

УДК 546.73+546.35+547.442+546.312.4

ЛЕТУЧИЕ β -ДИКЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Rb-Co: ЭФФЕКТ ВВЕДЕНИЯ ЭФИРА 18-КРАУН-6 В КАЧЕСТВЕ НЕЙТРАЛЬНОГО ЛИГАНДА

© 2025 г. Д. В. Кочелаков^{a,*}, П. А. Стабников^a, Е. С. Викулова^a^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: pi-3@outlook.com

Поступила в редакцию 05.08.2024 г.

После доработки 01.10.2024 г.

Принята к публикации 09.10.2024 г.

Гетерометаллические β -дикетонатные комплексы $M^I[M(L)_n]$, содержащие s -элемент, представляют большой интерес с точки зрения их использования для получения галоидных перовскитов. Однако для $M^I = \text{Rb}$ такие соединения являются малоизученными, и сведения об их кристаллическом строении отсутствуют. Представленные в работе комплексы $\text{Rb}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ (1) и неизвестный ранее $[\text{Rb}(18\text{C}6)][\text{Co}(\text{hfac})_3]$ (2), где hfac – гексафторацетилацетонат-ион $\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3^-$, $18\text{C}6$ – эфир 18-краун-6, исследованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, РСА, РФА и ТГА. Оба комплекса имеют цепочечное строение, причем введение нейтрального лиганда $18\text{C}6$ эффективно уменьшает количество контактов между катионом и комплексным анионом $[\text{Co}(\text{hfac})_3]^-$. Оба гетерометаллических комплекса термически более стабильны, чем $\text{Rb}(\text{hfac})$, причем соединение 1 частично переходит в газовую фазу уже при атмосферном давлении.

Ключевые слова: гетерометаллические комплексы, рубидий, кобальт, гексафторацетилацетонат, рентгеноструктурный анализ, термические свойства, фтороперовскиты

DOI: 10.31857/S0044457X25010073, EDN: CVQSUN

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время фтороперовскиты типа $M^I M^{II} \text{F}_3$ (M^I – катион щелочного металла) привлекают все большее внимание благодаря своим уникальным свойствам. Например, они перспективны в качестве элементов солнечных батарей [1, 2], светоизлучающих устройств [3, 4] и фотокаталитических систем [5, 6]. Интерес к ним связан с повышенной стабильностью неорганических перовскитов к влаге по сравнению с аналогами, включающими органические катионы [7]. Варьируя металлы M^I и M^{II} , можно получать соединения с разнообразными свойствами [8]. Наиболее широко исследуемыми являются Rb-содержащие перовскиты, среди которых, согласно расчетам, интересные для применения в спинтронике магнитные и электронные свойства ожидаются для RbCoF_3 [9–11]. При ширине запрещенной зоны 4.10–4.60 эВ для него предсказаны относительно высокие значения магнитного момента $\mu = 3.0 \text{ A m}^2$ [8]. Отметим, что экспериментальные данные подтверждают наличие антиферромагнитных свойств [12, 13], найденных в теоретических работах.

Получают подобные соединения обычно сплавлением галогенидов при высоких температурах ($>800^\circ\text{C}$) или методом растворного микроволнового синтеза в дорогостоящих установках (главным образом из-за коррозионной природы фторидов) [14]. Для смягчения условий синтеза необходимо перейти к металлоорганическим прекурсорам. На примере биметаллических трифторацетатов [15, 16] показано, что фтороперовскиты щелочных металлов можно получать выше $\sim 250^\circ\text{C}$ как твердофазным способом, так и в растворе. Перспективным для получения систем $M^I M^{II} \text{F}_3$ является также химическое газозоное осаждение (MOCVD), позволяющее достичь высокой равномерности покрытий на объектах сложной геометрии [17]. Для применения в MOCVD гетерометаллический прекурсор должен обладать летучестью и термической стабильностью. В частности, фторированный β -дикетонат $\text{K}[\text{Mn}(\text{hfac})_3]$ (hfac – 1,1,1,5,5,5-гексафторпентадионат-2,4) был успешно использован для получения пленок KMnF_3 на подложке MgO [17]. Однако подобные соединения для Rb и Cs изучены недостаточно, а примеры газозонного осаждения Co-содержащих фтороперовскитов отсутствуют.

Отметим, что комплексы $M^I[Co(hfac)_3]$, где $M^I = K, Rb, Cs$, получены в 1970-х гг. научной группой М.З. Гуревича и проф. Б.Д. Степина [18, 19], их термические свойства исследованы рядом методов. Однако данные по изучению продуктов синтеза для $M^I = K, Rb$ не представлены, а величины давления насыщенных паров представляются завышенными, вероятно, вследствие использованного метода, так как изотенископный метод допускает контакт паров комплексов с ртутью, находящейся в манометре [20]. Позднее [21] было установлено, что комплекс $K[Co(hfac)_3]$ имеет цепочечное полимерное строение.

Для уменьшения числа взаимодействий внутри цепочек, что могло способствовать повышению летучести подобных комплексов, в 2018 году было предложено использовать дополнительный нейтральный полидентатный лиганд [22], в частности, показано, что $[Na(tetraglyme)][M^{III}(hfac)_4]$ (tetraglyme – 2,5,8,11,14-пентаоксапентадекан, $M^{III} = Y, Gd$) является эффективным МОСVD-прекурсором для получения соответствующих пленок $NaM^{III}F_4$ [22]. Однако число донорных атомов в тетраглиме может быть недостаточным для насыщения координационной сферы катиона с большим ионным радиусом. Кроме того, стерическая лабильность глимов приводит к координации соседних катионов, способствуя упрочнению цепочечных структур, как показано на примере K^+ [23]. В связи с этим для синтеза гетерометаллических комплексов с уменьшенным числом взаимодействий между катионом $M^I = K^+, Rb^+, Cs^+$ мы предлагаем использовать стерически жесткие молекулы с большим количеством донорных атомов, в частности краун-эфиры. Ранее гетерометаллические β -дикетонаты с эфиром 18-краун-6 не были известны.

В настоящей работе представлено первое сравнение строения и термических свойств гетерометаллических комплексов обоих типов: $Rb[Co(hfac)_3]$ и нового $[Rb(18C6)][Co(hfac)_3]$ (18C6 – эфир 18-краун-6).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы. Реагентами служили Rb_2CO_3 (≥ 0.99), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (≥ 0.99), 18C6 (≥ 0.99) и $H(hfac)$ (≥ 0.99), в качестве растворителей использовали диэтиловый эфир (чистота ≥ 0.98) и дихлорметан (≥ 0.99). Синтез и очистку исходных комплексов $[Co(H_2O)_2(hfac)_2]$ и $Rb(hfac)$ проводили по методикам [24, 25]. ИК-спектры поглощения ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) продуктов синтеза в виде таблеток с KBr или суспензий во фторированном масле регистрировали

на спектрометре Scimitar FTS 2000. Отнесение полос осуществляли путем сравнения с литературными данными [25, 26]. Элементный анализ образцов проводили в Химическом исследовательском центре коллективного пользования СО РАН (Новосибирск, НИОХ СО РАН). Стандартные ошибки определения содержания C, H и F не превышают 0.5 мас. % [27, 28].

Синтез $Rb[Co(hfac)_3]$ (1). Навески 0.181 г (0.619 ммоль) $Rb(hfac)$ и 0.315 г (0.619 ммоль) $[Co(H_2O)_2(hfac)_2]$ совместно растворяли в 20 мл диэтилового эфира. Полученную суспензию перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре. Целевой продукт формировался после упаривания красного маточного раствора. Получено 0.420 г (0.549 ммоль) комплекса. Выход составил 90%. Результаты элементного анализа (мас. %) приведены ниже.

Для $C_{15}H_3F_{18}O_6CoRb$ найдено, %: C 23.0; H 0.5; F 45.3;

Вычислено, %: C 23.53; H 0.39; F 44.67.

ИК-спектр (см^{-1}): 1641, 1609, 1562, 1535, 1485 ($\nu(C=O) + \nu(C=C)$); 1256, 1201, 1142 ($\nu(CF)$).

Синтез $[Rb(18C6)][Co(hfac)_3]$ (2). Навески 0.260 г (0.340 ммоль) $Rb[Co(hfac)_3]$ и 0.090 г (0.340 ммоль) эфира 18-краун-6 совместно растворяли в 20 мл дихлорметана. Полученную суспензию перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре, наблюдали образование прозрачного красного раствора. Целевой продукт кристаллизовался при упаривании растворителя. Получено 0.291 г (0.281 ммоль) комплекса, выход 80%. Ниже представлены результаты элементного анализа (мас. %).

Для $C_{27}H_{27}F_{18}O_{12}RbCo$ найдено, %: C 31.7; H 3.1; F 32.6.

Вычислено: C 31.49; H 2.64; F 33.21.

ИК-спектр (см^{-1}): 3035, 3020 ($\nu(C-H)$); 1626, 1607, 1591, 1579, 1519, 1497 ($\nu(C=O) + \nu(C=C)$); 1222, 1207, 1145 ($\nu(CF)$); 1095 ($\nu(C-O)$).

Рентгенодифракционное исследование продуктов синтеза проводили на приборе Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, LynxEye XE-T детектор, схема Брэгга–Брентано, вертикальный θ – θ -гониометр, диапазон углов 2θ $5^\circ\text{--}70^\circ$, шаг 0.03°) при комнатной температуре. Поликристаллы всухую растирали в агатовой ступке и упаковывали в углубление стандартной кюветы. Дифрактограммы приведены на рис. 1.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проводили на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Venture (трехкружный гониометр, микрофокусный источник Incoatec $I\mu S$ 3.0,

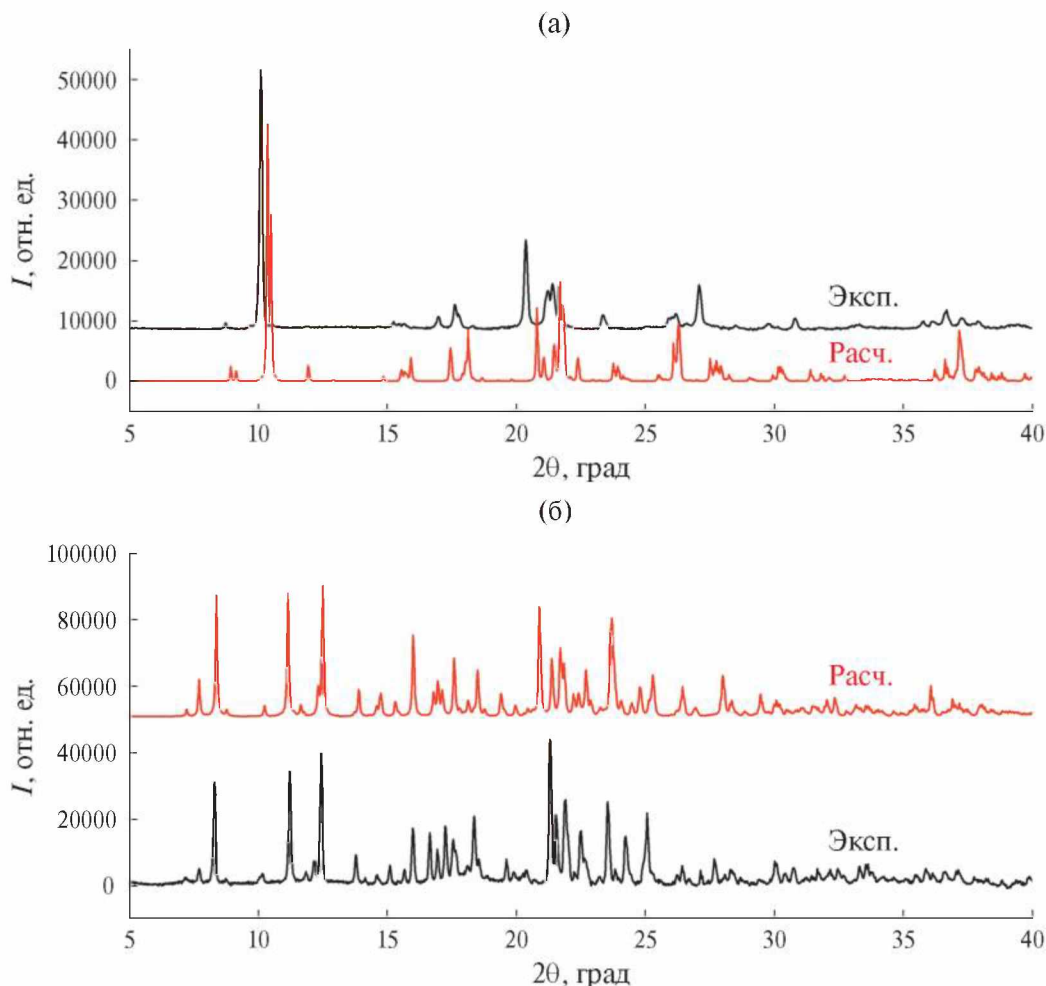


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов синтеза 1 и 2.

MoK α -излучение, фокусирование и монохроматизация с многослойными зеркалами Монтея, детектор Photon III CPAD, разрешение 768×1024). Температуру образцов поддерживали при помощи азотного потокового криостата Oxford Cryosystems Cryostream 800 plus. Интенсивности отражений измерены методом ω -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически с использованием программного комплекса SADABS [29]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью комплекса программ SHELXL [30]. Позиции и тепловые параметры атомов Н органических анионов и молекул уточнены в модели жесткого тела. В структуре $[\text{Rb}(\text{18C6})][\text{Co}(\text{hfac})_3]$ присутствует позиционное разупорядочение одной из трифторметильных групп с заселенностями позиций 0.756(5) и 0.244(5). Координаты атомов и другие характеристики структур

$\text{Rb}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ и $[\text{Rb}(\text{18C6})][\text{Co}(\text{hfac})_3]$ могут быть получены в Кембриджском банке структурных данных (deposit@ccdc.cam.ac.uk), а также в дополнительных материалах (табл. 1S, 2S). Соответствующие номера, кристаллографические характеристики и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Некоторые длины связей и величины углов приведены в табл. 2. Искажение координационных полиэдров кобальта оценивали в программе SHAPE 2.1 [31].

Термический анализ образцов выполняли на термоанализаторе Netzsch TG 209 F1 Iris, выпускаемом с прилагаемым пакетом программ Proteus analysis. Масса навесок составляла 10 ± 1 мг. Эксперименты проводили в атмосфере гелия (30.0 мл/мин, открытый тигель Al_2O_3 , 10 град/мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Существует несколько подходов к получению гетерометаллических комплексов, содержащих щелочные и переходные металлы.

Таблица 1. Кристаллографические данные и условия экспериментов для $\text{RbCo}(\text{hfac})_3$ и $[\text{Rb}(\text{18C6})][\text{Co}(\text{hfac})_3]$

Параметр	$\text{RbCo}(\text{hfac})_3$	$[\text{Rb}(\text{18C6})][\text{Co}(\text{hfac})_3]$
Стехиометрическая формула	$\text{C}_{15}\text{H}_3\text{F}_{18}\text{O}_6\text{RbCo}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{F}_{18}\text{O}_{12}\text{RbCo}$
M , г/моль	765.57	1029.88
Размеры кристалла, мм	$0.10 \times 0.08 \times 0.04$	$0.13 \times 0.07 \times 0.03$
T , К	150(2)	150(2)
Сингония	Моноклиная	Моноклиная
Пр. гр.	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a , Å	12.2962(14)	12.4720(2)
b , Å	16.858(2)	20.6154(3)
c , Å	12.4313(13)	15.7584(2)
α , град	90	90
β , град	106.390(5)	108.8130(10)
γ , град	90	90
V , Å ³	2472.2(5)	3835.27(10)
Z	4	4
Плотность (расчетная), г/см ³	2.057	1.784
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	2.816	1.852
Диапазон сбора данных по 2θ , град	От 2.092 до 25.685	От 1.685 до 27.491
Диапазон h, k, l	$-14 \leq h \leq 14$ $-20 \leq k \leq 19$ $-13 \leq l \leq 15$	$-15 \leq h \leq 16$ $-26 \leq k \leq 17$ $-20 \leq l \leq 19$
Число измеренных рефлексов	10925	29604
Число независимых рефлексов	4640	8716
R_{int}	0.0542	0.0333
Полнота сбора данных ($\theta = 25.25^\circ$), %	98.9	99.2
Макс. и мин. пропускание	0.526 и 0.745	0.670 и 0.746
Число рефл./огр./пар.	4640/0/347	8716/1/555
S -фактор по F^2	1.066	1.068
R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0734$ $wR_2 = 0.1966$	$R_1 = 0.0381$ $wR_2 = 0.0886$
R -фактор (все данные)	$R_1 = 0.1403$ $wR_2 = 0.2202$	$R_1 = 0.0563$ $wR_2 = 0.0933$
Макс. и мин. ост. эл. плотн., $e/\text{Å}^3$	0.915 и -0.684	-0.552 и 1.345
CCDC номер	2374818	2374819

Таблица 2. Некоторые длины связей и углы в комплексах $\text{M}^I[\text{Co}(\text{hfac})_3]$, где $\text{M}^I = \text{K}, \text{Rb}$, и $[\text{Rb}(\text{18C6})][\text{Co}(\text{hfac})_3]$

Параметр	$\text{K}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ [21]	$\text{Rb}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$	$[\text{Rb}(\text{18C6})][\text{Co}(\text{hfac})_3]$
T , К	295	150	150
$\text{Co}-\text{O}_{\text{hfac}}$, Å	2.035(10)–2.070(10) <2.05>	2.043(5)–2.058(5) <2.05>	2.052(2)–2.085(2) <2.07>
$\text{M}^I-\text{O}_{\text{hfac}}$, Å	2.773(16)–2.802(12) <2.79>	2.931(5)–3.028(5) <2.97>	—
M^I-F , Å	3.095(16)	3.190(6)–3.153(7)	2.913(3)–2.992(1) 2.851(2)–2.921(2) <2.89>
$\text{Rb}-\text{O}_{(\text{18C6})}$	—	—	—
$\text{C}-\text{O}_{\text{hfac}}$, Å	1.23(2)–1.261(18) <1.245>	1.255(8)–1.284(8) <1.264>	1.237(3)–1.254(3) <1.246>
$\text{C}-\text{C}_{\text{g}}$, Å	1.34(3)–1.43(3) <1.378>	1.373(10)–1.393(10) <1.379>	1.378(4)–1.399(4) <1.389>
$\text{C}-\text{C}$, Å	1.520(18)–1.56(2) <1.535>	1.470(12)–1.558(10) <1.516>	1.530(4)–1.538(3) <1.534>
$\text{C}-\text{C}_{(\text{18C6})}$	—	—	1.486(4)–1.500(4) <1.49>
$\text{C}-\text{O}_{(\text{18C6})}$	—	—	1.417(3)–1.438(3) <1.42>
$\angle \text{OCoO}_{\text{хел}}$, град	87.5(5)–88.2(5) <87.9>	88.3(2)–88.6(2) <88.4>	88.1(6)–88.8(7) <88.5>
Индекс CShM	0.499	0.396	0.078

Комплексы без нейтрального лиганда типа $M^I[M^{II}(\text{hfac})_3]$ хорошо растворимы в полярных органических растворителях (ацетон, этилацетат). Их получают двумя способами: по реакции β -дикетоната M^I с неорганической солью M^{II} или с соответствующим предварительно синтезированным β -дикетонатом. Первый способ продемонстрирован при синтезе $K[\text{Mn}(\text{hfac})_3]$ из стехиометрических количеств $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и $K(\text{hfac})$ в 96%-ном этаноле с выходом 70% после очистки вакуумной сублимацией [17]. Второй способ представляется более универсальным: он успешно использован для получения не только $M^I[\text{Co}(\text{hfac})_3]$, $M^I = K, Rb, Cs$ [18], но и широкого ряда комплексов $Cs[M^{II}(\beta\text{-dik})_3]$, где $M^{II} = Mn, Co, Ni, Zn$; $\beta\text{-dik} = \text{hfac}, \text{tfac}$ (1,1,1-трифторпентандионат-2,4) и асас (пентандионат-2,4) [19]. Синтез проводили в метаноле, где целевые продукты формировались в виде осадков ($\beta\text{-dik} = \text{tfac}, \text{асас}$) или высаливались хлороформом ($\beta\text{-dik} = \text{hfac}$), а возможные примеси исходных бис-хелатов отгоняли в вакууме. Однако выход, а для $M^I = K, Rb$ и данные первичной характеристики продуктов не приводили. Отметим, что кристаллы $K[M^{II}(\text{hfac})_3]$ ($M^{II} = Co$ [21] и Ni [32]) получены как побочные продукты при синтезе полиядерных разнолигандных комплексов.

Таким образом, для синтеза $Rb[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ (**1**) в данной работе реализован второй подход с заменой растворителя на диэтиловый эфир, при этом выход составил $\sim 90\%$.

Поскольку катионы в гетерометаллических комплексах с нейтральным лигандом типа $[M^I(Q)][M(\text{hfac})_n]$ окружены большими органическими молекулами Q , это приводит к их лучшей растворимости в некоординирующих органических растворителях (хлороформ, дихлорметан). Данная особенность использована в единственном известном подходе к синтезу таких комплексов: $[\text{Na}(\text{tetraglyme})][M^{III}(\text{hfac})_4]$ ($M^{III} = Y, Gd$) получали посредством *in situ* самосборки при кипячении в дихлорметане [22]. При этом последовательность добавления реагентов, вероятно, влияет на состав продуктов: вначале к суспензии $M^{III}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ добавляли нейтральный лиганд и только после выдержки — NaOH (10%-ный избыток) и Nhfac . Выход целевых продуктов составил $\sim 80\%$.

В нашем случае попытка синтеза $[\text{Rb}(18\text{C}6)][\text{Co}(\text{hfac})_3]$ (**2**) по реакции $\text{Rb}(\text{hfac})$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{hfac})_2]$ и $18\text{C}6$ в дихлорметане (одновременное растворение) привела к получению красной маслянистой жидкости, которая не кристаллизовалась > 2 мес. (в том числе при -20°C), что не позволило установить состав и однофаз-

ность продукта. Напротив, подход, основанный на разбиении полимерной цепи полидентатным лигандом, т.е. на прямой гетерофазной реакции $\text{Rb}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ с $18\text{C}6$, оказался эффективным — выход **2** составил $\sim 80\%$.

Комплексы **1** и **2** представляют собой соответственно красные и оранжевые порошки, стабильные при хранении на воздухе. Оба комплекса не содержат в составе воду, что подтверждено методом ИК-спектроскопии (отсутствие полос как симметричных, так и асимметричных валентных колебаний $\text{O}-\text{H}$ в области $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$). Также ИК-спектры показывают наличие характеристичных колебаний фрагментов β -дикетоната: $\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C})$ в области $1650\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{C}-\text{F})$ в области $1300\text{--}1100\text{ см}^{-1}$. Заметным отличием спектров является наличие в комплексе **2** полос поглощения, соответствующих колебаниям групп краун-эфира, при $3065, 3020\text{ см}^{-1}$ ($\nu(\text{C}-\text{H})$) и 1095 см^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{O})$, интенсивная). Отнесение полос поглощения валентных колебаний связей $\text{Co}-\text{O}$ неоднозначно: полоса средней интенсивности при 723 см^{-1} присутствует в спектре **2** и соответствует литературным данным для комплексов $[\text{Co}(\text{hfac})_3]^-$ с органическим противоионом, например NEt_4^+ [33], а также расчетам для разнолигандных октаэдрических комплексов Co(II) [34]. Однако в спектре **1** такая полоса отсутствует, а наблюдается полоса сопоставимой интенсивности при 671 см^{-1} и низкоинтенсивная полоса при 745 см^{-1} . Поскольку длины связей $\text{Co}-\text{O}$ в обоих комплексах близки (см. ниже), такие изменения можно связать с различием в искажении координационных полиэдров или в кристаллической упаковке.

Данные элементного и рентгенофазового анализа (рис. 1) однозначно подтверждают состав и однофазность комплексов. Отметим, что проведенное уточнение методом Ритвельда [35] показало, что рассматриваемая фаза **1** соответствует экспериментальным данным (Дополнительные материалы, рис. 1S). Кристаллы, пригодные для РСА, были получены после упаривания растворителя во время синтеза.

$\text{Rb}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/n$ (рис. 2а). Независимая часть включает по одному катиону Rb^+ , Co^{2+} и три hfac -аниона. Все β -дикетонатные лиганды координированы катионом кобальта бидентатно-циклическим способом, формируя комплексные анионы $[\text{Co}(\text{hfac})_3]^-$ с искаженно-октаэдрическим полиэдром $\{\text{CoO}_6\}$. Длины связей $\text{Co}-\text{O}$ лежат в узком интервале $2.043(5)\text{--}2.058(5)\text{ \AA}$. Окружение катиона рубидия состоит из трех атомов O и двух атомов F одного анио-

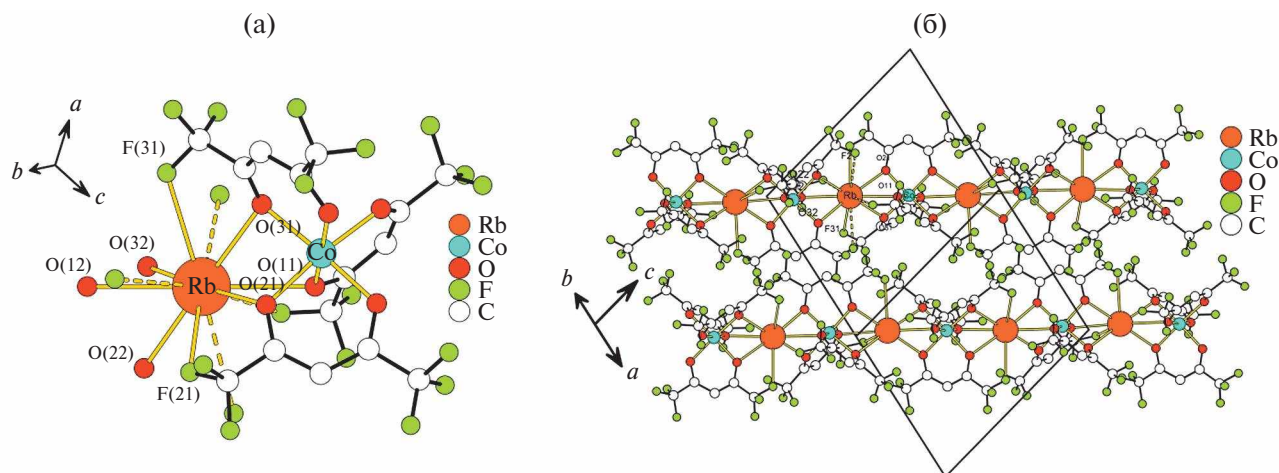


Рис. 2. Фрагмент цепочки $\text{Rb}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ (а), цепочки в направлении (110) (б).

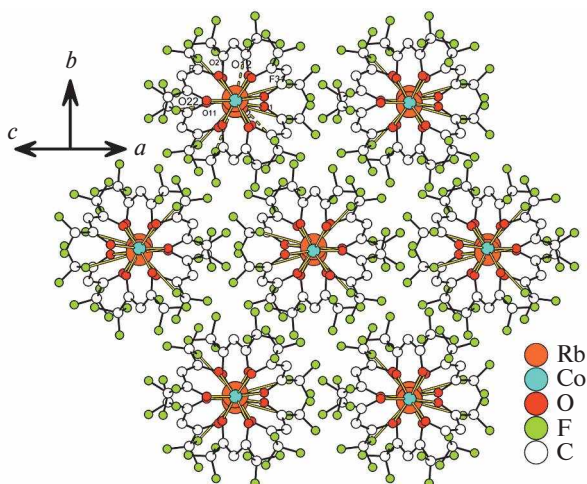


Рис. 3. Гексагональный мотив упаковки цепочек $\text{Rb}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$.

на $[\text{Co}(\text{hfac})_3]^-$, а также трех атомов О соседнего аниона $[\text{Co}(\text{hfac})_3]^-$. Полиэдр $\{\text{RbO}_6\text{F}_2\}$ представляет собой треугольную антипризму (в основании лежат атомы О(11), О(21), О(31)) с двумя шапками (F(21) и F(31)). Расстояния $\text{Rb}-\text{O}$ и $\text{Rb}-\text{F}$ находятся в интервалах 2.931(5)–3.028(5) и 3.153(7)–3.190(6) Å соответственно. Дополнительно присутствуют четыре удлинённых контакта $\text{Rb}\cdots\text{F}$: 3.226(7) Å с анионом $[\text{Co}(\text{hfac})_3]^-$, предоставляющим атомы F в координационный полиэдр рубидия, и 3.277(6), 3.293(8), 3.451(6) Å с соседним анионом. Таким образом, формируются цепочки катионов рубидия и комплексных анионов (рис. 2б), объединённые посредством контактов $\text{Rb}\cdots\text{F}$ (2 + 4 шт.) и $\text{Rb}\cdots\text{O}$ (6 шт.) вдоль направления (110). Они укладываются по гексагональному мотиву (рис. 3).

Сравнение с аналогом $\text{K}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ [21] показывает, что, хотя структуры изучены при раз-

ных температурах (табл. 2), расстояния $\text{Co}-\text{O}_{\text{hfac}}$ совпадают в пределах погрешности, хелатные углы OCoO и геометрические характеристики hfac -лигандов близки. При этом индексы CShM , показывающие отклонение от идеального полиэдра, в нашем случае октаэдра $\{\text{CoO}_6\}$, немного различаются. Таким образом, увеличение радиуса $\text{M}^1 = \text{K} < \text{Rb}$ в структурах $\text{M}^1[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ приводит к формированию более правильной фигуры. Расстояния $\text{M}^1-\text{O}_{\text{hfac}}$ и M^1-F закономерно увеличиваются с ростом ионного радиуса катиона. При этом число соответствующих контактов $\text{M}^1\cdots\text{O}$ в цепочках сохраняется, тогда как для $\text{M}^1 = \text{K}$ характерно большее разнообразие контактов $\text{M}^1\cdots\text{F}$: 2 + 4, 3 + 3, 3 + 0 шт. по сравнению с 2 + 4 шт. для $\text{M}^1 = \text{Rb}$. В целом увеличение радиуса катиона щелочного металла M^1 приводит к уменьшению симметрии кристаллов ($P3c \rightarrow P2_1/n$).

$[\text{Rb}(\text{18C6})][\text{Co}(\text{hfac})_3]$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/n$ (рис. 4а). Независимая часть включает один лиганд 18C6 , по одному катиону Rb^+ и Co^{2+} , три hfac -аниона.

Все β -дикетонатные лиганды координированы к катиону кобальта бидентатно-циклическим способом, формируя комплексные анионы $[\text{Co}(\text{hfac})_3]^-$ с искаженно-октаэдрическим полиэдром $\{\text{CoO}_6\}$. Длины связей $\text{Co}-\text{O}$ лежат в интервале 2.0517(17)–2.0854(18) Å (среднее 2.07 Å).

Окружение $\text{Rb}(1)$ состоит из шести атомов О краун-эфира и двух атомов F двух разных анионов $[\text{Co}(\text{hfac})_3]^-$. Полиэдр $\{\text{RbO}_6\text{F}_2\}$ представляет собой гексагональную бипирамиду (одна вершина – атом F(11), вторая вершина – один из разупорядоченных атомов фтора (F(14А) или F(16В)), основание бипирамиды – атомы О(401)–О(406). Расстояния $\text{Rb}-\text{O}_{(\text{18C6})}$ лежат в интервале 2.8506(17)–2.9205(19) Å (среднее 2.89 Å).

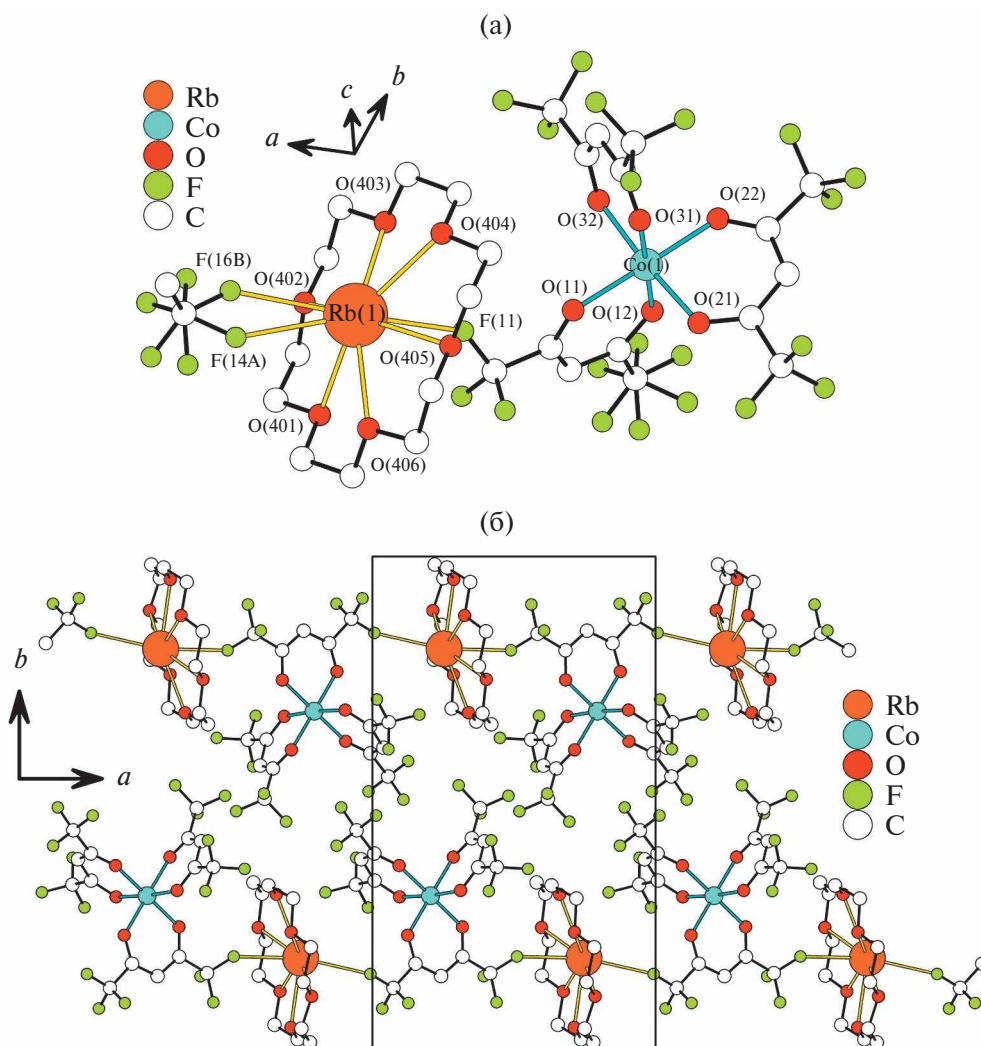


Рис. 4. Фрагмент цепочки $[\text{Rb}(\text{18C6})][\text{Co}(\text{hfac})_3]$ (а), цепочки вдоль направления a для ясности показаны без позиционного разупорядочения (б).

Катион Rb^+ выходит из средней полости краун-эфира (построенной по всем атомам) на 0.745 \AA . Средние значения длин связей $\text{C}-\text{O}_{(18\text{C6})}$ и $\text{C}-\text{C}_{(18\text{C6})}$ составляют $1.42(4)$ и $1.49(5) \text{ \AA}$ соответственно, причем последние укорочены по сравнению с типичными связями $\text{C}-\text{C}$ для алифатических соединений (1.54 \AA). Это согласуется с данными по комплексообразованию краун-эфиров [35, 36].

Катионы $[\text{Rb}(\text{18C6})]^+$ и анионы $[\text{Co}(\text{hfac})_3]^-$ связаны контактами $\text{Rb}\cdots\text{F}$ длиной $2.9129(17)$ – $2.992(14) \text{ \AA}$, формируя цепочки вдоль оси a . Такие цепочки укладываются по гексагональному мотиву (рис. 5) аналогично **1**.

В целом геометрические параметры ближайшего окружения кобальта и hfac -лигандов в комплексах **1** и **2** близки, например длины связей совпадают в пределах 0.02 \AA (табл. 2). В то же время

индекс CShM показывает, что в комплексе **2** полиэдр $\{\text{CoO}_6\}$ более правильный. В результате включения краун-эфира расстояния $\text{Co}\cdots\text{Rb}$ существенно увеличиваются (3.697 – 3.719 \AA (**1**) $\ll 6.389 \text{ \AA}$ (**2**)), контакты $\text{Rb}-\text{O}$ между катионом и комплексным анионом исчезают, а общее количество контактов $\text{Rb}\cdots\text{F}$ уменьшается до двух. При этом кратчайшие расстояния $\text{Rb}-\text{F}$ уменьшаются на $\sim 0.15 \text{ \AA}$. Таким образом, введение нейтрального лиганда 18C6 приводит к существенному уменьшению расчетной плотности (2.057 (**1**) $\rightarrow 1.784 \text{ г/см}^3$ (**2**)), т.е. к “разрыхлению” структуры.

Термические свойства гетерометаллических комплексов **1** и **2** в сравнении с исходными $\text{Rb}(\text{hfac})$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{hfac})_2]$ изучены методом термогравиметрии в диапазоне температур 25 – 750°C . Эксперименты проводили в инертной

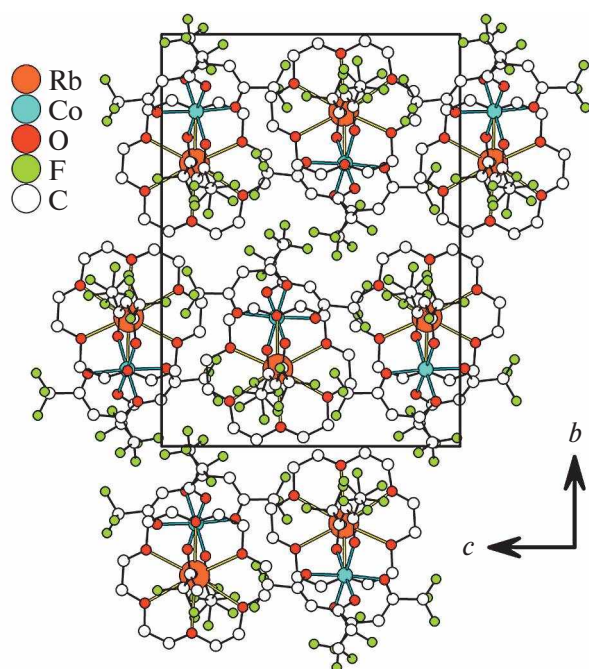


Рис. 5. Гексагональный мотив $[\text{Rb}(18\text{C}6)][\text{Co}(\text{hfac})_3]$ (перпендикулярно оси a).

атмосфере (гелий) с постоянной скоростью нагрева (10 град/мин). Кривые потери массы представлены на рис. 6, краткие результаты анализа термических свойств — в табл. 3.

Комплекс $\text{Rb}(\text{hfac})$, по-видимому, сорбирует воду, на что указывает постепенная потеря массы в интервале температур 50–130°C (расчет согласуется со стехиометрией $\text{Rb}(\text{hfac}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$). Обезвоженный комплекс стабилен в интервале температур до 180°C, после чего разлагается в одну ступень. И хотя величина конечного остатка массы не соответствует расчетам для RbF (табл. 2), предыдущие работы [23, 25, 38] показывают, что это наиболее вероятный продукт разложения. Плавный ход кривой потери массы при температурах >350°C может соответствовать термическому отжигу углеродсодержащих продуктов разложения. Напротив, комплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{hfac})_2]$ переходит в газовую фазу количественно в интервале 80–240°C, поэтому

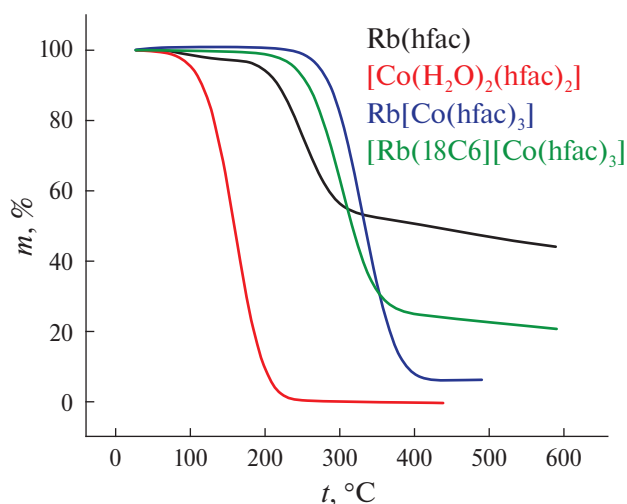


Рис. 6. Термограммы $\text{Rb}(\text{hfac})$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{hfac})_2]$, $\text{Rb}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ и $[\text{Rb}(18\text{C}6)][\text{Co}(\text{hfac})_3]$ (атмосфера He , скорость нагрева 10 град/мин).

температуру разложения зафиксировать не удалось. Отметим, что кривая потери массы не содержит явной ступени отщепления координированных молекул H_2O .

Постоянство массы **1** и **2** при температурах до 200°C подтверждает отсутствие воды в составе, что согласуется с данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Оба гетерометаллических комплекса термически более стабильны, чем $\text{Rb}(\text{hfac})$, и менее летучи, чем $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{hfac})_2]$. Последнее, а также общий вид кривой потери массы $\text{Rb}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ (**1**) согласуются с данными [19]. Комплекс с краун-эфиром (**2**) в интервале температур 200–400°C разлагается в одну ступень, по-видимому, до RbCoF_3 (табл. 2), тогда как **1** при 240–400°C преимущественно переходит в газовую фазу (остаток массы 6.1% << расчетного значения 26.3% для RbCoF_3). Повышенная термическая стабильность комплекса $\text{Rb}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ в конденсированной фазе, вероятно, обусловлена большим количеством внутрицепочечных контактов. Вероятнее всего, комплекс **1** в газовой фазе находится в виде изолированного фрагмента $\text{Rb}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$. Так, для родственных

Таблица 3. Краткие результаты анализа данных термогравиметрии для $\text{Rb}(\text{hfac})$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{hfac})_2]$, $\text{Rb}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ и $[\text{Rb}(18\text{C}6)][\text{Co}(\text{hfac})_3]$

Комплекс	$t_{\text{потери воды}}, ^\circ\text{C}$	Потеря H_2O эксп. (расч.), %	$t_{\text{нач. потери массы}}, ^\circ\text{C}$	Остаток массы эксп. (расч.), %
$\text{Rb}(\text{hfac})$	50–130	3.0 (3.0–0.5 H_2O)	180	44.3 (34.6, RbF)
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{hfac})_2]$	—	—	80	0.0 (19.4, CoF_2)
$\text{Rb}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ (1)	—	—	240	6.1 (26.3, RbCoF_3)
$[\text{Rb}(18\text{C}6)][\text{Co}(\text{hfac})_3]$ (2)	—	—	200	20.8 (19.6 RbCoF_3)

цепочечных комплексов $K[Ln(hfac)_4]$ ($Ln = La, Gd, Lu$) показано, что непрерывные цепи расщепляются на соответствующие ионные пары, в которых катион и анион связывают по три контакта $K...O$ и $K...F$ [39]. В комплексе **2** наличие краун-эфира в координационной сфере рубидия может препятствовать таким контактам, т.е. понижать стабильность ионной пары.

Отметим, что вакуумный сублимационный тест для комплексов в одинаковых условиях ($t = 180^\circ C$, $P = 10^{-2}$ Торр) показал, что **1** переходит в газовую фазу количественно, а в случае **2** конденсируется 47% исходной навески. Согласно данным РФА и ИК-спектроскопии, продукт сублимации в обоих случаях представляет собой $Rb[Co(hfac)_3]$ (рис. S2, S3). Таким образом, происходит отщепление нейтрального лиганда в **2** (по расчетным данным, потери $18C6$ составляют 25.6%) и частичная сублимация **1**. Для определения последовательности этих превращений требуются исследования газовой фазы комплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы комплексы $Rb[Co(hfac)_3]$ и впервые $[Rb(18C6)][Co(hfac)_3]$, изучены их кристаллические структуры и термические свойства. Оба комплекса имеют цепочечное полимерное строение.

Показано, что для $M^I[Co(hfac)_3]$, где $M^I = K$ и Rb , строение комплексного аниона сохраняется, структурная организация цепочек в целом подобна за счет контактов катионов с атомами O (6 шт.) и F (2–6 шт.). Расстояния M^I-O_{hfac} и M^I-F закономерно увеличиваются с ростом ионного радиуса, тогда как число контактов не соответствует этой тенденции. Добавление полидентатного лиганда $18C6$ приводит к заполнению координационного окружения Rb^+ , поэтому катионный и анионный фрагменты в комплексе $[Rb(18C6)][Co(hfac)_3]$ связаны только за счет контактов $Rb-F$ (2 шт.). Изменения в строении влияют на растворимость. Так, комплекс с $18C6$, в отличие от $M^I[Co(hfac)_3]$, растворяется в некоординирующих растворителях (хлороформ, дихлорметан).

С помощью ТГА показано, что термическая стабильность комплексов увеличивается в ряду $Rb(hfac) < [Rb(18C6)][Co(hfac)_3] < Rb[Co(hfac)_3]$. Комплекс $Rb[Co(hfac)_3]$, в отличие от остальных, переходит в газовую фазу с частичным разложением уже при атмосферном давлении, что делает его перспективным для тестирования в процессах МOCVD-осаждения соответствующих фтороперовскитов. Комплекс $[Rb(18C6)][Co(hfac)_3]$ может быть использован для твердофазного синтеза $RbCoF_3$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны Химическому исследовательскому ЦКП СО РАН (НИОХ СО РАН) за выполнение элементного анализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проектов № 121031700314-5 и 121031700313-8.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X25010073>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Steblevskaya N.I., Ziatdinov A.M., Belobeletskaya M.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 1737. <https://doi.org/10.1134/S0036023623602210>
2. Lin K., Xing J., Quan L.N. et al. // Nature. 2018. V. 562. P. 245. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0575-3>
3. Wehrenfennig C., Eperon G.E., Johnston M.B. et al. // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 10. P. 1584. <https://doi.org/10.1002/adma.201305172>
4. Zeng J., Li X., Wu Y. et al. // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. P. 1804394. <https://doi.org/10.1002/adfm.201804394>
5. Xu Y., Cao M., Huang S. // Nano Res. 2021. V. 14. P. 3773. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3362-7>
6. Temerov F., Baghdadi Y., Rattner E. et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2022. V. 5. № 12. P. 14605. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c02680>
7. Wang H., Zhang X., Wu Q. et al. // Nat. Commun. 2019. V. 10. № 1. P. 665. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08425-5>
8. Körbel S., Marques M.A.L., Botti S. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. № 15. P. 3157. <https://doi.org/10.1039/C5TC04172D>
9. Mubarak A.A. // Mod. Phys. Lett. B. 2017. V. 31. № 6. P. 1750033. <https://doi.org/10.1142/s0217984917500336>
10. Erum N., Iqbal M.A. // Acta Phys. Pol. A. 2020. V. 138. № 3. P. 509. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.138.509>
11. Hashmi R., Zafar M., Shakil M. et al. // Chin. Phys. B. 2016. V. 25. № 11. P. 117401. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/11/117401>
12. Shafer M.W. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. № 3. P. 1601. <https://doi.org/10.1063/1.1657792>
13. Dubrovina R.M., Siverin N.V., Syrniov P.P. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. № 2. P. 024429. <https://doi.org/10.1103/physrevb.100.024429>

14. Parhi P., Kramer J., Manivannan V. // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. № 16. P. 5540.
<https://doi.org/10.1007/s10853-008-2833-5>
15. Munasinghe H.N., Suescun L., Dhanapala B.D. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 23. P. 17268.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02522>
16. Dhanapala B.D., Munasinghe H.N., Suescun L. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 21. P. 13311.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02075>
17. Troyanov S.I., Gorbenko O.Y., Bosak A.A. // Polyhedron. 1999. V. 18. № 26. P. 3505.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(99\)00288-0](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(99)00288-0)
18. Гуревич М.З., Сас Т.М., Мазенова Н.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 3. С. 735.
19. Гуревич М.З., Сас Т.М., Степин Б.Д. и др. // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. № 6. С. 1748.
20. Makarenko A.M., Zaitsau D.H., Zherikova K.V. // Coatings. 2023. V. 13. № 3. P. 535.
<https://doi.org/10.3390/coatings13030535>
21. Kuznetsova O.V., Fursova E.Y., Letyagin G.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 7. P. 1202.
<https://doi.org/10.1007/s11172-018-2202-8>
22. Battiato S., Rossi P., Paoli P. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 24. P. 15035.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02267>
23. Peddagopu N., Sanzaro S., Rossi P. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021. № 36. P. 3776.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202100553>
24. Gulino A., Fiorito G., Fragalà I. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. № 4. P. 861.
<https://doi.org/10.1039/b211861k>
25. Kochelakov D.V., Vikulova E.S., Kuratieva N.V. et al. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64. P. 82.
<https://doi.org/10.1134/S0022476623010055>
26. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and organic compounds. USA, New York: John Wiley & Sons Inc., 1997.
27. Mikhailovskaya T.F., Makarov A.G., Selikhova N.Y. et al. // J. Fluorine Chem. 2016. V. 183. P. 44.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.01.009>
28. Tikhova V.D., Fadeeva V.P., Nikulicheva O.N. et al. // Chem. Sust. Develop. 2022. V. 30. P. 640.
<https://doi.org/10.15372/CSD2022427>
29. APEX3 (v.2019.1-0), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2019.
30. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
31. Casanova D., Llunell M., Alemany P. et al. // Chem.-Eur. J. 2005. V. 11. № 5. P. 1479.
<https://doi.org/10.1002/chem.200400799>
32. Fursova E.Y., Kuznetsova O.V., Ovcharenko V.I. et al. // Russ. Chem. Bull. 2008. V. 57. № 6. P. 1198.
<https://doi.org/10.1007/s11172-008-0151-3>
33. Palii A.V., Korchagin D.V., Yureva E.A. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 19. P. 9493.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01473>
34. Klotzsche M., Barreca D., Bigiani L. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 10374.
<https://doi.org/10.1039/D1DT01650D>
35. Rietveld H.M. // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65.
<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
36. Pedersen C.J. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 26. P. 7017.
<https://doi.org/10.1021/ja01002a035>
37. Норов Ш.К. Комплексообразующие и мембрано-активные свойства краун-эфиров. Ташкент: Фан, 1991. 60 с. ISBN 5-648-01316-7
38. Peddagopu N., Pellegrino A.L., Bonaccorso C. et al. // Molecules. 2022. V. 27. № 19. P. 6282.
<https://doi.org/10.3390/molecules27196282>
39. Girichev G.V., Giricheva N.I., Khochenkov A.E. et al. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. № 3. P. 1103.
<https://doi.org/10.1002/chem.202004010>

VOLATILE β -DIKETONATE COMPLEXES OF Rb-Co: EFFECT OF INCORPORATION A NEUTRAL LIGAND 18-CROWN-6 ETHER

D. V. Kochelakov^{a,*}, P. S. Stabnikov^a, E. S. Vikulova^a

^aNikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: pi-3@outlook.com

Heterometallic β -diketonate complexes $M^I[M(L)_n]$ containing alkali metal cations M^I are of great interest from the point of view of their use in the preparation of halide perovskites. However, such compounds are poorly studied for $M^I = \text{Rb}$ and there is no information on their crystal structure. In this work, two types of such complexes are presented: $\text{Rb}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ **1** and novel $[\text{Rb}(18\text{C}6)][\text{Co}(\text{hfac})_3]$ **2** ($\text{hfac} = \text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3^-$, hexafluoroacetylacetonate ion, $18\text{C}6 = 18\text{-crown-6}$ ester). The compounds were characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, single-crystal and powder XRD, and TGA. Both complexes have a chain polymeric structure, whereas the inclusion of the neutral $18\text{C}6$ -ligand effectively reduces the number of contacts between the cation and the complex anion $[\text{Co}(\text{hfac})_3]^-$. Both heterometallic complexes are more thermally stable than $\text{Rb}(\text{hfac})$, with **1** partially transitioning into the gas phase at atmospheric pressure.

Keywords: heterometallic complexes, rubidium, cobalt, hexafluoroacetylacetonate, X-ray diffraction analysis, thermal properties, fluoroperovskites