

УДК 541.4

УТОЧНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПЕНТАХЛОРОАКВАФЕРРАТА АММОНИЯ $(\text{NH}_4)_2[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$

© 2019 г. О. В. Ковальчукова^{1, 2, *}, С. Б. Страшнова^{1, *}, А. Н. Утеньшев³, П. В. Страшнов⁴

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

²Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия

³Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

⁴Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: sstrashnova@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.2018 г.

После доработки 20.12.2018 г.

Принята к публикации 26.12.2018 г.

Уточнена кристаллическая структура пентахлороакваферрата аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ (CIF file CCDC № 1831198). Показано, что соединения состава $(\text{A})_x[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$, где А – органический или неорганический анион, $x = 1-2$, кристаллизуются в ромбической сингонии. Геометрия и структурные параметры аниона $[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ практически не зависят от природы противоиона.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, комплексные соединения железа, акваферратные комплексы

DOI: 10.1134/S0132344X19060021

Соединения, относящиеся к классу сегнетоэлектриков, проявляющие одновременно сегнетоэлектрические и (анти)ферромагнитные свойства в одной фазе, в последнее время привлекают особое внимание [1–5]. Обычно они имеют сложные неколлинеарные спиновые структуры. В зависимости от силы и направленности магнитного поля в них могут возникать такие явления, как обращение, вращение или подавление электрической поляризации, намагничивание и др., что интересно не только с точки зрения фундаментальной физики, но и как возможность использования подобных материалов для производства систем хранения информации и сенсорных систем.

Традиционно к сегнетоэлектрикам относятся двойные оксиды переходных металлов, например LnMnO_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$), $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, LiCu_2O_2 , MnWO_4 и др. [6], а также некоторые неоксидные материалы (CuCl_2 , $\text{K}_3\text{Fe}_5\text{F}_{15}$) [7, 8]. В последние годы сегнетоэлектрические свойства были обнаружены для соединений типа эритрозерита общей формулы $\text{A}_2[\text{FeX}_5(\text{H}_2\text{O})]$, где А – катион щелочного металла или аммония, Х – галогенид-ион [1, 9], которые выделяются при щелочном гидролизе преимущественной формой существования катионов железа(III) в подкисленных растворах – тетрахлороферрат-анионов [10]. Высокое спиновое число катиона железа (d^5), как и высокоспиновое состояние центрального иона ($S = 5/2$) приводит

к низкой магнитной анизотропии [11] и привлекает внимание исследователей начиная с 90-х годов прошлого века [12–14] и активно продолжается в наши дни [1, 9, 15].

Впервые пентахлороакваферрат был синтезирован Линдквистом в 1947 г. упариванием растворов, содержащих смесь хлоридов железа(III) и аммония [16], а годом позже [17] были определены параметры кристаллической ячейки и предложено строение соединения. В 1978 г. Фиггис с соавторами [18] расшифровал кристаллическую структуру $(\text{NH}_4)_2[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$, впоследствии уточненную в [19]. Однако ссылки на структуру пентахлороакваферрата в структурных базах данных отсутствуют, что дало нам возможность еще раз вернуться к настоящему вопросу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пентахлороакваферрат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ получали в виде оранжево-красных кристаллов в качестве побочного продукта в синтезе комплексного соединения железа(III) с 4-(2-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенилпиразолидинил)гидразоно)-3-метил-1-фенилпиразолоном-5 (НЛ) медленным смешиванием при нагревании равных объемов эквимольных спиртовых растворов исходного лиганда и хлорида железа(III). Горячий маточный раствор нейтрализовали 10%-ным вод-

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединения I

Параметр	Значение
<i>M</i>	287.20
Сингония	Ромбическая
Пр. гр.	<i>Pnma</i>
<i>a</i> , Å	13.581(3)
<i>b</i> , Å	9.925(2)
<i>c</i> , Å	6.9498(14)
<i>Z</i>	4
ρ (выч.), г/см ³	2.036
<i>V</i> , Å ³	936.8(3)
<i>F</i> (000)	572
Область сканирования, град	2.99–31.42
Значения индексов	$-19 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 11, -9 \leq l \leq 4$
Число измеренных/независимых отражений	3283/1483
<i>R</i> _{int}	0.0181
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	1312
Число уточняемых параметров	64
GOOF	1.057
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ для $I > 2\sigma(I)$	0.0274, 0.0674
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по всем данным	0.0322, 0.0719
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å ⁻³	-1.042/0.479

ным раствором аммиака, охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в течение 2 сут, после чего осадок отфильтровывали и под микроскопом отделяли монокристаллы (NH₄)₂[FeCl₅(H₂O)] от поликристаллического комплексного соединения.

Найдено, %: Fe 19.53; N 9.81; Cl 61.98; H 3.48.

Для (NH₄)₂[FeCl₅(H₂O)] (*M* = 287.20)

вычислено, %: Fe 19.45; N 9.75; Cl 61.72; H 3.51.

РСА оранжево-красных кристаллов (NH₄)₂[FeCl₅(H₂O)] в форме ромбов размером 0.560 × 0.085 × 0.50 мм выполнен на автоматическом дифрактометре КМ4 фирмы KUMA DIFFRACTION, Польша ($\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор, $\omega/2\theta$ сканирование) при 120.0(1) К. Структуры расшифрованы прямым методом [20]. Позиционные и температурные параметры неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении полноматричным МНК [21]. Позиции атомов водорода выявлены из разностных синтезов Фурье и уточнены с наложением ограничений по модели “всадника”. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXTL

[22]. Основные кристаллографические данные и характеристики эксперимента для соединения I представлены в табл. 1.

Кристаллографические данные для структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1831198; www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общий вид пентахлороакваферрата аммония представлен на рис. 1. Атом Fe лежит на плоскости *m*. Координационный полиэдр центрального катиона Fe(III) – искаженный октаэдр, в координационную сферу которого входят пять хлорид-анионов и молекула воды. Длина аксиальных связей Fe–O 2.098(2) Å, Fe–Cl(1) 2.3221(8) Å. Четыре экваториальных связи Fe–Cl неравноценны по длине. Три из них (Fe–Cl(2), Fe–Cl(3) и Fe–Cl(3a)) несколько длиннее (2.3930(8)–2.3919(6) Å), что может быть связано с участием этих атомов в более прочных водородных связях (BC) с атомами водорода катионов аммония. Четвертая связь Fe–Cl(4) существенно короче (2.3494(8) Å). Валентные углы между связями в координационном полиэдре

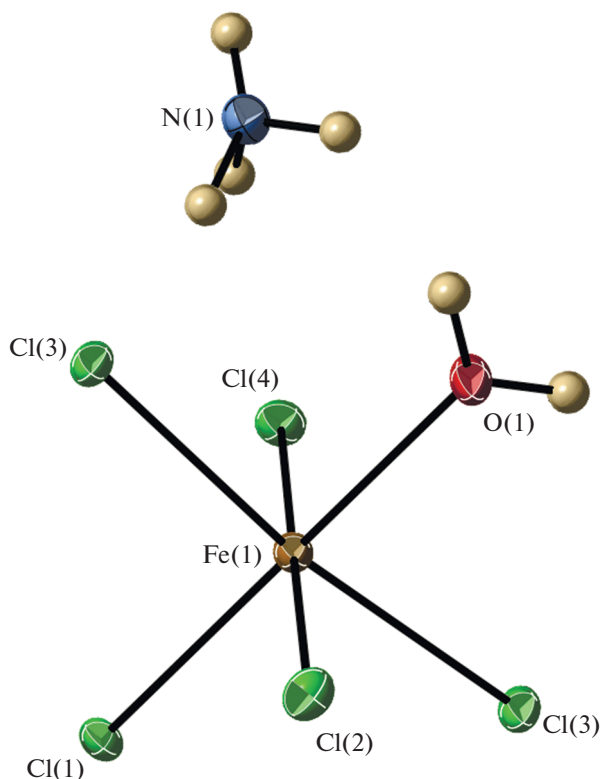


Рис. 1. Молекулярная структура $(\text{NH}_4)_2[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью.

FeCl_5O лежат в интервале $85.58(1)^\circ$ – $94.416(13)^\circ$, причем углы с участием атомов O и Cl(2) меньше 90° .

Молекула воды участвует в слабой межмолекулярной ВС с атомом Cl(3) ($1 - x, -y, 1 - z$): $\text{O}(1)\cdots\text{Cl}(3)$ 3.178(4) Å, $\text{H}(w)\cdots\text{Cl}(3)$ 2.38 Å, угол $\text{O}(1)\text{H}(w)\text{Cl}(3)$ 177° . Катион аммония участвует в двух слабых межмолекулярных связях с атомами Cl(2) ($1 - x, -y, 1 - z$) и Cl(4) (x, y, z): $\text{N}(1)\cdots\text{Cl}(2)$ 3.289(4) Å, $\text{H}(3)\cdots\text{Cl}(2)$ 2.76 Å, угол $\text{N}(1)\text{H}(3)\text{Cl}(2)$ 132.0° и $\text{N}(1)\cdots\text{Cl}(4)$ 3.290(4) Å, $\text{H}(2)\cdots\text{Cl}(4)$ 2.79 Å, угол $\text{N}(1)\text{H}(2)\text{Cl}(4)$ 126.3° . Фрагмент упаковки молекул $(\text{NH}_4)_2[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ с ВС приведен на рис. 2.

В связи с тем что сегнетомагнитные и сегнетоэлектрические свойства образцов могут определяться искажениями кристаллической структуры, представляло интерес сравнить, как изменяются характеристики $[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ аниона и кристаллографические характеристики образцов в зависимости от природы внешнесферного катиона (размера, природы, возможности участия в образовании ВС). Для сравнения были выбраны кристаллические структуры, содержащие пентахлороакваферрат-анион и катионы калия, рубидия, цезия, аммония, гидроксония и диэтилен-триаммония (табл. 2).

Как видно из табл. 2, во всех представленных случаях соединения кристаллизуются в ромбической сингонии, симметрия несколько понижается при увеличении размера противоиона. Анализ длин связей и валентных углов в анионе $[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ позволяет утверждать, что его геометрия, структурные параметры и степень искажения практически не зависят от природы противоиона.

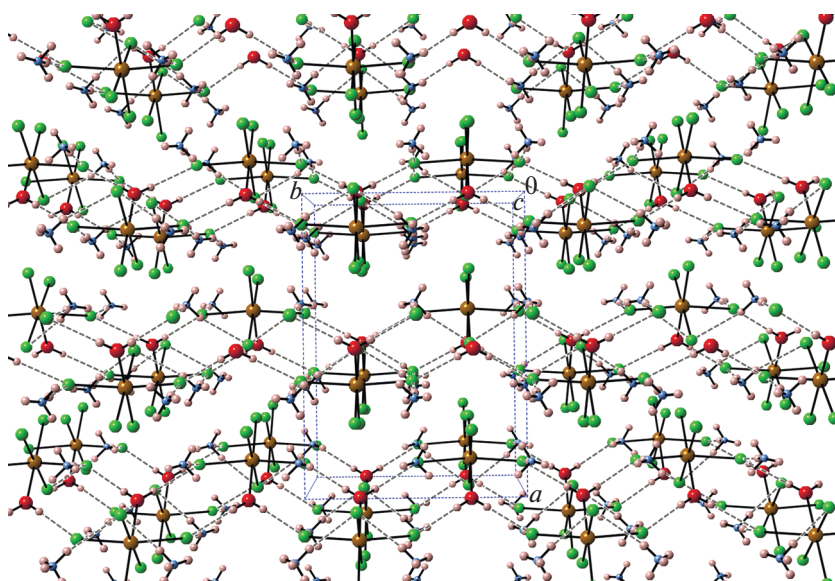


Рис. 2. Фрагмент упаковки $(\text{NH}_4)_2[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ в кристалле. Водородные связи показаны штриховыми линиями.

Таблица 2. Сравнительные структурные характеристики некоторых соединений, содержащих анион $[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$

Соединение	Пр. гр.	Параметры кристаллической решетки (<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>), Å	Длина связи, Å		Валентные углы, град	Литература
			Fe–Cl	Fe–O		
$\text{K}_2[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$	<i>Pnma</i>	13.5862(9) 9.7087(5) 7.0177(5)	2.324(1) 2.392(1) 2.355(1) 2.369(1)	2.078(4)	86.5(0)–93.5(0)	[23]
$\text{Rb}_2[\text{FeCl}_5(\text{D}_2\text{O})]$	<i>Pnma</i>	13.8015(2) 9.9049(1) 7.0783(1)	2.321(5) 2.394(4) 2.356(4) 2.378(2)	2.035(7)	85.55(9)–94.45(9)	[23]
$\text{Cs}_2[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$	<i>Cmcm</i>	7.426(4) 17.306(7) 8.064(2)	2.379(1) 2.379(1) 2.379(1) 2.379(1) 2.888(2)	2.176(7)	85.7(1)–94.3(1)	[24]
$(\text{H}_3\text{O})_2[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$	<i>Pcmm</i>	7.038(1) 9.926(3) 13.720(8)	2.352(1) 2.328(1) 2.383(1) 2.394(1)	2.107(4)	85.59(2)–94.41(2)	[25]
$(\text{NH}_4)_2[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$	<i>Pnma</i>	13.706(2) 9.924(1) 7.024(1)	2.3828(8) 2.390(1) 2.323(1) 2.350(1)	2.110(4)	85.60(2)–94.40(2)	[18]
$(\text{NH}_4)_2[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$	<i>Pnma</i>	13.760(1) 9.960(1) 7.060(1)	2.396(2) 2.333(2) 2.363(2) 2.390(1) 2.390(1)	2.119(5)	85.59(4)–94.41(3)	[19]
$(\text{NH}_4)_2[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$	<i>Pnma</i>	13.581(3) 9.925(2) 6.9498(14)	2.3221(8) 2.3494(8) 2.3919(6) 2.3930(8)	2.098(2)	85.582(14)–94.416(13)	Настоящая работа
$(\text{DienH}_3)[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}^*$	<i>Pna2_1</i>	30.0352(6) 6.2551(1) 7.4881(1)	2.4037(5) 2.3460(5) 2.3257(5) 2.4450(5) 2.3151(5)	2.146(2)	80.38(4)–94.13(2)	[9]

* Dien = диэтилентриамин.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Публикация подготовлена при поддержке Российского университета дружбы народов (проект 5-100).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ackermann M., Brüning D., Lorenz T. et al.* // *New J. Phys.* 2013. V. 15. P. 123001.
2. *Kimura T., Goto T., Shintani H. et al.* // *Nature.* 2003. V. 426. P. 55.
3. *Fiebig M.* // *J. Phys. D.* 2005. V. 38. P. R123.
4. *Spaldin N.A., Fiebig M.* // *Science.* 2005. V. 309. P. 391.
5. *Cheong S.-W., Mostovoy M.* // *Nature Mater.* 2007. V. 6. P. 13.
6. *Kimura T., Lawes G., Goto T. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 224425.
7. *Kimura T., Sekio Y., Nakamura H. et al.* // *Nature Mater.* 2008. V. 7. P. 291.
8. *Seki S., Kurumaji T., Ishiwata S. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 82. P. 064424.
9. *James B.D., Mrozinski J., Klak J. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2007. V. 633. P. 974.
10. *Luter M.D., Wertz D.L.* // *J. Phys. Chem.* 1981. V. 85. P. 3542.
11. *Carlin R.L.* *Magnetochemistry.* Berlin: Springer-Verlag, 1986. 320 p.
12. *Zora J.A., Seddon K.R., Hitchcock P.B. et al.* // *Inorg. Chem.* 1990. V. 29. P. 3302.
13. *Shaviv R., Lowe C.B., Zora J.A. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1992. V. 198–200. P. 613.
14. *Shaviv R., Carlin R. L.* // *Inorg. Chem.* 1992. V. 31. P. 710.
15. *Wyrzykowski D., Warnke Z., Kruszynski R. et al.* // *Transition Met. Chem.* 2006. V. 31. P. 765.
16. *Lindqvist I.* // *Arkiv Kemi. Mineral. Geol. A.* 1947. V. 24. P. 1.
17. *Bellanca A.* // *Period. Mineral.* 1948. V. 17. P. 59.
18. *Figgis B.N., Raston C.L., Sharma R.P., White A.H.* // *Aust. J. Chem.* 1978. V. 31. P. 2717.
19. *Lacková D., Ondrejčovičová I., Koman M.* // *Acta Chim. Slovaca.* 2013. V. 6. P. 129.
20. *Sheldrick G.M.* *SHELX-86. Program for the Crystal Structure Determination.* Cambridge (England): Univ. of Cambridge, 1986.
21. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr.* 2008. A. V. 64. P. 112.
22. *Sheldrick G.M.* *SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite.* Madison (WI, USA): Brucker AXS, 2000.
23. *Gabas M., Palacio F., Rodriguez-Carvajal J., Visser D.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1995. V. 7. P. 4725.
24. *Greedan J.E., Hewitt D.C., Faggiani R., Brown I.D.* // *Acta Crystallogr. B.* 1980. V. 36. P. 1927.
25. *Søtofte I., Nielsen K.* // *Acta Chem. Scand. A.* 1981. V. 35. P. 821.