

УДК 539.27:547.572.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГЕТИКИ β -ДИКЕТОНАТОВ. XIV.
СОСТАВ ПЕРЕГРЕТЫХ ПАРОВ И СТРОЕНИЕ МОНОМЕРНОЙ МОЛЕКУЛЫ
ТРИС-ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ИТТРИЯ $Y(C_5O_2HF_6)_3$** © 2007 Г.В. Гиричев^{1*}, В.В. Рыбкин¹, Н.В. Твердова¹, С.А. Шлыков¹,
Н.П. Кузьмина², И.Г. Зайцева²¹Ивановский государственный химико-технологический университет²Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Статья поступила 10 января 2007 г.

Молекулярное строение *трис*-гексафторацетилацетоната иттрия $Y(HFA)_3$ исследовано в рамках синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента, а также квантовохимически (DFT/B3LYP). В экспериментах по перегреву пара в двойной двухтемпературной эффузионной ячейке установлено, что до температуры ~ 200 °C обнаруживаются ионы, содержащие от одного до трех атомов металла, причем до 120 °C самый интенсивный ион имеет стехиометрию $(Y_2L_5)^+$. Разложение мономера начинает заметно проявляться выше температуры 330 °C. Электронограммы мономеров получены при $T_{\text{экс}} = 208(5)$ °C. Согласно результатам теоретических и экспериментальных исследований, молекула $Y(HFA)_3$ имеет симметрию D_3 . Угол поворота треугольных граней O—O—O относительно их положения в правильной призме составляет $14,4(1)^\circ$. Величины межъядерных расстояний и валентных углов (r_{hl} -геометрия) составили: $r(Y—O)$ 2,259(6), $r(C—O)$ 1,263(6), $r(C—C_T)$ 1,413(4), $r(C—C_F)$ 1,531(4), $r(C—F)$ 1,344(3) Å, O—Y—O 75,2(2), O—C—C_F 113,8(2), C—C_F—F 112,4(2)°. Результаты квантовохимических расчетов находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Ключевые слова: газовая электронография, расчеты по теории функционала плотности, масс-спектрометрия, молекулярная структура, *трис*-гексафторацетилацетонат иттрия.

Повышенный интерес к детальному исследованию β -дикетонатов металлов, который сохраняется на протяжении более чем трех десятилетий, обусловлен широким спектром использования этих соединений в химической промышленности [1, 2]. Соединения данного класса являются перспективными прекурсорами для технологий MO CVD, применяемых для синтеза нанопленок металлов и их соединений [3].

К настоящему времени из множества *трис*-комплексов β -дикетонатов редкоземельных элементов с различными заместителями в лигандах методом газовой электронографии определено лишь строение свободных молекул *трис*-дипивалоилметанатов $Ln(DPM)_3$, где Ln = La или лантанид, $DPM = C(CH_3)_3—CO—CH—CO—C(CH_3)_3$. Согласно данным [4–6], молекулы $Ln(DPM)_3$, где Ln=Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho и Er, обладают симметрией C_3 , координационный полиэдр LnO_6 имеет строение, близкое к тригональной призме, а хелатные фрагменты сложены по оси O...O. Более поздние исследования *трис*-дипивалоилметанатов La, Er и Lu [7–9] показали, что эти молекулы имеют симметрию D_3 с плоским строением хелатных каркасов лигандов и координационным полиэдром в виде антипризмы, и тем самым поставили под сомнение справедливость выводов, сделанных авторами [4–6] относительно строения исследованных ими DPM-комплексов лантанидов.

* E-mail: girichev@isuct.ru

Следует отметить, что геометрия молекул, рекомендуемая в работах [4—6], противоречит представлениям стереохимической модели Киперта [10], тогда как геометрия, найденная авторами работ [7—9], вполне соответствует им.

Среди *трис*-гексафторацетилацетонатов *p*-элементов III группы изучено строение молекул $\text{Al}(\text{HFA})_3$ [11], $\text{Ga}(\text{HFA})_3$ и $\text{In}(\text{HFA})_3$ [12]. Согласно этим работам, данные молекулы также имеют симметрию D_3 . Кроме того, было показано, что трифторметильные группы достаточно свободно вращаются относительно своей оси третьего порядка.

Представляется интересным сравнить строение HFA-комплексов иттрия (*d*-элемента) и *p*-элементов III группы.

Среди β -дикетонатов гексафторацетилацетонаты, как правило, обладают высокой летучестью. Состав насыщенного и перегретого пара над гексафторацетилацетонатом лютеция был изучен в работе [13]. Согласно этой работе насыщенный пар *трис*-гексафторацетилацетоната лютеция сильно димеризован, что позволяет предположить подобное поведение насыщенных паров и для *трис*-гексафторацетилацетонатов других редкоземельных элементов.

Данная работа посвящена электронографическому и квантовохимическому исследованию строения мономерной молекулы *трис*-гексафторацетилацетоната иттрия $\text{Y}(\text{HFA})_3$. Сложный состав пара существенно усложняет электронографический структурный анализ. Поэтому часть работы была посвящена исследованию состава пара $\text{Y}(\text{HFA})_3$ и поиску условий, оптимальных для изучения мономера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс $\text{Y}(\text{HFA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получен взаимодействием карбоната иттрия и гексафторацетилацетона в среде абсолютированного *n*-гексана. Реакцию проводили до прекращения выделения газа. Полученное вещество было перекристаллизовано из хлороформа и отделено от непрореагировавшего карбоната иттрия фильтрованием. Индивидуальность полученного $\text{Y}(\text{HFA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ определена по совокупности данных элементного анализа на металл, ИК-спектроскопического и масс-спектрометрического анализов.

Исследование паров $\text{Y}(\text{HFA})_3$ проводили на комплексе ЭМР-100/АПДМ-1, позволяющем осуществить синхронный электронографический и масс-спектрометрический эксперимент и автономные масс-спектрометрические измерения [14, 15].

Масс-спектры были исследованы в диапазоне 1—2500 *m/e* при энергии ионизирующих электронов 50 эВ. Было установлено, что слабо перегретые пары над $\text{Y}(\text{HFA})_3$ в существенной степени олигомеризованы. В масс-спектрах были зарегистрированы ионы, содержащие два и три атома иттрия, что свидетельствует о присутствии димерной и тримерной форм.

С целью определения состава пара и термической устойчивости молекулярных форм были выполнены эксперименты с двойной двухтемпературной эффузионной ячейкой (рис. 1). Обе камеры ячейки располагались в автономных печах сопротивления и были снабжены термопарами ВР-5/20. Препарат помещали в низкотемпературную камеру, выполненную из никеля, которая сообщалась по никелевому капилляру с высокотемпературной камерой из стали X18Н10Т, наполненной стружкой из того же материала для предотвращения прямого пролета молекул, поступающих из низкотемпературной камеры. Перегретые пары $\text{Y}(\text{HFA})_3$ изучали при поддержании постоянной температуры нижней камеры, в то время как температуру верхней камеры изменяли в интервале 87—425 °С.

На рис. 2 представлены графики температурной зависимости относительной интенсивности основных ионов в масс-спектре пара $\text{Y}(\text{HFA})_3$. Зависимость токов группы ионов, содержа-

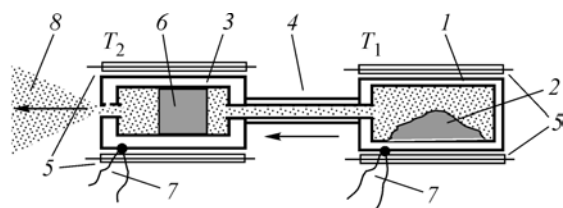


Рис. 1. Двойная двухтемпературная эффузионная ячейка (схематично): 1 — первая эффузионная ячейка (температура постоянна), 2 — твердый образец, 3 — вторая эффузионная ячейка (температура изменяется), 4 — капилляр, 5 — нагреватели, 6 — стальная стружка, 7 — термопары, 8 — молекулярный пучок

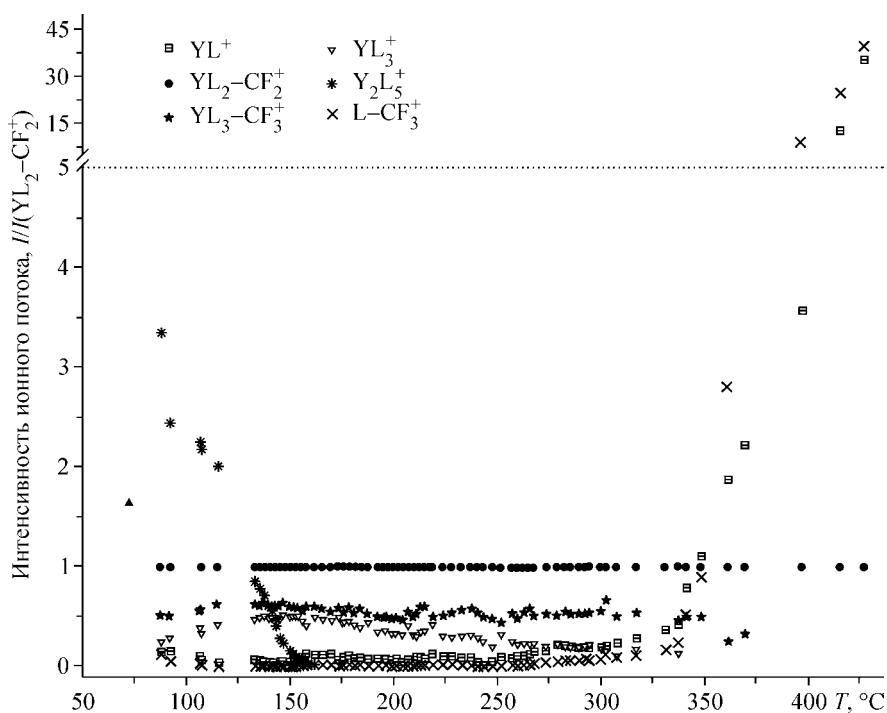


Рис. 2. Температурная зависимость относительной интенсивности основных ионов в масс-спектре пара $Y(HFA)_3$

ших в своем составе один атом иттрия, от температуры характеризуется прямыми, имеющими небольшой наклон, объясняющийся, по-видимому, температурной зависимостью масс-спектра. В то же время интенсивность осколочного иона $(Y_2L_5)^+$ димерного происхождения резко уменьшается с ростом температуры. Эти данные показывают, что димер полностью диссоциирует при температуре около $200\text{ }^\circ\text{C}$, и вплоть до температуры $330\text{ }^\circ\text{C}$ в паре присутствует лишь мономер. Выше этой температуры интенсивность ионов YL^+ и $L-CF_3^+$ в масс-спектре резко возрастает, свидетельствуя о начале термического разложения мономера.

Электроннограммы были получены при температуре $208(5)\text{ }^\circ\text{C}$. При этом была использована та же эффузионная ячейка и тот же режим эффузии, что и в экспериментах по изучению температурной зависимости состава пара. Температуру ячейки измеряли с помощью вольфрам-рениевых термопар ВР-5/20. Длину волны электронов определяли по дифракционной картине кристаллического стандарта ZnO , съемки которой проводили непосредственно до и после получения электроннограмм исследуемого вещества. Основные условия эксперимента приведены в табл. 1.

Одновременно со съемками электроннограмм проводилась запись масс-спектров исследуемого пара. Относительная интенсивность ионных токов приведена в табл. 2 и на рис. 3; данные свидетельствуют о том, что в паре присутствуют только мономерные молекулы *трис*-гексафтор-

Т а б л и ц а 1

Условия синхронного электроннографического и масс-спектрометрического эксперимента

Расстояние сопло ампулы — фотопластинка, мм	338	598
Интенсивность электронного пучка, мкА	0,44	1,47
Ионизирующее напряжение, В	50	50
Температура верхней камеры эффузионной ячейки, $^\circ\text{C}$	208(5)	208(5)
Температура нижней камеры эффузионной ячейки, $^\circ\text{C}$	104(5)	100(5)
Длина волны быстрых электронов, Å	0,04389(3)	0,04388(4)
Время экспозиции электроннограмм, с	62	112
Остаточное давление в дифракционной камере, мм рт.ст.	$(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$

Интенсивность токов основных ионов в масс-спектрах $Y(HFA)_3$, записанных во время съемки электронограмм

Ион	m/e	Относительная интенсивность, % ($T = 208(5)^\circ C$)	
		Расстояние сопло—фотопластинка 338 мм	Расстояние сопло—фотопластинка 598 мм
CF_3^+	69	34,6	31,1
$(L-CF_3)^+$	138	6,3	5,5
$(YL)^+$	296	64,6	64,3
$(YL+CF_2)^+$	346	15,3	16,8
$(YL_2-2CF_2)^+$	403	8,4	7,8
$(YL_2-CF_2)^+$	453	100,0	100,0
$(YL_2)^+$	503	55,9	64,9
$(YL_3-CF_3)^+$	641	53,4	55,3
$(YL_3)^+$	710	35,2	37,5

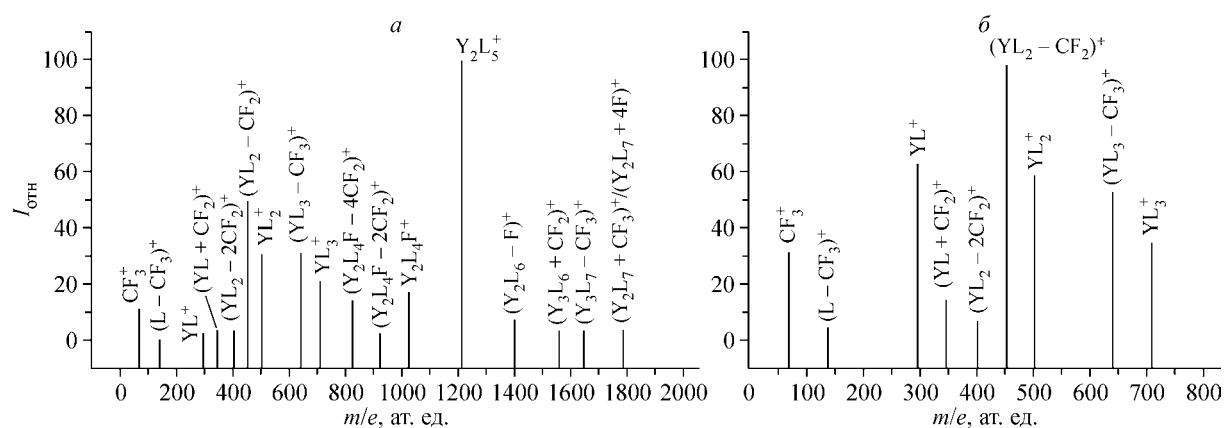


Рис. 3. Относительная интенсивность ионных токов в масс-спектрах пара $Y(HFA)_3$:
 а — масс-спектр перегретого пара при температуре $115(5)^\circ C$; б — масс-спектр перегретого пара при температуре $208(5)^\circ C$, записанных во время электронографического эксперимента

ацетилацетоната иттрия. Данные табл. 2 демонстрируют удовлетворительную воспроизводимость интенсивности ионных токов масс-спектров, записанной во время двух электронографических экспериментов.

Электронограммы были отфотометрированы с помощью автоматического микроденситометра [16]. Усредненные функции интенсивности были получены в диапазонах углов рассеяния $s_1 = 1,1 \div 15,5 \text{ \AA}^{-1}$ (расстояние сопло — фотопластинка $L_1 = 598 \text{ мм}$) и $s_2 = 2,6 \div 27,0 \text{ \AA}^{-1}$ ($L_2 = 338 \text{ мм}$).

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

С целью дополнения электронографических данных были выполнены квантовохимические расчеты строения и силового поля HFA -комплекса иттрия в электронном состоянии $1A^1$ методом $B3LYP$ при помощи программы Gaussian-03 [17]. Были использованы встроенные в программу Gaussian-03 базисы SDD для атома Y и 6-31G* для атомов O , C , F и H . Силовое поле молекулы $Y(HFA)_3$ было использовано для оценки обобщенных среднеквадратичных амплитуд колебаний при температуре электронографического эксперимента с помощью программы Shrink [18] с учетом нелинейности связи между декартовыми и внутренними колебательными координатами. Рассчитанные величины параллельных амплитуд колебаний $I_{расч}$ для основных

Т а б л и ц а 3

Структурные параметры молекулы $Y(HFA)_3$ по DFT расчетам и данным метода газовой электронографии

Межъядерное расстояние	B3LYP/SDD, 6-31G* r_e	Δr_{h1}^{**}	Δr_g^{**}	Δl^{**}	$l_{расч}$	$\Delta = r_{h1} - r_a$
Y—O*	2,268	2,259(6)	2,251(1)	0,087(2)* p_2	0,086	0,012
C—O*	1,267	1,263(6)	1,264(6)	0,037(4)* p_1	0,042	0,0004
C—C _T *	1,400	1,413(4)	1,405(1)	0,051(4) (p_1)	0,055	-0,10
C—C _F	1,538	1,531(4)	1,531(4)	0,049(4) (p_1)	0,053	0,002
C _F —F*	1,346	1,344(3)	1,343(3)	0,042(4) (p_1)	0,046	0,002
Y—C _T	3,741	3,724(10)	3,688(10)	0,102(6)* p_4	0,105	0,039
Y—C	3,289	3,274(8)	3,243(8)	0,088(6) (p_4)	0,90	0,0329
Y—C _F	4,611	4,591(10)	4,544(10)	0,111(12)*	0,111	0,050
O ₁ ...O ₂	2,766	2,758(7)	2,746(7)	0,142(8)* p_3	0,147	0,146
O ₁ ...O ₃	3,315	3,198(8)	3,171(8)	0,249(6) (p_4)	0,312	0,045
O ₁ ...O ₆	3,456	3,710(9)	3,656(9)	0,256(6) (p_4)	0,298	0,073
O ₁ ...O ₄	4,488	4,406(11)	4,351(11)	0,173(12)* p_5	0,143	0,062
Y...F	4,903	4,789(12)	4,755(12)	0,204(12) (p_5)	0,244	0,043
Y...F	4,957	5,049(14)	5,005(14)	0,220(8)* p_6	0,268	0,053
Y...F	5,679	5,641(12)	5,557(12)	0,131(11)* p_7	0,122	0,087

$$R_f = 4,3 \%^{***}$$

* Независимые параметры, p_i — группа варьируемых в анализе МНК амплитуд колебаний, где i — номер группы.

** Величины межъядерных расстояний в Å; в скобках приведены величины полных погрешностей для межъядерных расстояний, рассчитанные по формуле $\sigma = (\sigma_{масс}^2 + (2,5\sigma_{МНК})^2)^{1/2}$, где $\sigma_{масс} = 0,002r$, для амплитуд колебаний и углов принято $\sigma = 3\sigma_{МНК}$.

$$*** R_f = \left[\frac{\sum w(s) [sM_{эксп}(s) - hsM_{теор}(s)]^2}{\sum w(s) [sM_{эксп}(s)]^2} \right]^{1/2}$$

термов сопоставлены с экспериментальными значениями в табл. 3. Там же приведены значения колебательных поправок к межъядерным расстояниям.

При интерпретации электронографических данных использовали модель геометрического строения молекулы $Y(C_5O_2HF_6)_3$ симметрии D_3 (рис. 4). Модель включала 12 независимых параметров: пять межъядерных расстояний (Y—O, O—C, C—C_T, C_F—F(1), C—H), пять валентных углов ($\angle OYO$, $\angle YOC$, $\angle OCC_F$, $\angle CC_F F(1)$, $\angle FC_F F$) и два двугранных угла: ϕ — угол поворота лигандов вокруг оси C_2 , проходящей через атомы Y—C_T и γ — угол вращения групп CF₃ относительно оси, проходящей через атомы C—C_F. Различие в длинах связей C—C_T и C—C_F было заимствовано из результатов квантовохимических расчетов и зафиксировано в ходе анализа МНК. Кроме того, при описании геометрии групп CF₃ были использованы полученные в квантовохимических расчетах значения разности между расстояниями C_F—F(1) и C_F—F(2)=C_F—F(3), а также между углами $\angle CC_F F(1)$ и $\angle CC_F F(2) = \angle CC_F F(3)$. Межъядерное расстояние и амплитуда колебания для термина C_T—H были приняты равными полученным в теоретических расчетах и в ходе структурного анализа не менялись.

Величины зависимых межъядерных расстояний определяли в рамках r_{h1} -структуры.

Анализ МНК функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния проводили по модифицированной программе KSED-35, алгоритм которой сходен с описанным в работе

Величины основных валентных и торсионных углов и нормированного координационного размера молекулы $Y(HFA)_3$ по данным DFT расчетов и метода газовой электронографии

Параметр	B3LYP/SDD r_e	ЭГ* r_α	Параметр	B3LYP/SDD r_e	ЭГ* r_α
$\angle O_1YO_2$	75,2	75,2(2)	b^{**}	1,220	1,221(4)
$\angle CC_rC$	121,2	121,2(10)	φ^{***}	23,6	19,3(4)
$\angle OCC_F$	113,8	113,8(2)	θ^{****}	17,1	14,3(7)
$\angle CC_rF$	112,4	112,4(2)	γ^{*****}	3,6	17,5(10)
$\angle YOC$	135,0	134,9(3)			

* Величины межъядерных расстояний в Å, углы (\angle_{hl}) в град.; в скобках приведены величины полных погрешностей для углов, рассчитанные 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 принято $\sigma = 3\sigma_{\text{МНК}}$.

** b — нормированный координационный размер $b = r(O_1 \cdots O_2)/r(M-O)$.

*** φ — угол поворота лигандов вокруг своей оси C_2 относительно их положения в модели D_{3h} .

**** θ — угол поворота верхней и нижней треугольных граней координационного полиэдра YO_6 от положения в модели D_{3h} .

***** γ — угол поворота группы CF_3 от положения, в котором связь C_F-F , лежащая в плоскости хелатного кольца, "заслоняет" связь $C-C_r$ лиганда.

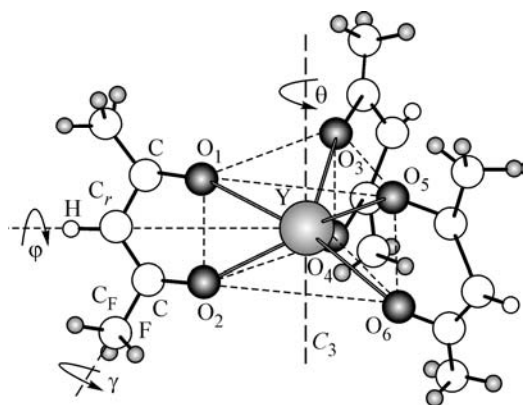


Рис. 4. Модель молекулы $Y(HFA)_3$ при симметрии D_3

[19]. Уточнение амплитуд колебаний для термов с близкими межъядерными расстояниями осуществляли посредством их варьирования в группах. В ходе анализа МНК обнаружилось, что рассчитанные по квантовохимическому силовому полю амплитуды колебаний некоторых термов, отвечающих дальним межъядерным расстояниям, плохо удовлетворяют функции радиального распределения $f(r)$. Поэтому их стартовые значения в анализе МНК были несколько изменены. Окончательные значения

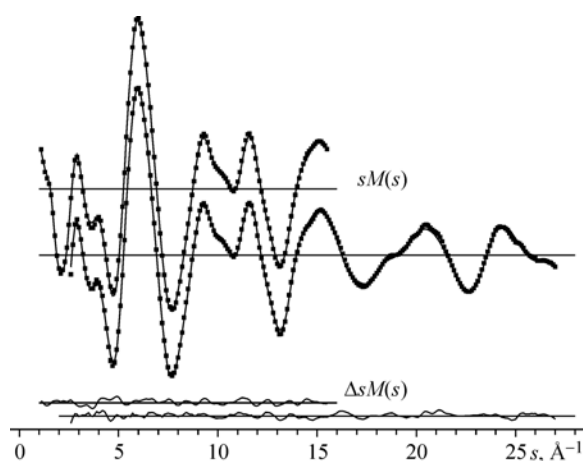


Рис. 5. Функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ молекулы $Y(HFA)_3$: экспериментальные (\bullet), теоретические для модели D_3 (—), а также разностные функции $\Delta sM(s)$

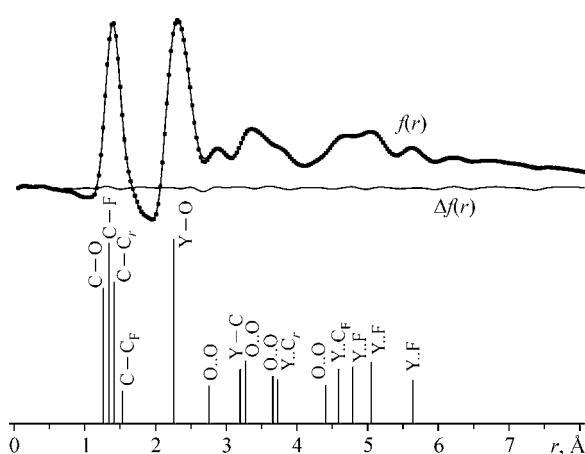


Рис. 6. Кривые радиального распределения $f(r)$ молекулы $Y(HFA)_3$, соответствующие экспериментальным функциям $sM_{\text{эксп}}(s)$ (\bullet) и теоретической функции $sM_{\text{теор}}(s)$ (—), а также разностная функция $\Delta f(r)$

структурных параметров представлены в табл. 3 и 4. На рис. 5 и 6 приведены графики экспериментальных функций $sM(s)$ и $f(r)$ с их теоретическими аналогами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В масс-спектре слегка перегретого пара $Y(\text{HFA})_3$ обнаружены ионы, содержащие один, два и три атома металла. Самый интенсивный ион имеет стехиометрию $(Y_2L_5)^+$ и происходит, как минимум, из димерной молекулы Y_2L_6 . Таким образом, можно утверждать, что пар над $Y(\text{HFA})_3$ содержит мономерные и олигомерные формы не менее, чем димерного состава. При перегреве паров было установлено, что с ростом температуры происходит снижение интенсивности ионных токов, относящихся к формам, содержащим два атома металла, которые перестают существовать в газовой фазе при температурах камеры перегрева выше 200°C . Особенностью зарегистрированных масс-спектров $Y(\text{HFA})_3$ является то, что под действием электронного удара ($U_{\text{иониз}} = 50 \text{ В}$) высока вероятность образования ионов, в которых органические лиганды или радикалы CF_3 в лиганде замещены на атомы фтора (см. рис. 3). Такая же картина характерна и для масс-спектров $\text{Lu}(\text{HFA})_3$ [13].

Согласно результатам структурного анализа, молекула $Y(\text{HFA})_3$ имеет симметрию D_3 с окружением центрального атома, представляющим собой скрученную антипризму, и с плоским строением хелатных фрагментов.

Результаты теоретических расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментально установленной структурой координационного полиэдра MO_6 свободной молекулы $Y(\text{HFA})_3$, на что указывают близкие величины нормированного координационного размера и угла поворота θ (см. табл. 4). Рассчитанный на основании экспериментальных величин нормированного координационного размера и угла ϕ угол поворота θ равен $14,3(7)^\circ$. Для координационного полиэдра YO_6 теория Киперта [10] предсказывает величину $25,2(1)^\circ$. Несмотря на значительное различие между теоретическим и экспериментальным значением угла θ , модельные представления подтверждают предположение об антипризматическом строении координационного полиэдра.

Отметим, что в структурном электронографическом анализе были использованы в качестве стартовых значений геометрия молекулы и среднеквадратичные амплитуды колебаний, рассчитанные квантовохимически (см. выше). Кроме того, в ходе анализа МНК учитывали расчетные колебательные поправки к расстояниям, а также соотношения некоторых межъядерных расстояний. Однако такое привнесение информации из квантовохимических расчетов не могло существенно повлиять на результаты структурного исследования, поскольку и геометрия, и амплитуды колебания подвергались уточнению, а зафиксированные значения поправок к расстояниям были существенно меньше погрешностей определения этих параметров.

Параметры, полученные из электронографического эксперимента и расчета DFT, находятся в удовлетворительном согласии. Наибольшее расхождение наблюдается для значения угла поворота трифторметильных групп γ (см. табл. 4). Так, расчетное значение — $3,6^\circ$ — близко к нулю, а экспериментальное составляет $17,5(10)^\circ$. Одна из возможных причин расхождения — низкий потенциальный барьер вращения трифторметильных групп и, как следствие, неудовлетворительное описание нежестких мод гармоническим силовым полем. Это предположение подтверждается низкими значениями частот колебательных мод, описывающих торсионные колебания групп CF_3 (две трижды вырожденные частоты -24 см^{-1} и 26 см^{-1} по данным расчета DFT). Таким образом, значение угла γ , найденное электронографически в терминах r_{h1} -геометрии, существенно отличается от расчетного значения, формально являющегося равновесным.

Представляет интерес сравнение структур исследованных *трис*-гексафторацетилацетонатов *p*-, *d*- и *f*-элементов III группы. Из данных, приведенных в табл. 5, видно, что при существенных различиях в параметрах координационных полиэдров параметры хелатных фрагментов слабо зависят от иона-комплексообразователя. На рис. 7 представлены кривые зависимости межъядерных расстояний металл—элемент от порядкового номера металла для галогенидов и *трис*-гексафторацетилацетонатов галлия, иттрия и индия [20—26]. Из рисунка видно, что зависимость симбатна для галогенидов и HFA-комплексов. В частности, в обоих

Величины основных структурных параметров молекул Ga(HFA)₃, Y(HFA)₃, In(HFA)₃ и Lu(HFA)₃ по данным метода газовой электрографии

Параметр	Ga(HFA) ₃ [12] r_a^*	Y(HFA) ₃ r_{h1}^*	In(HFA) ₃ [12] r_a^*	Lu(HFA) ₃ [13] r_{h1}^*
$r(M-O)$	1,945(4)	2,259(6)	2,215(5)	2,204(8)
$r(C-O)$	1,262(7)	1,263(6)	1,251(5)	1,253(9)
$r(C-C_r)$	1,384(1)	1,413(4)	1,392(6)	1,402(6)
$r(C-C_F)$	1,524(5)	1,531(4)	1,527(4)	1,541(6)
$r(C_F-F)$	1,337(2)	1,344(3)	1,338(2)	1,341(3)
$\angle MOC$	127,8(6)	134,9(3)	126,4(6)	134,8(1,1)
$\angle OMO$	90,3(5)	75,2 (2)	84,8(4)	76,5(0,4)
$\angle OCC_F$	114,1(5)	113,8(2)	114,1(5)	116,4(1,2)
$\angle CCF$	111,2(2)	112,4(2)	110,6(3)	110,7(0,3)
b^{**}	1,998(7)	1,221(4)	1,918(11)	1,238(4)
θ^{**}	49,9(4)	14,3(7)	48,4(4)	20,1(0,3)
γ^{**}	21,5(11)	17,5(10)	18,9(12)	5,4(6,2)

* Величины межъядерных расстояний в Å, углы (\angle_α или h_1) в град.; в скобках приведены величины полных погрешностей для межъядерных расстояний, которые рассчитывали 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 принято $\sigma = 3\sigma_{\text{МНК}}$.

** Пояснение к структурным параметрам см. табл. 3.

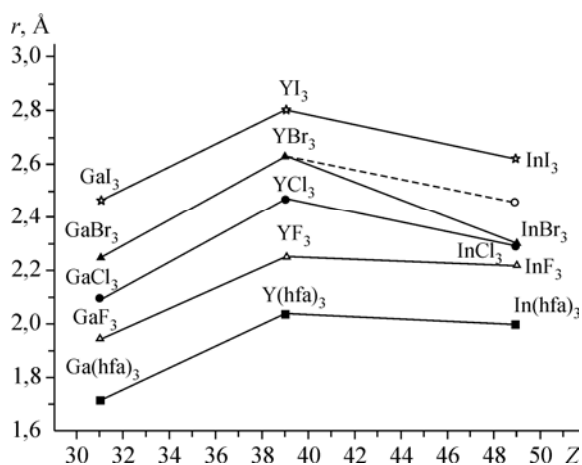


Рис. 7. Зависимости межъядерных расстояний металл—элемент от порядкового номера металла для галогенидов и трис-гексафторацетилацетонатов галлия, иттрия и индия

случаях наблюдается так называемое d -сжатие — уменьшение межъядерных расстояний соединений индия по отношению к соединениям иттрия. Следует отметить, что величина $r(\text{In—Br})$ в справочнике [25] дается, по-видимому, с большой погрешностью. Более реалистичной выглядит величина $\sim 2,45$ Å (экстраполяция пунктирной линией на рис. 7).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 04-03-32661) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-9574.2006.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов / Под ред. В.И. Спицына. — М.: Наука, 1985.
2. Применение металлоорганических покрытий и материалов / Под ред Г.А. Разуваева. — М.: Наука, 1986.
3. Суздальев И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов — М.: URSS, 2005.
4. Shibata S., Iijima K., Kimura S. // J. Mol. Struct. — 1985. — **131**. — P. 113.
5. Shibata S., Iijima K., Inuzuka T. // Ibid. — 1986. — **140**. — P. 65.
6. Shibata S., Iijima K., Inuzuka T. et al. // Ibid. — 1986. — **144**. — P. 351.

7. Giricheva N.I., Belova N.V., Shlykov S.A. et al. // *Ibid.* – 2002. – **605**. – P. 171.
8. Гуричева Н.И., Белова Н.В., Гуричев Г.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 5. – С. 843.
9. Belova N.V., Girichev G.V., Hinchley S.H. et al. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2004. – P. 1715.
10. Кунерт Д. Неорганическая стереохимия. Шестикоординационные соединения типа [M(бидентантный лиганд)₃]. – М.: Мир, 1985.
11. Morris M.L., Hilderbrandt R.L. // *J. Mol. Struct.* – 1979. – **53**. – P. 69 – 80.
12. Brain P.T., Bühl M., Robertson H.E. et al. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1998. – P. 545 – 551.
13. Гуричев Г.В., Твердова Н.В., Гуричева Н.И. и др. // Журн. физ. химии. – 2007 (в печати).
14. Гуричев Г.В., Уткин А.Н., Ревичев Ю.Ф. // Приборы и техника эксперимента. – 1984. – № 2. – С. 187.
15. Гуричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф. // Там же. – 1986. – № 4. – С. 167.
16. Гуричев Е.Г., Захаров А.В., Гуричев Г.В. Базанов М.И. // Изв. вузов. Технол. текст. пром. – 2000. – № 2. – С. 142.
17. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr., T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Baron E.V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cros J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez Z.C., Pople J.A. – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003. 15. SDD, Gaussian-03, Revision B. 03.
18. Sipachev V.A. // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 1985. – **121**. – P. 143 – 151.
19. Andersen B., Seip H.M., Strand T.G., Stolevik R. // *Acta Chem. Scand.* – 1969. – **23**. – P. 3224 – 3234.
20. Subbotina N.Yu., Girichev G.V. // 13 Austin Symp. Mol. Struct., 1990. – P. 119.
21. Linelli B., Cazzoli G., Lattanzi F. // *J. Mol. Spectroscop.* – 1983. – **100**, N 1. – P. 174 – 181.
22. Haaland A. et al. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1992. – P. 2209 – 2214.
23. Петров В.М., Гуричева Н.И., Гуричев Г.В. и др. // Журн. структур. химии. – 1990. – **31**, № 2. – С. 46 – 51.
24. Гуричева Н.И., Гуричев Г.В., Петров В.М. и др. // Там же. – 1988. – **29**, № 5. – С. 46 – 53.
25. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. – Справочник. Т. 1–4, кн. 1. – М.: Наука, 1979.
26. Молекулярные постоянные неорганических веществ. – Справочник/ под. ред. К.С. Краснова. – Л.: Химия, 1979.