

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-4-352-362>



УДК 546.41:54.022.384.057

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Трифторацетат кальция: новый структурный тип

А.А. Васильева¹, Т.Ю. Глазунова^{1,@}, Д.С. Терещенко¹, Э.Х. Лермонтова²

¹Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, 119071 Россия

@Автор для переписки, e-mail: strauc@mail.ru

Аннотация

Цели. Работа посвящена рассмотрению особенностей синтеза и кристаллического строения трифторацетата кальция $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$, а также изучению продуктов его термического поведения.

Методы. Соединение охарактеризовано различными физико-химическими методами (рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия), установлены продукты термического разложения в условиях динамического вакуума.

Результаты. Взаимодействием карбоната кальция с 99% трифторуксусной кислотой синтезирован новый структурный тип трифторацетата кальция $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$ (I) в виде неустойчивых на воздухе бесцветных призматических кристаллов. Строение I установлено по результатам рентгеноструктурного анализа: пространственная группа $P2_1$, параметры элементарной ячейки: $a = 10.0193(5) \text{ \AA}$, $b = 15.2612(7) \text{ \AA}$, $c = 16.3342(8) \text{ \AA}$, $\beta = 106.106(2)^\circ$, $V = 2399.6(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. Структура молекулярная, построена из димеров $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$. Торцевые молекулы трифторуксусной кислоты участвуют в образовании внутримолекулярных водородных связей с атомами кислорода бидентатных мостиковых анионов CF_3COO^- . На ИК-спектре полученного соединения в диапазоне $1200\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$ присутствуют ярко выраженные симметричные и асимметричные полосы поглощения COO и CF_3 -групп. Четкий пик колебания OH -группы на 3683 см^{-1} соответствует присутствующим в структуре молекулам трифторуксусной кислоты. Широкий пик валентных колебаний в области $3300\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ обусловлен наличием внутримолекулярных водородных связей. При давлении $10^{-2} \text{ мм рт.ст.}$ разложение начинается при 250°C , конечным продуктом разложения является фторид кальция CaF_2 .

Выводы. Нами получен ранее не описанный комплекс кальция с трифторуксусной кислотой, состав которого может быть представлен формулой $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$, кристаллическая островная структура которого представляет собой димерную молекулу, а атомы кальция связаны в димеры четырьмя трифторацетатными группами.

Комплекс задепонирован в Кембриджском банке структурных данных, номер депонирования – CCDC 2081186. Соединение имеет молекулярное строение, термическое разложение приводит к образованию фторида кальция, характеризующегося небольшим размером частиц, что может в дальнейшем обусловить его применение.

Ключевые слова: трифторацетатные комплексы, щелочноземельные металлы, кристаллическая структура, ИК-спектроскопия, термические свойства, фторид кальция

Для цитирования: Васильева А.А., Глазунова Т.Ю., Терещенко Д.С., Лермонтова Э.Х. Трифторацетат кальция: новый структурный тип. *Тонкие химические технологии.* 2021;16(4):352–362. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-4-352-362>

RESEARCH ARTICLE

A novel calcium trifluoroacetate structure

Alexandra A. Vasilyeva¹, Tatyana Yu. Glazunova^{1,*}, Denis S. Tereshchenko¹, Elmira Kh. Lermontova²

¹Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

²N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, 119071 Russia

*Corresponding author, e-mail: ctpayc@mail.ru

Abstract

Objectives. The study was devoted to considering the features of the synthesis and crystal structure of calcium trifluoroacetate $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$ and investigating the products of its thermal behavior.

Methods. The compositions of the proposed structural form were characterized by various physicochemical methods (X-ray diffraction, IR spectroscopy), and the products of thermal decomposition were determined under dynamic vacuum conditions.

Results. The reaction between calcium carbonate and 99% trifluoroacetic acid yielded a new structural type of calcium trifluoroacetate $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$ (I) in the form of colorless prismatic crystals unstable air. X-ray diffraction results confirmed the composition I: space group $P2_1$, with unit cell parameters: $a = 10.0193(5) \text{ \AA}$, $b = 15.2612(7) \text{ \AA}$, $c = 16.3342(8) \text{ \AA}$, $\beta = 106.106(2)^\circ$, $V = 2399.6(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. The structure is molecular, constructed from $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$ dimers. The end molecules of the trifluoroacetic acid were involved in the formation of intramolecular hydrogen bonds with oxygen atoms of the bidentate bridging anions CF_3COO^- . There were strongly pronounced symmetric and asymmetric absorption bands of COO and CF_3 -groups in the IR spectrum of the resulting compound in the range of $1200\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$. The definite peak of the oscillation of the OH-group at 3683 cm^{-1} corresponds to the trifluoroacetic acid molecules present in the structure. The broad peak of the valence oscillations in the range of $3300\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ is caused by the presence of intramolecular hydrogen bonds. Decomposition began at 250°C and 10^{-2} mm Hg with calcium fluoride CaF_2 as the final decomposition product.

Conclusions. We obtained a previously undescribed calcium–trifluoroacetic acid complex whose composition can be represented by $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$. The crystal structure is a dimeric molecule where the calcium atoms are bound into dimers by four trifluoroacetate groups. The complex was deposited in the Cambridge Structural Data Bank with a deposit number CCDC 2081186. Although the compound has a molecular structure, thermal decomposition leads to the formation of calcium fluoride characterized by a small particle size, which may further determine its applications.

Keywords: trifluoroacetate complexes, alkaline earth metals, crystal structure, IR spectroscopy, thermal properties, calcium fluoride

For citation: Vasilyeva A.A., Glazunova T.Yu., Tereshchenko D.S., Lermontova E.Kh. A novel calcium trifluoroacetate structure. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(4):352–362 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-4-352-362>

ВВЕДЕНИЕ

Трифторуксусная кислота CF_3COOH (константа диссоциации 0.69 [1]) относится к сильным кислотам за счет влияния трифторметильной группы на карбоксильную. Связь трифторацетатного аниона с атомом-комплексообразователем имеет более ионный характер и является менее прочной по сравнению с координационной связью в большинстве карбоксилатов. Как следствие, координационная химия трифторацетатных комплексов зачастую отличается от большинства карбоксилатов. При этом в зависимости от условий проведения синтеза трифторуксусная кислота выполняет различные структурные функции, что приводит к появлению характерных особенностей состава и структуры образующихся трифторацетатных комплексов металлов. Обзор трифторацетатных комплексов 3d-металлов приведен в работе [2].

Интерес к изучению трифторацетатных комплексов различных металлов связан, в первую очередь, с возможностью получения простых и сложных фторидов при их термическом разложении [3–6], в том числе в виде наночастиц, фторидных твердых растворов [7] и фторидных стекол различного состава [8–10].

Целью данной работы является синтез не описанного ранее трифторацетатного комплекса кальция, изучение его кристаллического строения методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и ИК-спектроскопии, сопоставление особенностей кристаллического строения трифторацетатных

комплексов различных щелочноземельных металлов в зависимости от условий получения, а также изучение продукта термического разложения полученного соединения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исходными веществами для синтеза служили карбонат кальция CaCO_3 (ч.д.а., Вектон, Россия) и трифторуксусная кислота CF_3COOH 99% (х.ч., Аргентум 107, Россия).

Синтез $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$ (комплекс I)

Навеску 90.0 мг CaCO_3 (1.0714 ммоль) растворяли при нагревании в 5.0 мл 99% трифторуксусной кислоты CF_3COOH . Концентрированием полученного раствора в эксикаторе над пентаоксидом фосфора P_2O_5 (ч., Вектон, Россия) удается выделить бесцветные, неустойчивые на воздухе кристаллы, которые были отфильтрованы и высушены в атмосфере аргона. Выход: 630 мг (81%). Комплекс I растворим в концентрированной трифторуксусной кислоте; во влажном воздухе и водных растворах он разрушается с образованием гидрата трифторацетата кальция.

Соединение I охарактеризовали методами ИК-спектроскопии и РСА. ИК спектры регистрировали на спектрометре FTIR Spectrum One Perkin-Elmer, (*SpectraLab Scientific Incorporation*, Канада) в таблетках KBr в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 0.5 см^{-1} . Отнесения полос в ИК-спектре поглощения комплекса даны в табл. 1. Спектр приведен на рис. 1.

Таблица 1. Отнесение пиков ИК-спектра соединения I $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$
Table 1. Assignment of the peaks of the IR spectrum of the compound I $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$

Волновое число, см^{-1} Wavenumber, cm^{-1}	Отнесение Assignment	Примечания/литература Notes/references
3683	$\nu(\text{OH})$	–
3419.5	$\nu(\text{O–H}\dots\text{O})$	3431 [12]
3226.3	$\nu(\text{O–H}\dots\text{O})$	–
1677.7	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1660 [11]
1469.3	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1444 [11]
1215.2	$\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$	1210 [11]
1145.9	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$	1142 [11]
867.33	$\nu(\text{C–C})$ $\nu(\text{C–O})$	850 [11]
801.35	CF_3 symmetric stretch	800 [11]
729.95	$\delta(\text{COO})$ (C–CO ₂ in-planebend)	728 [11]
606.41	$\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$	605 [11]
522.09	$\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$	520 [11]
450.08	$\delta(\text{CCF}_3)$ (C–CF ₃ planerock)	$\nu(\text{Ca–O})$, 430 [12]

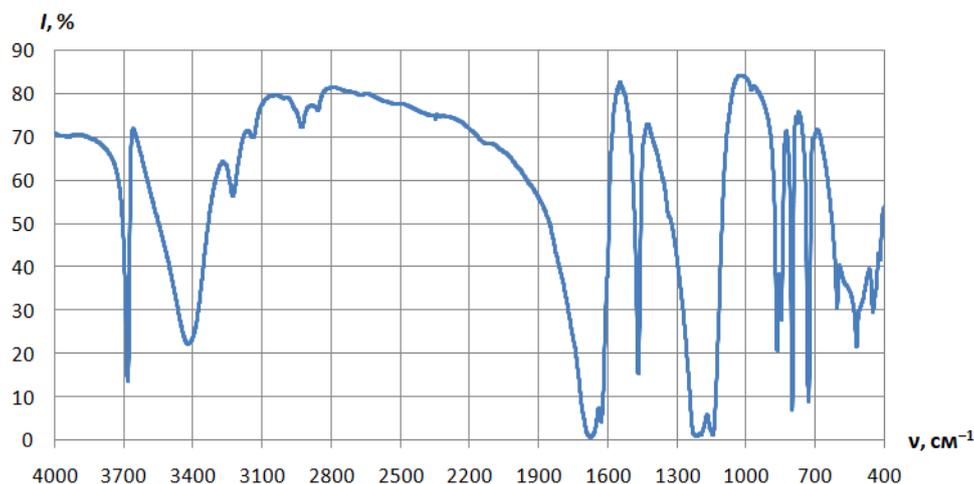


Рис. 1. ИК-спектр поглощения соединения **I** $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$.
Fig. 1. IR absorption spectrum of the compound **I** $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$.

Смещение полос поглощения СОО-групп соединения **I** относительно аналогичных данных для описанного в литературе комплекса трифторацетата кальция [11] свидетельствует об ослаблении взаимодействия и увеличении длины связи Ca–O, что согласуется с увеличением координационного числа атома кальция до 8 в соединении **I**.

Исследование термического поведения образца $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$ в условиях динамического вакуума проводили при нагревании навески образца в стеклянной ампуле в трубчатой печи. В условиях динамического вакуума (при 10^{-2} мм рт.ст.) соединение **I** стабильно до температуры 250 °С, после чего начинается его разложение, сопровождающееся резким понижением давления до 10^{-1} мм рт.ст. При дальнейшем повышении температуры до 270 °С давление стабилизируется на 10^{-2} мм рт.ст.

Экспериментальные и теоретические значения потери массы приведены в табл. 2.

Рентгенофазовый анализ продуктов разложения образца $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$ проводили на приборе STOE STADI IP (Stoe, Германия) (Ge (111)

Таблица 2. Экспериментальные и теоретические значения потери массы для образования CaF_2 из соединения **I** $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$
Table 2. Experimental and theoretical mass loss values for the formation of CaF_2 from compound **I** $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$

Соединение Compound	$\Delta m_{\text{эксп.}}, \%$ $\Delta m_{\text{эксп.}}, \%$	$\Delta m_{\text{теор.}}, \%$ $\Delta m_{\text{теор.}}, \%$
$\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$	89.26	89.20
CaF_2		

монохроматор, Cu Kα1). Промер и индиферирование рентгенограмм проводили пакетом программ STOE WinXPow и Powder2¹.

Продуктом термического разложения является кубическая модификация фторида кальция CaF_2 ($a = 5.4626 \text{ \AA}$, $Z = 4$, пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Рентгенограмма приведена на рис. 2, пики были проиндиферированы согласно данным порошкового банка данных² [00-077-2093], результаты индиферирования представлены в табл. 3.

Относительно большая полуширина пиков на рентгенограмме косвенно свидетельствует об образовании фторида кальция, характеризующегося маленьким размером частиц.

Для проведения РСА кристаллы $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$ отбирали под слоем вазелинового масла в поляризационном микроскопе Meiji Techno EMZ-8TRD (Япония) и быстро (менее чем за 1 мин) переносили их на дифрактометр, где было обеспечено их охлаждение потоком сухого газообразного азота. Сбор рентгенодифракционных данных для кристаллов проведен на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II, Bruker AXS GmbH (Германия) при температуре 100 К с использованием MoKα-излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Учет поглощения введен по измерениям интенсивностей эквивалентных отражений [13]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным анизотропным методом наименьших квадратов по F^2 для всех неводородных атомов (SHELXTL-Plus [14]). Атомы водорода были помещены в рассчитанные позиции и уточнены с использованием схемы «наездника». Кристаллографические данные, детали эксперимента и уточнения

¹ STOE WinXPow, Jana, 2006; Powder2, Laboratory of Inorganic Crystallochemistry, MSU by Oleynikov Peter, 1998.

² ICDD PDF-2 (Database), International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA. № 00-077-2093.

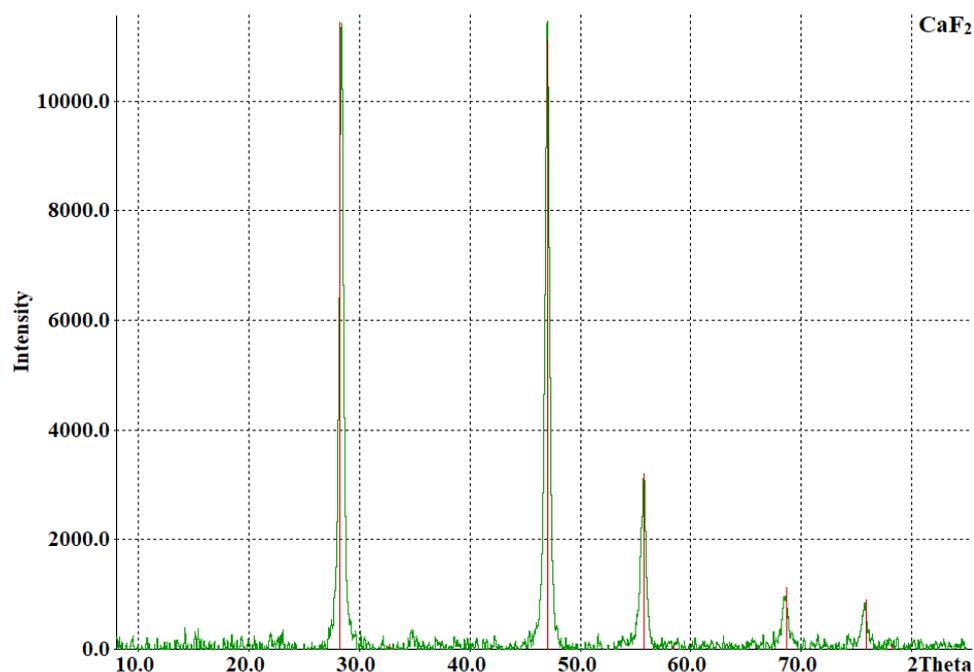


Рис. 2. Рентгенограмма продукта разложения соединения I $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$. Отнесение сделано с данными порошковой базы данных [00-077-2093].

Fig. 2. Radiograph of the decomposition product of compound I $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$. The assignment was made with the powder database [00-077-2093].

Таблица 3. Результаты индирования CaF_2
Table 3. CaF_2 indexing results

Cubic F-centered cell parameters: $a = 5.471(2)$, Volume = 163.8(2), $F(5) = 17.1(0.0488, 6)$ $M(5) = 114.6(4.62, 6)$									
№	$2\theta(\text{obs})$	$D(\text{obs})$	$Q(\text{obs})$	I/I_0	h	k	l	$Q(\text{calc})$	ΔQ
1	28.364	3.1440	1011.66	100	1	1	1	1002.25	9.41
2	46.998	1.9319	2679.36	98	2	2	0	2672.68	6.68
3	55.685	1.6493	3676.21	27	3	1	1	3674.93	1.28
4	68.524	1.3683	5341.18	8	4	0	0	5345.35	-4.17
5	75.708	1.2553	6346.07	6	3	3	1	6347.60	-1.53

структуры $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$ приведены в табл. 4. Таблицы координат атомов, длин связей, валентных и торсионных углов и анизотропных температурных параметров для соединения I депонированы в Кембриджском банке структурных данных³, номер депонирования – CCDC 2081186.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Накопленный литературный опыт позволяет установить взаимосвязь между условиями синтеза (соотношением растворителя и трифторуксусной кислоты), размером катиона и строением образующихся трифторацетатных комплексов щелочноземельных металлов.

При избытке донорного растворителя, например, воды, образуются моноядерные тетрааквакомплексы.

³ The Cambridge Crystallographic Data Center, www.ccdc.cam.ac.ukn. Дата обращения 30.04.2021 [Accessed April 30, 2021].

Так, для магния ранее были получены островные структуры $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, в которых трифторацетатный анион является монодентатным лигандом, координационное число (к.ч.) магния равно 6 [2].

При недостатке донорного растворителя трифторуксусная кислота начинает проявлять мостиговую функцию, например, в присутствии тетрагидрофурана (ТГФ) происходит образование димеров $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot (\text{TGF})_4$, связанных в цепи с помощью трифторацетатных групп (к.ч. Ca = 6) [12].

В недостатке трифторуксусной кислоты трифторацетатный анион является три- или тетрадентатным. Атомы фтора CF_3 -группы могут дополнять окружение металла, что показано на примере кристаллических структур трифторацетатов полимерного строения, полученных для кальция $\text{Ca}_3(\text{CF}_3\text{COO})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ (к.ч. Ca = 6) [15] и стронция $\text{Sr}_3(\text{CF}_3\text{COO})_6 \cdot (\text{TGF})$ (к.ч. Sr = 8–9) [16].

Таблица 4. Кристаллографические данные для $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$
 Table 4. Crystallographic data for $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$

Параметр Parameter	Значение Value
Брутто-формула Gross formula	$\text{C}_{24}\text{H}_8\text{Ca}_2\text{F}_{36}\text{O}_{24}$
Масса формулы Mass of the formula	1444.46
Размер кристалла, мм Crystal size, mm	$0.30 \times 0.25 \times 0.21$
Сингония Syngonia	Моноклинная Monoclinic
Пространственная группа Space group	$P2_1$
$a, \text{Å}$	10.0193(5)
$b, \text{Å}$	15.2612(7)
$c, \text{Å}$	16.3342(8)
$\alpha, ^\circ$	90
$\beta, ^\circ$	106.106(2)
$\gamma, ^\circ$	90
$V, \text{Å}^3$	2399.6(2)
Z	2
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3 / \rho_{\text{calc}}, \text{г/см}^3$	1.999
$\mu(\text{MoK}\alpha), \text{мм}^{-1} / \mu(\text{MoK}\alpha), \text{мм}^{-1}$	0.458
$F(000)$	1416
Область $\theta, ^\circ / \text{Area } \theta, ^\circ$	2.533–25.717
Интервалы индексов Intervals of indexes	$-12 \leq h \leq 12$ $-19 \leq k \leq 17$ $-20 \leq l \leq 17$
Всего отражений Total reflections	17553
Независимых отражений Independent reflections	8795 ($R_{\text{int}} = 0.1084$)
Количество переменных Number of variables	783
R_1 по $I > 2\sigma(I) / R_1$ for $I > 2\sigma(I)$	0.0607
wR_2 (все данные) / wR_2 (all data)	0.0862
Добротность по F^2 / Q factor according to F^2	1.045
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{e}/\text{Å}^3$	-0.500/0.608

Полное отсутствие донорного растворителя и проведение синтеза в среде трифторуксусной кислоты при избытке карбонатов щелочноземельных металлов в качестве прекурсоров приводит к получению трифторацетатов стронция $\text{Sr}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ и бария $\text{Ba}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, в которых анион трифторуксусной кислоты также является мостиковым и тридентатным [17].

Проведение синтеза в избытке трифторуксусной кислоты также приводит к проявлению трифторацетатным анионом мостиковой функции, а основное

влияние на формирование кристаллической структуры оказывают размеры иона металла-комплексообразователя. Для ионов небольшого размера, например, магния, были получены бесконечные цепи $[\text{Mg}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{CF}_3\text{COOH})_2]_n$ [2], к.ч. Mg = 6.

В данной работе синтез проведен в среде трифторуксусной кислоты, выступающей как реагент и растворитель, что дало возможность стабилизировать новый структурный тип кислого трифторацетата кальция $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$ (к.ч. Ca = 8). Полученная структура образована димерными молекулами,

является островной и координационно насыщенной (к.ч. Ca = 8).

Ранее для трифторацетатных комплексов такого способа координации атомов металлов и типа кристаллической структуры описано не было. Из всех известных карбоксилатов подобная координация описана единичным примером соли стронция диметилбутановой кислоты и ряда редкоземельных элементов с диметилбутановой и пивалеовой кислотами [18].

Описание кристаллического строения
 $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$

В структуре соединения **I** присутствуют два кристаллографически независимых атома кальция, связанные между собой четырьмя трифторацетатными бидентатными группами (рис. 3). Координационное окружение каждого атома кальция образовано четырьмя атомами кислорода мостиковых трифторацетатных групп и четырьмя карбонильными атомами кислорода молекул трифторуксусной кислоты, в результате чего формируется координационный полиэдр в виде четырехугольной антипризмы (рис. 4). Таким образом, структура соединения **I** построена из димеров $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$. Восемь молекул трифторуксусной кислоты образуют восемь внутримолекулярных водородных связей между атомами водорода трифторуксусных кислот и атомами кислорода мостиковых трифторацетатных групп (рис. 3).

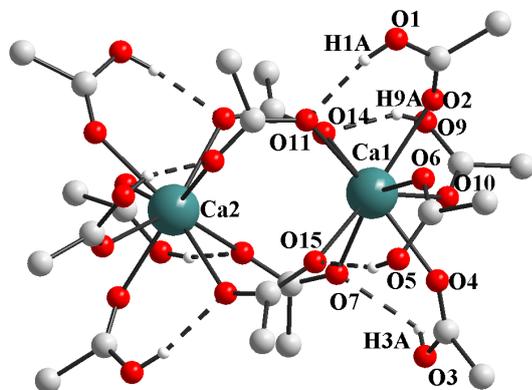


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$.

Fig. 3. Fragment of the crystal structure of $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$.

Молекулы в структуре удерживаются между собой за счет Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и располагаются в шахматном порядке (рис. 5).

Значения длин связей Ca–O и величины углов O–Ca–O представлены в табл. 5. Заметно, что расстояние между атомами кальция и атомами кислорода бидентатных трифторацетатных групп (среднее значение: 2.456 Å) оказываются меньше, чем между атомами кальция и карбонильными

атомами кислорода молекул трифторуксусных кислот (2.462 Å). В случае, когда атомы O представляют собой атомы кислорода молекул трифторуксусной кислоты, углы O–Ca–O оказываются меньше, чем в случае атомов кислорода бидентатных трифторацетатных групп.

Длины связей Ca–O на 0.1–0.2 Å превышают длины связей Ca–O в описанных ранее структурах $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot (\text{TGF})_4$ [12] и $\text{Ca}_3(\text{CF}_3\text{COO})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ [15], что связано с увеличением к.ч. кальция от 6 [12, 15] до 8 (соединение **I**). Это коррелирует с интерпретацией отнесения полос поглощения ИК-спектра соединения **I**.

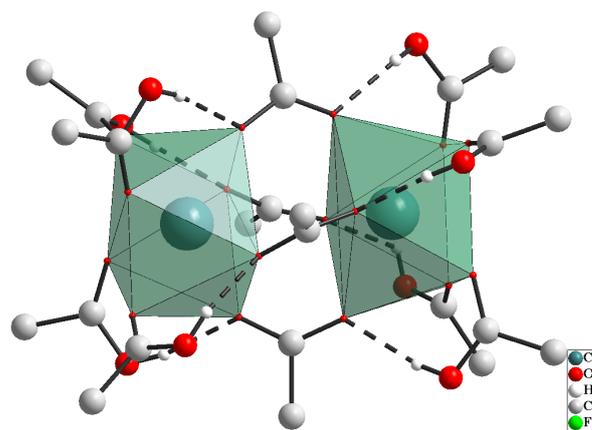


Рис. 4. Окружение атомов кальция в кристаллической структуре $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$ представляет собой квадратную антипризму.

Fig. 4. The surrounding of calcium atoms in the crystal structure of $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$ is a quadrilateral antiprism.

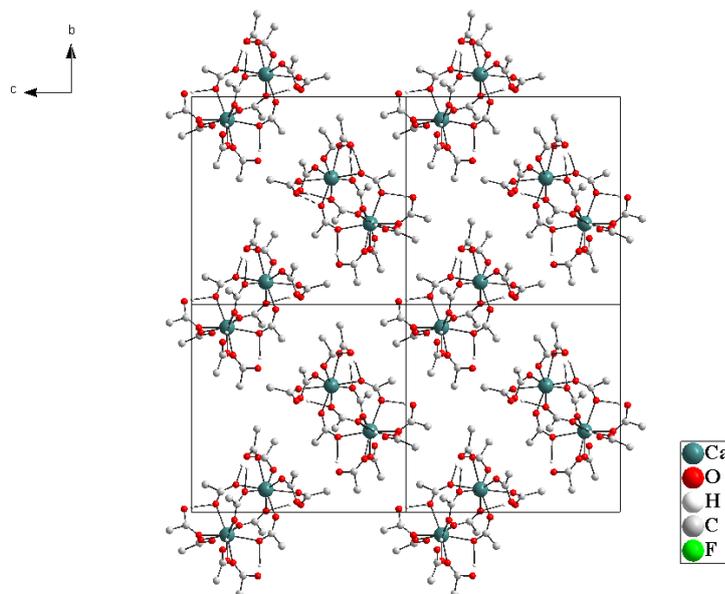


Рис. 5. Расположение молекул в структуре $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$ вдоль оси *a*.

Fig. 5. The arrangement of molecules in the structure of $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$ along the *a*-axis.

Таблица 5. Длины связей Ca–O и углы O–Ca–O в структуре $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$
 Table 5. The lengths of the Ca–O bonds and O–Ca–O angles in the structure of $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$

Связь Bond	Длина связи, Å Length of the bond, Å
Ca–O14 _{CF₃COO}	2.471 (5)
Ca–O11 _{CF₃COO}	2.434 (5)
Ca–O15 _{CF₃COO}	2.466 (5)
Ca–O17 _{CF₃COO}	2.454 (5)
Ca–O4 _{CF₃COOH}	2.448 (5)
Ca–O6 _{CF₃COOH}	2.473 (5)
Ca–O10 _{CF₃COOH}	2.481 (5)
Ca–O2 _{CF₃COOH}	2.447 (5)
Угол Angle	Значение, ° Value, °
O14 _{CF₃COO} –Ca–O11 _{CF₃COO}	76.736 (2)
O14 _{CF₃COO} –Ca–O15 _{CF₃COO}	78.782 (2)
O11 _{CF₃COO} –Ca–O15 _{CF₃COO}	125.976 (2)
O14 _{CF₃COO} –Ca–O17 _{CF₃COO}	123.747 (2)
O11 _{CF₃COO} –Ca–O17 _{CF₃COO}	78.965 (2)
O15 _{CF₃COO} –Ca–O17 _{CF₃COO}	76.054 (2)
O4 _{CF₃COOH} –Ca–O6 _{CF₃COOH}	70.925 (2)
O4 _{CF₃COOH} –Ca–O10 _{CF₃COOH}	69.345 (2)
O4 _{CF₃COOH} –Ca–O2 _{CF₃COOH}	110.010 (2)
O6 _{CF₃COOH} –Ca–O10 _{CF₃COOH}	111.356 (2)
O6 _{CF₃COOH} –Ca–O2 _{CF₃COOH}	74.716 (2)
O10 _{CF₃COOH} –Ca–O2 _{CF₃COOH}	69.676 (2)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами получен ранее не описанный комплекс кальция с трифторуксусной кислотой, состав которого может быть представлен формулой $\text{Ca}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 8\text{CF}_3\text{COOH}$, кристаллическая островная структура которого представляет собой димерную молекулу, а атомы кальция связаны в димеры четырьмя трифторацетатными группами. Комплекс охарактеризован методами РСА и ИК-спектроскопии. Он задепонирован в Кембриджском банке структурных данных, номер депонирования – CCDC 2081186. Соединение имеет молекулярное строение, термическое разложение приводит к образованию фторида кальция, характеризующегося небольшим размером частиц, что может в дальнейшем обусловить его применение.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований № 19-03-01059. Рентгеноструктурный анализ выполнен

на оборудовании Центра коллективного пользования Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Acknowledgments

The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research, grant No. 19-03-01059. X-ray diffraction studies were performed at the User Facilities Center of the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, within the State Assignment on Fundamental Research for the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry.

Вклад авторов

А.А. Васильева – проведение синтеза, работа с литературными данными, написание текста статьи;

Т.Ю. Глазунова – проведение термического анализа, работа с литературными данными, написание текста статьи;

Д.С. Терещенко – проведение физико-химических анализов;

Э.Х. Лермонтова – проведение рентгеноструктурного анализа, решение структуры.

Authors' contribution

A.A. Vasilyeva – conducting synthesis, working with literary data, writing the text of the article;

T.Yu. Glazunova – conducting thermal analysis, working with literary data, writing the text of the article;

D.S. Tereshchenko – conducting physicochemical analyses;

E.Kh. Lermontova – X-ray diffraction analysis, solution of the structure.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Milne J.B., Parker T.J. Dissociation constant of aqueous trifluoroacetic acid by cryoscopy and conductivity. *J. Solution Chem.* 1981;10(7):479–487. <https://doi.org/10.1007/BF00652082>
2. Морозов И.В., Карпова Е.В., Глазунова Т.Ю., Болталин А.И., Захаров М.А., Терешченко Д.С., Федорова А.А., Троянов С.И. Трифторацетатные комплексы 3d-элементов: особенности синтеза и строения. *Кoord. химия.* 2016;42(10):609–623. <https://doi.org/10.7868/S0132344X16100029>
3. Mishra S., Daniele S. Metal–Organic Derivatives with Fluorinated Ligands as Precursors for Inorganic Nanomaterials. *Chem. Rev.* 2015;115(16):8379–8448. <https://doi.org/10.1021/cr400637c>
4. Mai H.-X., Zhang Ya-W., Sun L.-D., Yan Ch.-H. Highly Efficient Multicolor Up-Conversion Emissions and Their Mechanisms of Monodisperse NaYF₄:Yb,Er Core and Core/Shell-Structured Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* 2007;111(37):13721–13729. <https://doi.org/10.1021/jp073920d>
5. Fedorova A.A., Arkhipenko S.Yu., Fatula E.R. Chikov N.P., Sorokina N.M., Morozov I.V. The novel method of synthesis of solid solutions Ln_xCa_{1-x}F_{2+x} (Ln=Yb,Nd) using beta-cyclodextrin. *Procedia Chem.* 2014;11:20–25. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.11.005>
6. Fedorova A.A., Fedulin A.I., Morozov I.V. New method of beta-NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ synthesis by using beta-cyclodextrin. *J. Fluorine Chem.* 2015;178:173–177. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.07.003>
7. Глазунова Т.Ю., Болталин А.И., Федоров П.П. Синтез фторидов кальция, стронция и бария путем термического разложения трифторацетатов. *Журн. неорг. химии.* 2006;51(7):1061–1065.
8. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Закалюкин Р.М. Электропроводность фторидных стекол на основе PbF₂ и InF₃. *Неорг. материалы.* 1999;35(1):88–93.
9. Закалюкин Р.М., Болталин А.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. Синтез и электропроводность многокомпонентных фторидных стекол. *Физика и химия стекла.* 1999;25(3):355–362.
10. Сорокин Н.И., Закалюкин Р.М., Глазунова Т.Ю., Болталин А.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. Ионная проводимость фтороалюмоиндидатных стекол. *Неорг. материалы.* 2000;36(8):1008–1010.
11. Faniran J.A., Patel K.S. Physicochemical studies of metal haloacetates-VI Infrared spectra of alkaline-earth metals and lead trifluoroacetates. *Spectrochimica Acta. Part A.* 1976;32(6):1351–1354. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(76\)80180-8](https://doi.org/10.1016/0584-8539(76)80180-8)

REFERENCES

1. Milne J.B., Parker T.J. Dissociation constant of aqueous trifluoroacetic acid by cryoscopy and conductivity. *J. Solution Chem.* 1981;10(7):479–487. <https://doi.org/10.1007/BF00652082>
2. Morozov I.V., Karpova E.V., Glazunova T.Yu., Boltalin A.I., Zakharov M.A., Tereshchenko D.S., Fedorova A.A., Troyanov S.I. Trifluoroacetate complexes of 3d-elements: specific features of synthesis and structures. *Russ. J. Coord. Chem.* 2016;42(10):647–661. <https://doi.org/10.1134/S107032841610002X>
[Original Russian Text: Morozov I.V., Karpova E.V., Glazunova T.Yu., Boltalin A.I., Zakharov M.A., Tereshchenko D.S., Fedorova A.A., Troyanov S.I. Trifluoroacetate complexes of 3d-elements: specific features of synthesis and structures. *Koordinatsionnaya Khimiya.* 2016;42(10):609–623 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0132344X16100029>]
3. Mishra S., Daniele S. Metal–Organic Derivatives with Fluorinated Ligands as Precursors for Inorganic Nanomaterials. *Chem. Rev.* 2015;115(16):8379–8448. <https://doi.org/10.1021/cr400637c>
4. Mai H.-X., Zhang Ya-W., Sun L.-D., Yan Ch.-H. Highly Efficient Multicolor Up-Conversion Emissions and Their Mechanisms of Monodisperse NaYF₄:Yb,Er Core and Core/Shell-Structured Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* 2007;111(37):13721–13729. <https://doi.org/10.1021/jp073920d>
5. Fedorova A.A., Arkhipenko S.Yu., Fatula E.R. Chikov N.P., Sorokina N.M., Morozov I.V. The novel method of synthesis of solid solutions Ln_xCa_{1-x}F_{2+x} (Ln=Yb,Nd) using beta-cyclodextrin. *Procedia Chem.* 2014;11:20–25. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.11.005>
6. Fedorova A.A., Fedulin A.I., Morozov I.V. New method of beta-NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ synthesis by using beta-cyclodextrin. *J. Fluorine Chem.* 2015;178:173–177. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.07.003>
7. Glazunova T.Yu., Boltalin A.I., Fedorov P.P. Synthesis of calcium, strontium and barium fluorides by thermal decomposition of trifluoroacetates. *J. Inorg. Chem.* 2006;51(7):983–987. <https://doi.org/10.1134/S0036023606070011>
[Original Russian Text: Glazunova T.Yu., Boltalin A.I., Fedorov P.P. Synthesis of calcium, strontium and barium fluorides by thermal decomposition of trifluoroacetates. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii.* 2006;51(7):1061–1065 (in Russ.).]
8. Sorokin N.I., Fedorov P.P., Zakalyukin R.M. Electrical conductivity of fluoride glasses based on PbF₂ and InF₃. *Neorganicheskie materialy = Inorg. Mater.* 1999;35(1):88–93 (in Russ.).

12. Boyle T.J., Pratt III H.D., Alam T.M., Rodriguez M.A., Clem P.G. Synthesis and characterization of solvated trifluoroacetate alkaline earth derivatives. *Polyhedron*. 2007;26(17):5095–5103. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.07.009>
13. Sheldrick G.M. SADABS. Program for scaling and correction of area detector data. Göttingen, Germany: University of Göttingen; 1997.
14. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. *Acta Cryst.* 2008;A64(1):112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
15. Khristov M., Peshev P., Angelova O., Petrova R., Macicek J. Preparation, Thermal Behaviour, and Structure of Calcium Trifluoroacetate Monohydrate. *Monatshefte für Chemie*. 1998;129(11):1093–1102. <https://doi.org/10.1007/PL00010122>
16. Rabuffetti F.A., Suescun L., Munasinghe H.N. Crystal Structure of the Low-Temperature Phase of $\text{Mn}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *CSD Communications*. 2017. <https://doi.org/10.5517/ccdc.csd.cclnr67v>
17. Dissanayake K.T., Mendoza L.M., Martin P.D., Suescun L., Rabuffetti F.A. Open-Framework Structures of Anhydrous $\text{Sr}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ and $\text{Ba}(\text{CF}_3\text{COO})_2$. *Inorganic Chemistry*. 2016;55:170–176. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02081>
18. Boyle T.J., Tafoya C.J., Scott B.L., Ziller J.W. Coordination Compounds of Strontium: Syntheses, Characterizations, and Crystal Structures of $[\text{Sr}(\mu\text{-ONc})_2(\text{HONc})_4]_2$ and $\text{Sr}_5(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-ONep})_4(\mu\text{-ONep})_4(\text{HONep})(\text{solv})_4$ ($\text{ONc} = \text{O}_2\text{CCH}_2\text{CMe}_3$; $\text{Nep} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$; $\text{solv} = \text{Tetrahydrofuran}$ or $1\text{-Methyl-Imidazole}$). *Journal of Coordination Chemistry*. 2000;51:361–378. <https://doi.org/10.1080/00958970008055141>
9. Zakalyukin R.M., Boltalin A.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P. Synthesis and electrical conductivity of multicomponent fluoride glasses. *Fizika i khimiya stekla = Glass Phys. Chem.* 1999;25(3):355–362 (in Russ.).
10. Sorokin N.I., Zakalyukin R.M., Glazunova T.Yu., Boltalin A.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P. Ionic conductivity of fluoroaluminate glasses. *Neorganicheskie materialy = Inorg. Mater.* 2000;36(8):1008–1010 (in Russ.).
11. Faniran J.A., Patel K.S. Physicochemical studies of metal haloacetates-VI Infrared spectra of alkaline-earth metals and lead trifluoroacetates. *Spectrochimica Acta. Part A*. 1976;32(6):1351–1354. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(76\)80180-8](https://doi.org/10.1016/0584-8539(76)80180-8)
12. Boyle T.J., Pratt III H.D., Alam T.M., Rodriguez M.A., Clem P.G. Synthesis and characterization of solvated trifluoroacetate alkaline earth derivatives. *Polyhedron*. 2007;26(17):5095–5103. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.07.009>
13. Sheldrick G.M. SADABS. Program for scaling and correction of area detector data. Göttingen, Germany: University of Göttingen.; 1997.
14. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. *Acta Cryst.* 2008;A64(1):112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
15. Khristov M., Peshev P., Angelova O., Petrova R., Macicek J. Preparation, Thermal Behaviour, and Structure of Calcium Trifluoroacetate Monohydrate. *Monatshefte für Chemie*. 1998;129(11):1093–1102. <https://doi.org/10.1007/PL00010122>
16. Rabuffetti F.A., Suescun L., Munasinghe H.N. Crystal Structure of the Low-Temperature Phase of $\text{Mn}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *CSD Communications*. 2017. <https://doi.org/10.5517/ccdc.csd.cclnr67v>
17. Dissanayake K.T., Mendoza L.M., Martin P.D., Suescun L., Rabuffetti F.A. Open-Framework Structures of Anhydrous $\text{Sr}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ and $\text{Ba}(\text{CF}_3\text{COO})_2$. *Inorganic Chemistry*. 2016;55:170–176. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02081>
18. Boyle T.J., Tafoya C.J., Scott B.L., Ziller J.W. Coordination Compounds of Strontium: Syntheses, Characterizations, and Crystal Structures of $[\text{Sr}(\mu\text{-ONc})_2(\text{HONc})_4]_2$ and $\text{Sr}_5(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-ONep})_4(\mu\text{-ONep})_4(\text{HONep})(\text{solv})_4$ ($\text{ONc} = \text{O}_2\text{CCH}_2\text{CMe}_3$; $\text{Nep} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$; $\text{solv} = \text{Tetrahydrofuran}$ or $1\text{-Methyl-Imidazole}$). *Journal of Coordination Chemistry*. 2000;51:361–378. <https://doi.org/10.1080/00958970008055141>

Об авторах:

Васильева Александра Андреевна, студентка, химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3). E-mail: 6490351@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-4694-2602>

Глазунова Татьяна Юрьевна, старший преподаватель кафедры неорганической химии, химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3). E-mail: ctrauc@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-7874-4179>

Терещенко Денис Сергеевич, младший научный сотрудник, химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3). E-mail: tereschenko_den@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-8972-3325>

Лермонтова Эльмира Харисовна, научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 31). E-mail: Elmira.ler@gmail.com. ResearcherID N-9307-2015, <https://orcid.org/0000-0003-2579-7960>

About the authors:

Alexandra A. Vasilyeva, Student, Faculty of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University (1-3, Leninskie Gory, GSP-1, Moscow, 119991, Russia). E-mail: 6490351@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-4694-2602>

Tatyana Yu. Glazunova, Senior Lecturer, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University (1-3, Leninskie Gory, GSP-1, Moscow, 119991, Russia). E-mail: ctpayc@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-7874-4179>

Denis S. Tereshchenko, Research Assistant, Faculty of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University (1-3, Leninskie Gory, GSP-1, Moscow, 119991, Russia). E-mail: tereschenko_den@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-8972-3325>.

Elmira Kh. Lermontova, Researcher, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (31, Leninskii pr., Moscow, 119071, Russia). E-mail: Elmira.ler@gmail.com. ResearcherID N-9307-2015, <https://orcid.org/0000-0003-2579-7960>

*Поступила: 03.06.2021; получена после доработки: 28.06.2021; принята к опубликованию: 17.07.2021.
The article was submitted: June 03, 2021; approved after reviewing: June 28, 2021; accepted for publication: July 17, 2021.*