

УДК 548.3

**ОСОБЕННОСТИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛАХ  
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ**

© 2011 **В.Н. Сережкин\*, Н.В. Сукачев, Л.Б. Сережкина, Д.В. Пушкин**

*Самарский государственный университет*

*Статья поступила 18 июня 2010 г.*

*С доработки — 10 августа 2010 г.*

Для 12 ацетилацетонатов состава  $M(acac)_n$  ( $n = 2, 3$  или  $4$ ) и  $M(acac)(C_2H_4)_2$  ( $M$  — металл) определены общая площадь ( $^0S$ ) граней полиэдров Вороного—Дирихле (ПВД), отвечающих всем межмолекулярным контактам одной молекулы в структуре кристалла, и суммарный объем пирамид ( $^0V$ ), в основании которых лежат такие грани, а в вершинах находятся ядра атомов, участвующих в межмолекулярных контактах. Рассмотрены важнейшие особенности невалентных взаимодействий. Установлено существование линейной зависимости энталпии сублимации ацетилацетонатов от параметров  $^0S$  или  $^0V$  их молекулярных ПВД. Показано, что энталпия сублимации  $Ga(acac)_3$  нуждается в уточнении и по теоретической оценке должна составить 124 кДж/моль.

**Ключевые слова:** энталпия сублимации, структура кристаллов, полиэдры Вороного—Дирихле, невалентные взаимодействия, ацетилацетонаты,  $\pi$ -комплексы.

**ВВЕДЕНИЕ**

Как известно, одной из задач химии является выяснение взаимосвязи между химическим составом, строением и свойствами химических соединений. Недавно на примере углеводородов [1, 2],  $\pi$ -комплексов и карбонилов металлов [3, 4], бинарных оксидов и галогенидов [5] было показано, что кристаллоструктурные характеристики веществ, а именно параметры молекулярных полигонов Вороного—Дирихле (ПВД), связаны линейной зависимостью с энталпией сублимации веществ, которая является макроскопической оценкой энергии межмолекулярных взаимодействий в структурах кристаллов. Данная работа предпринята с целью проверки пригодности метода молекулярных ПВД (ММПВД) для выявления количественной взаимосвязи между энталпией сублимации и структурой кристаллов ацетилацетонатов металлов, которые представляют практический интерес для использования в качестве прекурсоров в CVD процессах получения оксидных пленок и покрытий из газовой фазы [6–8].

Объектами исследования явились все известные к настоящему времени ацетилацетонаты, для которых одновременно выполнялись следующие условия: 1) установлена структура кристаллов, при этом определены координаты всех без исключения атомов; 2) отсутствует разупорядочение в размещении каких-либо атомов и 3) для вещества известна энталпия сублимации. Кристаллоструктурные сведения были получены из Кембриджской базы данных [9], сведения об энталпии сублимации взяты из работы [10]. Вышеуказанным требованиям удовлетворяли данные для 12 соединений, два из которых имели состав  $M(acac)_2$  ( $M^{2+}$  = Be или Cu), 7 —  $M(acac)_3$  ( $M^{3+}$  = Al, Co, Cr, Ga, Fe, Mn или Ru), 1 —  $M(acac)_4$  ( $M^{4+}$  = Zr) и 2 —  $M(acac)(C_2H_4)_2$  ( $M^+$  = Ir или Rh), где  $acac = C_5H_7O_2^-$ .

\* E-mail: serezhkin@ssu.samara.ru

### МЕТОДИКА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Основные принципы ММПВД уже неоднократно обсуждались [ 1—5 ]. Поэтому далее будут кратко рассмотрены лишь те характеристики и обозначения, которые используются при обсуждении результатов.

В процессе анализа для исследуемого вещества на основе фундаментальных кристаллоструктурных данных (пространственная группа, параметры элементарной ячейки и координаты базисных атомов) с помощью метода пересекающихся сфер [ 11 ], который использует параметры ПВД всех атомов и реализован (программа AutoCN) в комплексе программ TOPOS [ 12 ], определяются координационные числа (КЧ) всех  $t$  кристаллографически разных атомов  $A_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, j, \dots, t$ ). Одновременно устанавливаются основные характеристики ПВД атомов  $A_i$ . Такими характеристиками являются площадь ( $s_{ij}$ ) каждой грани полиэдра и объем пирамиды ( $v_{ij}$ ), в основании которой лежит общая грань ПВД атомов  $A_i$  и  $A_j$ , а в вершинах находится ядро атома  $A_i$  или  $A_j$ . Кроме того, на основании матрицы смежности, созданной программой AutoCN, определяется ранг граней (РГ) ПВД, который указывает особенности контактов между соответствующими атомами  $A_i$  и  $A_j$ . Как известно [ 2—5 ], в структуре любого вещества в зависимости от значения РГ парные межатомные взаимодействия  $A_i—A_j$  относятся к одному из трех типов. Так, грани с РГ = 1 эквивалентны химическим связям, все грани с РГ > 1 соответствуют внутримолекулярным невалентным взаимодействиям, а грани с РГ = 0 отвечают невалентным межмолекулярным взаимодействиям.

На основании полученных данных можно установить параметры молекулярных ПВД, которые возникают в результате объединения (его можно рассматривать как "склеивание" полиэдов по общей грани) ПВД атомов, входящих в состав одной молекулы. В качестве примера на рис. 1 показаны молекулярные ПВД в структурах  $\text{Be}(\text{acac})_2$  и  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ . В частности, молекулярный ПВД  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  (см. рис. 1, б) является результатом объединения ПВД 29 атомов, содержащихся в составе одной молекулы в структуре кристаллов. Эти ПВД в сумме имеют 462 грани, в том числе 274, 60, 76, 32 и 20 соответственно с РГ = 0, 1, 2, 3 и 4. В структуре молекулы ПВД химически связанных атомов обязательно имеют общую грань с РГ = 1 (например, фрагмент, отвечающий связи  $\text{O}1—\text{C}1$  на рис. 1, в справа). Общую грань могут иметь и ПВД соседних атомов, которые содержатся в одной молекуле, но непосредственно друг с другом химически не связаны. Примером могут служить ПВД атомов  $\text{H}1$  и  $\text{H}4$ , которые имеют общую грань с РГ = 4 (см. рис. 1, в, слева), или ПВД атомов  $\text{O}2$  и  $\text{O}1$  с общей гранью второго ранга (см. рис. 1, в, вверху). При объединении атомных ПВД в молекулярный ПВД обязательно исчезают все общие грани, которые эквивалентны химическим связям (РГ = 1) или внутримолекулярным межатомным взаимодействиям (РГ > 1). Поэтому огранка молекулярного ПВД будет осуществляться только гранями с РГ = 0, каждая из которых отвечает определенному контакту между двумя атомами разных молекул. Именно поэтому молекулярный ПВД  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , рас-

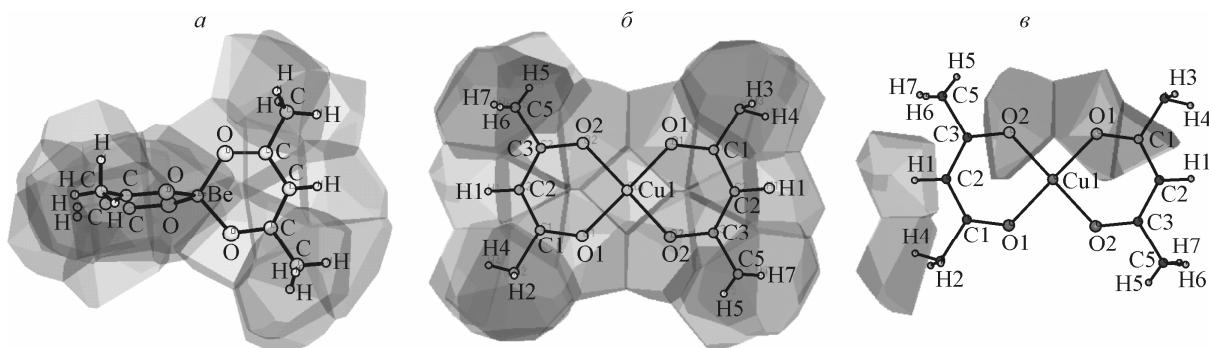


Рис. 1. Молекулярные ПВД в структурах  $\text{Be}(\text{acac})_2$  {ACACBE02} (α) и  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  {ACACCU01} (β), а также фрагменты молекулярного ПВД  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  (γ), показывающие форму ПВД атомов  $\text{H}1$  и  $\text{H}4$  (слева) и атомов  $\text{O}2$ ,  $\text{O}1$  и  $\text{C}1$  (справа). Здесь и далее в фигурных скобках указан код вещества в Кембриджской базе структурных данных [ 9 ]

Таблица 1

## Некоторые характеристики кристаллов ацетилацетонатов\*

Номер	Состав	Код в базе [9]	$\Delta H_{\text{sub}}$ , кДж/моль [10] **	$V_{\text{mol}}$ , Å <sup>3</sup>	Основные характеристики межмолекулярных взаимодействий				
					$k$	$d_{\min}$ , Å	$d_{\max}$ , Å	${}^0S$ , Å <sup>2</sup>	${}^0V$ , Å <sup>3</sup>
I	Al(acac) <sub>3</sub>	ALACAC16	120,0	425,5	348	2,30	4,54	443,5	230,3
II	Be(acac) <sub>2</sub>	ACACBE02	94,0	282,9	250	2,51	4,69	341,6	160,4
III	Co(acac) <sub>3</sub>	COACAC03	134,6	416,3	342	2,53	4,72	430,5	224,3
IV	Cr(acac) <sub>3</sub>	ACACCR05	123,0	427,5	332	1,99	4,72	445,6	229,8
V	Cu(acac) <sub>2</sub>	ACACCU01	122,6	273,7	274	2,63	4,17	302,6	158,6
VI	Fe(acac) <sub>3</sub>	FEACAC05	124,6	435,6	324	2,49	4,67	451,5	235,8
VII	Ga(acac) <sub>3</sub>	ACACGA02	90,0	413,1	340	2,28	4,81	440,9	220,0
VIII	Mn(acac) <sub>3</sub>	ACACMN21	124,7	429,6	334	2,56	4,67	445,7	232,2
IX	Ru(acac) <sub>3</sub>	ACACRU03	127,0	425,5	342	2,06	4,54	446,4	223,5
X	Zr(acac) <sub>4</sub>	ACACZR02	138,8	570,5	388	2,40	4,84	526,2	268,2
XI	Ir(acac)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	HIDBEC	82,8	242,7	236	2,61	4,16	274,5	133,7
XII	Rh(acac)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	ACDERH01	97,9	246,8	218	2,69	4,31	274,3	136,8

\*  $V_{\text{mol}}$  — объем одной молекулы в структуре кристалла. Остальные обозначения поясняются в тексте статьи.

\*\* Для VII, IX, XI и XII указано единственное значение  $\Delta H_{\text{sub}}$ , имеющееся в справочнике [10]. Для остальных веществ, для которых в [10] содержится несколько значений  $\Delta H_{\text{sub}}$ , установленных различными методами, учтены результаты, полученные (как и для XI или XII) эффузионным методом Кнудсена.

сматриваемый как единый многогранник (см. рис. 1, б), имеет 274 грани ( $k$  в табл. 1), поскольку все остальные 188 граней с РГ от 1 до 4 исчезли в процессе "склеивания".

С помощью программы InterMol комплекса TOPOS на основе данных о  $s_{ij}$  и  $v_{ij}$  для всех граней и пирамид с РГ = 0 можно установить два интегральных параметра молекулярных ПВД. Такими параметрами являются общая площадь ( ${}^0S$ ) всех граней с РГ = 0 у ПВД атомов, содержащихся в составе одной молекулы, и суммарный объем пирамид ( ${}^0V$ ), в основании которых лежат грани с РГ = 0, а в вершинах находятся ядра атомов молекулы. В рамках используемой модели параметры  ${}^0S$  и  ${}^0V$  молекулярных ПВД имеют четкий физический смысл. Так, величина  ${}^0S$  указывает общую площадь поверхности молекулы [13], а  ${}^0V$  характеризует объем той части электронной плотности молекулы, которая используется при межмолекулярных взаимодействиях, возникающих в кристаллическом веществе. Дополнительными характеристиками молекулярного ПВД являются общее число их граней с РГ = 0 ( $k$ ), а также кратчайшее и самое длинное (соответственно  $d_{\min}$  и  $d_{\max}$ ) расстояние между атомами соприкасающихся молекул. Для упрощения дальнейшего изложения условимся обозначать в общем случае невалентные контакты символом A/Z, в котором разделитель "/" указывает наличие общей грани у ПВД атомов A и Z. Если в составе вещества присутствуют атомы нескольких (например, g) разных элементов, то в структуре кристаллов теоретически могут реализоваться невалентные взаимодействия  $g(g+1)/2$  типов. Чтобы количественно оценить относительную роль межмолекулярных контактов разной природы, как и ранее [1—5], введем для каждого типа взаимодействий A/Z параметр  $\Delta_{AZ}$ , показывающий их парциальный вклад (в процентах) в величину интегрального параметра  ${}^0V$  молекулярного ПВД. В частности, в структурах ацетилацетонатов состава  $MC_aH_bO_c$ , для которых  $g = 4$ , могут существовать межмолекулярные контакты только десяти ( $4 \cdot 5/2 = 10$ ) типов, при этом  $\Delta_{MM} + \Delta_{MO} + \Delta_{MC} + \Delta_{MH} + \Delta_{OO} + \Delta_{CO} + \Delta_{HO} + \Delta_{CC} + \Delta_{CH} + \Delta_{HH} = 100\%$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Важнейшие характеристики молекулярных ПВД рассмотренных ацетилацетонатов указаны в табл. 1, в которой каждому соединению присвоен порядковый номер (указан римской циф-

Таблица 2

Парциальные вклады (%) межмолекулярных контактов в структурах I—XII в зависимости от природы атомов A/Z \*

Номер соединения	Тип взаимодействия								Номер соединения	Тип взаимодействия							
	M/C	M/H	O/O	C/O	H/O	C/C	H/C	H/H		M/C	M/H	O/O	C/O	H/O	C/C	H/C	H/H
I	—	—	—	—	22,6	0,3	16,5	60,6	VII	—	—	—	0,1	25,0	0,1	17,3	57,5
II	—	0,4	<0,1	—	30,9	—	17,3	51,4	VIII	—	—	—	—	25,5	1,1	14,7	58,8
III	—	—	—	—	22,7	0,4	16,6	60,3	IX	—	—	—	—	26,0	0,4	16,3	57,4
IV	—	—	—	—	24,2	0,2	16,2	59,4	X	—	—	—	1,8	19,0	1,2	6,3	71,7
V	2,5	2,5	0,5	5,7	28,7	0,1	12,0	48,2	XI	—	3,9	—	—	13,4	<0,1	13,8	68,9
VI	—	—	—	—	25,6	0,7	15,5	58,2	XII	0,1	3,7	—	—	13,4	<0,1	13,6	69,3

\* Межмолекулярные контакты типа M/M и M/O в структурах I—XII отсутствуют, поэтому соответствующие им колонки в таблице не указаны. Значения  $\Delta$  округлены с точностью до одной десятой. Прочерк означает отсутствие соответствующего типа невалентных взаимодействий в структуре кристаллов.

рой), использующийся для удобства изложения. В структурах  $M(acac)_2$ ,  $M(acac)_3$ ,  $M(acac)_4$  и  $M(acac)(C_2H_4)_2$  КЧ атомов M равнялось 4, 6, 8 и 6 соответственно. В зависимости от состава молекул и строения кристаллов число граней молекулярного ПВД ( $k$ , табл. 1) изменяется от 218 (структуре XII) до 388 (X), при этом в кристаллах I—XII на один атом молекулы в среднем приходится 8 межмолекулярных контактов. Как видно из табл. 2, основной вклад в межмолекулярные взаимодействия в структурах всех соединений вносят контакты трех типов — H/H, H/O и H/C, на которые в сумме приходится от 88,8 (структуре V) до 99,8 % (IV и VII) величины  $^0V$ . Во всех случаях основную роль играют взаимодействия H/H (среднее  $\Delta_{HH} = 60 \%$ ), вклад контактов H/O и H/C для I—XII в среднем составляет  $\approx 23$  и 15 % соответственно. В большинстве кристаллов реализуются также взаимодействия C/C (единственное исключение —  $Be(acac)_2$  (II) с  $\Delta_{CC} = 0$  %), однако их роль в организации структуры весьма незначительна, так как в среднем  $\Delta_{CC} = 0,4 \%$ . Длина межмолекулярных контактов H/H, H/O, H/C и C/C в кристаллах I—XII лежит соответственно в диапазонах 1,99—4,72, 2,55—4,68, 2,68—4,84 и 3,49—4,15 Å. Парциальные вклады всех остальных возможных типов межмолекулярных контактов не превышают 6 %. При этом контакты типов M/M или M/O в кристаллах всех соединений вообще отсутствуют, в четырех случаях (структуре II, V, XI и XII) реализуются слабые взаимодействия M/H, в трех — C/O (V, VII, X), а в двух — M/C (V, XII) или O/O (II, V).

Учитывая имеющиеся в литературе сведения о  $\Delta H_{sub}$  и найденные на основе структурных данных параметры молекулярных ПВД для ацетилацетонатов I—XII (см. табл. 1), с помощью регрессионного анализа была проведена проверка существования зависимостей  $\Delta H_{sub} = aQ + b$ , где  $Q$  —  $^0S$  или  $^0V$ . Согласно полученным результатам, предполагавшиеся линейные зависимости описываются уравнениями (1) и (2) (табл. 3, рис. 2, a, б) с коэффициентами корреляции в области 0,67—0,73. Из рис. 2, a и б видно, что максимальное отклонение от линии регрессии наблюдается для ацетилацетонатов меди и галлия, без учета которых коэффициенты корреляции увеличиваются до 0,93—0,95 (уравнения (3) и (4) в табл. 3). Примечательно, что экспериментальное значение  $\Delta H_{sub}$  для  $Cu(acac)_2$  завышено, а для  $Ga(acac)_3$  занижено на  $\approx 20$  и 30 кДж/моль соответственно.

В связи с этим отметим, что в структуре  $Cu(acac)_2$  атомы меди реализуют квадратную координацию с КЧ 4. Четыре попарно параллельные грани ПВД, соответствующие связям Cu—O, не могут образовать замкнутый полиэдр вокруг атома металла и поэтому он способен к межмолекулярным взаимодействиям типа M/C и M/H, а специфическая квазиплоская форма молекулярного ПВД  $Cu(acac)_2$  способствует образованию межмолекулярных контактов C/O. По-видимому одновременная реализация многочисленных межмолекулярных контактов типа M/C, M/H и C/O (им отвечает 52 из 274 граней, общий парциальный вклад  $\approx 11 \%$ , см. табл. 2), которые не

Таблица 3

Зависимости, использующие параметры молекулярных ПВД ацетилацетонатов металлов

Число соединений	Номера соединений	Номер уравнения	Уравнение *	Коэффициент корреляции	Рисунок
12	I—XII	1	$\Delta H_{\text{sub}} = 0,1536 \cdot {}^0S + 53,3$	0,675	2a
		2	$\Delta H_{\text{sub}} = 0,2969 \cdot {}^0V + 54,7$	0,730	2б
10	I—IV, VI, VIII—XII	3	$\Delta H_{\text{sub}} = 0,2088 \cdot {}^0S + 31,5$	0,933	—
		4	$\Delta H_{\text{sub}} = 0,3802 \cdot {}^0V + 37,8$	0,948	—
21	**	5	$\Delta H_{\text{sub}} = 0,2319 \cdot {}^0S + 22,6$	0,937	2в
		6	$\Delta H_{\text{sub}} = 0,4285 \cdot {}^0V + 28,0$	0,938	2г

\* В указанных уравнениях параметры  ${}^0S$ ,  ${}^0V$  и  $\Delta H_{\text{sub}}$  даны в  $\text{\AA}^2$ ,  $\text{\AA}^3$  и кДж/моль соответственно.\*\* Приведены результаты для ацетилацетонатов I—IV, VI, VIII—XII (см. табл. 2) и 11  $\pi$ -комплексов, термодинамические и структурные параметры которых указаны в работе [3].

характерны для всех остальных ацетилацетонатов, и обуславливает завышенное значение  $\Delta H_{\text{sub}}$  для  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ . Для сравнения заметим, что в структуре  $\text{Be}(\text{acac})_2$  с тетраэдрической координацией металла при том же КЧ 4 и стехиометрическом составе, аналогичном для  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , межмолекулярные взаимодействия M/C и C/O вообще отсутствуют, а контактам M/H соответствует  $\Delta_{\text{MH}} \approx 0,4\%$ .

Учитывая аномальное отклонение от линии регрессии на рис. 2, *a* и *б* точки, отвечающей  $\text{Ga}(\text{acac})_3$ , сравним некоторые характеристики ацетилацетонатов восьмой (Fe, Ru) и тринадца-

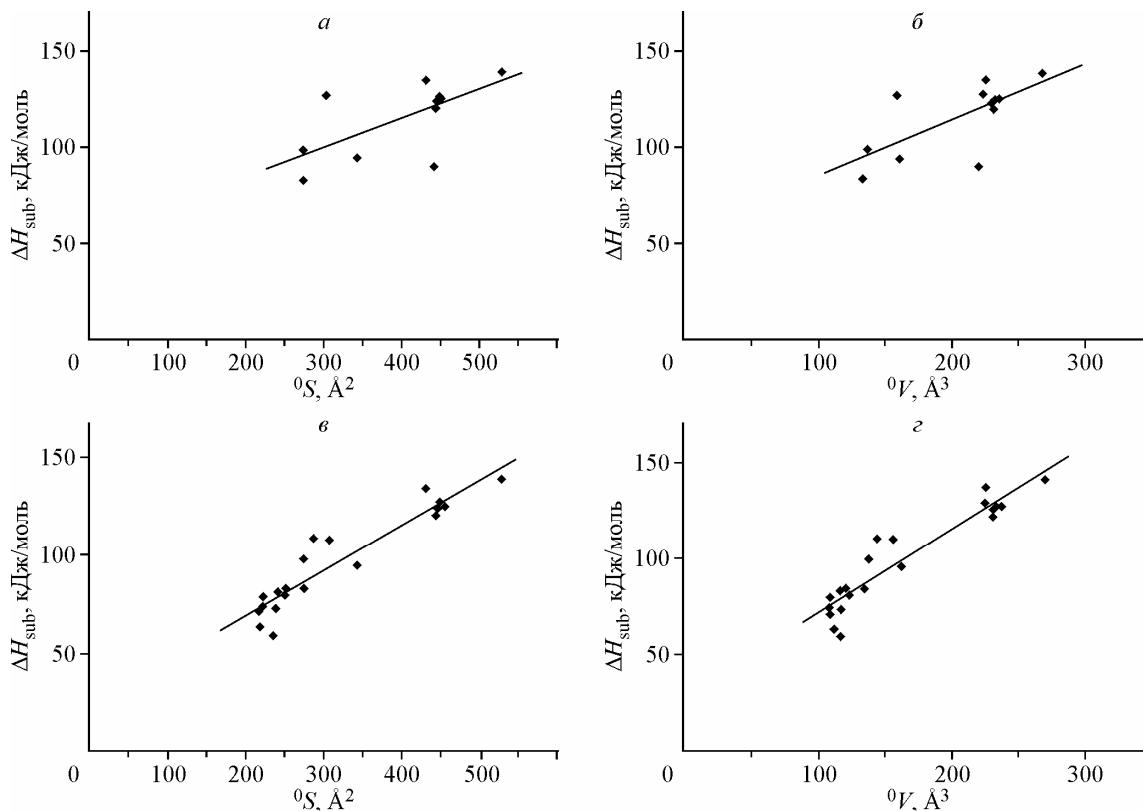


Рис. 2. Зависимость энталпии сублимации ацетилацетонатов от параметра  ${}^0S$  (слева) или  ${}^0V$  (справа) их молекулярных ПВД. Соединения, характеристики которых были использованы при корреляционном анализе, и уравнения, соответствующие линиям регрессии на рисунках *a*—*г*, указаны в табл. 3

той (Al, Ga) групп периодической системы элементов. При переходе сверху вниз по подгруппе в парах  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ — $\text{Ru}(\text{acac})_3$  и  $\text{Al}(\text{acac})_3$ — $\text{Ga}(\text{acac})_3$  происходит однотипное изменение молекулярной массы (увеличивается соответственно на  $\approx 45$  и  $43$  а.е.м.) и объема элементарной ячейки, приходящегося на одну формульную единицу ( $V_{\text{mol}}$  в табл. 1), который уменьшается на  $10,1$  и  $12,4 \text{ \AA}^3$  соответственно. В то же время с ростом молекулярной массы энталпия сублимации для пары  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ — $\text{Ru}(\text{acac})_3$  увеличивается (на  $2,4$  кДж/моль), тогда как для пары  $\text{Al}(\text{acac})_3$ — $\text{Ga}(\text{acac})_3$  она, наоборот, резко уменьшается (на  $30$  кДж/моль). Поэтому, на наш взгляд, имеются основания считать, что единственное известное значение  $\Delta H_{\text{sub}} = 90$  кДж/моль для  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  является ошибочным.

Отметим, что по данным ММПВД в структуре 11 одноядерных  $\pi$ -комплексов состава  $\text{ML}_2$ ,  $\text{ML}_3$  и  $\text{ML}_2\text{R}_2$  ( $\text{L}$  — цикlopентадиенил, бензол или циклооктатетраенил,  $\text{R} = \text{H}$  или  $\text{CH}_3$ , а  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{V}, \text{Ru}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Ti}, \text{Yb}$  или  $\text{U}$ ), детально рассмотренных в работе [3], основной вклад в межмолекулярные взаимодействия вносят контакты  $\text{H}/\text{H}$  и  $\text{H}/\text{C}$ , суммарный парциальный вклад которых составляет от  $97$  до  $100$  %. При этом как в  $\pi$ -комплексах, так и в ацетилацетонатах  ${}^0V$  составляет примерно половину объема, приходящегося на одну молекулу (соответственно  $52(4)$  и  $53(3)$  %). Поскольку межмолекулярные контакты  $\text{H}/\text{H}$  и  $\text{H}/\text{C}$  (если не учитывать взаимодействия  $\text{H}/\text{O}$ ) являются важнейшими и в структуре рассмотренных ацетилацетонатов, можно было ожидать, что для  $\pi$ -комплексов и ацетилацетонатов должна существовать единая зависимость  $\Delta H_{\text{sub}}$  от  $Q$ , где  $Q = {}^0S$  или  ${}^0V$ . При проверке этого предположения были учтены имеющиеся данные для всех 11  $\pi$ -комплексов [3] и 10 ацетилацетонатов (исключение — обсуждавшиеся  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  и  $\text{Ga}(\text{acac})_3$ ). Результаты регрессионного анализа показывают, что ожидавшиеся линейные зависимости описываются уравнениями (5) и (6) (см. табл. 3, рис. 2, в, г) с коэффициентами корреляции  $\approx 0,94$ . Относительная ошибка определения  $\Delta H_{\text{sub}}$  по уравнениям (5) и (6) равна  $\approx 7$  % и сопоставима с погрешностью результатов рентгеноструктурного эксперимента рассмотренных соединений. Кроме того, следует учитывать, что и сама энталпия сублимации соединений до сих пор определяется со сравнительно высокой погрешностью [10]. Поэтому, на наш взгляд, уравнения (5) и (6) можно использовать для оценки значений  $\Delta H_{\text{sub}}$  ацетилацетонатов и  $\pi$ -комплексов, для которых имеются кристаллоструктурные данные. Например, рассчитанная по этим уравнениям величина  $\Delta H_{\text{sub}}$  для обсуждавшегося выше  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  равна  $124$  кДж/моль. С учетом этого значения, как и следовало ожидать по аналогии с парой  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ — $\text{Ru}(\text{acac})_3$ , при переходе от  $\text{Al}(\text{acac})_3$  к  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  энталпия сублимации увеличивается на  $4$  кДж/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект 09-03-00206).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б., Шевченко А.П., Пушкин Д.В. // Журн. физ. химии. – 2005. – **79**, № 6. – С. 1058.
2. Сережкин В.Н., Шевченко А.П., Сережкина Л.Б., Прокаева М.А. // Журн. физ. химии. – 2005. – **79**, № 6. – С. 1070.
3. Сережкин В.Н., Шевченко А.П., Сережкина Л.Б. // Координац. химия. – 2005. – **31**, № 7. – С. 495.
4. Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б. и др. // Журн. неорган. химии. – 2005. – **50**, № 12. – С. 2019.
5. Сережкин В.Н., Прокаева М.А., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б. // Журн. неорган. химии. – 2009. – **54**, № 9. – С. 1482.
6. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. – М.: Наука, 2000.
7. Цыганова Е.И., Дагилева Л.М. // Успехи химии. – 1996. – **65**, № 4. – С. 334.
8. Жаркова Г.И., Стабников П.А., Сысоев С.А., Игуменов И.К. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 2. – С. 328.
9. Cambridge Structural Database. Version 5.29. University of Cambridge, UK.
10. Chickos J.S., Acree W.E. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2002. – **31**, N 2. – P. 537.
11. Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. – 1997. – **42**, № 12. – С. 2036.
12. Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.Н. // Координац. химия. – 1999. – **25**, № 7. – С. 483.
13. Прокаева М.А., Бабурин И.А., Сережкин В.Н. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 5. – С. 905.