

ОБЗОРЫ

УДК 541.632:548.734

УПАКОВКА ХИРАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ ТРИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

© 2010 П.А. Стабников*, Г.И. Жаркова, Л.А. Комиссарова, А.И. Смоленцев, С.В. Борисов

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 22 мая 2009 г.*

В КБСД (Cambridge Structural Database) проведены поиск и систематизация упаковок *трис*-ацетилацетонатов металлов $M(aa)_3$ (около 70 структур за последние 50 лет). Во всех структурах обнаружены плоскости с гексагональным окружением молекул. С учетом хиральности молекул выявлено три типа ближайшего гексагонального окружения в таких плоскостях. Различное наложение этих плоскостей дает пять типов упаковки *трис*-ацетилацетонатов металлов: α , β , γ , δ и η . Синтезированы спектрально-чистые комплексы $Al(aa)_3$, $Cr(aa)_3$, $Mn(aa)_3$ и $Fe(aa)_3$ и изучены их твердые растворы. Установлено влияние примесей на кристаллизацию. Обозначена температурная область 210—100 К, в которой ранее нами был установлен термохромизм β -дикетонатов металлов. В этой же области ранее было обнаружено изменение симметрии для $Al(aa)_3$ и $Mn(aa)_3$. Найдено, что для $Cr(aa)_3$ в этой области температуры изменения симметрии нет. Экспериментально установлены соотношения компонентов в твердых растворах, при которых фиксируется низкотемпературное изменение симметрии комплексов. Обсуждена взаимосвязь термохромизма и изменения симметрии.

Ключевые слова: хиральные молекулы, *трис*-ацетилацетонаты металлов, низкотемпературный термохромизм и фазовые превращения.

ВВЕДЕНИЕ

Хелатные комплексы металлов с пентандионом-2,4 (ацетилацетоном, Наа) находят все большее применение. Их можно использовать как катализаторы для различных процессов: полимеризации непредельных углеводородов [1, 2], окисления спиртов до альдегидов и кетонов [3], получения сульфоксидных производных пенициллина [4], синтеза углеродных нанотрубок [5], для консервирования эпоксидной смолы [6], очистки металлов зонной плавкой [7] и многих других. В кристаллическом состоянии ацетилацетонаты металлов ($M(aa)_3$) относят к молекулярным кристаллам, в которых, как и в органических соединениях, молекулы связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами [8, 9]. Это позволяет при небольшом нагревании переводить молекулы в газовую фазу без их разрушения. Данное свойство широко используется для получения металлических и оксидных покрытий (метод МО CVD [10, 11]). Все это способствовало тому, что за последние 50 лет ацетилацетонаты металлов широко исследовались. К настоящему времени разработаны методы синтеза [12, 13], очистки [7], установлены такие термодинамические свойства как энтальпия плавления [14, 15], точки плавления [13, 15, 16], теплота сублимации и испарения [17, 18], теплота разрушения [19] и образования [20], теплоемкость комплексов [15, 21, 22], энергия связи металл—кислород [20, 23] и другие физико-химические характеристики. Данные комплексы подробно исследовали и в структурном плане, что отражено в КБСД. В настоящее время хорошо известные фирмы (Sigma-Aldrich, Merck,

* E-mail: stabnik@niic.nsc.ru

Strem и др.) предлагают для продажи ацетилацетонаты металлов различной степени чистоты — от 95 до 99,999 %.

В данной работе мы решили упорядочить и систематизировать известные к настоящему времени структурные и кристаллографические данные для *трис*-ацетилацетонатов металлов. Необходимость в упорядочении возникает, в частности, из-за того, что для новых модификаций — ромбической $Pna2_1$ ($Al(aa)_3$, код **ALACAC10**) и моноклинной $P2_1/n$ ($Mn(aa)_3$, код **ACACMN21**) авторами предлагалось одно и то же обозначение: γ -фаза. Основная цель систематизации, проводимой в данной работе, — установить, сколько же различных типов упаковки *трис*-ацетилацетонатов металлов существует, их сходство и отличие. Известно, что фазообразование — сложный процесс, на который влияет множество факторов: природа металл-комплексобразователя, чистота соединения, условия роста кристаллов — скорость, температура, давление в системе, концентрация вещества в газовой фазе или в растворе, наличие зародышей кристаллов определенной фазы и т.д. Все эти условия в разной степени влияют на зарождение и рост кристаллов. В частности, нам всегда удавалось вырастить α -фазу из спектрально-чистого $Al(aa)_3$. Но вырастить γ -фазу этого комплекса при испарении ацетонового раствора, как это описано в работах [24, 25], нам удалось только в том случае, когда мы добавляли немного (1—10 %) $Fe(aa)_3$ [26]. Так как в цитируемых работах не приводится данных о чистоте комплексов, то логично предположить, что и в исследуемых образцах была примесь железа. Но недавно в работе [27] описано исследование γ -фазы $Al(aa)_3$, выращенной не из ацетона, а из этилацетата. Возможно, в этилацетате создаются более благоприятные условия для выращивания этой фазы. В связи с этим условия выращивания γ -фазы $Al(aa)_3$ пока остаются не до конца выясненными.

В нашей работе мы решили на основе чистых комплексов более подробно изучить условия выращивания фаз *трис*-ацетилацетонатов Al, Cr, Mn, Fe как из спектрально-чистых комплексов, так и из их смесей. Представляет также интерес установить, возможно ли вырастить γ -фазу в системах $Cr(aa)_3$ — $Fe(aa)_3$ и $Mn(aa)_3$ — $Fe(aa)_3$, как это нам удалось в системе $Al(aa)_3$ — $Fe(aa)_3$ [26]. Так как в последнее время появились данные о фазовых переходах в кристаллах *трис*-ацетилацетонатов Al [28] и Mn [29] при 180—100 К, было решено исследовать особенности этих переходов в спектрально-чистых комплексах и их смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $Al(aa)_3$ (**1**), $Cr(aa)_3$ (**2**), $Mn(aa)_3$ (**3**), $Fe(aa)_3$ (**4**). Основная цель — синтез спектрально-чистых комплексов. Ниже описаны условия и методы такого синтеза.

Реагенты: ацетон, этилацетат, толуол, ацетилацетон (99 % чистоты, Merck), щавелевая кислота (ОСЧ), $KMnO_4$ (ОСЧ), K_2CO_3 (ОСЧ), NaOH (ЧДА) — использовали без дополнительной очистки. $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (ЧДА) и $[Cr(H_2O)_6](ac)_3$ (ЧДА) очищали согласно [30]; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (ЧДА) перекристаллизовывали из воды. Синтез **1**, **2** и **4** проводили согласно методике [30]. Синтез **3** проводили в два этапа: сначала по методике [30] получали водный раствор $K_3[Mn(C_2O_4)_3]$, затем при перемешивании к нему добавляли эквивалентное количество пентандиона-2,4 и доводили pH смеси до 5 водным раствором аммиака (ОСЧ). Образующийся комплекс экстрагировали толуолом. После испарения толуола получили порошок $Mn(aa)_3$. Все полученные комплексы были очищены сублимацией в вакуумной градиентной печи ($P \sim 10^{-2}$ Торр, $T = 50$ — 300 °С).

Элементный анализ проведен на приборе Carlo-Erba 1106 (Италия). Рассчитано (найденно), % для **1**: С 55,55 (55,51), Н 6,53 (6,63); для **2**: С 51,57 (51,30), Н 6,06 (6,08); для **3**: С 51,14 (51,20), Н 6,01 (6,16); для **4**: С 51,01 (51,12), Н 5,99 (6,05).

Атомно-эмиссионный спектральный анализ проводили на спектрографе PGS-2 в дуге постоянного тока ($I = 13,5$ А, время экспозиции 25 с). Калибровочные графики строили на основе графитового порошка, содержащего 4 % NaCl и несколько десятков примесей в интервале концентраций 10^{-6} — 10^{-2} мас.%. Навеску пробы разбавляли спектрографическим буфером (графитовый порошок с 4 % NaCl) в соотношении 1:50. Навеска подготовленной пробы в графитовом электроде составляла 20 мг. Спектральный анализ проводили из трех параллельных.

Т а б л и ц а 1

Результаты атомно-эмиссионного спектрального анализа, мкг/г

Элемент	Al(aa) ₃	Cr(aa) ₃	Mn(aa) ₃	Fe(aa) ₃	Элемент	Al(aa) ₃	Cr(aa) ₃	Mn(aa) ₃	Fe(aa) ₃
Al	Основа	<10	<10	<10	Bi	<2	<2	<5	<10
Cr	<5	Основа	<10	<10	Co, Pd, V	<5	<5	<5	<5
Mn	<0,5	<0,5	Основа	<5	Pb	<5	<5	<10	<5
Fe	<5	<5	<10	Основа	Zn	<5	<5	<10	<10
Ag, Be	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	Zr	<5	<5	<10	<5
Cu	<0,5	<0,5	<1	<0,5	Mg	<5	<5	<5	<5
Cd, In	<2	<2	<5	<2	Sn	<10	<10	<10	<10

Метод обеспечивает пределы обнаружения на уровне $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-3}$ мас.%. Результаты анализа представлены в табл. 1.

Кристаллические твердые растворы готовили следующим образом. В бюкс помещали ~ 0,1 г смеси комплексов с разным соотношением компонентов. Затем смесь растворяли в ацетоне. Испарение растворителя проводили при комнатной температуре. Для определения параметров элементарной ячейки отбирали несколько кристаллов, отличающихся по форме и размерам.

Определение параметров элементарных ячеек проводили по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором с использованием MoK_{α} ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Эксперименты проводили при 293 и 90 К. Данные обрабатывали с помощью поставляемого с дифрактометром программного обеспечения [31].

Поиск в КБСД. Для поиска создавали графическую модель, в которой металл окружен тремя ацетилацетонатными лигандами. Поиск ограничивали только мономерным строением молекул *трис*-ацетилацетонатов металлов, а также отсутствием в кристалле других молекул. Отнесение упаковки к той или иной фазе проводили с учетом пространственной группы, метрики элементарной ячейки и числа формульных единиц. Результаты этой работы представлены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Следует отметить, что кристаллохимический анализ ацетилацетонатов трехвалентных металлов уже неоднократно проводился. Еще в 1926 г. Эстбери [32] предложил обозначения для трех известных к тому времени кристаллических фаз: моноклинной (α) и двух ромбических (β и γ). В 1959 г. Л.М. Школьникова в работе [24] использовала эти обозначения, но в 1982 г. в обзоре [33] Л.М. Школьникова и М.А. Порай-Кошиц уже используют другие обозначения, предложенные в работе [25]. Различие в обозначениях фаз затрудняет ответ на вопрос, сколько различных типов упаковок *трис*-ацетилацетонатов металлов к настоящему времени обнаружено и каковы отличия этих упаковок друг от друга. В данной работе мы решили воспользоваться обозначениями, предложенными [32]. Данный выбор определялся не только тем, что это самые ранние обозначения типов упаковок *трис*-ацетилацетонатов металлов, но и тем, что они отражают общее число структур, установленных для рассматриваемых комплексов. Так, больше всех структур в КБСД с α -упаковкой, затем с β -упаковкой, и далее все остальные структуры *трис*-ацетилацетонатов металлов (см. табл. 2.)

Строение *трис*-ацетилацетонатов металлов. Координация трех лигандов приводит к двум хиральным формам молекул. На рис. 1 показаны две возможные оптически-активные формы *трис*-ацетилацетонатов металлов (C) и (C*). Для большинства металлов наблюдается быстрый обмен между энантиомерами, поэтому в большинстве случаев растут кристаллы-рацематы. Но для металлов с заторможенным вращением лигандов в молекуле (например, для комплексов

Фазы трис-ацетилацетонатов металлов

Комплекс	Фаза	Простр. группа	Z	R	Год	Эксперимент	Код в КБСД
1	2	3	4	5	6	7	8
Cr(aa) ₃	α ₁	P2 ₁ /c	4	6,6	1965	RT неизвестно	ACACCR
Cr(aa) ₃	α ₁	P2 ₁ /c	4	—	1969	RT дифрактом.	ACACCR01
Cr(aa) ₃	α ₁	P2 ₁ /c	4	4,7	1982	RT дифрактом.	ACACCR02
Cr(aa) ₃	α ₁	P2 ₁ /c	4	4,9	2001	RT дифрактом.	ACACCR05
Cr(aa) ₃ Cr:Al 0,82:0,18	α ₁	P2 ₁ /c	4	6,42	2001	RT дифрактом.	ACACCZ
Cr(aa) ₃ Cr:Al 0,73:0,27	α ₁	P2 ₁ /c	4	6,11	2001	RT дифрактом.	ACACCZ01
Cr(aa) ₃	(C)	P2 ₁	4	3,7	1979	RT дифрактом.	ACACCT
Ga(aa) ₃	α ₁	P2 ₁ /c	4	6,0	1974	RT дифрактом.	ACACGA
Ga(aa) ₃	δ	P2 ₁ /n	4	3,12	2005	100 К дифрактом.	ACACGA02
In(aa) ₃	δ	P2 ₁ /n	4	9,2	1979	RT дифрактом.	ACACIN
In(aa) ₃	β	Pbca	8	3,4	1980	RT дифрактом.	ACACIN02
In(aa) ₃	δ	P2 ₁ /n	4	2,6	2001	RT дифрактом.	ACACIN04
Mn(aa) ₃	α ₁	P2 ₁ /c	4	9,0	1964	RT неизвестно	ACACMN
Mn(aa) ₃	α ₁	P2 ₁ /c	4	8,4	1974	RT дифрактом.	ACACMN02
Mn(aa) ₃	?	P2 ₁ /n	4	4,5	1979	RT дифрактом.	ACACMN21
Mn(aa) ₃	α ₄	P2 ₁ /n	8	5,31	2005	100 К дифрактом.	ACACMN22
Mn(aa) ₃	α ₃	P2 ₁	8	7,66	2005	RT дифрактом.	ACACMN23
Mo(aa) ₃	δ	P2 ₁ /n	4	4,0	1979	RT дифрактом.	ACACMO
Rh(aa) ₃	α ₁	P2 ₁ /c	4	3,5	1973	RT дифрактом.	ACACRH10
Ru(aa) ₃	(C)	P2 ₁	4	4,6	1988	RT дифрактом.	ACACRS
Ru(aa) ₃	α ₁	P2 ₁ /c	4	9,6	1973	RT фото	ACACRU
Ru(aa) ₃	β	Pbca	8	3,7	1993	RT дифрактом.	ACACRU02
Ru(aa) ₃	α ₁	P2 ₁ /c	4	4,9	1994	RT дифрактом.	ACACRU03
Ru(aa) ₃	α ₁	P2 ₁ /c	4	2,8	1998	11 К дифрактом.	ACACRU04
Ru(aa) ₃	α ₁	P2 ₁ /c	4	3,64	1998	92 К дифрактом.	ACACRU05
Ru(aa) ₃	α ₁	P2 ₁ /c	4	2,78	1998	RT дифрактом.	ACACRU06
Sc(aa) ₃	β	Pbca	8	5,0	1973	RT дифрактом.	ACACSC
Al(aa) ₃	α ₁	P2 ₁ /c	4	7,0	1973	RT фото	ALACAC01
Al(aa) ₃	α ₁	P2 ₁ /c	4	5,0	1990	RT дифрактом.	ALACAC02
Al(aa) ₃	γ	Pna2 ₁	16	9,2	1975	RT дифрактом.	ALACAC10
Al(aa) ₃ Al:Cr 0,87:0,13	α ₁	P2 ₁ /c	4	7,25	2001	RT дифрактом.	ALACAC11
Al(aa) ₃ Al:Cr 0,98:0,02	α ₁	P2 ₁ /c	4	10,8	2001	RT дифрактом.	ALACAC12
Al(aa) ₃	α ₁	P2 ₁ /c	4	4,9	2001	RT дифрактом.	ALACAC16
Al(aa) ₃	γ	Pna2 ₁	16	3,13	2006	110 К дифрактом.	ALACAC19
Al(aa) ₃	α ₁	P2 ₁ /c	4	4,11	2007	240 К дифрактом.	ALACAC20
Al(aa) ₃	α ₁	P2 ₁ /c	4	3,92	2007	210 К дифрактом.	ALACAC21
Al(aa) ₃	α ₁	P2 ₁ /c	4	3,67	2007	180 К дифрактом.	ALACAC22
Al(aa) ₃	α ₁	P2 ₁ /c	4	3,41	2007	150 К дифрактом.	ALACAC23
Al(aa) ₃	α ₂	P2 ₁ /c	12	3,83	2007	110 К дифрактом.	ALACAC24
Al(aa) ₃ Al:Cr 0,92:0,08	α ₁	P2 ₁ /c	4	6,43	2000	RT дифрактом.	ALACAZ
Al(aa) ₃ Al:Cr 0,83:0,17	α ₁	P2 ₁ /c	4	5,5	2001	RT дифрактом.	ALACAZ01
Al(aa) ₃ Al:Cr 0,72:0,28	α ₁	P2 ₁ /c	4	5,83	2001	RT дифрактом.	ALACAZ02

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5	6	7	8
Al(aa) ₃ Al:Cr 0,56:0,44	α ₁	<i>P2₁/c</i>	4	6,35	2001	<i>RT</i> дифрактом.	ALACAZ03
Al(aa) ₃ Al:Fe 0,9:0,1	γ	<i>Pna2₁</i>	16	4,16	2006	<i>RT</i> дифрактом.	GEPTIF
Al(aa) ₃ Al:Fe 0,5:0,5	β ₁	<i>P2₁2₁2₁</i>	8	—	2006	<i>RT</i> дифрактом.	GEPTIF01
Co(aa) ₃	α ₁	<i>P2₁/c</i>	4	18,0	1958	<i>RT</i> фото	COACAC01
Co(aa) ₃	α ₁	<i>P2₁/c</i>	4	8,0	1973	<i>RT</i> фото	COACAC02
Co(aa) ₃	α ₁	<i>P2₁/c</i>	4	3,8	1974	<i>RT</i> дифрактом.	COACAC03
Co(aa) ₃	(C)	<i>P2₁</i>	4	—	1971	<i>RT</i> неизвестно	COACAC04
Co(aa) ₃	α ₁	<i>P2₁/c</i>	4	3,98	2007	240 К дифрактом.	COACAC06
Co(aa) ₃	α ₁	<i>P2₁/c</i>	4	3,88	2007	210 К дифрактом.	COACAC07
Co(aa) ₃	α ₁	<i>P2₁/c</i>	4	3,6	2007	180 К дифрактом.	COACAC08
Co(aa) ₃	α ₁	<i>P2₁/c</i>	4	3,45	2007	150 К дифрактом.	COACAC09
Co(aa) ₃	α ₁	<i>P2₁/c</i>	4	2,88	2007	110 К дифрактом.	COACAC10
Fe(aa) ₃	β	<i>Pbca</i>	8	7,9	1967	<i>RT</i> фото	FEACAC
Fe(aa) ₃	β ₁	<i>P2₁2₁2₁</i>	8	3,8	1996	<i>RT</i> дифрактом.	FEACAC02
Fe(aa) ₃	β	<i>Pbca</i>	8	5,3	2001	20 К дифрактом.	FEACAC03
Fe(aa) ₃	β	<i>Pbca</i>	8	23,0	1956	<i>RT</i> фото	FEACAC04
Fe(aa) ₃	β	<i>Pbca</i>	8	3,1	2001	<i>RT</i> дифрактом.	FEACAC05
Yb(aa) ₃	η	<i>P-1</i>	2	3,1	1986	<i>RT</i> дифрактом.	FEBGU
Tc(aa) ₃	α ₁	<i>P2₁/c</i>	4	3,9	1988	<i>RT</i> дифрактом.	KABMIJ
Tc(aa) ₃	α ₁	<i>P2₁/c</i>	4	4,0	1991	<i>RT</i> дифрактом.	KABMIJ10
Os(aa) ₃	α ₁	<i>P2₁/c</i>	4	2,44	1998	<i>RT</i> дифрактом.	NIRLAB
Ti(aa) ₃	α ₁	<i>P2₁/c</i>	4	5,8	1999	<i>RT</i> дифрактом.	QAMCAI
Co(aa) ₃ Co:Al 0,5:0,5	(C)	<i>P2₁</i>	2	—	1971	<i>RT</i> фото	QCOAAL
Ir(aa) ₃	α ₁	<i>P1₁2₁/b</i>	4	4,4	1999	<i>RT</i> дифрактом.	QQQCXJ01
Ir(aa) ₃	α ₁	<i>P1₁2₁/b</i>	4	4,4	2000	<i>RT</i> дифрактом.	QQQCXJ02
V(aa) ₃	β	<i>Pcab</i>	8	6,6	1969	<i>RT</i> дифрактом.	VAACAC
V(aa) ₃	δ	<i>P2₁/n</i>	4	10,2	1969	<i>RT</i> дифрактом.	VAACAC01
V(aa) ₃	β	<i>Pcab</i>	8	4,4	2001	<i>RT</i> дифрактом.	VAACAC02
V(aa) ₃	δ	<i>P2₁/n</i>	4	11,5	1970	<i>RT</i> фото	VAACAC12
V(aa) ₃	β	<i>Pbca</i>	8	5,75	2005	120 К дифрактом.	VAACAC13

Co³⁺, Cr³⁺, Ru³⁺) возможно разделение энантиомеров и выращивание кристаллов, построенных из оптически-активных молекул одного сорта. В табл. 2 такие структуры обозначены (C).

По данным поиска в КБСД были выявлены 5 различных фаз рацематов *трис*-ацетилацетонатов металлов — α, β, γ, δ и η. (Для α-фаз введены подстрочные обозначения α₁, α₂, α₃, α₄, смысл которых будет пояснен ниже.) В табл. 2 приведены также данные о структуре, обозначенной ?-ACACMN21. Кристаллы данной фазы Mn(aa)₃ получены в виде небольшой примеси к α₁-фазе в условиях, когда трудно гарантировать стабильность иона Mn³⁺. Кроме того, за последние почти 30 лет не появилась ни одной работы, в которой была бы повторно установлена эта фаза для *трис*-ацетилацетонатов металлов.

Упаковка молекул в кристаллах. Анализ упаковок молекул показал, что во всех фазах *трис*-ацетилацетонатов металлов выделяются плоскости с плотной

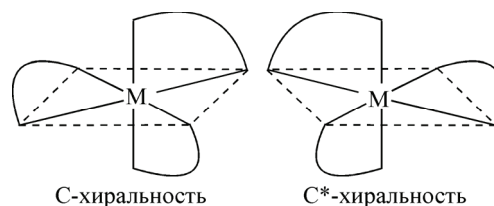


Рис. 1. Две хиральные молекулы *трис*-ацетилацетоната металла

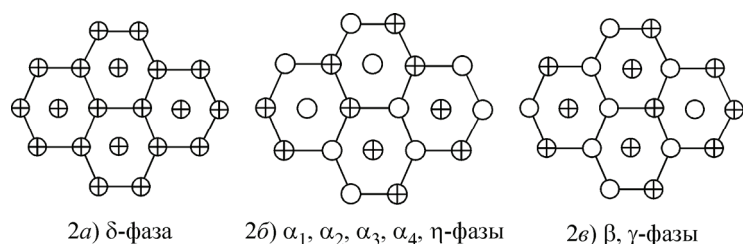


Рис. 2. Ближайшее гексагональное окружение в плотноупакованных плоскостях с учетом хиральности молекул (⊕ — молекулы с хиральностью (C), ○ — молекулы с хиральностью (C*))

гексагональной укладкой комплексов. В этих плоскостях каждая молекула имеет 6 ближайших соседей с расстояниями между центрами $\sim 7,4\text{--}8,1$ Å. Центры молекул не выходят из таких плоскостей более чем на $0,8$ Å. Дополнительно на расстояниях $\sim 7,5\text{--}8,2$ Å расположены молекулы из соседних плоскостей (упаковка А А). Таким образом, ближайшее молекулярное окружение в кристалле является почти правильной гексагональной бипирамидой. При анализе рацемических упаковок важна хиральность молекул. Приписывание молекуле формы (C) или (C*) проводили следующим образом: если в элементарной ячейке одна независимая молекула, то этой молекуле присваивали форму (C), а остальным молекулам приписывали формы (C) или (C*) согласно элементам симметрии. Если в элементарной ячейке более чем одна независимая молекула, то первой молекуле присваивали форму (C). Остальным независимым молекулам форму приписывали визуально в графических редакторах по результатам их совмещения с первой молекулой. После этого все размножаемые молекулы в ячейке получали формы в соответствии с элементами симметрии. При анализе упаковок молекул с учетом их хиральности выявлены три типа гексагонального молекулярного окружения в плотнейших плоскостях, которые представлены на рис. 2.

Гексагональное окружение 2а обнаружено только в структуре δ-фазы ($\text{Ga}(\text{aa})_3$, **ACACGA02**, пр. гр. $P2_1/n.$) В кристалле одна независимая молекула, а в элементарной ячейке четыре молекулы, две формы (C) и две (C*). В плоскости (001) центры молекул формируют гексагональную сетку 2а, в которой молекулы только одной хиральности. Вдоль оси Z идет последовательное чередование плоскостей (упаковка А(C) А(C*)). С учетом хиральности ближайшее окружение для молекулы формы (C) можно записать $[6(\text{C})] + 2(\text{C}^*)$, а для формы (C*) — $[6(\text{C}^*)] + 2(\text{C})$.

Гексагональное окружение 2б наблюдается в α- и η-фазах. В кристалле α₁-фазы ($\text{Al}(\text{aa})_3$, **ALACAC16**), пр. гр. $P2_1/c$ одна независимая молекула и четыре молекулы в элементарной ячейке, две формы (C) и две (C*). В плоскости (002) центры молекул формируют гексагональную сетку 2б. В таких плоскостях каждая молекула вдоль оси Y имеет две трансляционно связанных молекулы и еще четыре ближайших молекулы другой хиральности. Вдоль оси Z соседние сетки накладываются так, что гексагональное окружение дополняется до бипирамиды еще двумя молекулами другой хиральности. С учетом хиральности ближайшее окружение симметрично, его можно записать для молекулы формы (C) $[2(\text{C}) + 4(\text{C}^*)] + 2(\text{C}^*)$, а для формы (C*) — $[2(\text{C}^*) + 4(\text{C})] + 2(\text{C})$. При понижении температуры до $100\text{--}90$ К симметрия кристаллов α₁-фазы немного изменяется (см. табл. 2, **ALACAC24**), но сохраняется укладка молекул. При низких температурах становятся различимы те молекулы, которые при комнатной температуре были эквивалентны. Из-за этого приходится выбирать новую элементарную ячейку, объем которой в 3 раза больше. Эта фаза $\text{Al}(\text{aa})_3$ в данной работе обозначена α₂.

В кристалле α₃-фазы ($\text{Mn}(\text{aa})_3$, **ACACMN22**), пр. гр. $P2_1$ в элементарной ячейке две независимых молекулы с центрами Mn(1), Mn(2), которые имеют хиральности (C) и (C*) соответственно. Общее число молекул в элементарной ячейке равно восьми, четыре формы (C) и четыре (C*). В плоскости (200) центры молекул образуют гексагональную сетку 2б, в которой представлены все независимые молекулы и все энантиомеры. В таких плоскостях каждая молекула вдоль оси Y имеет две трансляционно связанных молекулы и еще четыре ближайших молекулы другой хиральности. Соседние сетки вдоль оси X накладываются так, что гексагональное окружение дополняется до бипирамиды еще двумя молекулами другой хиральности. Ближайшее

окружение молекул симметрично, его можно записать для молекулы формы (C) $[2(C) + 4(C^*)] + 2(C^*)$, а для формы (C*) — $[2(C^*) + 4(C)] + 2(C)$. Если учитывать только хиральность молекул, то данная упаковка аналогична структуре α_1 -фазы. За счет удвоения одного из параметров объем элементарной ячейки α_3 -фазы в 2 раза больше. При понижении температуры до 100 К укладка молекул $Mn(aa)_3$ в кристаллах сохраняется, но изменяется симметрия от пространственной группы $P2_1$ до $P2_1/n$ (см. табл. 2, **ACACMN23**). Этот фазовый переход аналогичен переходу α_1 — α_2 . Низкотемпературная фаза $Mn(aa)_3$ в данной работе обозначена α_4 .

В кристалле η -фазы ($Yb(aa)_3$, **FEVGAU**), пр. гр. $P-1$, в элементарной ячейке одна независимая молекула. Общее число молекул в элементарной ячейке равно двум, одна формы (C) и одна (C*). В плоскости (101) центры молекул образуют гексагональную сетку $2b$, в которой представлены все энантиомеры. В таких плоскостях каждая молекула вдоль оси Y имеет две трансляционно связанных аналогичных молекулы и еще четыре ближайших молекулы другой хиральности. Соседние сетки накладываются так, что гексагональное окружение дополняется до бипирамиды еще двумя молекулами той же хиральности. С учетом хиральности ближайшее окружение молекул симметрично, его можно записать для молекулы формы (C) $[2(C) + 4(C^*)] + 2(C)$, а для формы (C*) — $[2(C^*) + 4(C)] + 2(C^*)$. Если учитывать только хиральность молекул, то строение гексагональных плоскостей такое же, как и в структуре α -фазы, но наложение плоскостей другое.

Гексагональное окружение $2b$ наблюдается в β - и γ -фазах. В кристалле β -фазы ($Fe(aa)_3$, **FEACAC05**), пр. гр. $Pbca$, одна независимая молекула элементами симметрии размножается до восьми молекул в элементарной ячейке, четыре формы (C) и четыре (C*). В плоскости (002) центры молекул образуют гексагональную сетку. В ней каждая молекула окружена двумя молекулами той же хиральности, что и центральная. Эти две молекулы располагаются в положении 1, 3 или 1, 5 шестиугольника (см. рис. 2, *в*), остальные четыре — другой хиральности. Эта несимметричность в окружении одинакова как для энантиомеров (C), так и для (C*). Вдоль оси Z соседние сетки накладываются так, что гексагональное окружение дополняется до бипирамиды еще двумя молекулами другой хиральности. С учетом хиральности ближайшее окружение несимметрично, его можно записать для молекулы формы (C) $[2(C) + 4(C^*)] + 2(C^*)$, а для формы (C*) — $[2(C^*) + 4(C)] + 2(C)$.

В кристалле γ -фазы ($Al_{0.9}Fe_{0.1}(aa)_3$, **GEPTIF**), пр. гр. $Pna2_1$, четыре независимых молекулы с центрами Al(1), Al(2), Al(3) и Al(4), хиральности которых (C), (C*), (C) и (C*) соответственно. Элементы симметрии размножают каждую молекулу так, что все они в элементарной ячейке представлены двумя молекулами формы (C) и двумя молекулами (C*). Общее число молекул в элементарной ячейке 16. В плоскостях (004) центры молекул образуют гексагональную сетку. На трансляции вдоль оси Y располагаются четыре таких плоскости: (C)Al(1)+(C*)Al(3), (C)Al(2)+(C*)Al(2)+(C)Al(4)+(C*)Al(4), (C*)Al(1)+(C)Al(3) и (C)Al(2)+(C*)Al(2)+(C)Al(4)+(C*)Al(4). В каждой плоскости только два вида независимых молекул и равное число энантиомеров. С учетом только хиральности укладка молекул во всех плоскостях аналогична. Каждая молекула имеет по две ближайших молекулы той же хиральности и четыре молекулы другой хиральности. Эти две молекулы располагаются в положении 1, 3 или 1, 5 шестиугольника (см. рис. 2, *в*). Кроме того, имеются еще две ближайших молекулы другой хиральности из соседних плоскостей. С учетом хиральности ближайшее окружение несимметрично, его можно записать для молекулы формы (C) $[2(C) + 4(C^*)] + 2(C^*)$, а для формы (C*) — $[2(C^*) + 4(C)] + 2(C)$. Если рассматривать только хиральность молекул, то данная упаковка аналогична структуре β -фазы.

В кристалле $Mn(aa)_3$ (**ACACMN21**) одна независимая молекула. В элементарной ячейке четыре молекулы: две формы (C) и две (C*). Плоскости с гексагональным окружением молекул не выделяются.

Исследования β -дикетонатов металлов при низких температурах. Первые работы по исследованию теплоемкости β -дикетонатов металлов в широком интервале температур проведены в конце 60-х годов прошлого века [34]. Отметим аналогичную работу 1987 г. [35] и ряд

наших работ с В.Н. Наумовым по исследованию теплоемкости и некоторых других свойств $\text{Al}(\text{aa})_3$, $\text{Cr}(\text{aa})_3$, $\text{Fe}(\text{aa})_3$ и $\text{Ir}(\text{aa})_3$ в интервале 8—300 К в 2000—2008 гг. [36, 37]. Для $\text{Al}(\text{aa})_3$ и $\text{Ir}(\text{aa})_3$ аномалий в теплоемкости не обнаружено, а для $\text{Cr}(\text{aa})_3$ и $\text{Fe}(\text{aa})_3$ примерно при 60 К выделяются небольшие отклонения в теплоемкости, природа которых до конца пока не ясна. Кроме того было отмечено, что при пониженных температурах происходят заметные и обратимые изменения в окраске кристаллов. Наиболее заметен термохромизм для комплексов хрома. Так, по данным работы [36] при охлаждении $\text{Cr}(\text{aa})_3$ от комнатной температуры до ~210 К его темно-фиолетовая окраска не меняется. Изменение окраски происходит в интервале 210—120 К. При температуре 120 К образец становится ярко-красным. При дальнейшем понижении температуры вплоть до температуры жидкого азота его окраска больше не меняется. Таким термохромизмом обладают только ярко окрашенные комплексы. Для бесцветного $\text{Al}(\text{aa})_3$ и черного $\text{Mn}(\text{aa})_3$ при понижении температуры заметных изменений в рассеянии света нет. Было также установлено, что эта интересная особенность характерна не только для ацетилацетонатов, но и для всех комплексов, относящихся к классу β -дикетонатов металлов. При охлаждении до температуры жидкого азота β -дикетонаты металлов становятся заметно ярче и светлее, часто меняется окраска. Так, при погружении в жидкий азот темно-зеленый $\text{Co}(\text{aa})_3$ становится фиолетовым, а зеленый при комнатной температуре ацетилацетонат-гексафторацетилацетонат меди(II) становится синим [36].

Структурных исследований *трис*-ацетилацетонатов металлов при низких температурах пока немного (см. табл. 2). Они стали появляться в самом конце прошлого века. Недавно установлено, что охлаждение кристаллов $\text{Al}(\text{aa})_3$ [28] и $\text{Mn}(\text{aa})_3$ [29] до 150—100 К приводит к изменению симметрии этих комплексов. Отличия высоко- и низкотемпературных упаковок $\text{Al}(\text{aa})_3$ и $\text{Mn}(\text{aa})_3$ незначительны. Понижение симметрии объясняется тем, что при охлаждении замораживаются некоторые виды колебаний лигандов (концевых групп и хелатных узлов), в результате этого становятся различимыми те молекулы, которые при высоких температурах были эквивалентны. В данной работе мы это явление будем называть низкотемпературным структурным разупорядочением. Для $\text{Al}(\text{aa})_3$ и $\text{Mn}(\text{aa})_3$ такое разупорядочение приводит к усложнению структуры. Аналогичное понижение симметрии при 236—226 К установлено для *трис*-дипивалоилметаната $\text{Fe}(\text{III})$ [38]. Мы нашли в КБСД, что бис-гексафторацетилацетонат $\text{Cu}(\text{II})$ при комнатной температуре и при 100 К имеет немного различающиеся структуры: при 270 К **BAMGAY01** пр. гр. $P1$, $Z = 1$, $Z' = 1$ и при 100 К **BAMGAY** пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 1$, $Z' = 0,5$. При высокой температуре оба лиганда в молекуле различаются строением, а при низкой — они эквивалентны, в результате чего появляется центр инверсии. В данном случае понижение температуры приводит к упрощению структуры. Такое упорядочение можно назвать внутримолекулярным. Но известны примеры β -дикетонатов металлов, в кристаллах которых структурного упорядочения или разупорядочения нет. Как следует из табл. 2, α_1 - $\text{Co}(\text{aa})_3$, α_1 - $\text{Ru}(\text{aa})_3$ и β - $\text{Fe}(\text{aa})_3$ исследовали при комнатной и низких температурах, но изменений в симметрии не установлено. Бис-дипивалоилметанат $\text{Cu}(\text{II})$ в работе [39] исследовали при 290, 250 и 130 К, в работе [40] при 100 К. Каких-либо изменений симметрии также не установлено.

В данной работе мы проверяли, различается ли симметрия кристаллов **1**, **2**, **3** и **4** при комнатной температуре и 100—90 К. Мы смогли повторить превращение фаз $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ для $\text{Al}(\text{aa})_3$, описанное в работе [28]. Результаты работы [29] мы подтвердить полностью не смогли. Если переход $\alpha_3 \rightarrow \alpha_4$ для $\text{Mn}(\text{aa})_3$ мы смогли повторить, то подтвердить необратимость фазового перехода нам не удалось. По нашим данным, все описанные выше переходы полностью обратимы. Мы также установили, что для α_1 - $\text{Cr}(\text{aa})_3$ в интервале температур 300—90 К фазовых изменений нет. Для β -фазы $\text{Fe}(\text{aa})_3$ в интервале температур 300—90 К фазовые изменения отсутствуют, что согласуется с данными, приведенными в табл. 2.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ($\text{Al—Mn}(\text{aa})_3$, ($\text{Mn—Fe}(\text{aa})_3$, ($\text{Al—Cr}(\text{aa})_3$ И ($\text{Cr—Fe}(\text{aa})_3$

Результаты исследования кристаллов, полученных при испарении ацетоновых растворов, представлены в табл. 3—6. Температура плавления образцов определена на столике Кефлера.

Т а б л и ц а 3

Система (Al—Mn)(aa)₃

Состав стартового раствора, Al,%	Фаза при 273 К	Фаза при 90 К	$T_{пл}$, К
100	α_1	α_2	471
80	α_1	α_2	469
50	α_1	α_2	465*
40	α_1	α_2	454*
30	α_3	α_4	453*
10	α_3	α_4	448*
0	α_3	α_4	445*

* Термодеструкция.

Т а б л и ц а 4

Система (Fe—Mn)(aa)₃

Состав стартового раствора, Fe,%	Фаза при 273 К	Фаза при 90 К	$T_{пл}$, К
100	β	β	459
90	β	β	459
70	β	β	458
60	β	β	458
50	α_3	α_4	456*
30	α_3	α_4	448*
25	α_3	α_4	443*
20	α_3	α_4	441*
10	α_3	α_4	438*
2	α_3	α_4	441*
0	α_3	α_4	445*

Т а б л и ц а 5

Система (Al—Cr)(aa)₃

Состав стартового раствора, Al,%	Фаза при 273 К	Фаза при 90 К	$T_{пл}$, К
100	α_1	α_2	471
95	α_1	α_2	471
90	α_1	α_2	472
85	α_1	α_1	473
80	α_1	α_1	473
75	α_1	α_1	475
50	α_1	α_1	481
30	α_1	α_1	486
0	α_1	α_1	490

* См. сноску к табл. 3.

Т а б л и ц а 6

Система (Cr—Fe)(aa)₃

Состав стартового раствора, Cr,%	Фаза α_1		Фаза β	
	$T_{пл}$, К	Отношение Cr:Fe	$T_{пл}$, К	Отношение Fe:Cr
100	490	1:0	—	—
90	489	1:0,05	485	1:5,5
80	487	1:0,1	482	1:3
70	484	1:0,25	479	1:1,8
50	477	1:0,7	472	1:0,6
20	466	1:4	462	1:0,1
10	462	1:9	461	1:0,06
0	—	—	459	1:0

Система (Al—Mn)(aa)₃. Согласно литературным данным (см. табл. 2), Al(aa)₃ при комнатной температуре кристаллизуется в α_1 -фазе [28], а Mn(aa)₃ — в α_3 [29]. Согласно данным, приведенным в табл. 3, α_1 -фаза образуется из смесей, в которых содержание Al от 100 до 40 %. При меньшем содержании Al формируется α_3 -фаза. При понижении температуры до 90 К установлены только фазовые переходы $\alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2$ и $\alpha_3 \leftrightarrow \alpha_4$.

Результаты исследования системы (Mn—Fe)(aa)₃ приведены в табл. 4. Согласно литературным данным (см. табл. 2) Mn(aa)₃ при комнатной температуре кристаллизуется в α_3 -фазе, а Fe(aa)₃ — в β . В системе (Mn—Fe)(aa)₃ обнаружено только две фазы: α_3 и β . В этой системе не установлено образование γ -фазы, как это обнаружено в системе (Al—Fe)(aa)₃ [26]. При понижении температуры установлено только изменение фаз $\alpha_3 \leftrightarrow \alpha_4$.

Результаты исследования системы (Al—Cr)(aa)₃ приведены в табл. 5. Согласно литературным данным оба комплекса кристаллизуются в α_1 -фазе (см. табл. 2). Тщательное структурное исследование твердых растворов в этой системе при комнатной температуре уже проведено

[41], что следует также и из табл. 2. Наш интерес к данной системе обусловлен тем, что для $\text{Al}(\text{aa})_3$ известно низкотемпературное разупорядочение, а для $\text{Cr}(\text{aa})_3$ мы его не обнаружили. Поэтому основной задачей было установить, при каком соотношении компонентов наблюдается низкотемпературное разупорядочение. В результате найдено, что изменение фаз $\alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2$ при понижении температуры до 90 К заметно тогда, когда содержание Al в смеси не менее 90 %.

Результаты исследования системы $(\text{Cr—Fe})(\text{aa})_3$ приведены в табл. 6. Как следует из литературных данных, $\text{Cr}(\text{aa})_3$ и $\text{Fe}(\text{aa})_3$ кристаллизуются в α_1 - и β -фазах соответственно. Однако в этой системе, в отличие от описанных выше, обе фазы α_1 и β растут одновременно из ацетонного раствора в широком интервале соотношений между исходными комплексами. Эти фазы являются твердыми растворами, в которых α_1 -фаза обогащена Cr, а β — Fe. Образование других фаз не обнаружено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный нами подход, основанный на анализе упаковок хиральных молекул в кристалле, позволяет провести систематизацию упаковок и выделить структуры с близким строением. Нам удалось выделить три типа упаковок молекул в кристаллах с разной картиной ближайшего окружения ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \eta$), (β, β_1, γ) и (δ). На этой основе разработано обозначение фаз упаковок *трис*-ацетилацетонатов металлов, которое является развитием подхода Эстбери. Предлагаемое обозначение заключается во введении подстрочной цифровой нумерации близких по строению фаз, например, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \beta, \beta_1$. Такое обозначение весьма удобно для родственных фаз, которые либо обратимо и без разрушения кристалла могут превращаться одна в другую (α_1 и α_2, α_3 и α_4), либо успешно могут быть расшифрованы в разных пространственных группах (β и β_1).

За последние 50 лет для *трис*- β -дикетонатов металлов нарабатан большой массив структурных данных, в котором можно выделить пять типов упаковок молекул в кристаллах: $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \eta$. Это близкие структуры, отличающиеся разным типом упаковок хиральных молекул в кристалле. До конца не выясненным пока остается вопрос об условиях и методах выращивания этих фаз. В некоторых случаях параллельно могут расти несколько фаз, например α_1 и γ, α_1 и β .

В работе специально описана область 150—90 К, в которой проявляется термохромизм β -дикетонатов металлов и в некоторых случаях изменение симметрии кристаллов. Структурных исследований β -дикетонатов металлов в этой области температур пока немного. Для α_1 - $\text{Al}(\text{aa})_3$ и α_3 - $\text{Mn}(\text{aa})_3$ установлено изменение симметрии. Описанное в данной работе исследование α_1 - $\text{Cr}(\text{aa})_3$ изменения симметрии не выявило. На основании этого можно заключить, что изменение симметрии связано не с типом упаковки, а скорее это свойство металла-комплексобразователя.

Следует отметить, что небольшое изменение симметрии можно и не рассматривать как фазовое превращение. Предположим, что при низкой температуре существует некоторая фаза. Затем при повышении температуры интенсивность внутримолекулярных колебаний увеличивается. В результате этого либо разные молекулы, либо разные части одной и той же молекулы становятся все более похожими, а затем и неотличимыми. Принципиально фаза не меняется, но заметно изменяются интенсивности пиков дифракционной картины. Некоторые слабые отражения становится трудно заметить на общем фоне. И отнесение структуры к той или иной симметрии зависит от точности рентгеновского эксперимента и особенностей компьютерной обработки экспериментальных данных. Именно эта ситуация и складывается при расшифровке структуры *трис*-ацетилацетонатов некоторых металлов.

Явление термохромизма потенциально можно привлечь для подтверждения фазового перехода, так как эти явления наблюдаются в близких температурных интервалах и оба явления обратимы. Однако пока изменение симметрии установлено только для комплексов, не обладающих термохромизмом ($\text{Al}(\text{aa})_3, \text{Mn}(\text{aa})_3$), по крайней мере, в видимой области. А термохромизмом обладают комплексы, для которых изменения симметрии нет ($\text{Cr}(\text{aa})_3, \text{Fe}(\text{aa})_3$). Но, несмотря на это, мы считаем, что эти два явления взаимосвязаны, так как есть надежда, что тер-

мохромизм будет установлен для $\text{Al}(\text{aa})_3$ в ультрафиолетовой области. Кроме того, небольшие деформации в окружении металла-комплексобразователя при понижении температуры могут происходить и при сохранении общей симметрии кристалла. Чтобы надежно установить это, необходимо провести специальное исследование структуры одного и того же кристалла при температурах, при которых заметен термохромизм. А пока взаимосвязь этих двух явлений остается дискуссионной.

Проблема структур, относящихся к α -упаковкам. Из табл. 2 следует, что $\text{Mn}(\text{aa})_3$ в прошлом веке расшифровывали в α_1 -упаковке, а в этом веке, включая и настоящую работу, в α_3 и α_4 . Чтобы разобраться в этой проблеме, при выращивании кристаллов $\text{Mn}(\text{aa})_3$ мы специально добавили свободный лиганд в ацетоновый раствор. После испарения всех растворителей мы получили для $\text{Mn}(\text{aa})_3$ α_1 -фазу. Таким образом, присутствие свободного лиганда способствует образованию α_1 -фазы $\text{Mn}(\text{aa})_3$.

В заключение следует отметить, что исследования β -дикетонатов металлов, проведенные за последние 50 лет, показали, что чистота сказывается на многих свойствах этих комплексов, в том числе и на возможности выращивания кристаллов той или иной фазы. В течение этих лет постоянно повышались требования к чистоте комплексов. Так, если в большинстве ранних работ о происхождении и чистоте комплексов вообще не упоминалось, то в более поздних работах эта информация стала обязательной. Особенно возросли требования к происхождению и чистоте комплексов в XXI веке. Это и понятно, так как без этой информации невозможно ни повторить результаты, ни оценить их надежность. Поэтому дополнительно мы хотели подчеркнуть важность подробного описания характеристик исследуемых комплексов, методов выращивания кристаллов и их исследования, математических процедур обработки результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shin Y.W., Nakatani H., Uozumi T. et al. // Polym. Int. – 2003. – **52**. – P. 29 – 34.
2. Ban H.T., Kase T., Murata M.J. // Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 2001. – **39**. – P. 3733 – 3738.
3. Xu L., Trudell M.L. // Tetrahedron Lett. – 2003. – **44**. – P. 2553 – 2555.
4. Hu Q.Y., Zhao J.Q., Wang J. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2003. – **200**. – P. 271 – 277.
5. Nisibulin A.G., Moisala A., Brown D.P., Kauppinen E.I. // Carbon. – 2003. – **41**. – P. 2711 – 2724.
6. Hamerton I., Howlin B.J., Jepson P. // Coord. Chem. Rev. – 2002. – **224**. – P. 67 – 85.
7. Варламова Л.М., Тананаева О.И., Мартыненко Л.И. // Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов / под ред. В.И. Спицына – М.: Наука, 1982. – С. 184 – 199.
8. Кутайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. – М.: Наука, 1971.
9. Wright J.D. Molecular crystals. – Cambridge, Univer. Press, 1995.
10. Chemical Vapor Deposition XVI and EUROCVD-14. Proc. Internat. Symp. Paris, 2003. Electrochem. Soc. Proc. V. 2003-08 / Ed.: M.D. Allendorf, F. Maury, F. Teyssandier.
11. Proc. Fifteenth International European Conference on Chemical Vapor Deposition (EUROCVD-15). Bochum, Germany, 2005, 1. The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, USA, Proc. V. 2005-09 / Ed.: A. Devi, R. Fischer, H. Parala, M.D. Allendorf, M.L. Hitchman.
12. Fackler J.P. // Progress Inorg. Chem. – 1966. – **7**. – P. 362 – 425.
13. Moshier R.W., Sievers R.E. Gas Chromatography of Metal Chelates. – Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt: Pergamon Press, 1967.
14. Sabolovic J., Mrak Z., Kostrun S., Janekovic A. // Inorg. Chem. – 2004. – **43**. – P. 8479 – 8489.
15. Melia T.P., Merrifield R.J. // Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – **32**. – P. 2573 – 2579.
16. Beech G., Lintonbon R.M. // Thermochim. Acta. – 1971. – **3**. – P. 97 – 105.
17. Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В. // Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов / под ред. В.И. Спицына – М.: Наука, 1982. – С. 100 – 120.
18. Murray J.P., Hill J.O. // Thermochim. Acta. – 1984. – **72**. – P. 341 – 347.
19. Cavell K.J., Pilcher G.J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1977. – **73**. – P. 1590 – 1594.
20. Hill J.O., Irving R.J. // J. Chem. Soc. A. – 1968. – P. 1052 – 1054.
21. Naumov V.N., Frolova G.I., Bespyatov M.A. et al. // Thermochim. Acta. – 2005. – **436**. – P. 135 – 139.
22. Беспятов М.А., Наумов В.Н., Стабников П.А. // Журн. физ. химии. – 2008. – **4**. – С. 621 – 624.
23. Farran D.T., Jones M.M. // J. Phys. Chem. – 1964. – **68**. – P. 1717 – 1721.
24. Школьникова Л.М. // Кристаллография. – 1959. – **4**. – С. 419 – 420.
25. McClelland B.W. // Acta Crystallogr. – 1975. – **B31**. – P. 2496 – 2498.

26. *Alekseev A.V., Gromilov S.A., Baidina I.A. et al.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 2. – С. 318 – 325.
27. *Chrzanowski L.S., Lutz M., Spek A.L.* // Acta Crystallogr. – 2006. – **E62**. – m3318 – m3320.
28. *Chrzanowski L.S., Lutz M., Spek A.L.* // Ibid. – 2007. – **C63**. – m129 – m134.
29. *Geremia S., Demitri N.J.* // Chem. Education. – 2005. – **82**. – P. 460 – 465.
30. *Handbuch der Preparativen Anorganischen Chemie* / Ed. G. Brauer. – 1981. – in drei Banden.
31. *Bruker AXS Inc.* (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
32. *Astbury W.T.* // Proc. Roy. Soc. – 1926. – **A112**. – P. 448 – 467.
33. *Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А.* // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. – ВИНТИ. – 1982. – **16**. – С. 117 – 231.
34. *Melia T.P., Merrifield R.J.* // Chem. Soc. (A). – 1968. – **11**. – P. 2819.
35. *Жилина М.Н., Карякин Н.В., Маслова В.А. и др.* // Журн. физ. химии. – 1987. – **61**. – С. 1633 – 1634.
36. *Наумов В.Н., Фролова Г.И., Ногтева В.Б. и др.* // Химия в интересах устойчив. развития. – 2000. – **8**. – С. 185 – 189.
37. *Беспятов М.А., Наумов В.Н., Стабников П.А.* // Журн. физ. химии. – 2008. – **4**. – С. 1 – 4.
38. *Смоленцев А.И., Алексеев А.В., Горвард Р.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **2**. – С. 371 – 374.
39. *Sans-Lenain S., Gleizes A.* // Inorg. Chim. Acta. – 1993. – P. 67, 211.
40. *Hamid M., Mazhar M., Zeller M., Hunter A.* // Private Comm., 2005.
41. *Bott S.G., Fahlman B.D., Pierson M.L., Barron A.R.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2001. – P. 2148 – 2152.