

ТЕПЛОЕМКОСТЬ:
ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

УДК 536.631+544.31.031

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПИВАЛОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТА
ЛЮТЕЦИЯ $[\text{Lu}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_3\text{O}_2)_3]_2$

© 2022 г. М. А. Беспятов^{а,*}, А. Е. Мусихин^а, П. А. Стабников^а, Д. П. Пищур^а,
И. С. Черняйкин^а, Н. В. Гельфонд^а

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия

*e-mail: bespyatov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 09.03.2022 г.

После доработки 14.03.2022 г.

Принята к публикации 15.03.2022 г.

Образец димерного комплекса пивалоилтрифторацетоната лютеция $([\text{Lu}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_3\text{O}_2)_3]_2)$ был синтезирован и охарактеризован различными физико-химическими методами. Методами дифференциального термического анализа и термогравиметрии была исследована термическая стабильность комплекса в интервале 300–505 К, определена температура плавления. Впервые получены экспериментальные данные о теплоемкости в интервале 195–410 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Аномалий в поведении теплоемкости, связанных с фазовыми переходами, ниже температуры плавления не выявлено. Были рассчитаны сглаженные значения регулярной теплоемкости для $[\text{Lu}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_3\text{O}_2)_3]_2$ в интервале 195–443 К.

Ключевые слова: теплоемкость, бета-дикетонаты лантаноидов, дифференциальная сканирующая калориметрия

DOI: 10.31857/S0044453722090035

Бета-дикетонаты лантаноидов в настоящее время активно используются в качестве прекурсоров для изготовления различного рода пленок и покрытий [1, 2]. Кроме того, они являются перспективными для использования в методах газовой хроматографической разделения лантаноидов [3]. Пивалоилтрифторацетонат лютеция $([\text{Lu}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_3\text{O}_2)_3]_2$ или $[\text{Lu}(\text{ptfa})_3]_2$) является представителем бета-дикетонатов металлов.

Строение бета-дикетонатов позволяет, оставаясь в рамках одинаковой молекулярной геометрии, варьировать атом редкоземельного металла и тип органического лиганда — что открывает возможность (при систематическом исследовании) для создания основ направленного синтеза этих комплексов с необходимыми функциональными свойствами. В связи с этим в последние годы наблюдается повышенный интерес к исследованию различных физико-химических свойств бета-дикетонатов лантаноидов [4, 5].

Целью данной работы являлось получение экспериментальных данных о теплоемкости и о фазовой стабильности $[\text{Lu}(\text{ptfa})_3]_2$ в интервале 195–410 К. Данное исследование для $[\text{Lu}(\text{ptfa})_3]_2$ было выполнено впервые.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец. Образец пивалоилтрифторацетоната лютеция $([\text{Lu}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_3\text{O}_2)_3]_2)$ был синтезирован согласно методике, описанной в работе [6]. Исходными реагентами служили: кристаллогидрат хлорида лютеция (CAS: 15230-79-2, чистота: 99.99%), пивалоилтрифторацетон (CAS: 22767-90-4, чистота: 98%), гидроксид натрия (CAS: 1310-73-2, чистота: >98%). Все химические вещества, использовавшиеся в синтезе, были коммерчески доступны и применялись без дополнительной очистки. Безводный комплекс получен сублимацией в вакуумной градиентной печи. Образец при комнатной температуре является кристаллическим порошком белого цвета.

Синтезированный образец был идентифицирован с помощью ИК-спектроскопии (Scimitar FTS 2000, США) и рентгеноструктурного анализа (Bruker Apex DUO, США). ИК-спектры соответствуют исследуемому безводному классу соединений [3]. Рентгеноструктурное исследование выращенных сублимацией монокристаллов показало, что комплекс в конденсированном состоянии существует в виде моноклинной димерной формы $[\text{Lu}(\text{ptfa})_3]_2$, аналогичной $[\text{Tm}(\text{ptfa})_3]_2$ [6], с параметрами элементарной ячейки: $a = 19.8665 \pm 0.0009 \text{ \AA}$, $b = 13.6393 \pm 0.0006 \text{ \AA}$, $c = 23.9777 \pm$

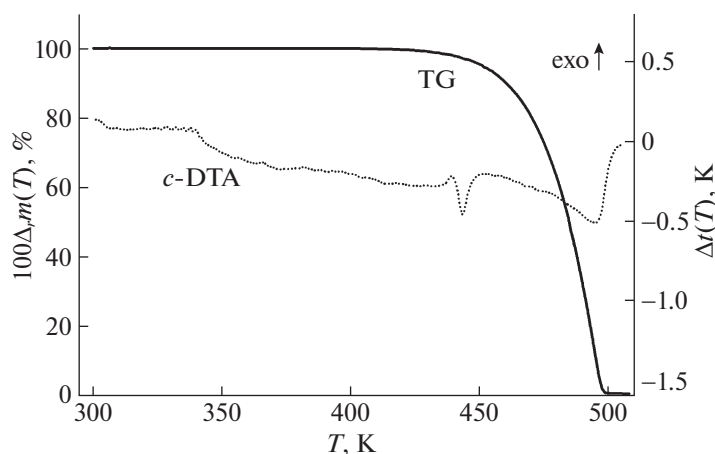


Рис. 1. Температурная зависимость относительного изменения веса $\Delta m(T)$ (кривая TG) и разности температур $\Delta t(T)$ (кривая c-DTA) в интервале 300–505 К для $[\text{Lu}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_3\text{O}_2)_3]_2$.

$\pm 0.0010 \text{ \AA}$, $\beta = 111.426 \pm 0.002^\circ$, $V_{\text{ec}} = 6048.1 \pm 0.5 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Химический анализ (анализатор Carlo Erba 1106, Италия) очищенного соединения показал, что состав С, Н и F соответствует расчетному в пределах точности анализа (менее 0.3% [7]). Массовая доля основного вещества в образце составляла не менее 99%. Температура плавления $[\text{Lu}(\text{ptfa})_3]_2$ была определена на столике Кофлера и составляет $442 \pm 1 \text{ К}$.

Исследование термической стабильности и теплоемкости. Термогравиметрический анализ с синхронным получением ДТА-сигнала для выявления тепловых эффектов выполнен в интервале 300–505 К с использованием термовесов Netzsch TG 209 F1 со скоростью нагрева 10 К мин^{-1} в атмосфере гелия со скоростью потока 30 мл мин^{-1} . Измерения проводились в открытом алюминиевом тигле, исходная масса образца составляла 7.190 мг.

Для экспериментального исследования теплоемкости $[\text{Lu}(\text{ptfa})_3]_2$ использовался дифференциальный сканирующий калориметр NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix. Калибровка температуры и шкалы энтальпии проводилась по методике, описанной в [8], с использованием набора стандартов: ртути, галлия, нафталина, бензойной кислоты, индия, олова, циклогексана, адамантана и нитрата калия. По результатам калибровки и измерения стандартных веществ (синтетического сапфира и бензойной кислоты) стандартная неопределенность для температуры составляет 0.5 К, относительная расширенная (уровень достоверности 0.95) неопределенность измерения теплоемкости составляет 2.0%.

Теплоемкость определялась по стандарту DIN 51007. Измерения проводились с использованием открытых алюминиевых тиглей с постоянной скоростью нагрева 9 К мин^{-1} в температурном интервале 195–410 К. Масса образца составляла 8.930 мг. Инертную атмосферу поддерживали путем продувки газообразным аргоном со скоростью потока 25 мл мин^{-1} . В качестве стандартного вещества использовался синтетический сапфир $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Табличные данные об удельной теплоемкости сапфира, используемого для калибровки, основаны на данных, опубликованных Национальным институтом стандартов и технологии (NIST, США) [9, 10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термогравиметрическая (TG) кривая, представленная на рис. 1, соответствует образцу безводного комплекса $[\text{Lu}(\text{ptfa})_3]_2$. Суммарная потеря веса составляет $\approx 1.0\%$ в интервале 300–430 К и достигает $\approx 2.0\%$ при 440 К и $\approx 5\%$ при 450 К. Выше 500 К наблюдается практически полное испарение комплекса, что свидетельствует о хорошей летучести соединения. ДТА-кривая демонстрирует наличие одного эндотермического эффекта в интервале 438–450 К с максимумом при температуре $443.5 \pm 0.5 \text{ К}$. Этот температурный диапазон согласуется с температурой плавления, определенной на столике Кофлера. Таким образом выявленный эффект связан с процессом плавления вещества.

Полученная экспериментальная теплоемкость $[\text{Lu}(\text{ptfa})_3]_2$ приведена на рис. 2; молярная масса,

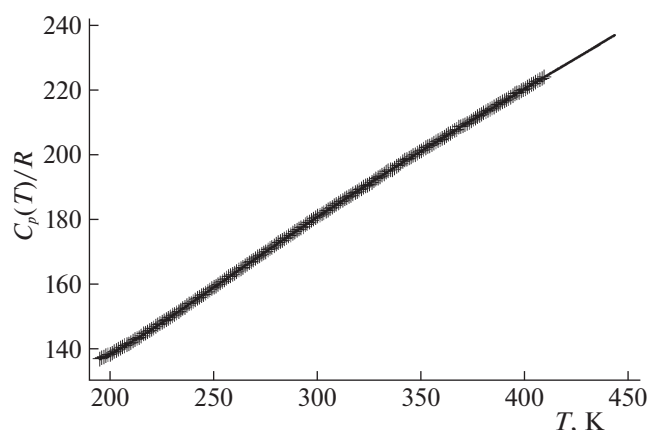


Рис. 2. Молярная теплоемкость $C_p(T)$ для $[\text{Lu}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_3\text{O}_2)_3]_2$: (+) — экспериментальные значения, линия — сглаженное описание экспериментальных данных.

используемая для представления молярной теплоемкости, составляет $1520.90 \text{ г моль}^{-1}$.

В исследуемом интервале температур не выявлено каких-либо аномалий в функциональном поведении теплоемкости, указывающих на наличие фазовых переходов.

Для описания экспериментальных точек обычно используются различные эмпирические или полуэмпирические полиномиальные уравнения, имеющие минимальный набор членов и дающие при этом описание температурной зависимости теплоемкости с заданной точностью. В данной работе для описания теплоемкости при высоких температурах было выбрано уравнение Хааса—Фишера [11], которое имеет пять параметров:

$$C_p(T) = k_0 + k_1T + k_2T^{-2} + k_3T^{-1/2} + k_4T^2. \quad (1)$$

Мы не стали использовать другие уравнения с меньшим количеством параметров (три—четыре параметра), они также описывали теплоемкость в пределах экспериментальной неопределенности, однако имели тенденцию некорректного поведения на границах области описания и/или систематическое отклонение от экспериментальных данных в некоторых интервалах температур. Уравнение Хааса—Фишера дало возможность экстраполировать описываемые данные в небольшом интервале высоких температур до температуры плавления 443 К (для более корректной экстраполяции была сделана дополнительная оценка и вручную добавлены опорные точки при 443 К). Коэффициенты k_i уравнения (1) соответствуют минимальному значению стандартного отклонения σ экспериментальных точек от иско-

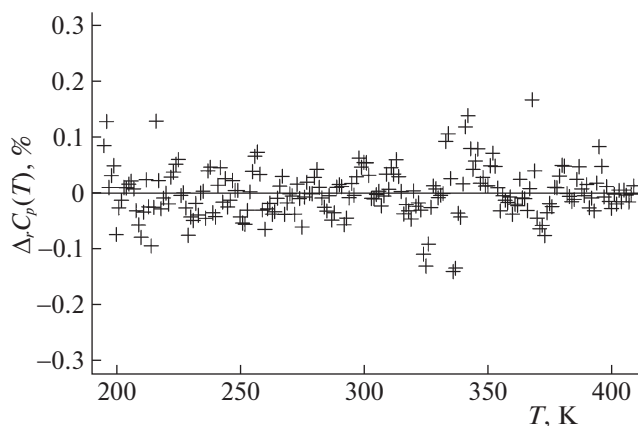


Рис. 3. Относительное отклонение $\Delta_r C_p(T)$ экспериментальных значений теплоемкости $[\text{Lu}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_3\text{O}_2)_3]_2$ от их описания уравнением (1) в интервале 195–409 К.

мого описания в интервале 195–410 К. Полученные значения k_i , стандартное σ и относительное стандартное σ_r отклонения приведены в табл. 1. Округление коэффициентов k_i выполнено таким образом, чтобы величина σ не изменилась более чем на 1.0%. Результаты описания в рамках уравнения (1) приведены на рис. 2 в виде сплошной линии. Относительное отклонение экспериментальных точек от полученного описания приведено на рис. 3. Сглаженные значения теплоемкости в интервале 195–443 К представлены в табл. 2.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (научный проект № 19-03-00385) и Минобрнауки России (проект № 121031700314-5).

Таблица 1. Коэффициенты k_i уравнения (1), дающие наилучшие описания экспериментальных данных о теплоемкости $[\text{Lu}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_3\text{O}_2)_3]_2$ в интервале 195–409 К, и соответствующие ему стандартное σ и относительное стандартное σ_r отклонения

| Параметр | Значение |
|--------------------------------------|------------------------|
| k_0 | 1.02705×10^4 |
| k_1 | −9.6182 |
| k_2 | 5.149×10^7 |
| k_3 | -1.24663×10^5 |
| k_4 | 8.269×10^{-3} |
| σ , Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$ | 0.7 |
| σ_r , % | 0.04 |

Таблица 2. Сглаженные значения регулярной теплоемкости $C_p(T)$ для $[\text{Lu}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_3\text{O}_2)_3]_2$ в интервале 195–443 К (молярная масса– 1520.90 г/моль)

| T, K | $C_p(T),$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹ | T, K | $C_p(T),$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹ | T, K | $C_p(T),$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹ |
|---------------|--|---------------|--|---------------|--|
| 195 | 1136 | 280 | 1432 | 370 | 1739 |
| 200 | 1150 | 290 | 1468 | 380 | 1771 |
| 210 | 1180 | 298.15 | 1497 ± 30 | 390 | 1803 |
| 220 | 1214 | 300 | 1504 | 400 | 1835 |
| 230 | 1249 | 310 | 1539 | 410 | 1867 |
| 240 | 1285 | 320 | 1573 | 420 | 1898 |
| 250 | 1322 | 330 | 1607 | 430 | 1930 |
| 260 | 1359 | 340 | 1641 | 440 | 1962 |
| 270 | 1396 | 350 | 1674 | 443 | 1972 |
| 273.15 | 1407 ± 28 | 360 | 1707 | | |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones A.C., Aspinall H.C., Chalker P.R. et al. // Mater. Sci. Eng. B 2005. V. 118. P. 97.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.12.081>
2. Nehra K., Dalal A., Hooda A. et al. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1249. P. 131531.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131531>
3. Shigematsu T., Matsui M., Utsunomiya K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969. V. 42. P. 1278–1281.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.42.1278>
4. Shahbazi S., Oldham C., Mullen A. et al. // Radiochim. Acta. 2019. V. 107. P. 1173–1184.
<https://doi.org/10.1515/ract-2018-3085>
5. Bespyatov M.A. // J. Chem. Thermodynam. 2020. V. 147. P. 106123.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106123>
6. Babailov S.P., Stabnikov P.A., Korolkov I.V. et al. // Polyhedron 2016. V. 105. P. 178–185.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.12.014>
7. Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N. // J. Anal. Chem. 2008. V. 63. P. 1094.
<https://doi.org/10.1134/S1061934808110142>
8. Musikhin A.E., Bespyatov M.A. // J. Chem. Thermodyn. 2022. V. 164. P. 106619.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106619>
9. Ditmars D.A., Ishihara S., Chang S.S. et al. // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1982. V. 87. P. 159.
<https://doi.org/10.6028/jres.087.012>
10. Sabbah R., An X.-W., Chickos J.S. et al. // Thermochim. Acta. 1999. V. 331. P. 93.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00009-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00009-X)
11. Haas J.L., Fisher J.R. // Am. J. Sci. 1976. V. 276. P. 525–545.
<https://doi.org/10.2475/ajs.276.4.525>