

УДК (539.27+621.384.83):543.51

Н.И. ГИРИЧЕВА, Г.В. ГИРИЧЕВ, Н.В. БЕЛОВА, Н.А. ИСАКОВА, Н.П. КУЗЬМИНА,
А.Р. КАУЛЬ, В.М. ПЕТРОВ**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГЕТИКИ β -ДИКЕТОНАТОВ.
VIII. СТРОЕНИЕ МОНОМЕРНОЙ МОЛЕКУЛЫ $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2$ ПО ДАННЫМ
ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ**

Выполнено синхронное электронографическое и масс-спектрометрическое исследование перегретых паров дипивалоилметаната бария. Найдено, что в перегретом паре при 488 °С присутствует преимущественно мономерная молекулярная форма. Молекула $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2$ имеет симметрию D_{2d} . Определены ее r_a -, r_g -, r_α -параметры.

Данная работа продолжает серию исследований насыщенных и перегретых паров дипивалоилметанатов металлов ПА-группы [1—3], и ее целью является изучение структуры мономерной молекулы $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2$.

Как было замечено авторами [1, 2, 4—6], насыщенные пары β -дикетонатов элементов ПА-группы содержат смесь молекул типа $(\text{ML}_2)_n$, где L — лиганд, с разной степенью олигомеризации. Соотношение между различными формами в паре зависит от атома металла, вида лиганда, температуры пара и величины общего давления. В настоящее время количественный состав насыщенных паров для большинства β -дикетонатов элементов ПА-группы нельзя считать однозначно установленным. Данное обстоятельство существенно затрудняет структурные исследования насыщенных паров этих соединений в рамках традиционного электронографического эксперимента, поскольку кроме определения геометрических параметров весьма сложных молекул пришлось бы еще проводить проверку разных гипотез о составе пара. В данной ситуации представляется естественным начать с изучения структуры мономерной формы, создав для этого соответствующие условия испарения препарата. В работах [2, 3, 6] на примерах дипивалоилметанатов кальция и бария показано, что состав перегретого пара упрощается с увеличением степени перегрева и можно выделить температурный интервал, в котором перегретый пар содержит только мономерную форму $\text{M}(\text{ДПМ})_2$.

Все структурные исследования β -дикетонатов бария, выполненные к настоящему времени, относятся к соединениям в кристаллическом состоянии [14—16], в которых содержатся атомы Ba с координационными числами 6 и (или) 7. В мономерной молекуле $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2$ атом Ba связан с двумя бидентатными лигандами и имеет координационное число, равное 4. Поэтому знание структуры мономера позволит проследить изменения в основных геометрических характеристиках, сопровождающие переход молекулы из газовой в кристаллическую фазу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препарат дипивалоилметаната бария был получен из $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ путем сублимации в вакууме и представлял собой порошок белого цвета, не содержащий в своем составе воды и имеющий стехиометрию $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2$.

Электроннографический эксперимент предваряли масс-спектрометрические исследования насыщенного и перегретого паров дипивалоилметаната бария [1, 2]. В работе [2] показано, что при низких температурах перегретый пар $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2$, как и насыщенный, содержит четыре молекулярные формы типа $(\text{Ba}(\text{ДПМ})_2)_n$, где n — степень олигомеризации. С ростом температуры последовательно уменьшается содержание тетрамера, тримера и димера. При температуре 370—550 °С доминирующей формой пара является мономер $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2$. Поэтому для исследований выбрана температура пара, лежащая в этом интервале.

Съемки электронограмм паров $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2$ проводили на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [8, 9]. Испарение препарата осуществляли из двухкамерной двухтемпературной ячейки, выполненной из никеля. Верхнюю камеру ячейки набивали никелевой стружкой для предотвращения свободного пролета молекул. Исследуемый пар был перегрет до температуры 488 ± 5 °С. Температуру верхней и нижней камер измеряли при помощи вольфрам-рениевых термопар ВР 5/20, воспроизводивших температуру плавления олова и алюминия с точностью до 2—3°. Электронограммы были получены с двух расстояний сопло — фотопластинка 338 и 598 мм при ускоряющем напряжении 75 кВ и токе электронного пучка 2 мкА. Дифракционную картину регистрировали на сверхконтрастных диапозитивных фотопластинках формата 9×12 см. Длина волны электронов определялась по дифракционной картине кристаллического стандарта ZnO, съемки которого проводили до и после получения электронограмм исследуемого вещества.

С целью контроля и поддержания заданного состава пара исследуемого

Т а б л и ц а 1

Относительные интенсивности токов основных ионов, зарегистрированных в масс-спектре $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2$ одновременно со съемками электронограмм ($U_{\text{иониз}} = 50$ В)

m/e	Ион	I , отн. ед.
126	$[\text{L}^*-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$	36
183	$[\text{L}]^+$	6,5
263	$[\text{BaL}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$	6,0
320	$[\text{BaL}]^+$	100
389	$[\text{BaL}_2-2\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$	9,0
503	$[\text{BaL}_2]^+$	9,0
629	$[\text{BaL}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$	0,5
739	$[\text{Ba}_2\text{L}_3-2\text{C}(\text{CH}_3)_2]^+$	0,5
823	$[\text{Ba}_2\text{L}_3]^+$	0,3

* L — лиганд дипивалоилметан.

вещества одновременно со съемками электронограмм происходила запись масс-спектров паров. Относительные интенсивности основных ионных токов приведены в табл. 1.

В результате фотометрирования и первичной обработки в рамках процедуры, описанной в работе [10], получены функции полной интенсивности в диапазонах углов рассеяния $4,2\text{--}25,6 \text{ \AA}^{-1}$ и $2,0\text{--}13,0 \text{ \AA}^{-1}$ для малого и большого расстояний сопло — фотопластинка соответственно. При выделении молекулярных составляющих интенсивности рассеяния ($sM(s)$) использованы линии фона, аппроксимированные сплайн-функциями.

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

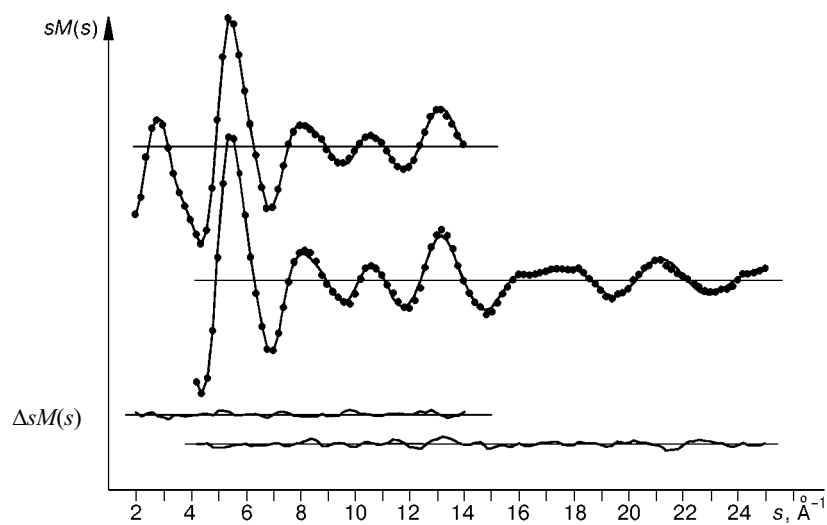


Рис. 1. Функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ для Ва(ДПМ)₂: экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) функции $sM(s)$, а также разностные функции $\Delta sM(s)$

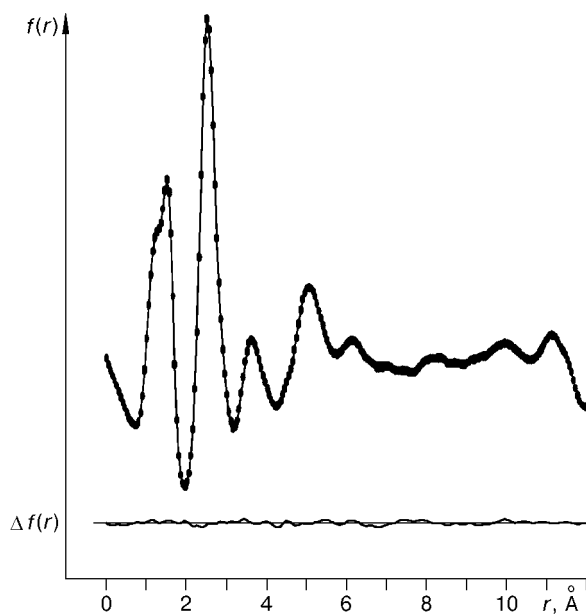


Рис. 2. Функции радиального распределения $f(r)$, соответствующие экспериментальным функциям $sM_{\text{эксп}}(s)$ (точки) для перегретого пара дивалоилметаната бария и теоретической функции $sM_{\text{теор}}(s)$ (сплошная линия) для молекулы Ва(ДПМ)₂, а также разностная $\Delta f(r)$

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Как видно из табл. 1, суммарная интенсивность ионных токов, относящихся к димеру, не превышает 1%. Поэтому при интерпретации дифракцион-

ной картины предполагали, что перегретый пар дипивалоилметаната бария при $T = 488^\circ\text{C}$ содержит единственную молекулярную форму Ва(ДПМ)₂.

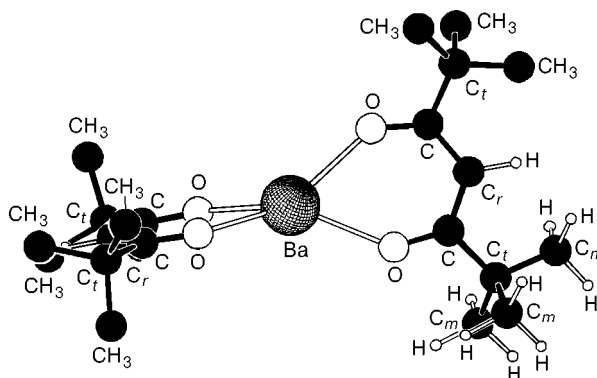


Рис. 3. Модель молекулы Ва(ДПМ)₂

Для описания геометрической конфигурации молекулы Ва(ДПМ)₂ была выбрана модель, предполагающая наличие двух эквивалентных лигандов и имеющая стартовую симметрию молекулы D_{2d} (рис. 3). Постулировалось, что *tert*-бутильные группы, как и метильные, имеют локальную симметрию C_{3v} . В то же время предусматривалась возможность вращения *tert*-бутильных групп вокруг собственной оси третьего порядка (изменение угла γ). Первоначально принятая симметрия D_{2d} хелатного каркаса могла искажаться за счет поворота лигандов относительно друг друга вокруг оси $C_r - \text{Ba} - C_r$ (изменение угла ϕ) за счет "складывания" хелатного кольца лигандов по оси $\text{O} \dots \text{O}$ (изменение угла θ), а также за счет уменьшения угла $C_r - \text{Ba} - C_r$ от значения, равного 180° для структур симметрии D_{2d} , D_{2h} и D_2 , которое приводит к понижению симметрии хелатного каркаса до C_{2v} , или C_2 .

Величины независимых параметров приведены в табл. 2. В ходе МНК процедуры зависимые расстояния рассчитывали в рамках r_α -структуры. Переход от r_α - к r_α -параметрам осуществлялся с помощью D -поправок $\left(D = \frac{l^2}{r} - \frac{U}{2r} \right)$. Параллельные l и перпендикулярные $\langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle = U$ 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. 3.

МНК анализ функций молекулярной составляющей интенсивности рассеяния проводили по модифицированной программе KSED-35, алгоритм которой сходен с описанным в [13]. Амплитуды колебаний для термов с близкими межъядерными расстояниями уточняли посредством их варьирования в группах. Параметры $r(C_t - C_m)$ и $r(C - C_t)$, имеющие высокий коэффициент корреляции ($k = -0,997$), найдены в рамках метода поочередных уточнений.

Окончательные значения структурных параметров молекулы Ва(ДПМ)₂ с учетом поправок на перпендикулярные колебания составляют: $r_\alpha(\text{Ba} - \text{O}) = 2,535(7) \text{ \AA}$, $r_\alpha(\text{C} - \text{O}) = 1,283 \text{ \AA}$, $r_\alpha(\text{C} - C_r) = 1,425(8) \text{ \AA}$, $r_\alpha(\text{C} - C_t) = 1,511(4) \text{ \AA}$, $r_\alpha(C_t - C_m) = 1,541(10) \text{ \AA}$, $r_\alpha(C_m - \text{H}) = 1,097(5) \text{ \AA}$, $\angle \text{OMO} = 66,1(0,5)^\circ$, $\angle \text{CC}_r\text{C} = 121,4(1,3)^\circ$, $\angle \text{C}_r\text{CC}_t = 116,9(1,2)^\circ$.

Т а б л и ц а 2

Значения независимых геометрических параметров молекулы Ва(ДПМ)₂

Терм	$r_a, \text{Å}$	$l_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$l_{\text{расч}}, \text{Å}$	$r_g, \text{Å}$
Ba—O	2,539(2)*	0,095(4)*	0,109	2,543(7)
C—C _r	1,433(3)	0,051(4)	0,051	1,435(8)
C—C _t	1,5338(9)	0,052(4)	0,053	1,536(4)
C _t —C _m	1,560(4)	0,057(4)	0,058	1,562(10)
C _m —H	1,123(2)	0,087(7)	0,079	1,130(5)
C _r —H	1,110**	0,092**	0,092	1,115
O—C	1,288(2)	0,045(7)	0,046	1,290(6)

Значения валентных углов (град), r_a -структура:

$$\angle \text{OBaO} = 66,1(0,5) \quad \angle \text{OCC}_t = 117,5(0,8) \quad \angle \text{CC}_r\text{C} = 121,4(1,3)$$

$$\angle \text{CC}_t\text{C}_m = 111,9(1,0) \quad \angle \text{C}_t\text{C}_m\text{H} = 109,5^{**}$$

$$\varphi^{\text{a)}} = 0,0(3,0) \quad \theta^{\text{б)}} = 0,0(5,0) \quad \gamma^{\text{в)}} = 38,4(3,3)$$

$$R_f^{\text{r)}} = 5,82 \%$$

* 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 углов приведена полная погрешность $\sigma = 2,5\sigma_{\text{мнк}}$.

** Фиксированные значения:

^{а)} φ — угол поворота лигандов вокруг собственной оси C₂ относительно их положения в D_{2d}-модели;

^{б)} θ — угол "складывания" лигандов по линии, проходящей через атомы кислорода (типа O···O);

^{в)} 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;

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

Т а б л и ц а 3

Силловые постоянные обобщенного валентно-силового поля молекулы Ва(ДПМ)₂ (мдин/Å)

$f(\text{Ba} - \text{O})$	(r)	0,85	$f(\text{C}_m\text{C}_t\text{C}_m)$ (ξ)	0,30
$f(\text{O} - \text{C})$	(d)	7,65	$f_{\text{tors}}(\text{C} - \text{C}_r)$ (σ)	0,66
$f(\text{C} - \text{C}_r)$	(t)	6,3	$f_{\text{tors}}(\text{Ba} - \text{O})$ (τ)	0,14
$f(\text{C} - \text{C}_t)$	(s)	5,5	$f_{\text{tors}}(\text{C} - \text{C}_t)$ (χ)	0,50
$f(\text{OBaO})$	(α)	0,10	$f_{\text{wagg}}(\text{C} - \text{C}_t)$ (γ)	0,63
$f(\text{BaOC})$	(β)	0,18	$f_{\text{wagg}}(\text{C}_r - \text{H})$ (θ)	0,29
$f(\text{OCC}_t)$	(δ)	0,7	$f_{\text{tors}}(\text{C} - \text{O})$ (ρ)	0,63
$f(\text{CC}_r\text{H})$	(ϵ)	0,32	$f(\text{C}_m - \text{H})$ (a, b, c, e, f)	4,67
$f(\text{OCC}_r)$	(O)	0,76	$f(\text{C}_t\text{C}_m\text{H})$ ($\Delta, \mathcal{Q}, \varphi, q, k$)	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
$f(\text{CC}_t\text{C}_m)$	(η, ξ)	0,32	$f(\text{OBaO}')$ (l, m)	0,09

О к о н ч а н и е т а б л . 3

Недиагональные элементы			
$d-t$	0,355	$t-O$	0,279
$t-t$	0,277	$d-\delta$	0,208
$d-s$	0,377	$s-\delta$	0,249
$t-s$	0,319	$t-\varepsilon$	0,353
$r-d$	0,042	$u-\varepsilon$	0,267
$t-u$	0,451	$d-\beta$	0,018
$r-r$	0,024	$r-\beta$	0,017
$d-O$	0,251	$r-\alpha$	0,020

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выполненный структурный анализ позволил установить, что хелатный каркас мономерной молекулы $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2$ имеет симметрию D_{2d} , когда два эквивалентных лиганда имеют общую ось симметрии второго порядка, а плоскости лигандов взаимно перпендикулярны друг другу (см. рис. 3). Заметного «складывания» лигандов по оси $O \cdots O$ не обнаружено. *трет*-Бутильные группы развернуты на угол $\gamma = 38,4^\circ$ от положения, в котором связь C_t-C_m , лежащая в плоскости лиганда, "заслоняет" связь $C-O$. Угол γ , по всей видимости, является эффективным углом, возникающим при заторможенном вращении *трет*-бутильных групп.

В настоящей работе впервые определена величина расстояния $r(\text{Ba}-O)$ в соединениях β -дикетонатов с четырехкоординированным атомом бария. Имеющиеся рентгенографические данные о структуре дипивалоилметаната бария [14—16] показывают, что элементарная ячейка безводного кристалла представляет собой тетрамер состава $\text{Ba}_4(\text{ДПМ})_8$. Отметим, что авторы [14, 15] предлагают структуру тетрамера, несколько отличающуюся от рекомендуемой в работе [16], делая вывод, что 4 атома Ba образуют ромб, причем два из них координированы 6 атомами кислорода трех лигандов, а два других являются семикоординированными. При этом в соединении присутствуют как хелатные связи $\text{Ba}-O$, подобные таковым в мономерной молекуле, так и мостиковые связи $\text{Ba}-O$, характеризующиеся тем, что участвующий в их образовании атом кислорода связан с двумя атомами бария. Авторы [16] предлагают структуру ячейки $\text{Ba}_4(\text{ДПМ})_8$ с четырьмя семикоординированными атомами бария, в которой наряду с отмеченными выше хелатными и мостиковыми связями присутствует и такой тип связей, в которых принимают участие атомы кислорода, соединенные сразу с тремя атомами бария. Несмотря на некоторые разногласия в представлениях авторов [14—16] о структуре тетрамера, следует отметить, что средняя длина связей $\text{Ba}-O$, в образовании которых участвует атом Ba с координационным числом 7, во всех работах различается не более чем на $0,02 \text{ \AA}$ и составляет в среднем $2,775 \text{ \AA}$. Найденная в настоящей работе длина связи $\text{Ba}-O$ $2,535 \text{ \AA}$ в молекуле с координационным числом атома Ba, равным 4, заметно меньше, что может свидетельствовать о стерических затруднениях в координационной сфере BaO_7 по сравнению с BaO_4 , связанных с высокой жесткостью хелатных колец.

Согласно данным [14—16], в структуре молекулы $\text{Ba}_4(\text{ДПМ})_8$ присутствуют хелатные циклы, аналогичные найденным нами в мономерной молекуле $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2$. Длина связи $\text{Ba}-O$ в них на $0,05 \text{ \AA}$ больше, чем в мономерной молекуле. Сравнимые величины получены в рамках разных методов и в принципе должны отличаться друг от друга, поскольку имеют разный физиче-

ский смысл. Однако ожидаемые различия представляются меньшими, чем наблюдаемая разница, которая, по-видимому, может быть объяснена несколько большим отгалкиванием атомов кислорода в координационной сфере BaO_7 по сравнению с BaO_4 .

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. *Морозова Н.Б., Жаркова Г.И., Стабников П.А. и др.* Синтез и физико-химические исследования β -дикетонатов щелочно-земельных металлов. – Новосибирск: Наука, 1989. – 28 с.
5. *Turnipseed S.B., Barklay R.M., Sievers R.E.* // J. Inorg. Chem. – 1991. – **30**. – P. 1164 – 1170.
6. *Алиханян А.С., Малкерова И.П., Кузьмина Н.П. и др.* // Журн. неорган. химии. – 1994. – **39**, № 9. – С. 1534 – 1538.
7. *Hargittai M.* // Coord. Chem. Rev. – 1988. – **91**. – P. 35 – 88.
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. 1. Программа первичной обработки экспериментальных данных. – МГУ, 1979. – Рукопись деп. ВИНТИ, № 4203. – 1979.
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. *Drozdov A.A., Trojanov S.I.* // Polyhedron. – 1992. – **11**, N 22. – P. 2877 – 2882.
15. *Gleizes A., Sans-Lenain S., Medus D.* // C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. 2. – 1991. – **313**. – P. 761.
16. *Drake S.R., Hursthouse M.B., Malik A. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1993. – P. 2883 – 2890.

*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
16 июня 1998 г.*