

УДК (539. 27 + 621. 384. 83) : 547. 572.3

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

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГЕТИКИ β -ДИКЕТОНАТОВ.
IX. СТРОЕНИЕ МОНОМЕРНОЙ МОЛЕКУЛЫ $\text{Sr}(\text{ДПМ})_2$ ПО ДАННЫМ
ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ**

Выполнено синхронное электронографическое и масс-спектрометрическое исследование перегретых паров дипивалоилметаната стронция. Установлено, что при 437(5) °С в паре присутствует преимущественно одна молекулярная форма $\text{Sr}(\text{ДПМ})_2$. Определены r_α -, r_β -, r_γ -структурные параметры мономерной молекулы $\text{Sr}(\text{ДПМ})_2$ и установлено, что она имеет симметрию D_{2d} . Проводится сравнение структурных характеристик в ряду $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$ — $\text{Sr}(\text{ДПМ})_2$ — $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2$.

Настоящая работа является продолжением исследований насыщенных и перегретых паров дипивалоилметанатов металлов группы ПА [1—4] и преследует цель — определить строение мономерной молекулы $\text{Sr}(\text{ДПМ})_2$.

Как и при изучении структуры молекул $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$ [3] и $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2$ [4], в данной работе использовалась методика синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента, которая позволяет осуществлять контроль за составом газовой фазы непосредственно во время регистрации дифракционной картины. Отметим, что в рамках традиционного электронографического эксперимента изучение строения молекулярных форм, присутствующих в парах дипивалоилметанатов щелочноземельных металлов, представляется трудновыполнимым. Как известно [5—7], пары этих соединений в значительной степени олигомеризованы, причем соотношение в паре различных олигомеров зависит как от температуры пара, так и от величины общего давления.

Подобно исследованиям $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$ [3] и $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2$ [4] для изучения структуры молекулы $\text{Sr}(\text{ДПМ})_2$ снимались электронограммы перегретого пара, поскольку при достаточной степени перегрева доминирующей формой в газовой фазе становится мономер $\text{Sr}(\text{ДПМ})_2$, и его структурные параметры могут быть определены надежно.

Знание строения молекулы $\text{Sr}(\text{ДПМ})_2$ позволит проследить за изменением структурных характеристик в ряду $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$ — $\text{Sr}(\text{ДПМ})_2$ — $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2$. Кроме того, знание особенностей геометрии мономерных молекул, возможно, позволит объяснить закономерности процессов олигомеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препарат дипивалоилметаната стронция был синтезирован на кафедре неорганической химии МГУ и представлял собой порошок белого цвета с температурой плавления 164(1) °С.

Т а б л и ц а 1

Условия съемки электронограмм и масс-спектров перегретого пара дививалоилметаната стронция(II)

Расстояние сопло ампулы—фотопластинка, мм	338	598
Интенсивность электронного пучка, мкА	2,00	1,60
Ионизирующее напряжение, В	50	50
Температура верхней камеры эффузионной ячейки, °С	440(3)	435(3)
Температура нижней камеры эффузионной ячейки, °С	246(3)	244(4)
Длина волны быстрых электронов, Å	0,043707(5)	0,044329(5)
Время экспозиции электронограмм, с	120—180	50—70
Остаточное давление в дифракционной камере ЭМР-100, мм рт. ст.	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Интервал углов рассеяния, Å ⁻¹	6,8—25,0	1,8—13,4

Электронографический эксперимент предваряли масс-спектрометрические исследования насыщенного и перегретого паров дививалоилметаната стронция. На основании анализа зависимости масс-спектра перегретого пара от температуры были выбраны условия, при которых мономерная молекула Sr(ДПМ)₂ доминирует в паре, и становится возможным электронографическое изучение ее строения.

Съемки электронограмм паров Sr(ДПМ)₂ проводились на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [8,9]. Испарение препарата проводилось из двухкамерной двухтемпературной ячейки, конструктивные элементы которой были выполнены из никеля и нержавеющей стали. Верхняя камера ячейки набивалась металлической стружкой для предотвращения свободного пролета молекул. Температуру камер измеряли при помощи вольфрам-рениевых термомпар ВР 5/20, предварительно откалиброванных по точкам плавления олова и алюминия. Ловушка испарителя-реактора охлаждалась жидким азотом. Электронограммы были получены с двух расстояний сопло ампулы—фотопластинка. Дифракционная картина регистрировалась 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. Основные условия эксперимента приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 2

Относительные интенсивности основных ионов, зарегистрированных в масс-спектре Sr(ДПМ)₂, полученных одновременно со съемками электронограмм

<i>m/e</i>	Ион	<i>I</i> , отн.ед
57	[C(CH ₃) ₃] ⁺	3,4
126	[L*—C(CH ₃) ₃] ⁺	1,6
183	[L] ⁺	1,7
214	[SrL—C(CH ₃) ₃] ⁺	1,9
271	[SrL] ⁺	100
454	[SrL ₂] ⁺	0,4
640	[Sr ₂ L ₃ —2C(CH ₃) ₂] ⁺	1,0
668	[Sr ₂ L ₃ —C(CH ₃) ₃] ⁺	0,2
725	[Sr ₂ L ₃] ⁺	0,5

* L — лиганд дививалоилметан.

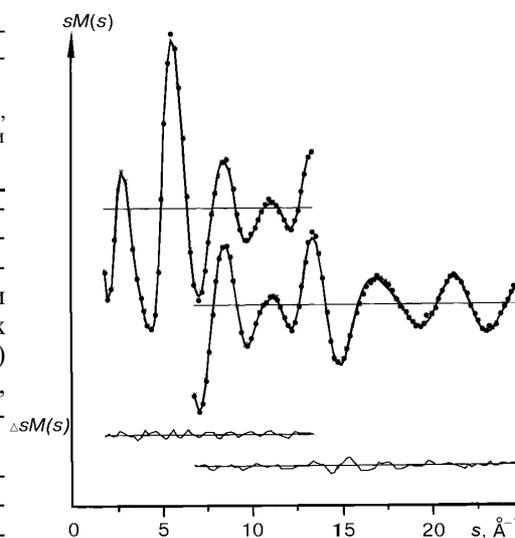
С целью контроля и поддержания заданного состава пара исследуемого вещества одновременно со съемками электронограмм происходила запись масс-спектров паров. Относительные интенсивности основных ионных токов, зарегистрированных в масс-спектрах, приведены в табл. 2.

Лучшие из полученных электронограмм были отфотометрированы.

Рис. 1. Функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ для $\text{Sr}(\text{ДПМ})_2$: экспериментальная (\bullet) и теоретическая ($—$), а также разностные функции $\Delta sM(s)$

В результате реализации процедуры, описанной в [10], получены усредненные функции интенсивности $I(s)$. При выделении молекулярных составляющих интенсивности рассеяния $sM(s)$ использованы линии фона $G(s)$, аппроксимированные сплайн-функциями.

На рис. 1 приведены функции $sM(s)$, а на рис. 2 — соответствующие им кривые радиального распределения $f(r)$, полученные посредством Фурье-преобразования функций $sM(s)$.



СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Анализ масс-спектров, полученных одновременно со съемками электронограмм, показал, что в перегретом паре дивалоилметаната стронция содержится преимущественно одна молекулярная форма — $\text{Sr}(\text{ДПМ})_2$. Поэтому дифракционную картину интерпретировали в предположении простого состава пара.

Для описания геометрической конфигурации молекулы $\text{Sr}(\text{ДПМ})_2$ (рис. 3) использовалась та же модель, что и для $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2$ [4].

Величины независимых параметров приведены в табл. 3. Зависимые расстояния рассчитывали в рамках r_α -структуры. Переход от r_α - к r_α -параметрам осуществлялся с помощью D -поправок ($D = \frac{l^2}{r} - \frac{U}{2r}$). Параллельные (l) и перпендикулярные ($U = \langle \Delta x \rangle^2 + \langle \Delta y \rangle^2$) амплитуды колебаний для температуры

электронографического эксперимента рассчитывали с помощью программы NORCRD, реализующей процедуру, описанную в работах [11, 12]. Использованные при этом величины силовых постоянных приведены в табл. 4. Рассчитанные величины $l_{\text{расч}}$ и $D_{\text{расч}}$ для основных термов приведены в табл. 3.

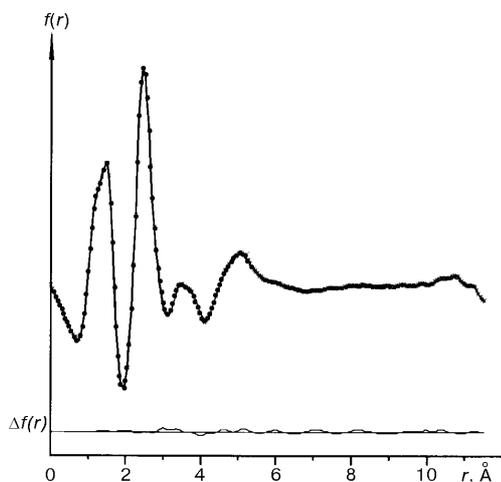
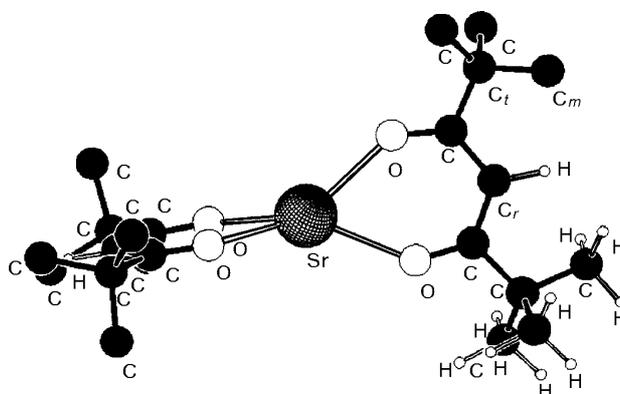


Рис. 2. Функции радиального распределения $f(r)$, соответствующие экспериментальным функциям $sM_{\text{эксп}}(s)$ (\bullet) для перегретого пара дивалоилметаната стронция и теоретической функции $sM_{\text{теор}}(s)$ ($—$) для молекулы $\text{Sr}(\text{ДПМ})_2$, а также разностная $\Delta f(r)$

Рис. 3. Модель молекулы Sr(ДПМ)₂

Т а б л и ц а 3

Значения независимых структурных параметров молекулы Sr(ДПМ)₂

Терм	$r_a, \text{Å}$	$r_g, \text{Å}$	$l_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$l_{\text{расч}}, \text{Å}$	$D_{\text{расч}}, \text{Å}$
Sr—O	2,395(2)*	2,399(6)	0,095(3)	0,0982	-0,0047
C—C _r	1,425(1)	1,427(4)	0,050(3)	0,0500	-0,0071
C—C _t	1,5400(6)	1,542(3)	0,052(3)	0,0516	-0,0246
C _r —C _m	1,560(4)	1,562(10)	0,056(3)	0,0565	-0,0171
C _m —H	1,122(2)	1,128(6)	0,084(5)	0,0790	-0,0249
C _r —H	1,110**	1,115	0,078	0,0781	-0,0304
O—C	1,285(2)	1,287(6)	0,046(5)	0,0450	-0,0053

Значения валентных углов, град, r_a -структура

$$\angle \text{OSrO} = 71,0(1,0) \quad \angle \text{OCC}_t = 116,0(1,9) \quad \angle \text{CC}_r\text{C} = 122,1(1,5)$$

$$\angle \text{CC}_r\text{C}_m = 109,1(1,8) \quad \angle \text{C}_t\text{C}_m\text{H} = 110,4(1,7)$$

$$\varphi^a = 0,0(4,0) \quad \theta^b = 0,0(5,0) \quad \gamma^b = 24,1(3,3)$$

$$R_f^c = 5,5 \%$$

* Для межъядерных расстояний r_a в скобках приведены $\sigma_{\text{МНК}}$, для расстояний r_g — 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 амплитуд колебаний и углов приведена полная погрешность $\sigma = 2,5\sigma_{\text{МНК}}$.

** Фиксированные значения.

^a φ — угол поворота лигандов вокруг оси Sr—C_r ($\varphi = 0^\circ$ в D_{2d} -модели).

^b θ — угол "складывания" лигандов по линии, проходящей через атомы кислорода в хелатном фрагменте.

^b γ — угол поворота *трет*-бутильной группы от положения, в котором связь C_t—C_m, лежащая в плоскости хелатного кольца, "заслоняет" связь C—O лиганда.

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

МНК анализ функций молекулярной составляющей интенсивности рассеяния проводился по модифицированной программе KSED-35, алгоритм которой сходен с описанным в [13]. Уточнение амплитуд колебаний для термов с близкими межъядерными расстояниями проводилось посредством их варьирования в груп-

Т а б л и ц а 4

Силловые постоянные обобщенного валентно-силового поля молекулы $\text{Sr}(\text{ДПМ})_2$ (мдин/Å)

$f(\text{Sr—O})$	$(r)^*$	1,0	$f(C_m C_t C_m)$	(ζ)	0,30
$f(\text{O—C})$	(d)	7,65	$f_{\text{tors}}(\text{C—C}_r)$	(σ)	0,66
$f(\text{C—C}_r)$	(t)	6,3	$f_{\text{tors}}(\text{Sr—O})$	(τ)	0,16
$f(\text{C—C}_t)$	(s)	5,5	$f_{\text{tors}}(\text{C—C}_t)$	(χ)	0,50
$f(\text{OSrO})$	(α)	0,12	$f_{\text{wagg}}(\text{C—C}_t)$	(γ)	0,63
$f(\text{SrOC})$	(β)	0,19	$f_{\text{wagg}}(\text{C}_r\text{—H})$	(θ)	0,29
$f(\text{OCC}_t)$	(δ)	0,7	$f_{\text{tors}}(\text{C—O})$	(ρ)	0,63
$f(\text{CC}_t\text{H})$	(ε)	0,32	$f(C_m\text{—H})$	(a, b, c, e, f)	4,67
$f(\text{OCC}_r)$	(O)	0,76	$f(C_t C_m\text{H})$	(Δ, Q, ϕ, q, k)	0,35
$f(\text{C}_t\text{—C}_m)$	(v, ω)	4,19	$f_{\text{tors}}(\text{C}_t\text{—C}_m)$	(θ', X)	0,37
$f(\text{C}_r\text{—H})$	(u)	5,0	$f(\text{HC}_m\text{H})$	(w, y, ψ)	0,24
$f(\text{CC}_t C_m)$	(η, ξ)	0,32	$f(\text{OSrO}')$	(l, m)	0,10
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
$r\text{—}d$		0,0424	$u\text{—}\varepsilon$		0,267
$t\text{—}u$		0,451	$d\text{—}\beta$		0,018
$r\text{—}r$		0,024	$r\text{—}\beta$		0,018
$d\text{—}O$		0,251	$r\text{—}\alpha$		0,021

* Обозначения колебательных координат соответствуют приведенным в работе [17] для $\text{UO}_2(\text{ДПМ})_2$.

Т а б л и ц а 5

Структурные параметры молекул $\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$, $\text{Sr}(\text{ДПМ})_2$, $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2$ и $\text{Cu}(\text{ДПМ})_2$ (r_α -величины, Å)

Параметр	$\text{Ca}(\text{ДПМ})_2$ [3]	$\text{Sr}(\text{ДПМ})_2$	$\text{Ba}(\text{ДПМ})_2$ [4]	$\text{Cu}(\text{ДПМ})_2$ [14]
$r(\text{M—O})$	2,193(7)	2,390(6)	2,535(7)	1,877(5)
$r(\text{C—O})$	1,275(5)	1,280(6)	1,283(6)	1,269(7)
$r(\text{C—C}_r)$	1,425(7)	1,418(4)	1,425(8)	1,373(11)
$r(\text{C—C}_t)$	1,493(7)	1,515(3)	1,511(4)	1,492(4)
$r(\text{C}_t\text{—C}_m)$	1,556(5)	1,543(10)	1,541(10)	1,522(4)
$r_{\text{средн}}(\text{C—C})^*$	1,517	1,512	1,512	1,486
$r(\text{C}_m\text{—H})$	1,0774	1,097(6)	1,097(5)	1,084(9)
$\angle\text{ОМО}$	80,6(0,6)	71,0(1,0)	66,1(0,5)	93,3(1,0)
$\angle\text{CC}_r\text{C}$	121,1(3,3)	122,1(1,5)	121,4(1,3)	125,8(1,6)
$\angle\text{C}_r\text{CC}_t$	117,0(0,2)	118,4(1,9)	116,9(1,2)	119,5(1,5)
Симметрия	D_{2d}	D_{2d}	D_{2d}	D_{2h}

* $r_{\text{средн}}$ рассчитывали по формуле $r = \frac{2r(\text{C—C}_t) + 2r(\text{C—C}_r) + 6r(\text{C}_t\text{—C}_m)}{10}$.

пах. Как и в случае Ва(ДПМ)₂ [4], высокий коэффициент корреляции ($k = -0,9969$) наблюдался лишь для межъядерных расстояний $r(C_i-C_m)$ и $r(C-C_i)$. Для уточнения величин этих расстояний использовался метод последовательных уточнений.

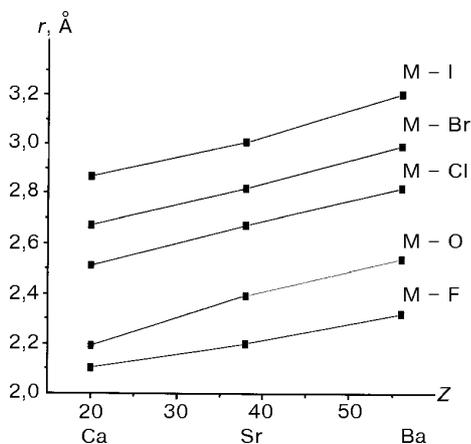
Полученные в МНК процедуре величины r_a -параметров были пересчитаны в термически средние r_g -межъядерные расстояния ($r_g = r_a + \frac{l^2}{r_a}$), а также с использованием вычисленных значений D -поправок в r_a -величины. Структурные параметры молекулы Sr(ДПМ)₂ приведены в табл. 3 и 5.

В табл. 5 проводится сравнение полученных геометрических параметров молекул ряда Ca(ДПМ)₂ [3]—Sr(ДПМ)₂—Ba(ДПМ)₂ [4], а также молекулы Cu(ДПМ)₂ [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате выполненного структурного анализа установлено, что мономерная молекула Sr(ДПМ)₂, подобно молекулам Ca(ДПМ)₂ [3] и Ba(ДПМ)₂ [4], имеет симметрию D_{2d} , когда два эквивалентных плоских хелатных кольца лигандов расположены перпендикулярно друг к другу.

Сравнение структурных параметров молекул ряда Ca(ДПМ)₂—Sr(ДПМ)₂—Ba(ДПМ)₂ (см. табл. 5) показывает, что с увеличением размеров центрального атома щелочноземельного металла происходит удлинение расстояния $r(M-O)$ и уменьшение $\angle OMO$. При этом геометрическое строение лиганда практически не изменяется. На рис. 4 приведены графики изменения расстояний $r(M-O)$ в дипивалоилметанатах Ca, Sr, Ba и $r(M-Hal)$ в дигалогенидах этих металлов. (Значения межъядерных расстояний в галогенидах $MHal_2$ взяты из работы [15].) Можно отметить, что тенденция в изменении межъядерных расстояний $r(M-O)$ в дипивалоилметанатах Ca, Sr, Ba аналогична изменениям расстояния $r(M-Hal)$ в соответствующих дигалогенидах. Таким образом, лиганд дипивалоилметан, вероятно, в некоторых случаях может быть уподоблен более простым лигандам. Интересно отметить, что оцененные эффективные размеры молекул дипивалоилметаната стронция и дигалогенидов стронция оказываются сопоставимыми: $d(SrBr_2) \sim 7,4 \text{ \AA}$, $d(SrI_2) \sim 8,1 \text{ \AA}$, $d(Sr(ДПМ)_2) \sim 10,7 \text{ \AA}$. (При оценке эффективных размеров молекул дигалогенидов использовали величины межъядерных расстояний из работы [15] и величины радиусов ионов из работы [16].)



В табл. 5 приведены для сравнения геометрические параметры молекулы Cu(ДПМ)₂ [14], которая в отличие от дипивалоилметанатов щелочноземельных металлов имеет плоское строение бициклического фрагмента, что обеспечивается, вероятно, участием d -атомных ор-

Рис. 4. Диаграммы изменения межъядерных расстояний $M-O$ в молекулах дипивалоилметанатов и $M-Hal$ в молекулах дигалогенидов кальция, стронция и бария

биталей центрального атома меди в образовании единой π -сопряженной системы с лигандами. В пользу последнего предположения говорят и величины межъядерных расстояний $r(\text{C}-\text{C}_r)$ и $r(\text{C}-\text{O})$, которые в $\text{Cu}(\text{ДПМ})_2$ несколько короче, чем в молекулах дипивалоилметанатов металлов ПА группы. В отсутствие сопряжения π -системы лиганда с центральным атомом лиганда занимают такое расположение, когда четыре атома кислорода максимально удалены друг от друга.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гиричева Н.И., Исакова Н.А., Кузьмина Н.П. и др.* // Журн. неорган. химии. – 1996. – **41**, № 9. – С. 1523 – 1530.
2. *Гиричева Н.И., Исакова Н.А., Гиричев Г.В. и др.* // Там же. – 1996. – **41**, № 10. – С. 1694 – 1696.
3. *Гиричева Н.И., Исакова Н.А., Гиричев Г.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 3. – С. 468 – 476.
4. *Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Белова Н.В. и др.* // Там же. – 1999. – **40**, № 4. – С. 647 – 653.
5. *Морозова Н.Б., Жаркова Г.И., Стабников П.А. и др.* Синтез и физико-химические исследования β -дикетонатов щелочноземельных металлов. – Новосибирск, 1989. – 28 с.
6. *Turnipseed S.B., Barklay R.M., Sievers R.E.* // J. Inorg. Chem. – 1991. – **30**. – P. 1164 – 1170.
7. *Алиханян А.С., Малкерова И.П., Кузьмина Н.П. и др.* // Журн. неорган. химии. – 1994. – **39**, № 9. – С. 1534 – 1538.
8. *Гиричев Г.В., Уткин А.Н., Ревичев Ю.Ф.* // ПТЭ. – 1984. – **2**. – С. 187 – 190.
9. *Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф.* // Там же. – 1986. – **4**. – С. 167 – 169.
10. *Ермолаева Л.И., Засорин Е.З., Бугаев Б.С.* Математическое обеспечение структурного анализа молекул методом газовой электронографии. I. Программа первичной обработки экспериментальных данных. – МГУ, 1979. – Рукопись деп. ВИНТИ, № 4203.
11. *Stolevik R., Seip H.M., Cyvin J.* // Chem. Phys. Lett. – 1972. – **15**, N 2. – P. 263 – 265.
12. *Gwinn W.D.* // J. Chem. Phys. – 1971. – **55**. – P. 477 – 481.
13. *Andersen B., Seip H.M., Strand T.G., Stolevik R.* // Acta Chem. Scand. – 1969. – **23**. – P. 3224 – 3234.
14. *Белова Н.В.* Электронографическое и масс-спектрометрическое изучение термической устойчивости и структуры некоторых β -дикетонатов меди и иттрия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иваново, 1996, 16 с.
15. *Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник / Под ред. К.С. Краснова.* – Л.:Химия, 1979. – 448 с.
16. *Waber J.T., Cromer D.T.* // J. Chem. Phys. – 1965. – **42**, N 12. – P. 4116 – 4123.
17. *Zabokrzycka A., Brunvoll J. et al.* // J. Mol. Struct. – 1982. – **87**. – P. 141 – 154.

*Ивановская государственная
химико-технологическая академия
Ивановский государственный университет
Химический факультет Московского
государственного университета
им. М.В. Ломоносова
E-mail: girichev@icti.ivanovo.su*

*Статья поступила
29 декабря 1998 г.*