),  $NH_4[Co_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]$  и еще два содержат дополнительные молекулы трифторуксусной кислоты, не входящие в координационное окружение трехъядерных анионов  $Li[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3](CF_3COOH)_3$ ,  $Cs[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3](CF_3COOH)_{0.5}$ . Обсуждается строение треугольных трехъядерных анионов, координационное окружение катионов щелочных металлов и аммония, а также особенности упаковки анионов и катионов в указанных структурах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.),  $\text{LiF}$  (х.ч.),  $\text{NaF}$  (х.ч.),  $\text{CsF}$  (х.ч.),  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (х.ч.),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (х.ч.),  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (х.ч., Лабтех) и безводную азотную кислоту, приготовленную по методике [4].

Для получения комплексов **I–VII** использовался синтетический подход, разработанный ранее при получении  $\text{K}[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3]$  [3]. Раствор в трифторуксусной кислоте гексагидрата нитрата никеля или кобальта и фторида щелочного металла или  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  в мольном соотношении 3 : 1 помещали в эксикатор, содержащий безводную азотную кислоту и фосфорный ангидрид в качестве осушителя, и оставляли при комнатной температуре, вакуумируя его примерно раз в сутки. В результате полного удаления жидкой фазы в течение 10–15 дней получены неустойчивые на воздухе кристаллические образцы, по данным рентгенофазового анализа (**РФА**) представляющие собой ранее неизвестные вещества. Состав полученных соединений установлен в ходе проведения рентгеноструктурного анализа (**РСА**):  $\text{Li}[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3](\text{CF}_3\text{COOH})_3$  (**I**),  $M[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3]$  ( $M = \text{Na}$  (**II**),  $\text{NH}_4$  (**IV**),  $\text{Rb}$  (**V**),  $\text{Cs}$  (**VI**)),  $\text{NH}_4[\text{Co}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3]$  (**III**),  $\text{Cs}[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3](\text{CF}_3\text{COOH})_{0.5}$  (**VII**). Соответствие рентгенограмм поликристаллических образцов с теоретическими, построенными по данным **РСА**, показало однофазность всех полученных образцов.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре **STADI/P** (**STOE**) с координатным детектором ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, **Ge**-монохроматор). Ввиду неустойчивости полученных соединений на воздухе образцы готовили в герметичном боксе в атмосфере сухого азота и помещали между полистирольными пленками, смоченными вазелиновым маслом. Идентификацию фаз проводили с помощью базы данных **PC PDF** [5].

Гигроскопичные кристаллы отбирали под слем вазелинового масла под поляризационным микроскопом и быстро (менее чем за 1 мин) переносили их на дифрактометр, где обеспечено их охлаждение потоком сухого газообразного азота. Сбор рентгенодифракционных данных для кристаллов **I–III**, **VI** и **VII** проводили на дифрактометре с двухкоординатным детектором **IPDS** (**Stoe**), а для кристаллов **IV**, **V** – на четырехкружном дифрактометре **STADI-4** (**Stoe**) ( $\text{MoK}_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор). Основные кристаллографические параметры исследованных образцов и условия съемки представлены в табл. 1.

Все структуры определяли прямыми методами с последующими фурье-синтезами, используя

комплекс программ **SHELXS97** и **SHELXL97** [6]. Полноматричное уточнение **МНК** проводили в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода локализованы лишь в структурах **I** и **III** и уточнены в изотропном приближении. Часть групп  $\text{CF}_3$  в структурах **I**, **III**, **VI** разупорядочена по двум позициям, в структуре **II** по двум позициям разупорядочен атом **O** одной из концевых координированных молекул  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

Основные межатомные расстояния в полученных соединениях приведены в табл. 2 и 3. Полный набор кристаллографических данных для структур **I–VII** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (**CCDC**) с регистрационными номерами с 865757 по 865763 соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод синтеза соединений **I–VII** предложен и подробно описан в [3]. Его особенность – присутствие в реакционной системе азотной кислоты, которая не входит в состав конечных кристаллических продуктов, но способствует образованию крупнокристаллических образцов. Первые фторо(трифторацетато)металлаты получены случайно при использовании трифторуксусной кислоты, содержащей ~0.05 мас. % фторида в качестве примеси. В настоящей работе в качестве источника фторид-ионов использованы фториды щелочных металлов или аммония. Во всех случаях получены однофазные крупнокристаллические образцы, пригодные для проведения рентгеноструктурных исследований. Таким образом, разработан препаративный метод синтеза целого ряда родственных соединений.

Кристаллические структуры **I–VII** образованы однозарядными катионами  $\text{Li}^+$  (**I**),  $\text{Na}^+$  (**II**),  $\text{NH}_4^+$  (**III**, **IV**),  $\text{Rb}^+$  (**V**) или  $\text{Cs}^+$  (**VI**, **VII**) и комплексными трехъядерными анионами  $[\text{M}_3''(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3]^-$  ( $M'' = \text{Ni}$  в **I**, **II**, **IV–VII** или  $\text{Co}$  в **III**). Кроме того, в структурах **I** и **VII** присутствуют молекулы трифторуксусной кислоты, не входящие в ближайшее координационное окружение атомов **Ni**. Следует отметить, что в случае  $\text{Cs}^+$  выделены две фазы, различающиеся по составу. Одна из них (**VI**), полученная при комнатной температуре, включает в свой состав только трехъядерные анионы и катионы  $\text{Cs}^+$ . Вторая (**VII**) получена при пониженной температуре ( $15^\circ\text{C}$ ), и в ее состав наряду с катионами  $\text{Cs}^+$  и комплексными анионами входят дополнительные молекулы трифторуксусной кислоты.

Кристаллы полученных соединений имеют форму призм или вытянутых пластин светло-зеленого цвета в случае  $M'' = \text{Ni}$  или красно-розового в случае  $M'' = \text{Co}$  (соединение **III**). Полученные вещества постепенно разлагаются на воздухе, хо-

Таблица 1. Основные кристаллографические параметры и условия съемки исследованных образцов (I–VII)

	I	II	III	IV	V	VI	VII
<i>M</i>	1564.36	1238.32	1234.04	1233.38	1300.80	1348.24	2810.52
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Ромбическая	Ромбическая	Ромбическая	Триклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$C2/c$	$P2_1/n$	$Pbca$	$Pbca$	$Pbca$	$P-1$
<i>a</i> , Å	19.598(3)	29.012(3)	16.504(4)	27.676(8)	27.84(1)	28.728(3)	12.129(2)
<i>b</i> , Å	15.193(3)	19.091(1)	14.435(2)	17.572(6)	17.599(7)	17.749(3)	17.024(3)
<i>c</i> , Å	18.886(3)	18.214(1)	16.944(4)	15.697(4)	15.725(6)	15.688(2)	22.131(4)
$\alpha$ , град	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	91.05(2)
$\beta$ , град	115.64(2)	121.48(1)	102.34(4)	90.00	90.00	90.00	92.81(2)
$\gamma$ , град	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.04(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	5069(1)	8603(1)	3943(1)	7634(4)	7703(5)	7999(2)	4563(1)
<i>Z</i>	4	8	4	8	8	8	2
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	2.050	1.912	2.079	2.146	2.243	2.239	2.045
Размер кристалла, мм	0.50 × 0.40 × 0.40	0.30 × 0.30 × 0.20	0.40 × 0.30 × 0.30	0.50 × 0.30 × 0.20	0.40 × 0.40 × 0.20	0.40 × 0.20 × 0.20	0.40 × 0.12 × 0.10
<i>T</i> , К	160(2)	170(2)	190(2)	150(2)	150(2)	180(2)	180(2)
$\theta_{\max}$ , град	27.88	25.68	27.48	26.15	26.00	27.10	27.99
Общее число рефлексов	34431	14122	29899	5139	5358	68717	32107
Число независ. рефлексов	11357	7644	9026	5139	5121	8796	19599
Число рефлексов с $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$	8372	2631	5936	3444	2775	4432	9663
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.037	0.086	0.038	0.079	0.091	0.062	0.208
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.087	0.167	0.078	0.199	0.199	0.143	0.439

**Таблица 2.** Длины связей (Å) в координационном окружении атомов  $M'' = \text{Ni}, \text{Co}$  анионов  $[M_3''(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COO})_3]^-$  в структурах **I–VII**

Связь	I	II	III	IV	V	VI	VII	
							Ni 1, 2, 3	Ni 4, 5, 6
$M''1-F1$	1.999(2)	2.006(6)	2.049(2)	1.982(7)	1.979(9)	1.983(4)	1.96(2)	1.99(1)
O1	2.054(2)	2.019(8)	2.083(2)	2.016(8)	2.02(1)	2.010(5)	1.97(2)	1.95(2)
O6	2.031(2)	2.014(9)	2.122(2)	2.043(8)	2.05(1)	2.066(5)	2.06(2)	2.06(2)
O7	2.037(2)	2.037(9)	2.064(2)	2.028(8)	2.03(1)	2.025(5)	2.08(2)	2.09(2)
O12	2.057(2)	2.066(7)	2.037(2)	2.000(8)	1.99(1)	1.992(5)	2.11(1)	2.10(2)
O13	2.077(2)	2.121(8)	2.128(2)	2.108(8)	2.10(1)	2.108(5)	2.11(2)	2.12(2)
$M''2-F1$	1.992(1)	1.968(5)	2.019(2)	1.988(6)	1.986(9)	1.986(4)	2.03(1)	2.01(2)
O2	2.005(2)	1.979(8)	2.110(2)	2.042(8)	2.08(1)	2.073(6)	2.01(2)	2.07(2)
O3	2.068(2)	2.044(8)	2.090(2)	1.988(9)	1.99(1)	2.006(6)	2.05(2)	2.08(2)
O8	2.060(2)	2.050(8)	2.052(2)	1.983(10)	1.99(1)	2.026(6)	2.09(2)	2.08(2)
O9	2.010(2)	2.033(8)	2.053(2)	2.022(8)	2.02(1)	2.025(5)	2.12(2)	2.11(2)
O15	2.150(2)	2.117(8)	2.207(2)	2.153(9)	2.15(1)	2.149(6)	2.12(2)	2.16(2)
$M''3-F1$	1.992(1)	2.001(5)	2.030(2)	2.000(6)	2.007(8)	2.008(4)	2.03(2)	2.00(2)
O4	2.049(2)	2.024(9)	2.048(2)	2.058(9)	2.07(1)	2.065(6)	2.02(2)	2.03(2)
O5	2.055(2)	2.030(9)	2.052(2)	2.017(9)	2.00(1)	2.033(6)	2.05(2)	2.04(2)
O10	2.054(2)	2.049(9)	2.109(2)	2.013(8)	1.99(1)	2.017(6)	2.05(2)	2.06(2)
O11	2.028(2)	2.018(8)	2.078(2)	2.023(9)	2.02(1)	2.013(6)	2.12(2)	2.10(2)
O17	2.074(2)	2.080(8)	2.182(2)	2.086(7)	2.10(1)	2.092(6)	2.16(2)	2.15(2)
$M''-F(\text{средн})$	1.99	1.99	2.03	1.99	1.99	1.99	2.01	2.00
$M''-O_e^*$	2.04	2.03	2.07	2.02	2.02	2.03	2.06	2.06
$M''-O_a^{**}$	2.10	2.11	2.17	2.12	2.12	2.12	2.13	2.14

\* Усредненные длины связей  $M''-O$  с участием мостиковых карбоксилатных групп.

\*\* Усредненные длины связей  $M''-O$  с участием аксиальных молекул  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

рошо растворяются в воде, но при перекристаллизации исходный состав соединений не сохраняется. Кристаллы **VII** значительно менее устойчивы (они быстро выветриваются и разрушаются даже в сухой атмосфере).

Анионы во всех структурах имеют аналогичное строение, как и в ранее полученных  $\text{K}[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3]$  (**VIII**) и  $\text{NO}[M_3''(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3]$  ( $M = \text{Ni}$  (**IX**),  $\text{Co}$  (**X**)) [3]. Центральный атом фтора планарно координирует три атома металла, занимающих вершины почти правильного треугольника. По обе стороны от плоскости треугольника располагаются по три мостиковых бидентатных трифторацетатных группы, попарно связывающие атомы металла и формирующие вокруг каждого из них экваториальную плоскость из четырех атомов  $O$  в вершинах квадрата. В аксиальном положении каждый атом металла координирован карбонильным атомом кислорода молекулы трифторуксусной кислоты. Таким образом, атомы металла находятся в слабоискаженном октаэдрическом окружении

одного атома фтора и пяти атомов кислорода (рис. 1) [7].

Геометрические характеристики анионов во всех полученных соединениях близки между собой (табл. 2). Несколько большие размеры аниона в структуре **III** объясняются различием в значениях эффективных ионных радиусов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . Так, средние расстояния  $M-F$  составляют 1.99 (**I, II, IV–VI**), 2.03 (**III**), 2.01 и 2.00 Å (**VII**), что согласуется со значениями, рассчитанными по таблице ионных радиусов [8]: 1.99 Å ( $\text{Ni}-F$ ) и 2.045 Å ( $\text{Co}-F$ ). Средние расстояния между атомами никеля и кислорода бидентатных трифторацетатных групп составляют от 2.02 до 2.06 Å, тогда как соответствующие расстояния  $\text{Co}-O$  в структуре **III** длиннее (среднее 2.07 Å) (табл. 2). Средние длины связей  $\text{Ni}-O$  с участием атомов кислорода аксиальных молекул трифторуксусной кислоты во всех структурах близки между собой и составляют от 2.10 до 2.14 Å, соответствующее среднее расстояние  $\text{Co}-O$  в структуре **III** 2.17 Å (табл. 2). Таким образом, в октаэдре  $[M''\text{FO}_5]$  ( $M'' = \text{Co}, \text{Ni}$ ) длина связи  $M''-F$  несколько коро-

Таблица 3. Длины связей (Å) в координационном окружении атомов  $M' = \text{Li, Na, Rb, Cs}$  и  $\text{NH}_4$  в структурах I–VII

Структура	Связь	Длина связи, Å	Структура	Связь	Длина связи, Å
I	Li–O8	2.011(5)	VI	Cs–O9	3.032(6)
	O15	2.079(5)		O12	3.091(5)
	O19	1.953(6)		O15	3.100(5)
	O23	1.913(6)		O13	3.141(5)
II	Na1–O8	2.475(9)	VII	F28	3.203(9)
	O8	2.475(9)		F14	3.299(6)
	O9	2.484(9)		O7	3.381(6)
	O9	2.484(9)		O8	3.404(6)
	O15	2.57(1)		F18	3.459(9)
	O15	2.57(1)		F16	3.535(7)
	Na2–O1	2.572(9)		F20A	3.55(2)
	O1	2.572(9)		F12	3.558(6)
	O6	2.604(8)		Cs1–O33	3.21(2)
	O6	2.604(8)		O22	3.24(2)
III	O13	2.71(1)	O37 <sup>i</sup>	3.24(3)	
	O13	2.71(1)	O13	3.25(2)	
	N...O4	2.876(6)	F12 <sup>i</sup>	3.35(2)	
	O7	3.070(6)	O3	3.32(2)	
	O11	2.832(6)	F32	3.37(2)	
	O17	3.017(6)	O25	3.41(2)	
IV	F5	3.023(9)	F40	3.38(2)	
	F18/F17A	2.93(1)/2.85(1)	F51	3.44(2)	
	N...O7	2.97(2)	O12	3.47(2)	
	O9	2.83(1)	Cs2–O17	3.10(2)	
	O12	2.86(1)	O31	3.20(2)	
	O13	2.94(1)	O9	3.22(2)	
	O15	2.90(1)	F7	3.24(3)	
	F14	2.98(1)	O6	3.27(2)	
V	F28	3.08(1)	O19	3.31(2)	
	Rb–O7	3.07(1)	O28	3.33(2)	
	O9	2.88(1)	F29	3.41(3)	
	O12	2.93(1)	F35	3.41(3)	
	O13	2.98(1)	F25	3.45(3)	
	O15	2.92(1)			
	F14	3.06(1)			
	F28	3.04(1)			

че, а связь  $M'–O$  с атомом кислорода аксиальной молекулы трифторуксусной кислоты заметно длиннее расстояний  $M'–O$  в экваториальной плоскости.

По сравнению с мостиковыми трифторацетатными группами молекулы  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , находящихся в аксиальных позициях трехъядерных анионов, характеризуются значительной асимметрией связей  $C–O$ . Гидроксильные группы этих

молекул участвуют в образовании внутрионных водородных связей с атомами кислорода мостиковых трифторацетатных групп, в результате чего аксиальные молекулы  $\text{CF}_3\text{COOH}$  располагаются либо все по одну сторону (структуры III–VI, а также ранее изученные IX и X (рис. 1, [3])), либо две молекулы по одну сторону, а третья по другую от плоскости треугольника (рис. 1) (структуры I, II, VII и ранее изученная VIII [3]). Длины водо-

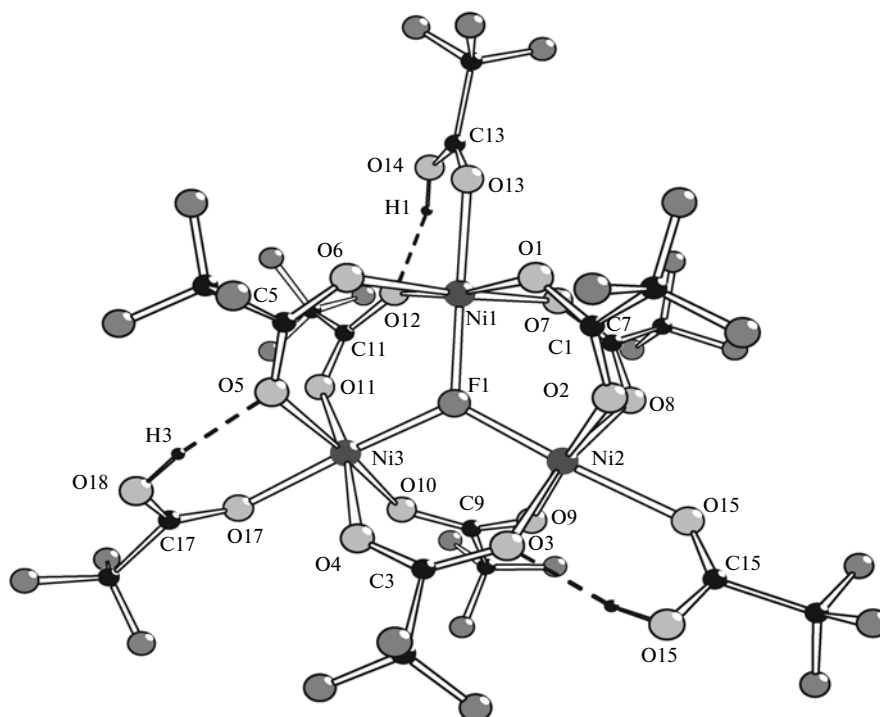


Рис. 1. Строение аниона  $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3]^-$  в структуре  $\text{Li}[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3]$ .

родных связей  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  в анионах полученных соединений составляют от 2.54 до 2.67 Å (среднее 2.59 Å).

Таким образом, строение относительно крупных трехъядерных анионов практически не зависит от природы однозарядных катионов. Способ взаимного расположения комплексных анионов и катионов щелочного металла (аммония) также весьма схож. Во всех изученных структурах, кроме **I**, в координации катиона щелочного металла (а также  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}^+$ ) принимают участие атомы кислорода, принадлежащие граням двух октаэдров  $[\text{M}'\text{FO}_5]$  ( $\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}$ ) соседних трехъядерных анионов. В частности, относительно крупные катионы образуют контакты с атомами фтора трифторметильных групп. По мере увеличения эффективного ионного радиуса координационные числа катионов увеличиваются.

Атом лития в структуре **I** имеет искаженное тетраэдрическое окружение из атомов кислорода (рис. 2, табл. 3). Один из них (O8) (расстояние  $\text{Li}-\text{O}$  2.011(5) Å) принадлежит мостиковой трифторацетатной группе, второй ( $\text{Li}-\text{O15}$  2.079(5) Å) — аксиальной молекуле  $\text{CF}_3\text{COOH}$  трехъядерного аниона. Два других атома кислорода располагаются на более коротких расстояниях (1.913(6) O23 и 1.953(6) O19 Å) и принадлежат двум молекулам трифторуксусной кислоты, не входящим в координационное окружение атомов Ni.

Два кристаллографически независимых атома натрия в структуре **II** располагаются в центрах симметрии и координируют по шесть атомов кислорода, принадлежащих двум граням октаэдров  $[\text{NiFO}_5]$  соседних трехъядерных анионов, с образованием полиэдров  $[\text{NaO}_6]$  в форме искаженной треугольной антипризмы. Расстояния от атома Na до двух атомов O мостиковых трифторацетатных групп несколько короче по сравнению с расстоянием  $\text{Na}-\text{O}$  до карбонильного атома O аксиальной молекулы  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (рис. 3, табл. 3) и составляют 2.475(9) Å O8, 2.484(9) Å O9 и 2.57(1) Å O15 в координационном окружении атома Na1 и 2.572(9) Å O1, 2.604(8) Å O6 и 2.71(1) Å O13 в координационном окружении атома Na(2).

Сходная, но менее симметричная координация катиона наблюдается в ранее изученной структуре  $\text{K}[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3]$  (**VIII**) [3]. Наряду с шестью атомами O (расстояния 2.780–3.002 Å) двух треугольных граней октаэдров  $[\text{NiO}_5\text{F}]$  в координации с катионом  $\text{K}^+$  участвуют два атома F трифторметильных групп трифторацетатных анионов на расстояниях 2.920 и 2.973 Å.

В структуре **III** катион аммония также располагается между двумя гранями октаэдров  $[\text{CoFO}_5]$  соседних трехъядерных анионов и образует по две водородные связи  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  с каждым из них (рис. 4, табл. 3). Кроме того, можно выделить несколько контактов  $\text{N}\cdots\text{F}$  длиной от 2.85 до 3.02 Å.

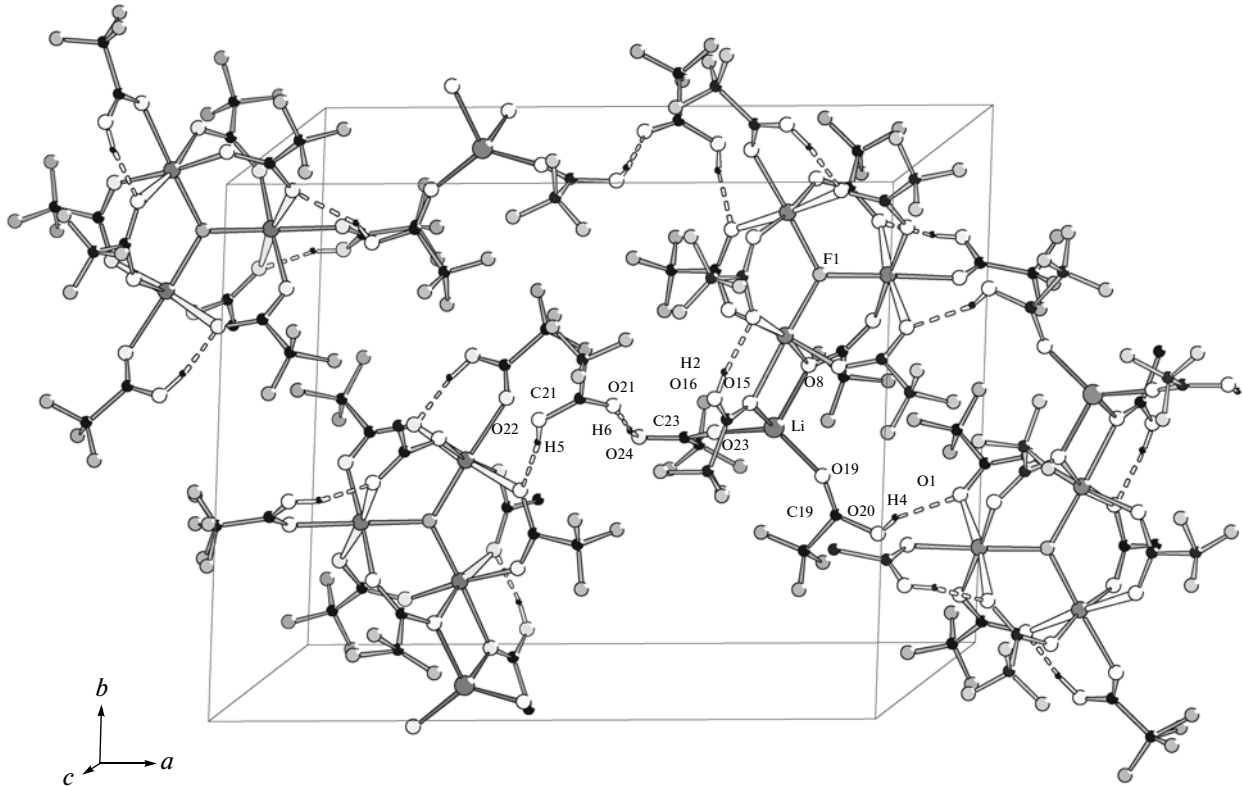


Рис. 2. Строение слоев в кристаллической структуре I ( $\text{Li}[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3]$ ).

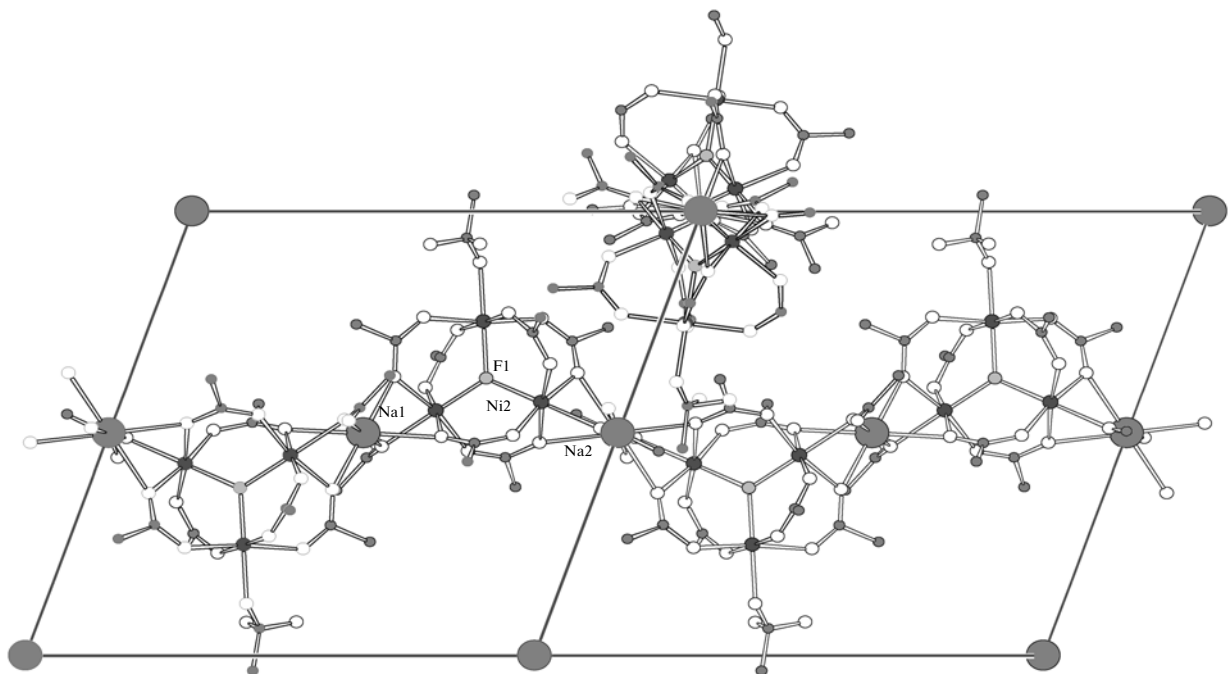


Рис. 3. Проекция структуры II на плоскость  $(-110)$ . Показаны две цепи.

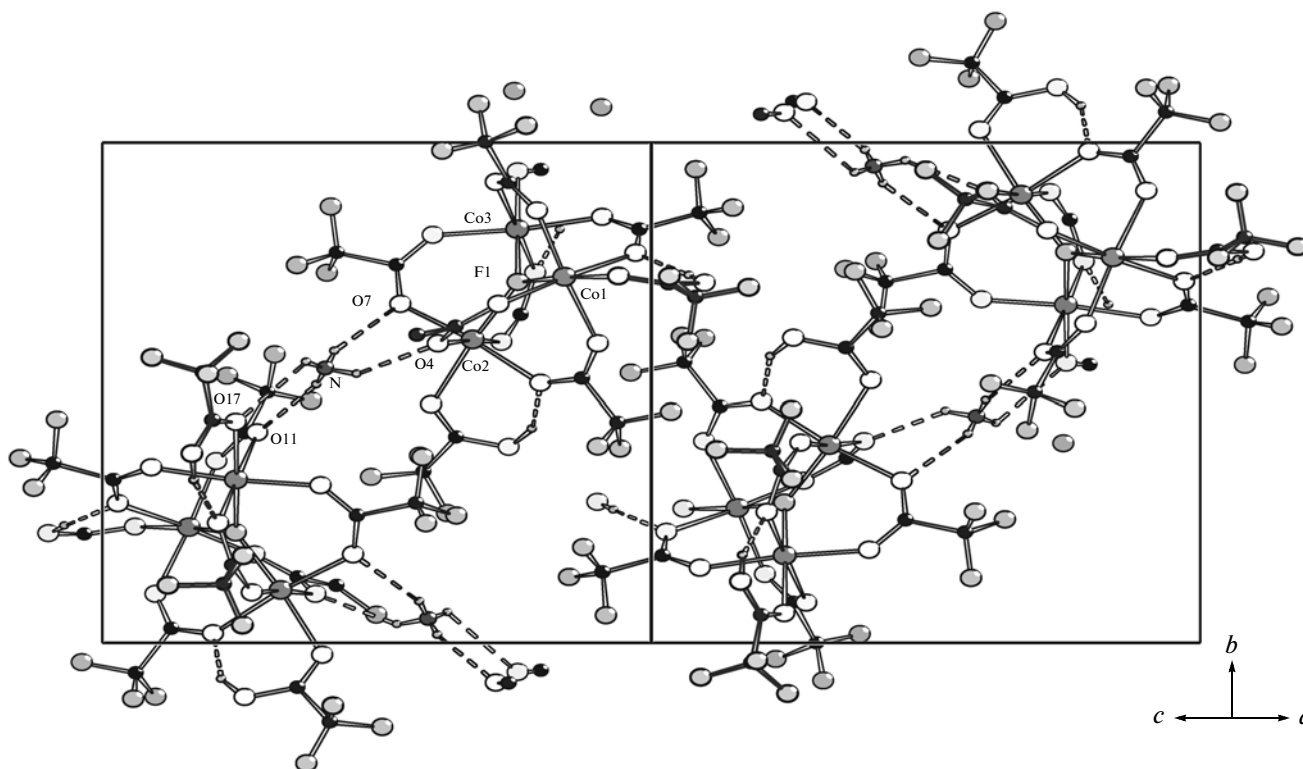


Рис. 4. Проекция структуры III на плоскость (101).

В другом производном аммония – соединении IV – атомы водорода в катионе  $\text{NH}_4^+$  не локализованы, поэтому однозначно выделить водородные связи не удастся. Ион аммония образует пять контактов  $\text{N}\cdots\text{O}$  на расстояниях от 2.83(1) до 2.97(2) Å, а также два слабых контакта  $\text{N}\cdots\text{F}$  (2.98(1) и 3.08(1) Å) (табл. 3). Расстояния  $\text{N}\cdots\text{O}$  в соединениях III, IV хорошо согласуются с длинами аналогичных водородных связей в структуре  $\text{NH}_4\text{CF}_3\text{COO}$  (2.87 – 2.92 Å) [9].

Кристаллические структуры IV, V и VI изотипны между собой. В структуре V катионы  $\text{Rb}^+$ , как и катионы  $\text{NH}_4^+$  в структуре IV, координируют три атома O одной треугольной грани октаэдра  $[\text{NiO}_5\text{F}]$  и два атома O, принадлежащих соседнему трехъядерному аниону. Кроме того, эти катионы образуют по два контакта с атомами фтора (табл. 3). В VI атом цезия образует шесть контактов с атомами кислорода двух соседних трехъядерных анионов и несколько контактов с атомами фтора трифторметильных групп. Анализ межатомных расстояний в окружении атома цезия не позволяет четко ограничить координационный полиэдр центрального атома. Так, расстояния  $\text{Cs}\cdots\text{O}$  в порядке возрастания составляют 3.03, 3.09, 3.10, 3.14, 3.38 и 3.40 Å, расстояния  $\text{Cs}\cdots\text{F}$  – 3.20, 3.30 и 3.46 Å. Таким образом, если выделить восемь кратчайших расстояний  $\text{Cs}\cdots\text{X}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{F}$ ),

то среднее расстояние составляет 3.21 Å, что несколько превышает расчетное значение для  $\text{KЧ}(\text{Cs})$  8, равное 3.10 Å [8]. Аналогичные расчеты для других координационных чисел атома Cs также дают завышенные значения экспериментальных расстояний  $\text{Cs}\cdots\text{X}$  относительно соответствующих расчетных значений (рис. 4, табл. 3). Превышение наблюдаемых значений расстояний  $\text{M}'\text{--O}$ , где  $\text{M}'$  – атом щелочного металла (аммония), по сравнению с рассчитанными значениями наблюдается и в остальных изученных структурах.

Низкое качество определения структуры VII связано с неустойчивостью соединения и легкостью его разложения. Однако полученные данные хорошо согласуются с однотипными структурами (I–VI), что подтверждает корректность предложенной структуры. В структуре VII в отличие от VI наряду с катионами  $\text{Cs}^+$  и анионами  $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3]^-$  присутствуют дополнительные молекулы трифторуксусной кислоты. Координационное окружение катионов  $\text{Cs}^+$  в этой структуре напоминает координацию катионов в остальных изученных соединениях. Один из двух кристаллографически независимых катионов  $\text{Cs}^+$  образует шесть контактов  $\text{Cs1}\cdots\text{O}$  с двумя трехъядерными анионами с расстояниями от 3.21 до 3.41 Å и несколько контактов  $\text{Cs}\cdots\text{F}$  от 3.35 до 3.44 Å. Второй атом цезия образует по два контакта  $\text{Cs2}\cdots\text{O}$  с двумя соседними анионами на рассто-



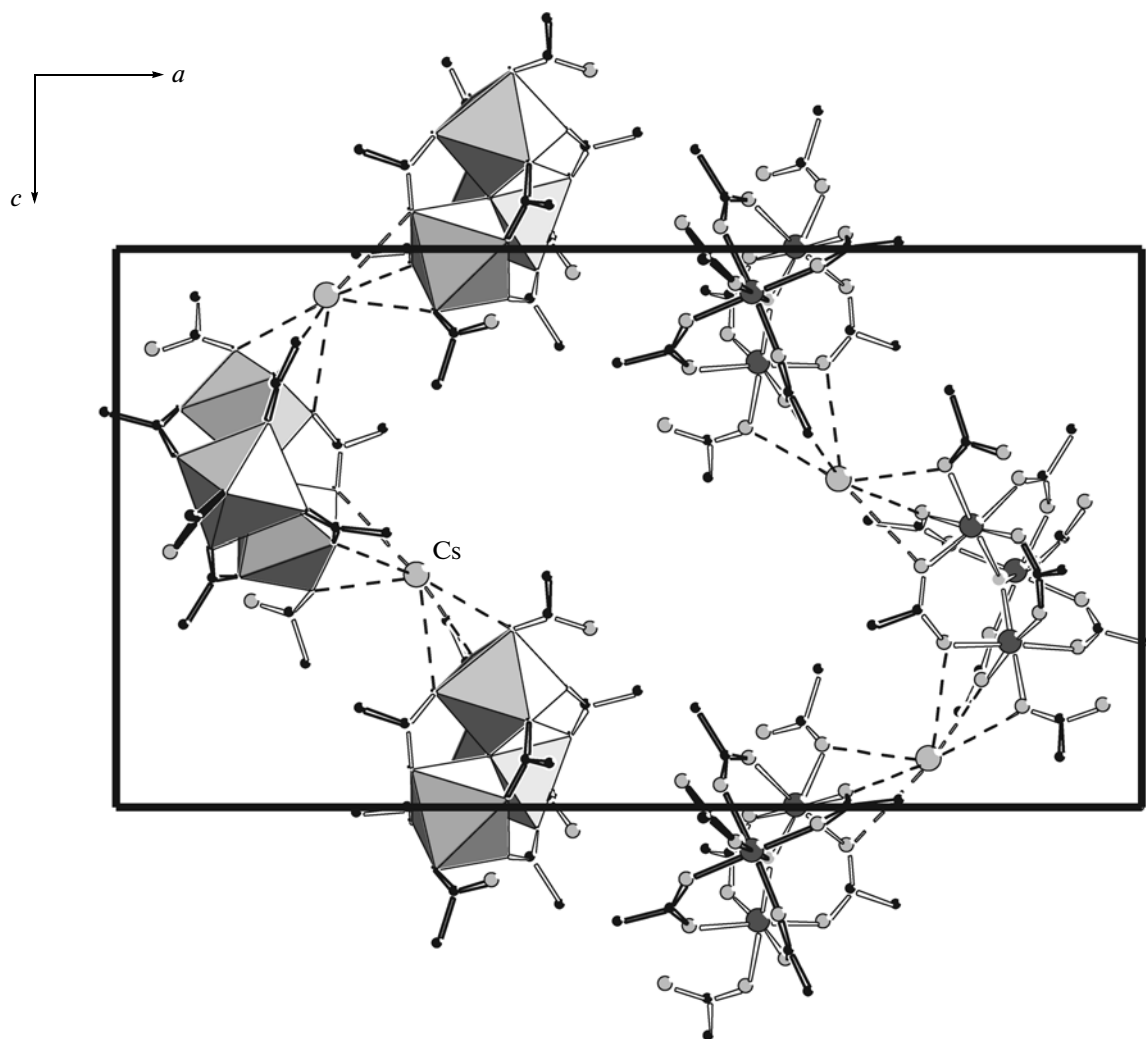


Рис. 5. Проекция структуры **VI** на плоскость (010). В окружении катиона  $\text{Cs}^+$  показаны только контакты  $\text{Cs}\cdots\text{O}$ .

ниях от 3.10 до 3.33 Å и несколько контактов  $\text{Cs}\cdots\text{F}$  (от 3.24 до 3.45 Å). Еще один контакт на расстоянии 3.24 Å атом Cs1 образует с карбонильным атомом O37 молекулы трифторуксусной кислоты, не входящей в координационное окружение атомов Ni.

Сходное строение трехъядерных анионов  $[\text{M}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3]^-$ , а также однотипное взаимное расположение катионов щелочных металлов (аммония) и трехъядерных анионов приводит к формированию сходных упаковок. Действительно, во всех рассматриваемых структурах, кроме **I**, формируются бесконечные цепи из чередующихся анионов и катионов.

Так, в структуре **II** формируются бесконечные зигзагообразные цепи, в которых каждый трехъядерный анион  $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3]^-$  связан с одним катионом  $\text{Na}1^+$  и одним  $\text{Na}2^+$ . Цепи описанного строения проходят параллельно диа-

гоналям  $-ab$  и  $ab$  на высотах 0 и  $1/2 c$  соответственно (рис. 3).

В структуре **III** трехъядерные анионы связаны катионами  $\text{NH}_4^+$  в зигзагообразные цепи вдоль оси  $b$  (рис. 4). В ранее изученном фторо(трифторацетато)никелате калия (**VIII**) близкие по строению цепи также проходят вдоль оси  $b$ , что обуславливает совпадение параметров  $b$  элементарных ячеек **III** и **VIII**, однако взаимная упаковка цепей несколько различается. В изотипных структурах **IV**, **V** и **VI** из чередующихся катионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  и анионов  $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3]^-$  формируются зигзагообразные цепи, направленные вдоль оси  $c$  (рис. 5). Вдоль оси  $b$  цепи слабо связаны между собой за счет контакта катиона из одной цепи с атомом F28, принадлежащим аксиальной молекуле  $\text{CF}_3\text{COOH}$  из соседней цепи (табл. 3).

В структуре VII из трехъядерных анионов и чередующихся катионов Cs<sup>+1</sup> и Cs<sup>+2</sup> формируются бесконечные цепи вдоль оси *b*. Дополнительные молекулы трифторуксусной кислоты, не входящие в координационное окружение атомов Ni, образуют связь Cs1—O37 с участием атома цезия из одной цепи и водородную связь O—H...O (2.86 Å) с мостиковой трифторацетатной группой комплексного аниона соседней цепи, в результате чего цепи объединяются в слои, параллельные плоскости *ху0*.

Единственным примером кристаллической структуры трехъядерного фторо(трифторацетато)металлата, в которой цепей не образуется, является структура I. В этой структуре атом Li координирует только один трехъядерный анион, образуя с ним две связи Li—O, а еще два положения в тетраэдрическом окружении атома Li занимают карбонильные атомы O двух дополнительных молекул CF<sub>3</sub>COOH. За счет водородной связи с участием одной из двух молекул CF<sub>3</sub>COOH два нейтральных фрагмента Li[Ni<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-F)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(CF<sub>3</sub>COOH)<sub>3</sub>](CF<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> образуют димеры, которые в свою очередь объединяются в слои, параллельные плоскости (1 0 -2), за счет системы водородных связей с участием дополнительной молекулы CF<sub>3</sub>COOH, координированной атомом Li, и внешнесферной молекулы трифторуксусной кислоты (рис. 1).

Неспособность атома Li координировать одновременно два трехъядерных аниона объясняется относительно малым значением эффективного ионного радиуса катиона Li<sup>+</sup> (0.59 Å [8]), а также усиливающимся отталкиванием между атомами фтора трифторметильных групп соседних анионов по мере их сближения. Действительно, для структур фторо(трифторацетато)никелатов наблюдается закономерное увеличение расстояния

между треугольными анионами одной цепи, обусловленное увеличением эффективного ионного радиуса одновалентного катиона в ряду Na<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < NO<sup>+</sup> < NH<sub>4</sub><sup>+</sup> < Rb<sup>+</sup> < Cs<sup>+</sup>. Как следует из результатов предварительного исследования аналогичных систем, круг однозарядных катионов, входящих в состав фторо(трифторацетато)металлатов, не ограничен лишь катионами щелочных металлов и аммония и может быть расширен другими катионами, например Ag<sup>+</sup>. Кроме того, на примере уксусной кислоты обнаружено, что образование подобных комплексов возможно и при использовании других карбоновых кислот.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-01166-а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pali S.P., Richardson D.E., Hansen M.L. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2001. V. 319. P. 23.
2. Сидоров А.А., Деомидов С.М., Новоторцев В.М. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 6. С. 1270.
3. Терещенко Д.С., Морозов И.В., Болталин А.И. и др. // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. № 6. С. 919.
4. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Брауэра Г. М.: Мир, 1985. Т. 2. С. 518.
5. PCPDFWIN Version 1.30. August 1997. JCPDS-ICDD.
6. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 68. P. 112.
7. Pennington W.T. // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. № 5. P. 1028.
8. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751.
9. Cruickshank D.W.J., Jones D.W., Walker G. // J. Chem. Soc. 1964. № 4. P. 1303.