005053435

На правах рукописи

ЖУКОВА ТАТЬЯНА АЛЕКСАНДРОВНА

СТРОЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИКА СУБЛИМАЦИИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ IIIA ПОДГРУППЫ С ДИПИВАЛОИЛМЕТАНОМ

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

18 ОКТ 2012

Иваново – 2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Белова Наталья Витальевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Беляков Александр Васильевич
(ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», заведующий кафедрой общей физики)

кандидат химических наук, доцент
Петров Вячеслав Михайлович
(ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный университет», доцент кафедры физической химии)

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», Химический факультет (г. Москва)

Защита состоится «12» ...11... 2012 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.063.06 при Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу: 153000, г. Иваново, пр.Ф.Энгельса, д. 7.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 10.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: пр. Ф. Энгельса, 7, 153000, Иваново. Тел./факс: (4932)32-54-33, e-mail: dissovet@isuct.ru.

Автореферат разослан «01» ...10... 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.063.06 Е.В.Егорова

e-mail: Egorova-D6@yandex.ru

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Особенности строения молекул определяют комплекс физико-химических свойств веществ, что делает структурные исследования неотъемлемой частью современной химии. Представления об электронном и геометрическом строении молекул приобретают особую важность при описании многоатомных систем, для которых характерна структурная нежесткость. Следует отметить, что особую ценность имеют данные для свободных молекул, когда отсутствуют коллективные взаимодействия, вносящие трудно предсказуемые возмущения молекулярной структуры.

Объектами исследования в данной работе являются дипивалоилметанаты металлов IIIA подгруппы, относящиеся к классу бета-дикетонатов. Летучие бета-дикетонаты металлов нашли широкое применение для транспорта металлов через газовую фазу с целью решения широкого круга технических и исследовательских задач. Совокупность таких практически важных свойств, как высокая летучесть, термическая устойчивость, относительная простота синтеза и очистки обусловливает широкое применение β-дикетонатов металлов в качестве прекурсов в технологиях химического осаждения из газовой фазы (Metal Organic Chemical Vapor Deposition – MO CVD, или Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition – PE CVD), с помощью которых получают металлические и оксидные покрытия и пленки различного назначения. Эти технологии также используются для разделения редкоземельных элементов и получения сверхчистых материалов и выделения короткоживущих изотопов.

Исследование влияния различных условий на образование покрытий и пленок, полученных методом MO CVD, требуют достоверных знаний о физико-химических свойствах комплексов β-дикетонатов, а также о молекулярных формах присутствующих в парах. Особую актуальность приобретает изучение состава паров β-дикетонатов, их термической стабильности и термодинамики сублимации.

Исследование строения свободных молекул бета-дикетонатов важно для понимания и объяснения их поведения в газовой фазе, а также представляет интерес с точки зрения координационной химии и неорганической стереохимии.

Цель работы. Целью настоящей работы является установление закономерностей в структуре молекул трис-дипивалоилметанатов бора, алюминия, галлия, индия, таллия, влияния природы металла на структуру координационного полиэдра и строение лигандов в комплексах $M(thd)_3$[1], а также на величину энтальпии сублимации $M(thd)_3$.

Конкретные задачи работы:

- получение масс-спектрометрическим методом сведений о составе насыщенного пара над дипивалоилметанатами алюминия, галлия и индия;
- определение энтальпий парообразования дипивалоилметанатов алюминия, галлия и индия;
- выполнение квантово-химических расчетов строения и силовых полей свободных молекул трис-дипивалоилметанатов металлов IIIA подгруппы;
- изучение распределения электронной плотности в молекулах $M(thd)_3$;
- определение геометрического строения комплексов $M(thd)_3$ (M=Al, Ga, In) в газовой фазе электронографическим методом;

[1] thd – 2,2,6,6-tetramethyl-heptane-3,5-dione

- получение и интерпретация ИК спектров дипивалоилметанов алюминия, галлия и индия;
- установление закономерностей влияния замены центрального атома на структурные параметры и термодинамику сублимации в ряду дипивалоилметанатов металлов IIIA подгруппы.

Объекты исследования. $B(thd)_3$, $Al(thd)_3$, $Ga(thd)_3$, $In(thd)_3$, $Tl(thd)_3$

Методы исследования. Электронография, масс-спектрометрия, квантово-химические расчеты, ИК-спектроскопия.

Научная новизна работы

Выполнено квантово-химическое исследование геометрического строения молекул трис-дипивалоилметанатов металлов IIIA подгруппы. Электронографическим методом получены структурные параметры молекул трис-дипивалоилметанатов алюминия и индия. На основе повторной интерпретации электронографических данных исправлены существовавшие в литературе структурные ошибки для комплекса $Ga(thd)_3$.

Выполнен анализ распределения электронной плотности в изученных молекулах, сделаны выводы о природе химических связей в хелатном кольце комплексов. На основании анализа совокупности экспериментальных и теоретических данных сделаны выводы об особенностях строения координационного полиэдра, а также влиянии природы центрального атома на структуру комплексов.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом состава газовой фазы определены энтальпии сублимации дипивалоилметанатов алюминия, галлия и индия.

Получены и интерпретированы ИК спектры комплексов трис-дипивалоилметанатов алюминия, галлия и индия.

Практическая значимость работы. Использование трис-дипивалоилметанатов металлов в качестве прекурсов в газофазных методах получения покрытий и пленок (методы CVD) невозможно без детальной информации о структуре и термодинамических свойствах этих соединений. Полученные в данной работе сведения о строении молекул и термодинамике парообразования исследуемых соединений могут быть использованы для выбора оптимальных условий проведения технологических процессов осаждения из газовой фазы.

Полученные экспериментальные и теоретические данные о строении молекул трис-дипивалоилметанатов металлов дополняют и уточняют существующие литературные структурные данные для этого класса соединений. Найденные в работе геометрические параметры молекул могут быть включены в международное справочное издание Ландольд-Бернштейн «Структурные данные для свободных многоатомных молекул», в международное справочное издание “MOGADOC” (г.Ульм, Германия).

Личный вклад автора Проведение фотометрического эксперимента и обработка данных электронографического, масс-спектрометрического и спектроскопического исследований; участие в проведении квантово-химических исследований; участие в проведении масс-спектрометрических экспериментов; участие в обсуждении результатов исследований.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Молекулярное строение трис-дипивалоилметанатов бора, алюминия, галлия, индия, таллия по данным метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов.
2. Закономерности влияния природы центрального атома металла на структуру координационного полиэдра MO_6 и лигандов в комплексах $M(thd)_3$.
3. Природа химической связи в хелатном кольце трис-дипивалоилметанатов металлов IIIA подгруппы.
4. Внутримолекулярные перегруппировки в координационном полиэдре MO_6 комплексов $M(thd)_3$ (M=Al, Ga, In, Tl).
5. Энтальпии сублимации трис-комплексов $M(thd)_3$ (M=Al, Ga, In).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых научных журналах (из них 4 статьи в журналах Перечня ВАК) и 3 публикации в сборниках материалов научных конференций.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на XIII Европейском симпозиуме по газовой электронографии (Блаубойрен, Германия, 2009 г.), на V и VI международных Российско-Германских семинарах по проблемам изучения структуры и энергетики молекул в газовой фазе (Иваново, 2008 и 2010 гг.), IV и V Школах-семинарах молодых ученых «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2009 и 2011 г.), на заседаниях Ивановского городского семинара по структуре и энергетике молекул (Иваново, 2012 г.).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, списка литературы, включающего 144 наименования отечественных и зарубежных источников. Работа изложена на 147 страницах машинописного текста, включает 29 рисунков и 36 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обосновывается актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, указаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1 Обзор литературы. Представлены данные о составе паров и термодинамических характеристиках процессов испарения и сублимации различных трис-комплексов β-дикетонатов. Проведен анализ имеющихся в литературе сведений о структуре свободных молекул трис-комплексов β-дикетонатов различных металлов, исследованных методом газовой электронографии и посредством квантово-химических расчетов, рассмотрены работы по изучению строения трис-β-дикетонатов в кристаллической фазе. Рассмотрены работы, посвященные изучению особенностей колебательных спектров трис-β-дикетонатов металлов.

Глава 2 Теоретические основы методов исследования и методико-экспериментальная база. Приведено краткое описание комплекса ЭМР-100/АПДМ-1, который позволяет проводить как автономные электронографический (ЭГ) и масс-спектрометрический (МС) эксперименты, так и синхронную регистрацию масс-спектров и электронограмм. Приведены основные условия ЭГ/МС экспериментов, изложены элементы методики обработки электронографических

данных, использованные в работе. Представлено краткое описание масс-спектрометра МИ-1201, переоборудованного для термодинамических исследований, а также описаны элементы методики и условия проведения термодинамических исследований. Описаны условия получения инфракрасных спектров исследованных комплексов. Приведены некоторые теоретические положения и детали выполненных квантово-химических расчетов.

Глава 3 Масс-спектрометрические исследования термодинамики процессов сублимации дипивалоилметанатов алюминия, галлия и индия.

На рис.1 представлены масс-спектры насыщенных паров трех исследованных комплексов.

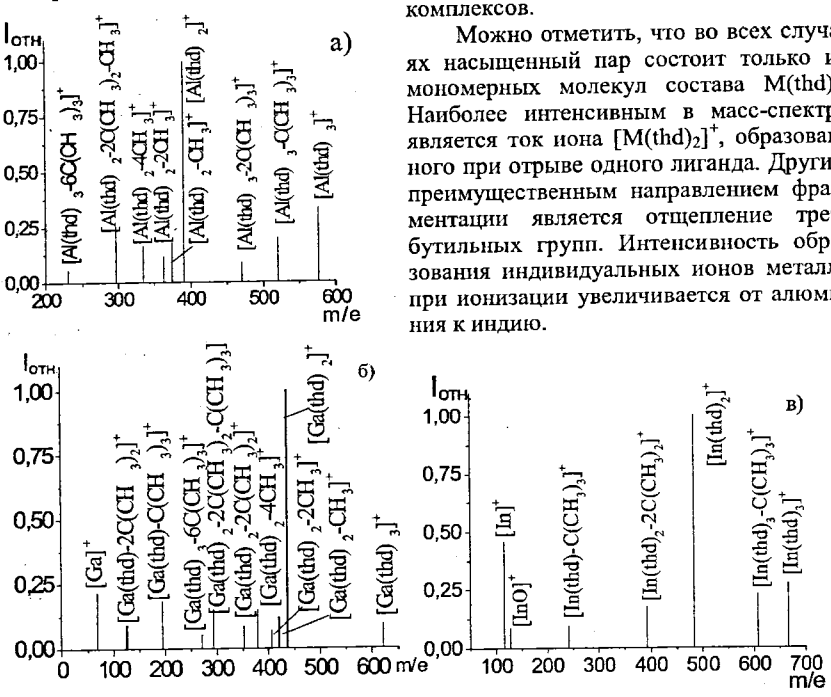

Рис. 1. Масс-спектры насыщенных паров дипивалоилметанатов: а) $Al(thd)_3$ ($U_{ион.}$=25В), б) $Ga(thd)_3$ ($U_{ион}$=35В), в) $In(thd)_3$($U_{ион}$=33В).

Можно отметить, что во всех случаях насыщенный пар состоит только из мономерных молекул состава $M(thd)_3$. Наиболее интенсивным в масс-спектре является ток иона $[M(thd)_2]^+$, образованного при отрыве одного лиганда. Другим преимущественным направлением фрагментации является отщепление трет-бутильных групп. Интенсивность образования индивидуальных ионов металла при ионизации увеличивается от алюминия к индию.

Процессы сублимации трис-дипивалоилметанатов алюминия, галлия и индия были изучены в рамках второго закона термодинамики эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара в диапазоне температур 327-373 К ($Al(thd)_3$), 328-363 К ($Ga(thd)_3$), 321-356 К ($In(thd)_3$). На рис.2 приведены температурные зависимости токов наиболее интенсивных ионов $[M(thd)_2]^+$ и молекулярных ионов $[M(thd)_3]^+$. Можно считать, что точки на приведенных зависимостях отвечают равновесным состояниям, поскольку гистерезисные явления при увеличении/уменьшении температуры пара выражены слабо. Во всех случаях функции $ln(I \cdot T)=f(1/T)$ хорошо аппроксимируются линейными зависимостями, что

характерно для процесса парообразования, протекающего в данном диапазоне температур без изменения агрегатного состояния конденсированной фазы.

Определенные на основании полученных температурных зависимостей ионных токов энтальпии сублимации приведены в табл.1. Можно отметить тенденцию уменьшения величин $\Delta H^0_{субл}$ в ряду $Al(thd)_3$-$Ga(thd)_3$-$In(thd)_3$, что может быть связано с увеличением массы молекул и уменьшением жесткости координационного полиэдра MO_6 в данном ряду.

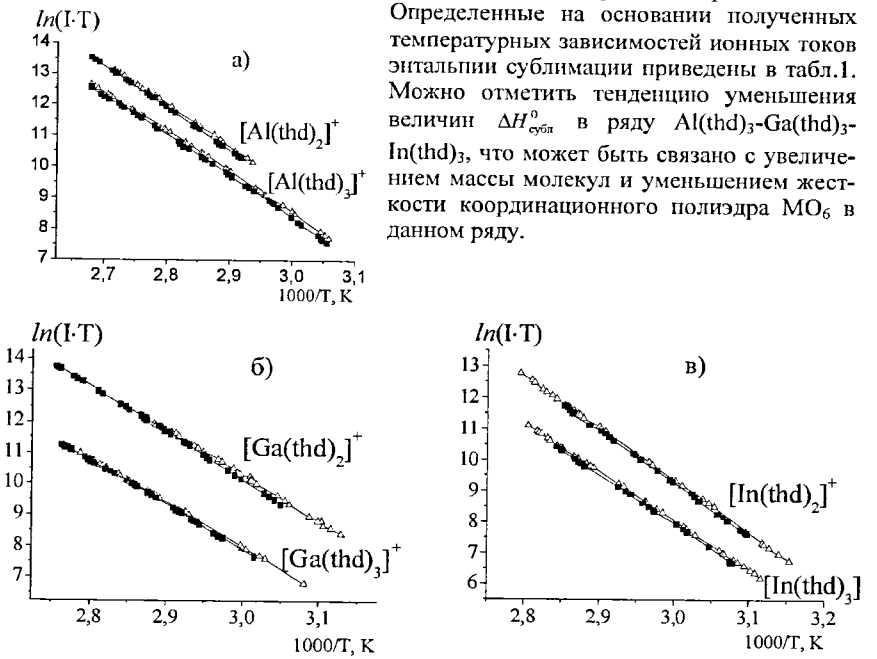

Рис. 2 Температурные зависимости ln(I·T)=f(1000/T) токов наиболее интенсивных ионов в масс-спектрах дипивалоилметанатов:
а) $Al(thd)_3$. б) $Ga(thd)_3$, в) $In(thd)_3$.
Δ – соответствует процессу нагрева ячейки; - соответствует процессу охлаждения ячейки.

Таблица 1. Энтальпии сублимации дипивалоилметанатов алюминия, галлия и индия.

	$Al(thd)_3$	$Ga(thd)_3$	$In(thd)_3$
$\Delta H^0_{субл.}$, кДж/моль	109.6±2.0	118.8±2.0	135.1±2.0

Глава 4 Строение молекул трис-дипивалоилметанатов металлов IIIA подгруппы.

4.1. Квантово-химическое исследование структуры молекул $M(thd)_3$ (M=B, Al, Ga, In, Tl).

Все квантово-химические расчеты выполнены с использованием программного комплекса GAUSSIAN 03 и теории функционала электронной плотности (вариант B3LYP). Во всех расчетах для атомов B, C, O, H использованы двухэкспонентные базисы Хузинаги-Даннинга, дополненные поляризационными d- и p-функциями, остовные оболочки атомов Ga, In, Tl описаны релятивистскими эффективными

псевдопотенциалами. Непосредственно учитываемые в расчете электроны атомов Ga, In и Tl описаны соответствующими валентными трехэкспонентными базисами. Для атома алюминия использовался базис Маклина – Чандлера, дополненный поляризационной d-функцией.

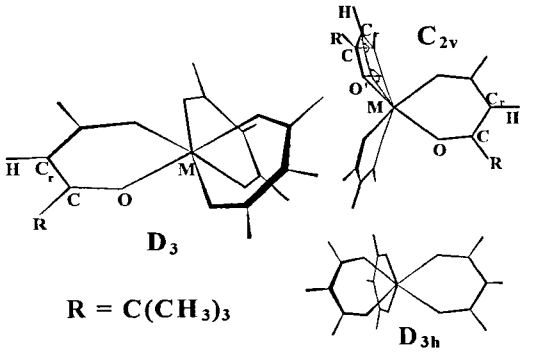

Рис.3. Конфигурации симметрии D_3, D_{3h} и C_{2v} молекул $M(thd)_3$

Согласно результатам выполненных расчетов для трис-дипивалоилметанатов алюминия, галлия, индия и таллия характерна равновесная конфигурация симметрии D_3 (рис.3 а) с плоским строением хелатных колец. Структура координационного полиэдра MO_6 представляет собой искаженную антипризму. Основные геометрические параметры молекул, полученные в результате квантово-химических расчетов, приведены в табл. 2. Можно отметить, что параметры лиганда (thd) практически не меняются при замене центрального атома металла. Вместе с увеличением расстояния металл-кислород в ряду от $Al(thd)_3$ к $Tl(thd)_3$, происходит уменьшение угла поворота верхней и нижней треугольных граней O-O-O координационного полиэдра от их положения в тригональной призме (угол θ).

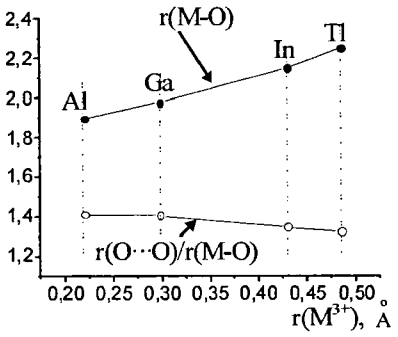

Рис. 4. Изменение равновесного расстояния r(M-O) и величины нормированного координационного размера, b=r(O···O)/r(M-O), в комплексах $M(thd)_3$ от ионного радиуса $r(M^{3+})$.

На рис.4 представлены тенденции изменения величины межъядерного расстояния r(M-O) и нормированного координационного размера, *b*, в комплексах $M(thd)_3$ в зависимости от радиуса центрального иона $r(M^{3+})$. Можно отметить, что зависимость $r(M\text{-}O) = f(r(M^{3+}))$ в ряду $Ga(thd)_3$-$In(thd)_3$-$Tl(thd)_3$ близка к линейной, как и $b = f(r(M^{3+}))$.

Наблюдаемая корреляция между величиной межъядерного расстояния M-O и радиусом центрального иона косвенно указывает на ионный характер связи металл-лиганд в данных соединениях. Отклонение от линейности зависимостей, представленных на рис.4, в случае $Al(thd)_3$ является результатом некоторого удлинения связи Al-O, возникающего, по-видимому, из-за сильного отталкивания атомов кислорода друг от друга внутри координационного полиэдра, образованного небольшим по размеру атомом алюминия. Анализ зависимостей, представленных на рис.4, приводит к выводу, что в случае трис-комплексов бора, имеющего еще меньший размер, чем Al, возросшее отталкивание атомов кислорода внутри полиэдра может привести к тому, что координирование атома бора тремя бидентатными лигандами окажется энергетически невыгодным. Действительно, согласно проведенным квантово-химическим расчетам, структура $B(thd)_3$ симметрии D_3 с тремя бидентатными лигандами соответствует седловой точке второго порядка на поверхности потенциальной энергии. Были рассмотрены несколько моделей строения $B(thd)_3$ с моно- и бидентатно координированными лигандами. Установлено, что энергетически наиболее выгодной является конфигурация, представленная на рис.5, с одним бидентатно координированным лигандом и двумя монодентатными лигандами. Строение координационного полиэдра BO_4 в наиболее энергетически выгодной конфигурации близко к тетраэдрическому.

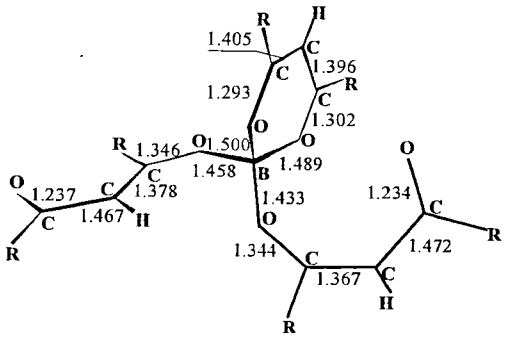

Рис.5. Наиболее энергетически выгодная конфигурация комплекса $B(thd)_3$
$R = C(CH_3)_3$ (межъядерные расстояния – в Å)

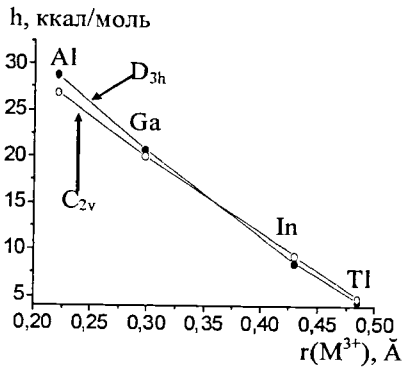

Рис. 6. Изменение высоты барьеров внутримолекулярных перегруппировок от ионного радиуса катиона M^{3+} в координационном полиэдре MO_6 молекул $M(thd)_3$

С целью установления изменений структурной нежесткости в ряду дипивалоилметанатов металлов IIIA подгруппы исследованы внутримолекулярные перегруппировки в координационном полиэдре MO_6. Рассмотрены два пути процесса перехода между двумя эквивалентными конфигурациями симметрии D_3: через структуры симметрии D_{3h} и C_{2v} (см. рис.3) соответственно.

Расчет силовых полей показал, что для всех рассмотренных комплексов конфигурации симметрии D_{3h} и C_{2v} соответствуют седловым точкам первого порядка на поверхности потенциальной энергии. На рис.6 показано изменение относительных энергий конфигураций симметрии D_{3h} и C_{2v} комплексов $M(thd)_3$ от радиуса центрального иона $r(M^{3+})$. В комплексах $Al(thd)_3$ и $Ga(thd)_3$ более энергетически выгодной является перегруппировка, проходящая через конфигурацию симметрии C_{2v}, для комплексов индия и таллия – через структуру симметрии D_{3h}. Сравнение величин относительных энергий конфигураций в ряду $M(thd)_3$ показывает, что комплексы $Al(thd)_3$, $Ga(thd)_3$ и $In(thd)_3$ отличаются достаточно жестким строением координационного полиэдра.

4.2. Электронографическое исследование строения молекул дипивалоилметанатов алюминия, галлия и индия.

Синхронные ЭГ/МС эксперименты выполнялись на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1. Температура паров исследованных соединений составляла 377(5) К ($Al(thd)_3$), 381(5) К ($Ga(thd)_3$), 387(5) К ($In(thd)_3$). Во время съемок электронограмм в дифракционной камере поддерживался вакуум $2\text{-}4\cdot10^{-6}$ мм рт. ст., ускоряющее напряжение составляло 71-73 кВ. Съемки электронограмм проводились с двух расстояний «сопло ампулы – фотопластинка» L_1=598 мм и L_2=338 мм. Длина волны электронов определялась по дифракционной картине кристаллического стандарта ZnO. Одновременно с регистрацией дифракционной картины проводилась запись масс-спектра исследуемого пара. Масс-спектры электронного удара получены при ионизирующем напряжении 50 В. Вид масс-спектров, зарегистрированных одновременно со съемками электронограмм, в целом, согласуется с масс-спектрами, полученными при термодинамических исследованиях и свидетельствует о присутствии в парах лишь мономерных молекул состава $M(thd)_3$.

Интерпретация электронографических данных выполнена в рамках геометрически согласованной r_{h1} структуры. Переход от r_a- к r_{h1}-параметрам осуществлялся в соответствии с формулой $r_{h1}= r_a+\Delta r$, где Δr – поправка на молекулярные колебания, рассчитанная с учетом нелинейной связи между декартовыми и внутренними координатами ядер с помощью программы SHRINK [Sipachev V.A. J.Mol.Struct.-1985.-V.121.-p.143-151]. Принятая в структурном анализе модель молекулы $M(thd)_3$ симметрии D_3, выбранная на основании квантово-химических расчетов как наиболее вероятная, включала 14 независимых параметров: шесть длин связей и шесть валентных углов, а также – два двугранных угла (см. табл. 2). Предполагалась возможность изменения симметрии молекулы до D_{3h} за счет поворота лигандов вокруг собственной оси (изменение угла φ). Первоначально принятое положение трет-бутильных групп с локальной симметрией C_{3v} могло изменяться за счет изменения угла γ, отвечающего за поворот этих групп вокруг оси третьего порядка (γ =0 отвечает положению, в котором связь C_t-C_m, лежащая в плоскости хелатного кольца, «заслоняет» связь C-C_r лиганда), а также за счет изменения углов $\angle CC_tC_m$ и $\angle CC_tC_m'$, разница которых свидетельствует о наличии «наклона» $C(CH_3)_3$-групп в сторону атомов кислорода хелатного фрагмента. Для метильных групп принималась локальная симметрия C_s. Модель симметрии C_3 со строением координационного полиэдра, близким к призматическому и заметным искажением плоскостности хелатных колец за счет «складывания» по оси O···O, полученная в раннем исследовании для $Ga(thd)_3$ [Белова Н.В., и др. //Журн.структ.химии.-1990.-т.40, №3.-с.477-486] была исключена из рассмотрения по результатам квантово-

химических расчетов, согласно которым такая конфигурация не является стационарной точкой на поверхности потенциальной энергии.

Таблица 2. Геометрические параметры дипивалоилметанатов алюминия, галлия, индия, таллия

	$Al(thd)_3$		$Ga(thd)_3$		$In(thd)_3$		$Tl(thd)_3$
	ЭГ (r_{h1}) [а)]	DFT (r_e)	ЭГ(r_{h1}) [а)]	DFT (r_e)	ЭГ(r_{h1}) [а)]	DFT (r_e)	DFT (r_e)
r(M-O)	1.891(4)	1.897	1.947(4)	1.978	2.127(4)	2.153	2.250
r(C-O)	1.270(3)	1.280	1.271(3)	1.280	1.268(3)	1.281	1.281
r(C-C_r)	1.406(3)	1.411	1.409(4)	1.411	1.411(3)	1.413	1.413
r(C-C_t)	1.535(3)	1.541	1.548(4)	1.543	1.543(3)	1.546	1.549
r(C_t–C_m)	1.543(3)	1.545	1.538(4)	1.545	1.543(3)	1.545	1.545
r(C_m-H)	1.095(3)	1.096	1.091(3)	1.096	1.085(3)	1.096	1.096
∠OMO	91.0(0.7)	89.8	89.8(0.6)	89.5	85.4(0.5)	84.6	83.0
∠MOC	129.1(0.8)	130.5	128.8(0.7)	128.8	128.5(0.9)	129.2	128.5
∠OCC_t	114.6(1.0)	114.5	114.5(1.0)	114.0	113.7(1.9)	113.7	113.1
∠C$C_t$$C_m$	112.1(1.2)	113.7	112.4(1.3)	113.9	112.2(1.5)	114. 2	114.2
∠C$C_t$$C_m'$	107.1(1.1)	107.5	106.8(1.2)	107.5	107.3(1.7)	107.5	107.5
∠$C_t$$C_m$H	110.5(1.0)	110.8	111.0(1.0)	110.8	110.7(1.8)	110.8	110.7
φ [б)]	32.8(1.4)	34.3	32.5(1.5)	33.8	30.2(1.5)	32.1	30.5
γ [в)]	16.8(2.0)	0.2	17.0(2.3)	0.1	20.1(2.7)	0.1	0.4
∠CC_rC *	122.2(9)	122.4	122.4(8)	124.2	124.2(5)	126.3	127.7
r(O···O)*	2.699(5)	2.677	2.749(8)	2.784	2.884(6)	2.899	2.982
b [г)] *	1.427(9)	1.411	1.412(7)	1.407	1.356(6)	1.346	1.326
θ [д)] *	28.9(1.3)	29.3	28.2(1.2)	28.9	24.9(1.2)	25.8	24.2
R_f, % [е)]	4.6		4.3		4.8		

* - зависимые параметры

а) В скобках приведена полная погрешность, которая рассчитывалась по формуле $\sigma=(\sigma_{масш}^2+(2.5\sigma_{МНК})^2)^{1/2}$ ($\sigma_{масш}$=0,002r) – для межъядерных расстояний, для углов принято $\sigma = 3\sigma_{МНК}$;

б) φ - угол поворота лигандов вокруг собственной оси C_2 относительно их положения в D_{3h}-модели.;

в) γ- угол поворота трет-бутильной группы от положения, в котором связь C_t-C_m, лежащая в плоскости хелатного кольца, "заслоняет" связь C-C_r лиганда;

г) $b = \frac{O\cdots O}{M-O}$;

д) θ - угол поворота верхней и нижней треугольных граней координационного полиэдра MO_6 от положения в D_{3h}-модели;

е) R_f - фактор рассогласования между теоретической и экспериментальной функциями sM(s)

Структурные параметры молекул $M(thd)_3$, полученные при интерпретации электронографических данных приведены в табл. 2 вместе с результатами квантово-химических расчетов. Во всех случаях электронографические данные с достаточной степенью точности описываются в рамках выбранной модели симметрии D_3 с окружением центрального атома, близким к антипризматическому и плоским строением хелатных колец. Можно отметить хорошее согласие экспериментально определенных структурных параметров и величин, полученных в результате квантово-химических расчетов. Отличия наблюдаются лишь для величины угла поворота трет-бутильных групп (γ) и межъядерных расстояний r(Ga-O) и r(In-O).

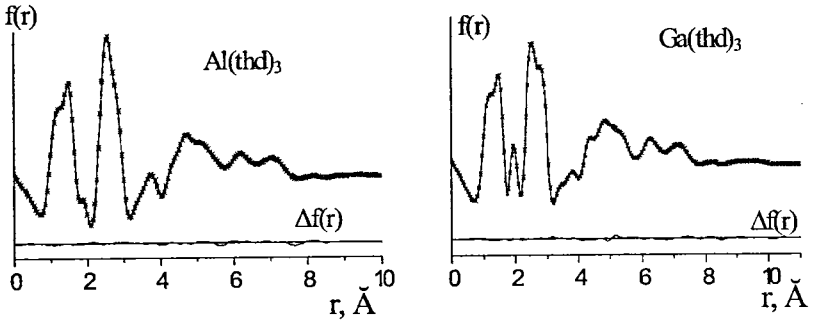

Рис. 7. Функции радиального распределения f(r), соответствующие экспериментальным функциям $sM_{эксп}(s)$ (*)для насыщенных паров трис-дипивалоилметанатов алюминия и галлия и теоретической функции $sM_{теор}(s)$ (--) для молекул $M(thd)_3$, а также разностные Δf(r).

Отметим, что величины r(Al-O) и r(Ga-O), определенные из электронографических данных, представляются достаточно надежными, поскольку соответствующий пик на кривой радиального распределения с абсциссой максимума ~1.9-1.95 Å, в который вносит вклад лишь один терм – M-O, в обоих случаях достаточно хорошо отделяется на графике f(r) (см. рис.7). Несколько завышенное значение расчетных величин r(Ga-O) и r(In-O) связано, по-видимому, с недостаточно точным описанием распределения электронной плотности в координационном центре в рамках выбранного квантово-химического приближения. Отличие от рассчитанной квантово-химически величины угла γ также не является удивительным. Данный угол, определенный из электронографических данных, является эффективным, описывающим динамику крутильных колебаний трет-бутильных групп.

4.3. Исследование ИК-спектров трис-дипивалоилметанатов алюминия, галлия и индия.

ИК спектры твердых соединений трис-дипивалоилметанатов алюминия, галлия и индия были зарегистрированы на Фурье-спектрометре Avatar 360-FT-IR ESP в диапазоне частот от 400 до 4000 см $^{-1}$ при комнатной температуре (рис.8).

Теоретические спектры комплексов $M(thd)_3$ были смоделированы на основе квантово-химических расчетов.

Отнесение полос в ИК спектрах было выполнено на основе близости величин экспериментальных и рассчитанных частот колебаний. Вклад естественных коле-

бательных координат в соответствующие полосы в спектре определялся на основе анализа распределения потенциальной энергии (РПЭ).

Во всех трех случаях наблюдаются характерные для β-дикетонатов области поглощения в диапазонах ~3000 см$^{-1}$ и 1300-1600 см$^{-1}$. Частоты, связанные с колебаниями координационного полиэдра MO_6 являются мало интенсивными и проявляются, в основном, в низкочастотной области спектра, не смешиваясь с высокоинтенсивными высокочастотными валентными колебаниями лиганда. Результатом этого является визуальное сходство спектров трех изученных комплексов. Некоторые различия в спектрах наблюдаются лишь в диапазоне 400-600 см$^{-1}$, где проявляются полосы, связанные с валентными колебаниями (M-O). Однако, следует отметить, что, согласно результатам квантово-химических расчетов и анализу РПЭ, колебания, связанные с деформациями полиэдра, являются, с одной стороны низкоинтенсивными и, с другой стороны, сильно смешаны с деформационными колебаниями лигандов. Так, вклад координаты растяжения связи M-O в различные колебательные моды не превышает 25%. В связи с этим, достаточно трудно выделить частоты, соответствующие валентным колебаниям (M-O). Если сравнивать величины частот с наибольшим вкладом ν(M-O), то можно отметить общую тенденцию их уменьшения при переходе от комплекса алюминия к $In(thd)_3$:

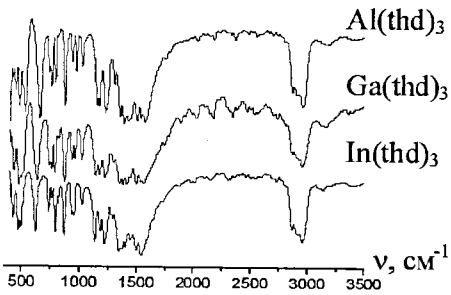

Рис.8. Экспериментальные ИК-спектры трис-дипивалоилметанатов Al, Ga, In.

	$Al(thd)_3$	$Ga(thd)_3$	$In(thd)_3$
ν(M-O), см$^{-1}$	660, 530	637, 512	624, 501

Заметим, что такое изменение ν(M-O) в комплексах $M(thd)_3$ коррелирует с изменением межъядерных расстояний r(M-O) в этом же ряду.

4.4. Особенности структуры и природа химических связей в молекулах трис-дипивалоилметанатов металлов III А подгруппы.

Выполненный сравнительный анализ структурных параметров комплексов ML_3 (L=thd, acac, hfa) алюминия, галлия и индия, полученных в результате экспериментальных (ЭГ и кристаллографических) исследований, а также квантово-химических расчетов, показывает, что для всех трис-комплексов ML_3 характерна равновесная конфигурация симметрии D_3 с плоским строением хелатных колец. Структура координационного полиэдра MO_6 во всех представленных комплексах представляет собой искаженную антипризму. Можно отметить, что в ряду комплексов β-дикетонатов AlL_3 – GaL_3 – InL_3 величины межъядерных расстояний r(M-O) с увеличением атомного номера металла увеличиваются с одновременным уменьшением величин валентных углов ∠OMO. Можно отметить, что замена заместителей в лиганде не приводит к значительным изменениям строения координационного полиэдра MO_6. Замена трет-бутильных заместителей (в $M(thd)_3$) на

гексафторметильные (в $M(hfa)_3$) приводит к некоторому укорочению связей С-О и С-С в хелатном кольце, хотя говорить о строгой тенденции достаточно сложно. В то же время, замена центрального атома в комплексах практически не влияет на строение лиганда.

В рамках анализа NBO выполнено исследование распределения электронной плотности в молекулах дипивалоилметанатов металлов IIIA подгруппы. В табл. 3 приведены порядки связей и заряды на атомах в молекулах $M(thd)_3$.

Таблица. 3. Порядки связей (Q) и заряды на атомах (q) для трис-дипивалоилметанатов металлов IIIA подгруппы. [a)]

	$Al(thd)_3$ D_3	$Ga(thd)_3$ D_3	$In(thd)_3$ D_3	$Tl(thd)_3$ D_3
q(M)	1.909	1.748	1.862	1.683
q(O)	-0.783	-0.756	-0.772	-0.732
q(C)	0.586	0.588	0.586	0.582
$q(C_r)$	-0.495	-0.497	-0.496	-0.501
$q(C_x)$	-0.029	-0.029	-0.030	-0.030
q(R)	0.021	0.018	0.017	0.017
q(Lig) [б)]	-0.678	-0.619	-0.652	-0.595
Q(M-O)	0.296	0.322	0.292	0.301
Q(O-C)	1.313	1.320	1.326	1.347
$Q(C-C_r)$	1.360	1.359	1.359	1.357
$Q(C-C_x)$	0.965	0.961	0.959	0.949

[a)] *q в долях элементарного заряда,* [б)] *q(Lig) – заряд фрагмента (O-C-C_r(H)-C-O)*

Анализ величин, представленных в табл. 3, показывает, что связи С-О и С-C_r близки к полуторным, что соответствует представлениям о присутствии π-сопряжения в углерод-кислородном фрагменте хелатного кольца. Замена центрального атома в комплексах $M(thd)_3$ (M=Al, Ga, In, Tl) не приводит к заметному изменению распределения электронной плотности в лиганде. Как результат, геометрические параметры лигандов в этих молекулах очень близи (см. табл. 2) Малые значения порядков связей металл - лиганд Q(MO) в комплексах $M(thd)_3$ указывают на то, что во всех исследованных комплексах связь металл – кислород является сильно полярной. Величины рассчитанных зарядов на атомах (q) показывают, что в комплексах β-дикетонатов наблюдается перетекание электронной плотности с атома металла на лиганд, где избыточная электронная плотность локализована вблизи атомов кислорода.

Интересно отметить, что для наиболее энергетически выгодной конфигурации комплекса $B(thd)_3$ значения порядков связей Q(B-O) достаточно близки для моно- и бидентатно-координированных лигандов и существенно выше, чем рассчитанные для конфигурации D_3 с тремя бидентатно координированными лигандами. На основании этих данных можно предположить, что в конфигурации $B(thd)_3$ с монодентатно координированными лигандами связь бор – кислород носит более ковалентный характер, чем в случае координирования центрального атома только бидентатными лигандами. С другой стороны, заряды на атоме бора в рассматриваемых конфигурациях отличаются не значительно. Более того, NBO-анализ показывает, что вклад атомных орбиталей бора в связывающие натуральные орбитали B-O не превышает 20%. Таким образом, как и в конфигурации симметрии D_3 так и для структуры с двумя моно- и одним бидентано координирован-

ными лигандами наблюдается перетекание электронной плотности с атома бора на лиганды. Таким образом, на основании NBO-анализа можно сделать вывод, что связь B-O для обеих конфигураций $B(thd)_3$ является сильно полярной и даже близкой к ионной. Очевидно, увеличение величин порядков связей Q(B-O) в конфигурации с монодентатно координированными лигандами связано с укорочением расстояний бор-кислород.

Таким образом, выполненные исследования показывают, что молекулы $M(thd)_3$ можно рассматривать как ион M^{3+}, координированный отрицательно заряженными лигандами.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. С помощью масс-спектрометрических исследований процессов сублимации дипивалоилметанатов алюминия, галлия, индия установлено, что насыщенный пар над этими соединениями состоит только из мономерных молекул $M(thd)_3$. В рамках эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава газовой фазы определены энтальпии сублимации трис-дипивалоилметанатов $M(thd)_3$ (M=Al, Ga, In). Установлено, что величина $\Delta H^0_{субл}$ в ряду $Al(thd)_3$-$Ga(thd)_3$-$In(thd)_3$ уменьшается с увеличением массы центрального атома.

2. На основании исследований структуры трис-комплексов дипивалоилметанатов в рамках синхронного ЭГ/МС эксперимента и посредством квантово-химических расчетов определены геометрические параметры молекул $Al(thd)_3$ и $In(thd)_3$, а также исправлены существовавшие в литературе структурные ошибки для комплекса $Ga(thd)_3$. Впервые посредством квантово-химических расчетов определены геометрические параметры молекулы $Tl(thd)_3$. Установлено, что для всех комплексов $M(thd)_3$ (M= Al, Ga, In, Tl) характерна симметрия D_3 с плоским строением хелатных фрагментов и структурой координационного полиэдра MO_6, близкой к антипризме.

3. В результате квантово-химических расчетов установлено, что комплекс $B(thd)_3$ имеет равновесную конфигурацию с одним бидентатно координированным лигандом и двумя монодентатными лигандами со строением координационного полиэдра BO_4, близким к тетраэдрическому.

4. Получены ИК спектры комплексов трис-дипивалоилметанатов алюминия, галлия, индия. Выполнено отнесение полос по формам колебаний и исследовано распределение потенциальной энергии нормальных колебаний по внутренним координатам. Рассмотрены тенденции в изменении частот колебаний в ряду $Al(thd)_3$-$Ga(thd)_3$-$In(thd)_3$.

5. Квантово-химически исследованы внутримолекулярные перегруппировки в координационном полиэдре MO_6 молекул $M(thd)_3$ (M=Al, Ga, In, Tl) и установлена корреляция между барьером рацемизации и величиной «нормированного координационного размера».

6. В рамках анализа NBO выполнено исследование распределения электронной плотности в молекулах $M(thd)_3$. Показано, что замена центрального атома в комплексах $M(thd)_3$ (M=Al, Ga, In, Tl) не приводит к значительному изменению величин зарядов на атомах и порядков связей в лиганде. Связи C-O и C-C в хелатном фрагменте близки к полуторным, что соответствует представлениям о π-сопряжении в хелатном фрагменте. Анализ порядков связей металл-лиганд и величин зарядов на атомах в молекулах $M(thd)_3$ показывает, что во всех исследованных комплексах связь металл-кислород является сильно полярной.

2

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Белова, Н.В. Молекулярное строение трис-дипивалоилметаната галлия по данным газовой электронографии и квантово-химических расчетов / Н.В. Белова, Г.В. Гиричев, Н.И. Гиричева, Т.А. Жукова, Н.П. Кузьмина // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2011. - Т. 54. - № 2. - С. 26-32
2. Жукова, Т.А. Исследование ИК спектров трис-дипивалоилметанатов алюминия, галлия и индия / Т.А. Жукова, Н.В. Белова, В.В. Слизнев, Н.П. Кузьмина, Г.В. Гиричев // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2011. - Т. 54. - № 3. - С. 44-49
3. Жукова, Т.А. Масс-спектрометрическое исследование процессов парообразования дипивалоилметанатов алюминия, галлия и индия / Т.А. Жукова, А.В. Краснов, Н.В. Белова, Г.В. Гиричев, Ю.А. Жабанов // Известия высших учебных заведений. Химия и хим ическая технология. – 2011. - Т. 54. - № 5. - С. 31-36
4. Belova, N.V. The molecular structure of tris-2,2,6,6-tetramethyl-heptane-3,5-dione aluminum, gas-phase electron diffraction, quantum chemical calculation and X-ray crystallography / N.V. Belova, B. Dalhus, G.V. Girichev, N.I. Giricheva, A. Haaland, N.P. Kuzmina, T.A. Zhukova // Structural chemistry. - 2011. - V. 22. - № 2. – P. 393-399
5. Belova, N.V. Molecular structure and intramolecular rearrangements in tris-2,2,6,6-tetramethyl-heptane-3,5-dione complexes, $M(thd)_3$ (M=B, Al, Ga, In, Tl) by DFT calculations / N.V. Belova, V.V. Sliznev, T.A. Zhukova, G.V. Girichev // Computational and Theoretical Chemistry. - 2011. - V. 967. – P. 199-205
6. Белова, Н.В. Строение молекул дипивалоилметанатов алюминия, галлия и индия по данным квантово-химических расчетов / Н.В. Белова, Т.А. Жукова, Г.В. Гиричев // Сб. : Материалы IV-ой школы-семинара молодых ученых «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». - Иваново. - 2009. - С. 115 – 117.
7. Белова, Н.В. Строение координационного полиэдра и внутримолекулярные перегруппировки в трис-комплексах β-дикетонатов / Н.В. Белова, В.В. Слизнев, Т.А. Жукова, Г.В. Гиричев // Сб. : Материалы V-ой школы-семинара молодых ученых «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». – Иваново. – 2011. - С. 13-17
8. Белова, Н.В. Теоретическое предсказание монодентатно - связанных комплексов β-дикетонатов бора / Н.В. Белова, В.В. Слизнев, Т.А. Жукова, Г.В. Гиричев // Сб. : Материалы V-ой школы-семинара молодых ученых «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». - Иваново. – 2011. - С. 17-20

Автор считает приятным долгом выразить глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н., доц. Беловой Н.В. за помощь на всех этапах работы, д.х.н., проф. Гиричеву Г.В. за постановку задачи, съемку электронограмм и за плодотворные дискуссии при обсуждении результатов. Автор также благодарен к.х.н., ст.н.с. Слизневу В.В. за помощь в интерпретации результатов квантово-химических расчетов, к.х.н, ст.н.с.. Краснову А.В. и асп. Жабанову Ю.А. за помощь в выполнении масс-спектрометрического эксперимента, д.х.н., проф. Кузьминой Н.П., осуществившей синтез препаратов.

Подписано в печать 10.08.2012. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл.печ.л. 1,00. Уч.-изд.л. 1,03 Тираж 90 экз. Заказ 2939

ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7