

УДК (539.27+621.384.83):543.51

Н.И. ГИРИЧЕВА, Н.А. ИСАКОВА, Г.В. ГИРИЧЕВ, В.М. ПЕТРОВ, Н.П. КУЗЬМИНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГЕТИКИ β -ДИКЕТОНАТОВ.
VI. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТА КАЛЬЦИЯ
 $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$ ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ**

Выполнено синхронное масс-спектрометрическое и электронографическое исследование перегретых паров дививалоилметаната кальция. Установлено, что в паре при температуре 420—460 °С присутствует преимущественно одна молекулярная форма $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$. Определены параметры молекулы $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$ r_a , r_g и r_α и установлено, что она имеет симметрию D_{2d} .

Данная работа продолжает систематические исследования насыщенных и перегретых паров дививалоилметанатов металлов методами масс-спектрометрии, электронографии и КР спектроскопии [1—7]. Она посвящена изучению строения молекулы $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$, которая является основной молекулярной формой перегретого пара дививалоилметаната кальция при температурах выше 700 К.

Как известно, насыщенные пары дививалоилметанатов элементов IIА группы содержат смесь молекул типа $(\text{ML}_2)_n$ (где L — лиганд) с разной степенью полимеризации [8—10], соотношение между которыми зависит как от температуры пара, так и от величины общего давления. Все это делает практически нереальным изучение строения молекулярных форм, присутствующих в парах таких соединений, в рамках традиционного электронографического эксперимента, поскольку предполагает определение не только особенностей геометрического строения весьма сложных молекул, но также и проверку разнообразных гипотез о составе пара. Ситуация принципиально меняется, если использовать методику синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента, которая реализована в нашей лаборатории.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованный препарат дививалоилметаната кальция представлял собой порошок светло-желтого цвета с температурой плавления ~180 °С, не содержащий в своем составе молекул воды и имеющий стехиометрию $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$.

Электронографический эксперимент предваряло масс-спектрометрическое исследование насыщенного и перегретого пара дививалоилметаната кальция. В работе [11] показано, что насыщенный пар в температурном интервале 180—240 °С содержит три молекулярные формы: $\text{Ca}_3(\text{ДПМ})_6$, $\text{Ca}_2(\text{ДПМ})_4$ и $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$. Выбор условий, при которых мономерная молекула $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$ доминирует в паре и становится возможным электронографическое изучение ее строения, был сделан из анализа зависимости масс-спектра перегретого пара от температуры. В этом случае испарение препарата проводилось с использованием двухтемпературной

Т а б л и ц а 1

Масс-спектры перегретого пара дивалоилметаната кальция $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$, зарегистрированные при $U_{\text{ион}}=50$ В

m/e	Ион*	$T_{\text{нижн}} = 221$ °С	$T_{\text{верх}} = 254$ °С	$T_{\text{нижн}} = 221$ °С	$T_{\text{верх}} = 358$ °С	$T_{\text{нижн}} = 225$ °С	$T_{\text{верх}} = 448$ °С
223	CaL^+	17	—	100	—	100	—
292	$[\text{CaL}_2-2\text{tb}]^+$	4,3	—	4,0	—	—	—
349	$[\text{CaL}_2-\text{tb}]^+$	8,6	—	28,4	—	19,7	—
406	CaL_2^+	2,4	—	4,0	—	—	—
429	$[\text{Ca}_2\text{L}_3-2\text{tb}-85]^+$	2,7	—	2,7	—	—	—
486	$[\text{Ca}_2\text{L}_3-\text{tb}-85]^+$	3,2	—	—	—	—	—
544	$[\text{Ca}_2\text{L}_5-85]^+$	4,0	—	5,4	—	0,6	—
629	Ca_2L_3^+	100	—	50	—	0,7	—
698	$[\text{Ca}_2\text{L}_4-2\text{tb}]^+$	3,5	—	—	—	—	—
812	Ca_2L_4^+	1,1	—	—	—	—	—
950	$[\text{Ca}_3\text{L}_5-85]^+$	1,7	—	—	—	—	—
1035	Ca_3L_5^+	0,8	—	—	—	—	—

* L — лиганд, 85 — масса фрагмента $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$, tb — фрагмент $\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

эффузионной ячейки, выполненной из никеля. Верхняя камера ячейки набивалась никелевой стружкой для предотвращения свободного пролета молекул. Обе камеры ячейки были снабжены собственными системами нагрева. Температура измерялась вольфрам-рениевой термопарой ВР 5/20 с погрешностью ± 1 °С. В табл. 1 приведены относительные интенсивности ионных токов, зарегистрированные в масс-спектрах перегретого пара при трех разных температурах верхней эффузионной камеры ячейки. Температура камеры с веществом поддерживалась примерно постоянной. Видно, что с ростом степени перегрева пара растет интенсивность ионного тока CaL^+ и уменьшается интенсивность ионных токов Ca_3L_5^+ и Ca_2L_3^+ , что свидетельствует об уменьшении содержания олигомерных форм. При температуре $T_{\text{верх}} = 358$ °С в масс-спектре не регистрируются ионы Ca_3L_5^+ , $[\text{Ca}_3\text{L}_5-85]^+$, происхождение которых могло бы быть связано с тримером $\text{Ca}_3(\text{ДПМ})_6$, в то же время еще заметную интенсивность имеют ионные токи, относящиеся к димерной форме $\text{Ca}_2(\text{ДПМ})_4$ (Ca_3L_3^+ , $[\text{Ca}_2\text{L}_3-85]^+$, $[\text{Ca}_2\text{L}_3-2\text{tb}-85]^+$). Наконец, при $T_{\text{верх}} = 448$ °С суммарная интенсивность ионных токов, соответствующих $\text{Ca}_2(\text{ДПМ})_4$, составляет не более 1 % от аналогичной величины для $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$. Отметим, что область температур 420—460 °С характеризуется относительным постоянством состава перегретого пара и наличием в нем преимущественно одной молекулярной формы $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$.

Для проведения электронографического эксперимента были выбраны следующие температуры верхней и нижней камер эффузионной ячейки: $T_{\text{верх}} \sim 445$ °С, $T_{\text{нижн}} \sim 225$ °С.

Съемки электронограмм проводились на приборе ЭМР-100/АПДМ-1 [12, 13], позволяющем осуществлять одновременный электронографический и масс-спектрометрический эксперимент. Для испарения препарата использовалась та же эффузионная ячейка, что и в предварительном масс-спектрометрическом

Т а б л и ц а 2

Условия синхронного масс-спектрометрического и электронографического эксперимента для перегретых паров $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$

Расстояние сопло ампулы—фотопластинка, мм	338	598
Ток луча, мкА	2,2	1,6
Ионизирующее напряжение, В	50	50
Температура верхней камеры эффузионной ячейки, °С	443(2)	444(2)
Температура нижней камеры эффузионной ячейки, °С	229(4)	223(3)
Длина волны электронов, Å	0,043848(6)	0,044228(6)
Время экспозиции электронограмм, мин	2,5	1,5
Остаточное давление в масс-спектрометрическом блоке, мм рт.ст.	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$
Остаточное давление в дифракционной камере, мм рт.ст.	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
Интервал углов рассеяния, Å ⁻¹	4,0÷25,0	2,0÷15,0

эксперименте, описанном выше. Условия получения электронограмм приведены в табл. 2.

Электронограммы получены с двух расстояний сопло ампулы — фотопластинка. Ловушка испарителя-реактора охлаждалась жидким азотом. Регистрация дифракционной картины осуществлялась на сверхконтрастных диапозитивных пластинках формата 9×12 см. Длина волны электронов определялась по дифракционной картине от кристаллического стандарта ZnO, съемки которой производились до и после получения электронограмм исследуемого вещества.

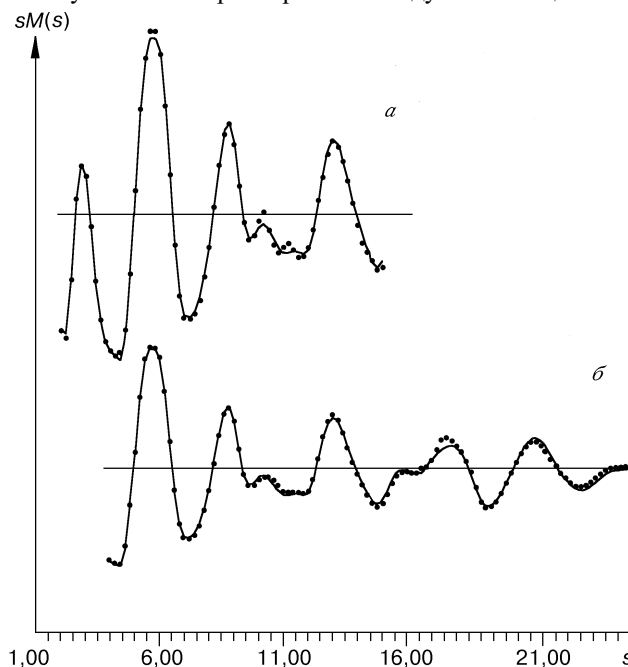


Рис. 1. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) функции приведенной молекулярной составляющей $sM(s)$, полученные с расстояний сопло ампулы—фотопластинка:

a — $L = 598$ мм, b — $L = 338$ мм

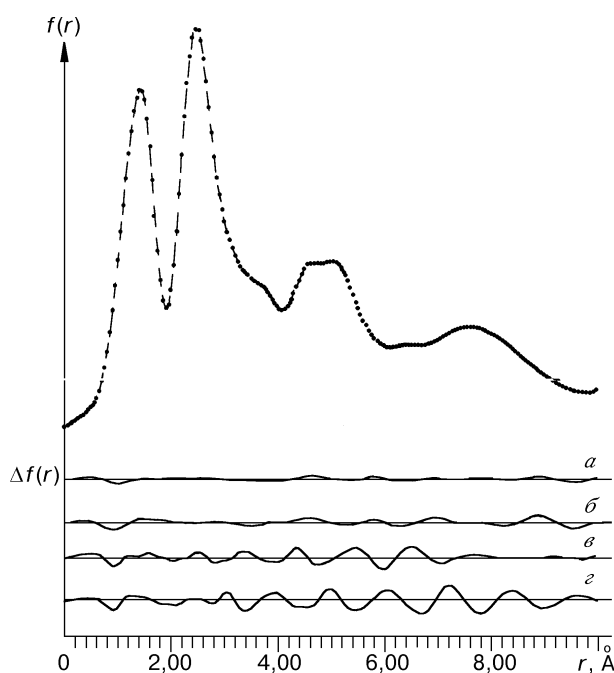


Рис. 2. Экспериментальная функция радиального распределения и разностные функции $\Delta f(r)$, полученные для различных моделей строения молекулы $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$: а — для оптимальной модели ($R_f = 5,6\%$); б — для модели, в которой хелатные фрагменты лигандов имеют плоское строение ($R_f = 8,6\%$); в — связь C_r-C_m в *трет*-бутильной группе, лежащая в плоскости хелатного кольца, заслоняет связь $\text{C}-\text{C}_r$ ($R_f = 10,9\%$); г — для модели, в которой хелатные фрагменты двух лигандов расположены в одной плоскости ($R_f = 14,0\%$)

С целью контроля и поддержания заданного состава пара исследуемого вещества одновременно со съемками электронограмм проходила запись масс-спектров.

Для дальнейшей обработки были отобраны по четыре пластины, полученные с каждого расстояния сопло ампулы — фотопластинка.

В результате процедуры, описанной в работе [14], получены усредненные функции интенсивности в диапазонах углов рассеяния $s = 2,0 \div 15,0 \text{ \AA}^{-1}$ и $s = 4,0 \div 25,0 \text{ \AA}^{-1}$. Для получения приведенной молекулярной составляющей интенсивности рассеяния использовалась графическая процедура проведения линии фона и формула

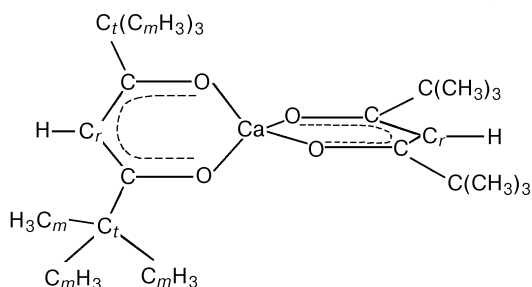
$$sM(s) = s(I(s)/G(s) - 1).$$

На рис. 1 приведены функции $sM(s)$, а на рис. 2 — соответствующая им кривая радиального распределения $f(r)$.

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

В соответствии с масс-спектрометрическими данными при интерпретации дифракционной картины предполагалось, что перегретый пар дипивалоилметаната кальция при $T = 444 \text{ }^\circ\text{C}$ содержит одну молекулярную форму $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$.

Геометрическая модель молекулы (рис. 3) включала предположение об эквивалентности двух лигандов и имела максимальную симметрию D_{2d} . Кроме того, постулировалось, что *трет*-бутильные группы имели локальную симметрию C_{3v} , а валентные углы $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ в *трет*-бутильных группах принимались равными

Рис. 3. Структура молекулы $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$

тетраэдрическим. В то же время предусматривалась возможность вращения *трет*-бутильных групп относительно оси $\text{C}-\text{C}_t$ и вращения лигандов относительно друг друга вокруг оси $\text{C}_r-\text{Ca}-\text{C}_r$, а также возможность изгиба циклических фрагментов по линии атомов $\text{O}\dots\text{O}$.

Независимыми геометрическими параметрами такой модели принимались расстояния: $\text{Ca}-\text{O}$, $\text{Ca}\dots\text{C}_r$, $\text{C}-\text{C}_r$, $\text{C}-\text{C}_t$, C_r-H , C_t-C_m и углы $\angle\text{OCaO}$ в хелате, $\angle\text{CC}_r\text{C}$, угол взаимного поворота лигандов (φ), двугранный угол "складывания" лигандов по линии атомов $\text{O}\dots\text{O}_t$ (θ). С их помощью можно рассчитать величины межъядерных расстояний остальных 83 термов. Зависимые расстояния определялись в рамках r_α -структуры. Переход от r_a - к r_α -параметрам проводился с помощью величин D -поправок ($D = l^2/r - (1/2)(U/r)$), учитывающих колебательные эффекты в рамках гармонического приближения. Расчет параллельных (l^2) и перпендикулярных ($U = \langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle$) среднеквадратичных амплитуд колебаний для температуры электронографического эксперимента осуществлялся по программе NORCRD, реализующей процедуру, описанную в работах [15, 16].

Силловые постоянные, относящиеся к колебаниям лигандов в молекуле $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$, были приняты равными аналогичным величинам дипивалоилметана [7]. Константа растяжения связи $\text{Ca}-\text{O}$ варьировалась в пределах 0,95—1,60 мдин/Å для получения согласия между рассчитанным и экспериментальным значениями амплитуды колебания $l(\text{Ca}-\text{O})$.

МНК анализ проводился по модифицированной программе KSED-35, алгоритм которой описан в работе [17].

В табл. 3 приведены результаты МНК анализа функции $sM(s)$ для лучшей модели геометрического строения молекулы $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$, причем первый вариант включает параметры, полученные при установлении геометрических соотношений между r_α -характеристиками, а второй вариант — между r_a -характеристиками (D -поправки для всех термов во втором варианте приняты равными нулю). В основных чертах оба варианта приводят к одинаковым заключениям о строении мономера $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$: лиганды лежат во взаимно перпендикулярных плоскостях ($\varphi \sim 92-93(2)^\circ$); *трет*-бутильные группы располагаются таким образом, что связь C_t-C_m , находящаяся в плоскости лиганда, заслоняет связь $\text{C}-\text{O}$ ($\chi \sim 1(1)^\circ$), угол "складывания" лигандов по линии $\text{O}\dots\text{O}$ не превышает 5° , параметры, описывающие положение атома Ca относительно лигандов ($r(\text{Ca}-\text{O})$ и $\angle\text{OCaO}$ в хелате), также одинаковы в пределах погрешности.

Однако особого внимания заслуживает различие в величинах $r_a(\text{C}-\text{C}_t)$ и $r_a(\text{C}_t-\text{C}_m)$, составляющее в первом варианте 0,063 Å, а во втором — 0,104 Å. Последнее значение представляется неверным, поскольку ему соответствуют физиче-

Т а б л и ц а 3

Результаты МНК анализа функции $sM(s)$ для молекулы $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$

Терм	Параметр молекулы, полученный в расчетах с D -поправками	Параметр молекулы, полученный в расчетах без D -поправок	D -поправка, $T=443$ °C
$r_a(\text{Ca—O})$, Å	2,2059(19)*	2,2051(22)	-0,0130
$l(\text{Ca—O})$, Å	0,0916(13)	0,0979(16)	
$r_a(\text{O—C})$, Å	1,2827(13)	1,2813(14)	-0,0079
$l(\text{O—C})$, Å	0,0565(30)	0,0539(33)	
$r_a(\text{C—C}_r)$, Å	1,4483(22)	1,4493(26)	-0,0230
$l(\text{C—C}_r)$, Å	0,0416(60)	0,0350(71)	
$r_a(\text{C—C}_t)$, Å	1,5095(23)	1,4777(25)	-0,0167
$l(\text{C—C}_t)$, Å	0,0537(60)	0,0392(71)	
$r_a(\text{C}_r\text{—C}_m)$, Å	1,5727(11)	1,5816(10)	-0,0170
$l(\text{C}_r\text{—C}_m)$, Å	0,0618(60)	0,0473(71)	
$l(\text{Ca}\dots\text{C}_r)$, Å	0,1420(121)	0,1168(104)	-0,0202
$l(\text{Ca}\dots\text{C}_t)$, Å	0,1288(50)	0,1303(57)	-0,0177
$l(\text{Ca}\dots\text{C}_m)$, Å	0,1089(47)	0,1053(49)	-0,0225
$\angle\text{OCaO}$, град	80,6(0,2)	80,4(0,3)	
$\angle\text{CC}_r\text{C}$, град	121,1(1,3)	120,2(0,1)	
χ^{**} , град	0,7(0,9)	1,3(0,9)	
φ^{***} , град	92,5(2,0)	93,2(2,1)	
θ^{****} , град	4,6(0,6)	5,1(0,6)	
R_f , %	5,55	6,02	

* В скобках приведены погрешности $\sigma_{\text{мнк}}$.** χ — угол поворота *трет*-бутильной группы вокруг связи C—C_t (при $\chi = 0^\circ$ связь $\text{C}_t\text{—C}_m$ лежит в плоскости лиганда и заслоняет связь C—O).*** φ — угол поворота лигандов относительно друг друга.**** θ — угол изгиба лиганда по линии атомов O—O .

ски нереальные значения амплитуд колебаний термов $l(\text{C—C}_t) = 0,0392$ Å и $l(\text{C}_m\text{—C}_t) = 0,0473$ Å, существенно меньшие по величине, чем расчетные значения (см. табл. 3 и 5). Это обстоятельство, а также меньшая величина R_f , полученная в первом варианте, свидетельствуют о важности учета D -поправок.

В табл. 4 показана чувствительность электронографических данных к различным изменениям геометрического строения молекулы $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$ по сравнению с оптимальной структурой. В первом варианте зафиксировано положение *трет*-бутильных групп, при котором связь $\text{C}_r\text{—C}_m$, лежащая в плоскости лиганда, заслоняет связь C—C_r ($\chi = 180^\circ$).

В третьем столбце табл. 4 представлен второй вариант оптимизации параметров модели, в которой оба лиганда лежат в одной плоскости ($\varphi = 0^\circ$), при этом допускается возможность складывания лигандов по оси $\text{O}\dots\text{O}$.

Т а б л и ц а 4

Результаты МНК анализа функции $sM(s)$ для различных моделей строения молекулы $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$

Терм	Модель строения, фиксированный параметр		
	Связь С—C _r (заслоняет связь С—C _r)	Оба лиганда лежат в одной плоскости	Хелатный фрагмент имеет плоское строение
$r_a(\text{Ca—O}), \text{Å}$	2,2201(51)	2,2061(42)	2,2042(23)
$l(\text{Ca—O}), \text{Å}$	0,1057(56)	0,0841(42)	0,0916(23)
$r_a(\text{C—O}), \text{Å}$	1,2722(49)	1,2747(59)	1,2738(29)
$l(\text{C—O}), \text{Å}$	0,0674(59)	0,0632(69)	0,0668(33)
$r_a(\text{C—C}_r), \text{Å}$	1,5599(126)	1,4505(94)	1,4499(49)
$l(\text{C—C}_r), \text{Å}$	0,0722(26)	0,0528(41)	0,0546(20)
$r_a(\text{C—C}_l), \text{Å}$	1,4904(91)	1,5126(80)	1,5136(42)
$l(\text{C—C}_l), \text{Å}$	0,0754(26)	0,0560(41)	0,0578(20)
$R_a(\text{C}_r\text{—C}_m), \text{Å}$	1,5369(33)	1,5678(33)	1,5699(17)
$l(\text{C}_r\text{—C}_m), \text{Å}$	0,0835(26)	0,0641(41)	0,0659(20)
$\angle \text{OCaO}, \text{град}$	84,1(6)	79,1(4)	80,6(2)
$\angle \text{CC}_r\text{C}, \text{град}$	122,8(9)	120,4(11)	121,7(5)
$\theta, \text{град}$	5,0(12)	6,5(34)	0,0
$\varphi, \text{град}$	115,2(28)	0,0	82,0(22)
$\chi, \text{град}$	60	2,3(26)	0,2(12)
$R_f, \%$	10,9	14,2	8,6

Пр и м е ч а н и е . В скобках приведены погрешности $\sigma_{\text{МНК}}$.

Наконец, в третьем варианте постулируется плоское строение каждого хелатного кольца ($\theta = 0^\circ$). Как видно из табл. 4, величина R_f для всех этих вариантов существенно больше R_f для оптимального варианта (см. табл. 3), что свидетельствует о надежности определения рассмотренных особенностей геометрического строения $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$.

Параметры r_a (см. табл. 3, вариант 1) были пересчитаны в величины термически средних r_g -межъядерных расстояний ($r_g = r_a + l^2/r_a$), а также с использованием вычисленных D -поправок в r_α -величины.

В табл. 5 приведены параметры r_g - и r_α -конфигураций молекулы $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$, а также экспериментальные и рассчитанные амплитуды колебаний.

Отметим, что близость валентного угла $\angle \text{CC}_r\text{C}$ к 120° , а величины $r(\text{C—C}_r)$ к значению межъядерного расстояния С—С в молекуле бензола подтверждают наличие π -сопряжения во фрагментах $\text{O—C—C}_r\text{—C—O}$. О том же свидетельствует величина межъядерного расстояния $r(\text{C—O})$ в $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$, которая больше расстояния $r(\text{C=O})$ в молекулах кетонов и меньше межъядерного расстояния $r(\text{C—O})$ в спиртах [18].

Тот факт, что оптимальный угол поворота *трет*-бутильной группы оказался в пределах погрешности равным нулю, а его изменение на 60° приводило к возрастанию R_f почти в два раза (вариант 1, табл. 4), позволяет предположить наличие высокого барьера внутреннего вращения *трет*-бутильных групп вокруг связи С—C_r. В ином случае эффективное значение угла χ было бы отлично как от нуля, так и от 60° .

Т а б л и ц а 5

Структурные параметры молекулы $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$

Терм	r_α , Å	r_g , Å	$l_{\text{теор}}$, Å	$l_{\text{эсп}}$, Å
Ca—O	2,193(7)*	2,209(7)	0,088	0,092(4)
O—C	1,275(5)	1,285(5)	0,045	0,056(8)
C—C _r	1,425(7)	1,450(7)	0,050	0,042(15)**
C _r —C _m	1,556(5)	1,575(5)	0,057	0,062(15)**
C _m —H	1,0774		0,129	0,120***
C—C _t	1,493(7)	1,511(7)	0,052	0,054(15)**
Ca...C _r	—	—	0,114	0,142(30)
Ca...C _t	—	—	0,095	0,129(13)
Ca...C _m	—	—	0,108	0,109(12)
$\angle \text{O} \text{Ca} \text{O} = 80,6(6)^\circ$		$\theta = 4,6(19)^\circ$		
$\angle \text{C}_r \text{C} \text{C}_r = 117,0(2)^\circ$		$\chi = 0,7(23)^\circ$		
$\angle \text{C} \text{C}_r \text{C} = 121,1(33)^\circ$		$\phi = 92,5(51)^\circ$		

* В скобках приведена погрешность, которая для межъядерных расстояний рассчитывалась по формуле $\sigma = (\sigma_{\text{масш}}^2 + (2,5\sigma_{\text{мнк}})^2)^{1/2}$, где $\sigma_{\text{масш}} = 0,002 r$; для амплитуд колебаний принято $\sigma = 2,5\sigma_{\text{мнк}}$.

** Амплитуды варьировались в группе.

*** Значение амплитуды фиксировалось.

В отличие от исследованных ранее молекул $\text{Cu}(\text{ДПМ})_2$ [5] и $\text{Y}(\text{ДПМ})_2$ [6], имеющих плоское геометрическое строение бициклического фрагмента, лиганды в молекуле $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$ расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях. Причина этого, по-видимому, состоит в участии d -АО атомов Cu и Y в образовании их связи с лигандами, в отсутствие же этого эффекта в молекуле $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$ наиболее выгодной становится конфигурация, в которой четыре атома кислорода максимально удалены друг от друга.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-30-32766а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиричев Г.В., Гиричева Н.И., Белова Н.В. и др. // Журн. неорганической химии. — 1993. — **38**, № 4. — С. 647–652.
2. Гиричев Г.В., Гиричева Н.И., Белова Н.В. и др. // Там же. — 1993. — **38**, № 2. — С. 342–345.
3. Гиричева Н.И., Исакова Н.А., Кузьмина Н.П. и др. // Там же. — 1996. — **41**, № 9. — С. 1523–1530.
4. Гиричева Н.И., Исакова Н.А., Кузьмина Н.П. и др. // Там же. — 1996. — **41**, № 10. — С. 1694–1696.
5. Гиричева Н.И., Белова Н.В., Гиричев Г.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технологии. — 1992. — **35**, № 5. — С. 51–68.
6. Белова Н.В., Гиричева Н.И., Гиричев Г.В. и др. // Журн. структур. химии. — 1997. — **38**, № 3. — С. 470–488.

7. Соколов В.И., Гиричева Н.И., Гиричев Г.В. // Тезисы НТК сотрудников и преподавателей ИГХТА. – Иваново, 1995. – С. 38.
8. Морозова Н.Б., Жаркова Г.И., Стабников П.А. и др. // Синтез и физико-химические исследования β -дикетонатов щелочно-земельных металлов. – Новосибирск, 1989. – С. 28.
9. Turnipseed S.B., Barklay R.M., Sievers R.E. // J. Inorg. Chem. – 1991. – **30**. – P. 1164 – 1170.
10. Алиханян А.С., Малкерова И.П., Кузьмина Н.П. и др. // Журн. неорганической химии. – 1994. – **39**, № 9. – С. 1534 – 1538.
11. Исакова Н.А., Гиричева Н.И., Гиричев Г.В. и др. // Тез. IX Междунар. конф. молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ-95". – М., 1995. – С. 64
12. Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф. // ПТЭ. – 1988. – № 4. – С. 167 – 169.
13. Шлыков С.А., Гиричев Г.В. // Там же. – 1988. – № 2. – С. 141 – 142.
14. Ермолаева Л.И., Засорин Е.З., Бутаев Б.С. Математическое обеспечение структурного анализа молекул методом газовой электронографии. 1. Программа первичной обработки экспериментальных данных. – М.: МГУ, 1979. – Рукопись деп. в ВИНТИ, № 4203.
15. Stolevik R., Seip H.M., Gyvin J. // Chem. Phys. Lett. – 1972. – **15**. – P. 263.
16. Gwinn W.D. // J. Chem. Phys. – 1971. – **55**. – P. 477 – 481.
17. Andersen B., Seip H.M., Strand T.G., Stolevik R. // Acta Chem. Scand. – 1969. – **23**. – P. 3224 – 3234.
18. Vilkov L.V., Mastryukov V.S., Sadova N. I. Determination of the geometrical structure of free molecules. – М.: Mir Publishers, 1983.

*Ивановская государственная
химико-технологическая академия
пр. Ф. Энгельса, 7
Иваново-центр 153460
Ивановский государственный
университет
Московский государственный
университет
E-mail: girichev@icti.ivanovo.su*

*Статья поступила
13 августа 1998 г.*