

УДК: (539.27+621.384.83): 547.572.3

Н.В. БЕЛОВА, Г.В. ГИРИЧЕВ, Н.И. ГИРИЧЕВА, Н.П. КУЗЬМИНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГЕТИКИ β -ДИКЕТОНАТОВ.
VII. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ Ga(ДПМ)₃ ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ
ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ**

Выполнено совместное электронографическое и масс-спектрометрическое исследование насыщенного пара *трис*-дипивалоилметаната галлия. Установлено, что в паре присутствуют лишь мономерные молекулы Ga(ДПМ)₃ симметрии C₃, для которых определены r_α -, r_g - и r_α -параметры. На основании экспериментально найденной амплитуды колебаний $l(\text{Ga—O})$ оценена величина силовой постоянной $f(\text{Ga—O})$.

Настоящая работа является продолжением серии исследований β -дикетонатов с целью изучения их структуры, колебательных характеристик, термического поведения и т.п. [1—6].

Повышенный интерес к β -дикетонатам металлов, проявившийся в последнее десятилетие, связан с высокой летучестью и термостабильностью этих соединений, а также с легкостью синтеза, очистки, с простотой в обращении. Совокупность этих свойств позволяет использовать β -дикетонаты для низкотемпературного газозофазного транспорта металла с целью получения пленок различного назначения.

В работах [7, 8] показано, что тонкие поликристаллические покрытия состава Ga₂O₃ обладают совокупностью свойств, позволяющих использовать их в качестве кислородочувствительных материалов. Причем наиболее перспективным методом получения галлийоксидных покрытий является метод химического осаждения из газовой фазы, где в качестве молекулярных предшественников используются β -дикетонаты (MOCVD) [9].

При этом особое значение приобретают исследования свойств комплексов галлия с β -дикетонами в газовой фазе.

Однако в связи со сложностью интерпретации электронографических данных сведения о структуре свободных молекул β -дикетонатов ограничены. Так, из дипивалоилметанатов металлов к настоящему времени методом газовой электронографии изучены лишь Cu(ДПМ)₂ [2], Ca(ДПМ)₂ [6], Y(ДПМ)₃ [10], радикал Y(ДПМ)₂ [5] и ряд дипивалоилметанатов лантанидов [11—13].

Отметим, что среди электронографически исследованных соединений дипивалоилметанатов все (кроме Ca(ДПМ)₂) являются комплексами *d*- и *f*-элементов. В нашей лаборатории проводится систематическое изучение структуры свободных молекул дипивалоилметанатов металлов II и III групп главных подгрупп (соединений *sp*-элементов). Представляется интересным проследить влияние электронной структуры и размеров центрального атома металла на строение комплекса.

Данная работа — результат электронографического исследования структуры молекул Ga(ДПМ)₃ в насыщенном паре.

Заметим, что в литературе отсутствуют сведения о строении комплекса $\text{Ga}(\text{ДПМ})_3$ как в газовой фазе, так и в кристалле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препарат $\text{Ga}(\text{ДПМ})_3$, был синтезирован на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ и представлял собой кристаллический порошок белого цвета.

Электроннограммы паров $\text{Ga}(\text{ДПМ})_3$ снимали на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [14, 15]. Для проведения эксперимента использовалась эффузионная ячейка, выполненная из нержавеющей стали, с псевдобарабанным соплом ($d = 0,6$ мм).

Температуру ампулы измеряли с помощью вольфрам-рениевых термопар ВР5/20, предварительно откалиброванных по точкам плавления олова и алюминия. Ловушка испарителя-реактора охлаждалась жидким азотом. Длину волны электронов определяли по дифракционной картине от кристаллического стандарта ZnO , которая регистрировалась непосредственно до и после получения электроннограмм исследуемого вещества.

Основные условия эксперимента приведены в табл. 1.

Одновременно со съемками электроннограмм проводили запись масс-спектра исследуемого пара. Относительные интенсивности основных ионных токов приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 1

Условия съемки электроннограмм и масс-спектров насыщенного пара над дивалометанатом галлия(III)

Расстояние сопло ампулы—фотопластинка, мм	338	598
Интенсивность электронного пучка, мкА	2	2
Ионизирующее напряжение, В	50	50
Температура эффузионной ячейки, К	384(5)	377(5)
Длина волны быстрых электронов, Å	0,043929	0,044018
Время экспозиции электроннограмм, с	180	60
Остаточное давление в колонне ЭМР-100, мм рт.ст.	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$

Т а б л и ц а 2

Относительные интенсивности токов основных ионов в масс-спектре $\text{Ga}(\text{ДПМ})_3$

m/e	Ион	I , отн.ед. [Данная работа*]	I , отн.ед. [16]
619	$[\text{Ga}(\text{ДПМ})_3]^+$	8,8	4,4
448	$[\text{Ga}(\text{ДПМ})_3-3\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$	13,3	—
436	$[\text{Ga}(\text{ДПМ})_2]^+$	100	100
421	$[\text{Ga}(\text{ДПМ})_2-\text{CH}_3]^+$	9,4	8,0
406	$[\text{Ga}(\text{ДПМ})_2-2\text{CH}_3]^+$	2,8	11,2
391	$[\text{Ga}(\text{ДПМ})_2-3\text{CH}_3]^+$	0,8	—
294	$[\text{Ga}(\text{ДПМ})_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3-2\text{C}(\text{CH}_3)_2]^+$	2,5	13,1
253	$[\text{Ga}(\text{ДПМ})]^+$	3,3	8,0
196	$[\text{Ga}(\text{ДПМ})-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$	2,2	84,4

* Масс-спектр зарегистрирован во время проведения электронографического эксперимента.

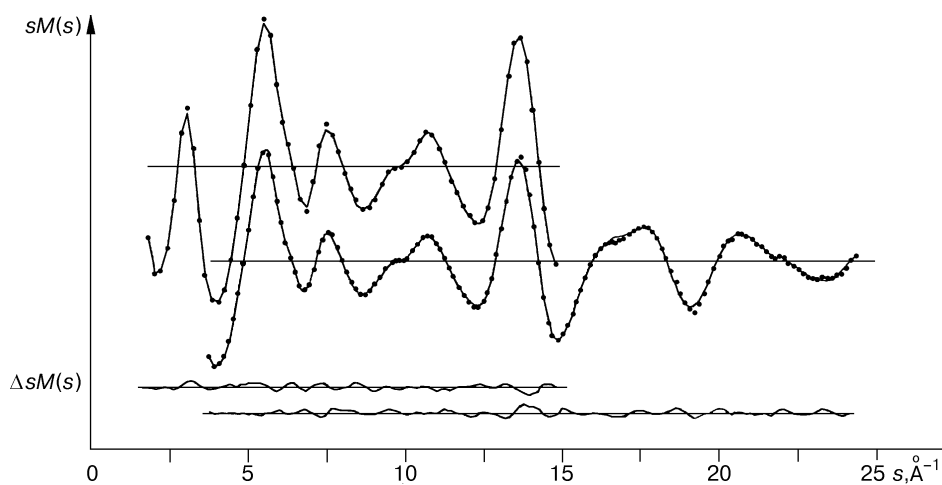


Рис. 1. Функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ для $\text{Ga}(\text{ДПМ})_3$: экспериментальная (*) и теоретическая (—), а также разностные функции $\Delta sM(s)$

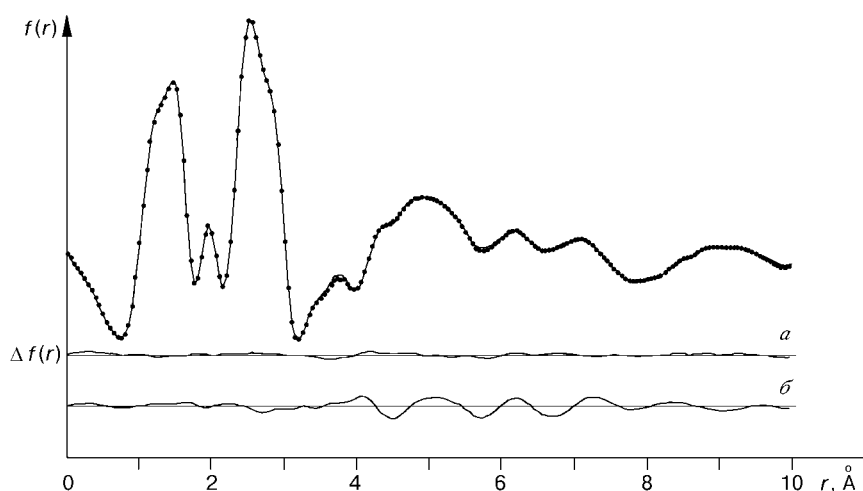


Рис. 2. Функции радиального распределения $f(r)$, соответствующие экспериментальным функциям $sM_{\text{эксп}}(s)$ (*) для насыщенного пара *трис*-дипивалоилметаната галлия и теоретической функции $sM_{\text{теор}}(s)$ (—) для модели молекулы $\text{Ga}(\text{ДПМ})_3$ симметрии C_3 , а также разностные $\Delta f(r)$: а — для модели молекулы C_3 ; б — для модели молекулы D_3

Следует отметить, что приведенный в табл. 2 масс-спектр качественно воспроизводит данные работы [16]. Некоторые количественные отличия связаны, вероятно, с различными величинами ионизирующего напряжения и возможной дискриминацией ионов по массам. (В работе [16] использовано $U_{\text{ион}} = 70$ В, и масс-спектр $\text{Ga}(\text{ДПМ})_3$ содержит больше легких ионов, чем масс-спектр, полученный нами (см. табл. 2).

Из табл. 2 видно, что процесс диссоциативной ионизации сопровождается в основном разрывом координационных связей металл—лиганд (так, наиболее интенсивным является ток иона $[\text{Ga}(\text{ДПМ})_2]^+$), а также отрывом *трет*-бутильных и метильных радикалов.

Лучшие из полученных электронограмм были отфотометрированы с шагом 0,5 мм (для пластинок, полученных с расстояния сопло ампулы — фотопластинка $L_a = 598$ мм) и 0,2 мм (для $L_a = 338$ мм). Интервал считывания данных для электронограмм с более короткого расстояния сопло ампулы — фотопластинка был уменьшен с целью сохранения информации о термах с большими межъядерными расстояниями.

С помощью процедуры, описанной в [18], были получены усредненные функции интенсивности в следующих областях углов рассеяния:

$$s_1 = 3,75—24,30 \text{ \AA}^{-1} (L_1 = 338 \text{ мм}),$$

$$s_2 = 1,80—14,80 \text{ \AA}^{-1} (L_2 = 598 \text{ мм}).$$

При выделении молекулярных составляющих интенсивности рассеяния использованы линии фона, аппроксимированные сплайн-функциями.

На рис. 1, 2 приведены графики функций $sM(s)$ и $f(r)$ соответственно.

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

В масс-спектрах, зарегистрированных одновременно со съемками электронограмм (см. табл. 2), не было обнаружено ионов, имеющих массу, превышающую массу молекулярного иона. Это позволяет сделать вывод о том, что в насыщенном паре над дивалоилметанатом галлия присутствуют только мономерные молекулы $\text{Ga}(\text{ДПМ})_3$.

Для описания геометрической конфигурации молекулы $\text{Ga}(\text{ДПМ})_3$ была выбрана модель, включающая 15 независимых параметров, которая предполагала наличие трех эквивалентных лигандов и оси симметрии третьего порядка (рис. 3).

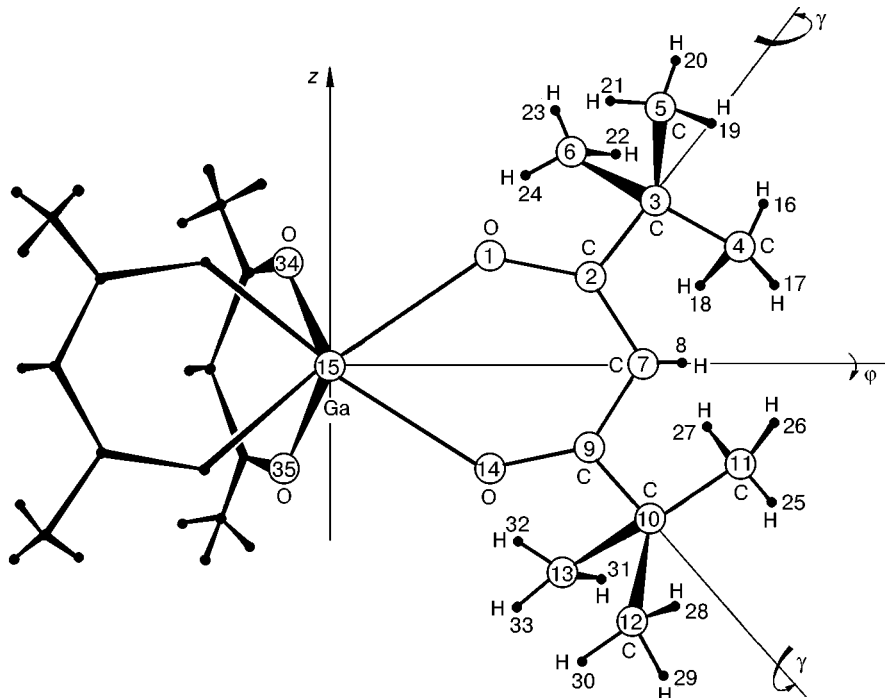


Рис. 3. Модель молекулы $\text{Ga}(\text{ДПМ})_3$

Наивысшая симметрия молекулы — D_{3h} . Кроме того, постулировалось, что *трет*-бутильные группы, как и метильные, имели локальную симметрию C_{3v} . В то же время предусматривалась возможность вращения *трет*-бутильных групп относительно оси третьего порядка, проходящей через атомы $C_2—C_3$ (параметр γ на рис. 3). Кроме того, первоначально принятая симметрия D_{3h} могла искажаться до D_3 за счет поворота лигандов (изменение угла ϕ) вокруг оси C_2 , проходящей через атомы $Ga—C_7$, а также за счет "складывания" лигандов по линии $O \cdots O$ (изменение угла θ), вызывая понижение симметрии до C_3 .

В качестве независимых параметров были также приняты: $r(Ga—O_1)$, $r(C_2—C_7)$, $r(C_2—C_3)$, $r(C_4—H)$, $r(O_1—C_2)$, $r(C_3—C_4)$, $r(C_7—H)$, $\angle O_1C_2C_3$, $\angle C_2C_3C_4$, $\angle C_3C_4H$, $\angle O_1GaO_{14}$, $\angle C_2C_7C_9$. Для термина $(C_7—H)$ были приняты величины $r_a = 1,110 \text{ \AA}$ и $l = 0,078 \text{ \AA}$ и в ходе структурного анализа не менялись. Кроме того, при предварительной оценке оказалось, что вклад термов $H—H$ и $C—H$, относящихся к разным *трет*-бутильным группам, в функцию $sM(s)$ пренебрежимо мал, поэтому при построении теоретического аналога функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния эти термы не учитывались.

Величины зависимых межъядерных расстояний определялись в рамках r_α -структуры. Переход от r_a - к r_α -параметрам осуществлялся с помощью величин D -поправок $D = l^2/r - U/2r$. Расчет параллельных и перпендикулярных амплитуд колебаний для температуры электронографического эксперимента осуществлялся с помощью процедуры, описанной в работах [19, 20].

Решение колебательной задачи для $Ga(ДПМ)_3$ было проведено подобно задаче для $Y(ДПМ)_3$ [4] в приближении обобщенного валентно-силового поля; использованные силовые постоянные приведены в табл. 3. Рассчитанные величины параллельных амплитуд колебаний ($I_{расч}$) и поправок на перпендикулярные колебания к величинам межъядерных расстояний ($D_{расч}$) для основных термов приведены в табл. 4.

Уточнение амплитуд колебаний для термов с близкими межъядерными расстояниями проводилось посредством их варьирования в группах.

МНК анализ выполнен при помощи модифицированной программы KSED-35, алгоритм которой сходен с описанным в работе [21].

При решении задач с большим числом определяемых параметров неизбежна корреляция между последними. В случае $Ga(ДПМ)_3$ высокий коэффициент корреляции отмечен лишь между расстояниями $r(C_2—C_3)$ и $r(C_3—C_4)$ ($k = -0,98$). При определении величин этих расстояний использовался метод многократного последовательного варьирования (метод сеток), причем полученная разница $r_\alpha(C_3—C_4) - r_\alpha(C_2—C_3)$ составляет $0,017 \text{ \AA}$, что согласуется с аналогичной величиной, рассчитанной разными квантовохимическими методами для молекулы лиганда НДПМ ($0,01$; $0,024$ и $0,016 \text{ \AA}$) [23].

Параметры r_a молекулы были пересчитаны в величины термически средних межъядерных расстояний r_g ($r_g = r_a + l^2/r_a$), а также с использованием вычисленных значений D -поправок в r_α -величины (см. табл. 4).

На рис. 2 показана функция радиального распределения $f(r)$. Можно отметить, что в пик с максимумом при $r \sim 1,95 \text{ \AA}$ вносит вклад лишь один терм $Ga—O$, следовательно, параметры, относящиеся к этому терму, могут быть определены достаточно надежно. Нам представляется возможным в данном случае оценить величину силовой постоянной растяжения связи $f(Ga—O)$ по экспериментально найденному значению амплитуды $l(Ga—O) = 0,070(2) \text{ \AA}$. С этой целью была проведена

Т а б л и ц а 3

Силловые постоянные обобщенного валентно-силового поля молекулы Ga(ДПМ)₃ (мдин/ Å)

$f(\text{Ga—O}) (r)$	1,5		
$f(\text{O}_1\text{—C}_2) (d)$	7,65	$f(\text{C}_4\text{—H}_{16}) (a)$	4,67
$f(\text{C}_2\text{—C}_7) (t)$	6,3	$f(\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{16}) (\Delta)$	0,35
$f(\text{C}_2\text{—C}_3) (s)$	5,5	$f_{\text{tors}}(\text{C}_3\text{—C}_4) (\theta')$	0,37
$f(\text{OGaO}) (\alpha)$	0,11	$f(\text{C}_4\text{—H}_{17}) (b)$	4,67
$f(\text{GaO}_1\text{C}_2) (\beta)$	0,20	$f(\text{H}_{16}\text{C}_4\text{H}_{17}) (w)$	0,24
$f(\text{O}_1\text{C}_2\text{C}_3) (\delta)$	0,7	$f(\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{17}) (Q)$	0,35
$f(\text{C}_2\text{C}_7\text{H}) (\varepsilon)$	0,32	$f(\text{C}_5\text{—H}_{19}) (c)$	4,67
$f(\text{O}_1\text{C}_2\text{C}_7) (O)$	0,76	$f(\text{C}_3\text{C}_5\text{H}_{19}) (\Phi)$	0,35
$f(\text{C}_3\text{—C}_4) (v)$	4,19	$f_{\text{tors}}(\text{C}_3\text{—C}_5) (X)$	0,37
$f(\text{C}_3\text{—C}_5) (\omega)$	4,19	$f(\text{C}_5\text{—H}_{20}) (e)$	4,67
$f(\text{C}_7\text{—H}) (u)$	5,0	$f(\text{C}_3\text{C}_5\text{H}_{20}) (q)$	0,35
$f(\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_5) (\eta)$	0,32	$f(\text{C}_5\text{—H}_{21}) (f)$	4,67
$f(\text{C}_4\text{C}_3\text{C}_5) (\zeta)$	0,30	$f(\text{C}_3\text{C}_5\text{H}_{21}) (k)$	0,35
$f(\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4) (\xi)$	0,32	$f(\text{H}_{19}\text{C}_5\text{H}_{21}) (v)$	0,24
$f_{\text{tors}}(\text{C}_2\text{—C}_7) (\sigma)$	0,61	$f(\text{H}_{19}\text{C}_5\text{H}_{20}) (\psi)$	0,24
$f_{\text{tors}}(\text{Ga—O}) (\tau)$	0,24		
$f_{\text{tors}}(\text{C}_2\text{—C}_3) (\chi)$	0,43	$f(\text{O}_1\text{GaO}_{34}) (l)$	0,05
$f_{\text{wagg}}(\text{C}_2\text{—C}_3) (\gamma)$	0,62	$f(\text{O}_1\text{GaO}_{35}) (m)$	0,05
$f_{\text{wagg}}(\text{C}_7\text{—H}) (\theta)$	0,29		
$f_{\text{tors}}(\text{C}_2\text{—O}_1) (\rho)$	0,64		
Недиагональные элементы			
$d\text{—}t$	0,355	$t\text{—}O$	0,279
$t\text{—}t$	0,277	$d\text{—}\delta$	0,208
$d\text{—}s$	0,377	$s\text{—}\delta$	0,249
$t\text{—}s$	0,319	$t\text{—}\varepsilon$	0,353
$r\text{—}d$	0,039	$u\text{—}\varepsilon$	0,267
$t\text{—}u$	0,451	$d\text{—}\beta$	0,017
$r\text{—}r$	0,30	$r\text{—}\beta$	0,021
$d\text{—}O$	0,251	$r\text{—}\alpha$	0,027

Т а б л и ц а 4

Величины молекулярных параметров Ga(ДПМ)₃

Терм	$r_\alpha, \text{Å}$	$r_g, \text{Å}$	$l, \text{Å}$	$l_{\text{расч}}, \text{Å}$	$D_{\text{расч}}, \text{Å}$
1	2	3	4	5	6
Ga—O	1,938(5) ^a	1,946(5)	0,070(2)	0,065	−0,0048
O ₁ —C ₂	1,273(8)	1,280(8)	0,051(5)	0,042	−0,0045
C ₂ —C ₇	1,412(7)	1,421(7)	0,051(2)	0,046	−0,0072
C ₂ —C ₃	1,524(4)	1,548(4)	0,052(2)	0,047	−0,0219
C ₃ —C ₄	1,541(7)	1,551(7)	0,056(2)	0,051	−0,0076
C ₄ —H	1,107(11)	1,139(11)	0,091(5)	0,079	−0,0249

О к о н ч а н и е т а б л . 4

1	2	3	4	5	6
C ₇ —H	1,083	1,115	0,078	0,078	-0,0268
Ga—C ₂	2,872(8)	2,878(8)	0,061(5)	0,073	-0,0045
Ga—C ₇	3,297(12)	3,302(12)	0,091(5)	0,090	-0,0023
Ga—C ₃	4,229(14)	4,248(14)	0,113(9)	0,089	-0,0155
Ga—C ₄	5,366(24)	5,398(24)	0,229(23)	0,195	-0,0219
Ga—C ₅	4,633(35)	4,653(35)	0,188(9)	0,185	-0,0121
Ga—C ₆	4,737(35)	4,776(35)	0,156(23)	0,123	-0,0340
Ga—C ₁₁	5,288(30)	5,321(30)	0,148(23)	0,124	-0,0296
Ga—C ₁₂	4,971(21)	4,992(21)	0,173(23)	0,160	-0,0155
Ga—C ₁₃	4,476(38)	4,517(38)	0,221(9)	0,208	-0,0300

Значения углов, град; r_α-структура

$$\angle O_1GaO_{14} = 88,0(0,8) \quad \angle C_2C_7C_9 = 119,5(1,3) \quad \angle O_1C_2C_3 = 117,1(1,0)$$

$$\angle C_2C_3C_4 = 109,2(1,3) \quad \angle HC_4C_3 = 109,6(1,0)$$

$${}^b\theta = 24,5(1,0) \quad {}^b\varphi = 12,4(0,8) \quad {}^r\gamma = 14,5(1,3) \quad {}^dR_f = 5,2\%$$

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

^b θ — угол "складывания" лигандов по линии, проходящей через атомы кислорода (типа O₁—O₁₄ — см. рис. 3).

^b φ — угол поворота лигандов вокруг своей оси C₂ относительно их положения в D_{3h}-модели.

^r γ — угол поворота *трет*-бутильной группы от положения, в котором связь (типа C₃—C₄), лежащая в плоскости хелатного кольца, "заслоняет" связь C₂—C₃ лиганда.

$${}^d R_f = \frac{\sum w(s)[sM_{\text{эксп}}(s) - hsM_{\text{теор}}(s)]^2}{\sum w(s)[sM_{\text{эксп}}(s)]^2}.$$

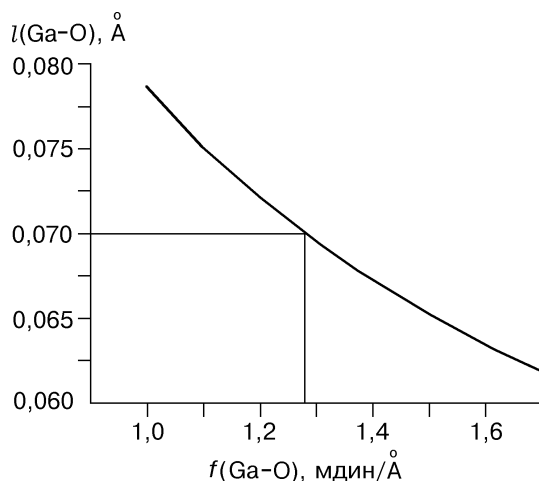


Рис. 4. Зависимость амплитуды колебаний $l(\text{Ga-O})$ от силовой постоянной растяжения связи $f(\text{Ga-O})$

серия расчетов по программе NORCRD [19, 20], при этом в наборе силовых постоянных (см. табл. 3) изменялась только силовая постоянная $f(\text{Ga—O})$. На рис. 4 показан график зависимости $l(\text{Ga—O})$ от $f(\text{Ga—O})$. Экспериментальному значению амплитуды $l(\text{Ga—O})$ соответствует силовая постоянная $f(\text{Ga—O}) = 1,28(8)$ мдин/Å.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате выполненного структурного анализа установлено, что молекула $\text{Ga}(\text{ДПМ})_3$ имеет симметрию C_3 . При этом атомы кислорода образуют искаженную тригональную призму (угол отклонения лигандов от их положения в D_{3h} -модели за счет поворота вокруг собственной оси — $\varphi = 12,4^\circ$). Кроме того, происходит достаточно заметное "складывание" лигандов по оси $\text{O}\cdots\text{O}$ ($\theta = 24,5^\circ$). Понижение симметрии молекулы от D_{3h} до C_3 вызвано, вероятно, взаимодействием π -сопряженных систем лигандов. Так, в модели молекулы симметрии D_{3h} межлигандное расстояние кислород—кислород $r(\text{O}_1\cdots\text{O}_{34})$ оказывается значительно короче внутрелигандного $r(\text{O}_1\cdots\text{O}_{14})$. Это приводит к сильному отталкиванию π -электронных облаков разных лигандов друг от друга в области атомов кислорода, которое может быть уменьшено в результате поворота лигандов вокруг собственной оси C_2 . Кроме того, "складывание" лигандов по оси $\text{O}_1\cdots\text{O}_{14}$ приводит к изменению пространственной ориентации π -электронной плотности, что тоже уменьшает отталкивание π -систем лигандов.

Модель молекулы $\text{Ga}(\text{ДПМ})_3$ симметрии D_3 (плоское строение лигандов, $\theta = 0^\circ$) позволяет удовлетворительно описать область структурных пиков на кривой радиального распределения $f(r)$ до ~ 3 Å. Однако, как видно из рис. 2, б, с помощью этой модели в области расстояний от 3,5 до 10,5 Å экспериментальную функцию $f(r)$ аппроксимировать не удастся.

В табл. 5 проводится сравнение r_a -параметров молекулы $\text{Ga}(\text{ДПМ})_3$ с аналогичными величинами для *трис*-дипивалоилметанатов некоторых редкоземельных элементов. Можно отметить, что в рамках погрешностей определения величины основных структурных параметров лиганда дипивалоилметана оказываются одинаковыми. Причем для всех электронографически изученных молекул *трис*-дипивалоилметанатов обнаружена C_3 -симметрия. Таким образом, можно считать, что разворот лигандов вокруг собственной оси от их положения в D_{3h} -модели, а также "складывание" лигандов по оси $\text{O}\cdots\text{O}$ являются структурными особенностями комплексов *трис*-дипивалоилметанатов.

Стоит особо отметить близость внутрелигандных расстояний кислород—кислород (типа $\text{O}_1\cdots\text{O}_{14}$) в молекулах дипивалоилметанатов, несмотря на то, что расстояния металл—кислород в $\text{Ga}(\text{ДПМ})_3$ и комплексах редкоземельных элементов существенно отличаются (см. табл. 5). Можно предположить, что π -сопряженная система лиганда дипивалоилметана при замене центрального атома меняется незначительно.

Особого внимания, на наш взгляд, заслуживает вопрос о расположении *трет*-бутильных групп относительно плоскости лиганда. В результате МНК анализа получено, что эффективный угол поворота *трет*-бутильных групп от положения, в котором связь (типа $\text{C}_3\text{—C}_4$), лежащая в плоскости хелатного кольца, "заслоняет" связь C—C -лиганда, составляет $14,5^\circ$. При этом *трет*-бутильные группы поворачиваются так, что для лиганда в целом сохраняется ось симметрии второго поряд-

Т а б л и ц а 5

Структурные параметры трис-дипивалоилметанатов

Параметр	Ga(ДПМ) ₃ [Данная работа]	M(ДПМ) ₃ * [10—13]
$r_a(\text{M—O}_1)$	1,943(5)**	2,218(5) \div 2,331(7)
$r_a(\text{C}_2\text{—C}_7)$	1,419(7)	1,391(8) \div 1,428(12)
$r_a(\text{C}_2\text{—C}_3)$	1,546(4)	1,503(13) \div 1,551(24)
$r_a(\text{C}_4\text{—H})$	1,132(11)	1,106(5) \div 1,130(6)
$r_a(\text{O}_1\text{—C}_2)$	1,278(8)	1,269(5) \div 1,290(6)
$r_a(\text{C}_3\text{—C}_4)$	1,549(7)	1,533(10) \div 1,560(10)
$r_a(\text{O}_1\text{...O}_{14})$	2,694(8)	2,680 \div 2,730
$\angle \text{C}_7\text{C}_2\text{C}_3$	117,0(15)	116,0(13) \div 120,0(7)
$\angle \text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4$	109,2(13)	103,1(15) \div 108,6(17)
$\angle \text{O}_1\text{MO}_{14}$	88,0(8)	70,8(7) \div 75,2(10)
$\angle \text{C}_2\text{C}_7\text{C}_9$	119,5(13)	121,5(14) \div 124,1(10)
φ	12,4(8)	5,4(12) \div 15,8(19)
θ	24,5(10)	14,6(33) \div 28,1(25)

* M = Y [10], Er [11], Pr [12], (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) [13].

** В скобках приведены величины полных погрешностей.

ка (см. рис. 3). Величина угла поворота *трет*-бутильных групп относительно плоскости лиганда (γ) определяется величинами расстояний между атомами разных *трет*-бутильных групп, а также атомами углерода в *трет*-бутильных группах и атомами кислорода и галлия. Одна из возможных причин отличия угла γ от нуля может заключаться в том, что крутильные колебания *трет*-бутильных групп имеют большую амплитуду. При этом формальное описание динамики ядер молекулы в приближении малых гармонических колебаний может привести к кажущемуся асимметричному расположению *трет*-бутильных групп относительно плоскости хелатного фрагмента. В таком случае значение $\gamma = 14,5^\circ$ следует считать не параметром статической модели, а величиной, характеризующей динамику торсионных колебаний *трет*-бутильных групп.

Интересно сравнить полученную геометрию молекулы Ga(ДПМ)₃ со структурой кристаллических ацетилацетоната Ga(AA)₃ [22] и гексафторацетилацетоната галлия Ga(ГФА)₃ [16]. Как для ацетилацетоната, так и для гексафторацетилацетоната обнаружено, что в твердой фазе молекулы мономерны, причем шесть атомов кислорода трех лигандов образуют почти идеальный октаэдр вокруг центрального атома галлия. Средние длины связей Ga—O составляют 1,952(6) Å для Ga(AA)₃ [21] и 1,954(5) Å для Ga(ГФА)₃ [16], т.е. практически не зависят от вида заместителя в лиганде (CH₃- или CF₃-). Внутрилигандные расстояния кислород—кислород определены в 2,802 Å [21] и 2,753 Å [16].

Таким образом, различия в структуре Ga(ГФА)_{3(ТВ)}, Ga(AA)_{3(ТВ)} и Ga(ДПМ)₃ вряд ли могут быть объяснены влиянием индукционного характера заместителя в лиганде. Вероятнее всего, перестройка координационного полиэдра связана с разрушением межмолекулярных связей при переходе молекул из кристаллической в газовую фазу. При этом происходит укорочение связи Ga—O, некоторое умень-

шение расстояния O...O в лиганде, а также изменение угла разворота лигандов, что приводит к увеличению линейных размеров молекулы вдоль оси z (см. рис. 3), совпадающей с осью симметрии молекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-03-32766а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гиричева Н.И., Белова Н.В., Гиричев Г.В.* // Журн. структур. химии. – 1992. – **33**, № 6. – С. 63 – 75.
2. *Гиричева Н.И., Белова Н.В., Гиричев Г.В. и др.* // Там же. – С. 76 – 83.
3. *Белова Н.В., Гиричева Н.И., Гиричев Г.В.* // Там же. – 1994. – **35**, № 4. – С. 135 – 138.
4. *Белова Н.В., Гиричева Н.И., Гиричев Г.В. и др.* // Там же. – 1997. – **38**, № 3. – С. 470 – 479.
5. *Белова Н.В., Гиричева Н.И., Гиричев Г.В. и др.* // Там же. – С. 480 – 488.
6. *Гиричева Н.И., Исакова Н.А., Гиричев Г.В. и др.* // Там же. (в печати).
7. *Feischer M., Hanrieder W., Meixner H.* // Thin Sol. Films. – 1990. – **190**. – P. 93.
8. *Feischer M., Meixner H.* // Sensors and Actuators B. – 1991. – **4**. – P. 437; 1992. – **6**. – P. 257.
9. *Hubert-Pfalzgraf L.G.* // Appl. Organom. Chem. – 1992. – **6**. – P. 627.
10. *Shibata S., Iijima K., Inuzuka T.* // J. Mol. Struct. – 1986. – **144**. – P. 181 – 184.
11. *Shibata S., Iijima K., Kimura S.* // Ibid. – 1985. – **133**. – P. 113 – 119.
12. *Shibata S., Iijima K., Inuzuka T.* // Ibid. – 1986. – **140**. – P. 65 – 69.
13. *Shibata S., Iijima K., Inuzuka T. et al.* // Ibid. – **144**. – P. 351 – 357.
14. *Гиричев Г.В., Уткин А.Н., Ревичев Ю.Ф.* // ПТЭ. – 1984. – **2**. – С. 187 – 190.
15. *Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф.* // Там же. – 1986. – **4**. – С. 167 – 169.
16. *Ballarin B., Battiston G.A., Benetollo F. et al.* // Inorg. Chim. Acta. – 1994. – **217**. – P. 71 – 78.
17. *Thomas B.G., Morris M.L., Hilderbrandt R.L.* // J. Mol. Struct. – 1976. – **35**. – P. 241 – 252.
18. *Ермолаева Л.И., Засорин Е.З., Бутаев Б.С.* Математическое обеспечение структурного анализа молекул методом газовой электронографии. 1. Программа первичной обработки экспериментальных данных. – МГУ, 1979. – Рукопись деп. в ВИНТИ, № 4203.
19. *Stolevik R., Seip H.M., Syvin J.* // Chem. Phys. Lett. – 1972. – **15**, N 2. – P. 263 – 265.
20. *Gwinn W.D.* // J. Chem. Phys. – 1971. – **55**. – P. 477 – 481.
21. *Andersen B., Seip H.M., Strand T.G., Stolevik R.* // Acta Chem. Scand. – 1969. – **23**. – P. 3224 – 3234.
22. *Дутюк К., Palenik G.J.* // Acta Crystallogr. – 1974. – **B30**, N 5. – P. 1364 – 1366.
23. *Соколов В.И.* Дис... канд. хим. наук. – Иваново, 1997. – 157 с.

*Ивановская государственная
химико-технологическая академия
пр. Ф. Энгельса, 7*

Иваново-центр 153460

Ивановский государственный университет

Химический факультет Московского

государственного университета

им. М.В. Ломоносова

E-mail: girichev@icti.ivanovo.su

*Статья поступила
27 апреля 1998 г.*