

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.633:546.723:547.442:544.332

КОМПЛЕКСЫ СКАНДИЯ(III) И ЖЕЛЕЗА(III) С 3-МЕТИЛ-2,4-  
ПЕНТАНДИОНОМ – ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ  
ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА,  
ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. А. М. Макаренко<sup>а</sup>, Н. В. Куратьева<sup>а</sup>, Д. П. Пищур<sup>а</sup>, К. В. Жерикова<sup>а</sup>, \*

<sup>а</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: ksenia@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 16.08.2022 г.

После доработки 15.09.2022 г.

Принята к публикации 22.09.2022 г.

Синтезированы комплексы  $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$  и  $\text{Fe}(\text{Meacac})_3$  ( $\text{Meacac}$  = 3-метил-2,4-пентандионат-анион), методом рентгеноструктурного анализа впервые определены их кристаллические структуры. Изучена летучесть и термическая стабильность полученных соединений. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определена температура, энтальпия и энтропия плавления комплексов. Методом потока получена температурная зависимость давления насыщенного пара  $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$  в диапазоне 414–472 К, из которой рассчитаны термодинамические характеристики процесса сублимации при средней температуре ( $\Delta_{\text{субл}}H_{443}^{\circ} = 132.8 \pm 1.8$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{субл}}S_{443}^{\circ} = 226.1 \pm 4.6$  Дж/(К моль)) и при 298.15 К ( $\Delta_{\text{субл}}H_{298.15}^{\circ} = 143.9 \pm 2.6$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{субл}}S_{298.15}^{\circ} = 256.5 \pm 6.4$  Дж/(К моль)). Изученные вещества могут быть использованы в качестве предшественников в процессе химического газофазного осаждения, а набор полученных термодинамических данных – для подбора оптимальных условий осаждения.

**Ключевые слова:**  $\beta$ -дикетонат, рентгеноструктурный анализ, давление насыщенного пара, энтальпия и энтропия сублимации и плавления

DOI: 10.31857/S0044457X22601444, EDN: LPGSNT

ВВЕДЕНИЕ

Процесс химического газофазного осаждения активно применяется в науке и промышленности с целью получения высококачественных пленочных материалов разнообразного назначения. Процесс имеет множество видов, которые различаются типом химических реакций и условиями протекания. Однако принцип осаждения един и основан на доставке соединения, содержащего необходимые элементы (предшественника), в виде паров к покрываемому объекту (подложке), где происходит его превращение в целевой материал путем разложения, окисления или других химических реакций. Вариант, в котором в качестве предшественника выступают соединения металлов с органическими лигандами, получил название МОСVD (химическое осаждение из газовой фазы соединений металлов с органическими лигандами). В классической разновидности МОСVD необходимую концентрацию паров металлсодержащего предшественника, подаваемых в зону реак-

ции, определяет режим испарителя в реакторе, параметры которого устанавливаются исходя из совокупности термических свойств соединения – летучести и поведения в конденсированной фазе. Количественным выражением летучести комплексов, позволяющим осуществлять контроль прецизионно, является давление их насыщенных паров и термодинамические характеристики процессов парообразования, а при исследовании конденсированной фазы особое внимание уделяется прежде всего термической устойчивости и фазовым переходам.

Среди предшественников, используемых в процессах МОСVD,  $\beta$ -дикетонатные комплексы металлов прочно занимают лидирующие позиции не столько из-за относительной простоты их синтеза и стабильности на воздухе, сколько из-за структуры иона лиганда ( $[\text{R}^1\text{C}(\text{O})(\text{R}')\text{C}(\text{O})\text{CR}^2]^-$ ), в котором существует несколько позиций, позволяющих путем множественного варьирования заместителей ( $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}'$ ) получать соединения с не-

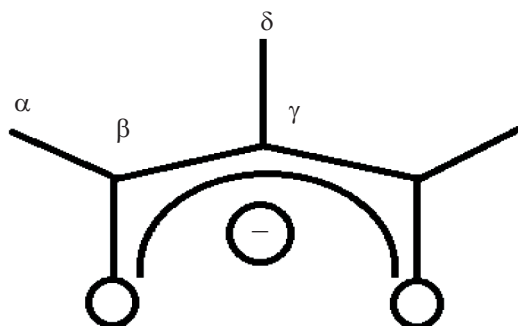


Рис. 1. Нумерация атомов углерода в 3-метил-2,4-пентандионат-анионе.

обходимыми термическими свойствами. Моноядерным соединениям с простейшим  $\beta$ -дикетоном – ацетилацетоном ( $\text{Hacac}$ ,  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=\text{H}$ ) и  $\beta$ -дикетонами с различными концевыми заместителями  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  ( $\text{CH}_3$ -,  $\text{CF}_3$ -,  $\text{C}_4\text{H}_9$ -,  $\text{C}_6\text{H}_5$ -группы и др.), а также влиянию этого типа варьирования на летучесть и упаковку комплексов посвящено множество работ, например [1–6]. Работ по изучению эффекта введения алкильных групп в  $\gamma$ -положение лиганда ( $\text{R}'$ ) на структурные и термические свойства таких комплексов, а также на их термодинамические параметры очень мало [7–13]. Тем не менее наличие, например, метильной группы при  $\gamma$ -углероде приводит к значительному увеличению значения энтальпии сублимации [7, 13].

Настоящая работа посвящена синтезу, кристаллохимическому анализу и исследованию термических свойств комплексов скандия(III) и железа(III) с 3-метил-2,4-пентандионом ( $\text{HMeacac}$ , рис. 1), включая изучение термической устойчивости, измерение давления насыщенных паров и определение термодинамических характеристик процессов сублимации и плавления.

Выбор скандия и железа в качестве центральных атомов обусловлен необходимостью продолжения наших исследований, посвященных влиянию концевых заместителей  $\beta$ -дикетонатных лигандов в ряду *трис*-комплексов этих металлов [14–16]. С практической точки зрения полученные соединения расширяют палитру предшественников МOCVD для получения Sc- и Fe-содержащих пленок, востребованных в различных областях. В частности, хорошо известно, что покрытия, содержащие оксид скандия, широко используются в сфере оптики [17] и являются перспективными материалами для микроэлектроники [18, 19], а железосодержащие материалы проявляют отличные ферромагнитные свойства [20] и могут применяться в качестве катализаторов [21].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали дистиллированную воду, этанол (ОАО “Кемеровская фармацевтическая фабрика”, 95%), изопропанол (х. ч.), гексагидрат хлорида скандия(III) (ООО “Далхим”, 99%), гексагидрат хлорида железа(III) (АО “ЛенРеактив”, 98%), 3-метил-2,4-пентандион (Alfa Aesar, 95%), гидроксид натрия (ООО “Торговая компания АНТ”, 98%) без дополнительной очистки.

Элементный анализ на содержание С и Н проводили с использованием СНNS-анализатора Vario Micro Cube по стандартной методике, погрешности определения содержания элементов не превышали 0.5%. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 Plus ( $^1\text{H}$ , 500 МГц), химические сдвиги ( $\delta$ , ppm) были отнесены к сигналам растворителя ( $\delta_{\text{H}} = 7.26$  для  $\text{CDCl}_3$ ), стандартное отклонение составило 0.01 ppm.

$\text{Sc}(\text{Meacac})_3$  получали аналогично другим  $\beta$ -дикетонатам скандия(III) [14, 15]. Гексагидрат хлорида скандия(III) ( $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (1.36 г, 5.2 ммоль) растворяли в 50%-ном водно-этанольном растворе с последующим добавлением 2.4 мл 3-метил-2,4-пентандиона ( $\text{HMeacac}$ ) (0.021 моль). Затем медленно (несколько дней) по каплям добавляли 1 М раствор гидроксида натрия ( $\text{NaOH}$ ) до достижения pH 6. Белый осадок отфильтровывали и промывали холодным изопропанолом (*i*-PrOH). Комплекс очищали тройной сублимацией (483 К, 6.7 Па). Выход 1.40 г (70%).  $T_{\text{пл}} = 486\text{--}488$  К. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.072 (18H,  $\text{C}_\alpha\text{H}_3$ ), 1.854 (9H,  $\text{C}_\delta\text{H}_3$ ).

	С	Н
Найдено, %:	56.1;	7.1.
Для $\text{ScC}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_6$		
вычислено, %:	56.3;	7.1.

$\text{Fe}(\text{Meacac})_3$  получали аналогичным образом из гексагидрата хлорида железа(III) ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (1.35 г, 5.0 ммоль) и 2.3 мл  $\text{HMeacac}$  (0.020 моль). Очистку проводили тройной сублимацией при 463 К и 6.7 Па. Выход 0.80 г (40%).  $T_{\text{пл}} = 474\text{--}476$  К. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.088 (18H,  $\text{C}_\alpha\text{H}_3$ ), 1.808 (9H,  $\text{C}_\delta\text{H}_3$ ).

	С	Н
Найдено, %:	55.0;	6.8.
Для $\text{FeC}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_6$		
вычислено, %:	54.7;	6.9.

Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА), получены в процес-

Таблица 1. Кристаллографические данные для Sc(Meacac)<sub>3</sub> и Fe(Meacac)<sub>3</sub> при 293(2) К

Параметр	Sc(Meacac) <sub>3</sub>	Fe(Meacac) <sub>3</sub>
Брутто-формула	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> ScO <sub>6</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> FeO <sub>6</sub>
<i>M</i> , г/моль	384.35	395.24
Сингония, пр. гр.	Моноклинная, <i>C2/c</i>	Моноклинная, <i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> , Å	15.7953(7)	8.2860(2)
<i>b</i> , Å	9.6085(4)	8.2010(2)
<i>c</i> , Å	13.2458(5)	29.4940(6)
β, град	101.865(1)	97.528(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1967.35(14)	1986.95(8)
<i>Z</i>	4	4
ρ <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.298	1.321
μ, мм <sup>-1</sup>	0.402	0.787
<i>F</i> (000)	816	836
Размеры кристалла, мм	0.42 × 0.30 × 0.28	0.40 × 0.40 × 0.18
Диапазон сбора данных по θ, град	2.496–26.383	2.662–26.471
Диапазон <i>hkl</i>	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, –16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, –10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, –35 ≤ <i>l</i> ≤ 36
Число рефл. Измер./независ.	8077/2012	14376/4084
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0303	0.0280
Полнота сбора данных по θ = 25.25°, %	99.8	99.6
Число рефлексов/огр./параметров	2012/0/120	4084/0/235
<i>GOOF</i> по <i>F</i> <sup>2</sup>	1.081	1.116
<i>R</i> <sub><i>hkl</i></sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0364, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1117	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0390, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0939
<i>R</i> <sub><i>hkl</i></sub> (по всем данным)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0413, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1156	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0432, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0954
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å <sup>3</sup>	0.209/–0.170	0.209/–0.353

се сублимации в вакуумной печи. PCA комплексов выполнен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором, при комнатной температуре (293 К) для обоих соединений с использованием молибденового излучения ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом  $\phi$ -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [22]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [23], детали экспериментов и уточнения приведены в табл. 1. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные по Sc(Meacac)<sub>3</sub> и Fe(Meacac)<sub>3</sub> депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2201649 и 2201650 соответственно; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Основные межатомные расстояния и валентные углы представлены в табл. 2.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, диапазон  $2\theta = 3^\circ\text{--}40^\circ$ , шаг  $0.03^\circ$ , накопление 1 с, комнатная температура). Однофазность полученных соединений установлена в результате индирования порошковых рентгенограмм по аналогии с расчетными дифрактограммами комплексов, изученных методом рентгеноструктурного анализа.

Комплексный термический анализ, включавший одновременно термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА), проводили на приборе TG 209 F1 фирмы Netzsch. Эксперименты выполняли в атмосфере гелия (30 мл/мин) в тиглях из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, скорость нагрева составляла 10 град./мин в диапазоне температур 303–620 К.

**Таблица 2.** Основные межатомные расстояния ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град) в структурах  $\text{Sc}(\text{Меасас})_3$  и  $\text{Fe}(\text{Меасас})_3$  при 293(2) К

$\text{Sc}(\text{Меасас})_3$		$\text{Fe}(\text{Меасас})_3$	
Связь $d$ , Å		Связь $d$ , Å	
Sc(1)–O(1)	$2.0664(12) \times 2$	Fe(1)–O(11)	1.9774(17)
Sc(1)–O(2)	$2.0841(13) \times 2$	Fe(1)–O(12)	1.9796(15)
Sc(1)–O(11)	$2.0746(11) \times 2$	Fe(1)–O(21)	1.9966(15)
		Fe(1)–O(22)	1.9825(16)
		Fe(1)–O(31)	1.9802(14)
		Fe(1)–O(32)	1.9879(16)
$d(\text{Sc}–\text{O})_{\text{cp}}$	2.075(7)	$d(\text{Fe}–\text{O})_{\text{cp}}$	1.984(7)
Угол $\omega$ , град		Угол $\omega$ , град	
O(1)Sc(1)O(2)	$79.69(5) \times 2$	O(11)Fe(1)O(12)	85.28(7)
O(11)Sc(1)O(11)#1	78.81(6)	O(21)Fe(1)O(22)	85.34(7)
#1 $-x, y, -z + 1/2$		O(31)Fe(1)O(32)	84.52(6)
$\theta(\text{OScO})_{\text{cp}}$	79.4(4)	$\theta(\text{OFeO})_{\text{cp}}$	85.1(4)

Термодинамику фазовых превращений в конденсированной фазе исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) Netzsch DSC 204 F1 Phoenix. Измерения образцов проводили методом теплового потока при постоянной скорости нагрева  $9 \text{ K min}^{-1}$ , масса образцов 3–7 мг, тигли  $\text{Al}_2\text{O}_3$  закрытого типа. Сигнал базовой линии, полученной при нагреве двух пустых тиглей, вычитали из экспериментальных результатов. Обработку экспериментальных данных и определение температуры  $T_{\text{onset}}$  и энтальпии  $\Delta H$  переходов осуществляли в программном пакете Netzsch Proteus Analysis. Температуру плавления определяли как точку пересечения касательной к началу тепловой аномалии и соответствующей базовой линии. Калибровку датчика теплового потока и градуировку температурной шкалы осуществляли плавлением стандартных веществ (циклогексан, адамантан, Hg, бензойная кислота,  $\text{KNO}_3$ , In, Sn, Zn). Стандартная неопределенность в измерениях теплового эффекта, предсказанная на основе калибровочных экспериментов (индий, олово, цинк), составила  $<1\%$  (свидетельство о проверке № С-С/02-02-2022/129404261).

Давление насыщенных паров над твердым  $\text{Sc}(\text{Меасас})_3$  измеряли методом потока в атмосфере инертного газа-носителя (аргона). Подробное описание экспериментальной установки и методики эксперимента можно найти в [24]. Давление паров  $p_i$  было рассчитано с использованием уравнения:

$$p_i = m_i RT_a / VM_i; \quad V = (n_{\text{Ar}} + n_i) RT_a / P_a, \quad (1)$$

где  $m_i$  и  $M_i$  – масса и молярная масса исследуемого вещества соответственно,  $R$  – универсальная

газовая постоянная,  $V$  – объем протекающего газа при температуре окружающей среды  $T_a$  и атмосферном давлении  $P_a$ , в котором содержится  $n_{\text{Ar}}$  и  $n_i$  молей газа-носителя и исследуемого соединения соответственно. Погрешность в измерении давления пара составила  $<4\%$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Описание структур комплексов.** Впервые выполнено монокристалльное рентгеноструктурное исследование  $\text{Fe}(\text{Меасас})_3$  и  $\text{Sc}(\text{Меасас})_3$ . Оба вещества имеют структуру с изолированными молекулярными комплексными частицами (рис. 2 и 3). Первая координационная сфера катиона металла состоит из шести атомов кислорода трех бидентатных  $\beta$ -дикетонатных лигандов. Параметры координационного окружения металлов в комплексах приведены в табл. 2. Нумерация атомов углерода представлена на рис. 1. При температуре 293(2) К средние длины связей C–O,  $\text{C}_\alpha$ – $\text{C}_\beta$ ,  $\text{C}_\beta$ – $\text{C}_\gamma$  и  $\text{C}_\gamma$ – $\text{C}_\delta$  фрагмента Меасас в  $\text{Sc}(\text{Меасас})_3$  и  $\text{Fe}(\text{Меасас})_3$  близки и составили 1.272(1) и 1.270(4), 1.510(4) и 1.505(7), 1.400(7) и 1.391(7), 1.526(9) и 1.527(2) Å соответственно. Однако замена центрального атома скандия на железо приводит к укорочению координационных связей M–O с 2.075(7) до 1.984(7) Å и увеличению валентных углов с 79.4(4)° до 85.1(4)°. Металлоциклы обоих комплексов неплоские, углы перегиба вдоль линии O...O составляют 0.8°, 9.1°, 9.1° для  $\text{Sc}(\text{Меасас})_3$  и 5.2°, 1.9°, 16.3° для  $\text{Fe}(\text{Меасас})_3$ . Оказалось, что длины связей в обоих комплексах близки к соответствующим длинам связей в ацетилацетонатах скандия(III) и железа(III): 1.25(1) и 1.262(4) (C–O), 1.51(1) и 1.504(5) ( $\text{C}_\alpha$ – $\text{C}_\beta$ ),

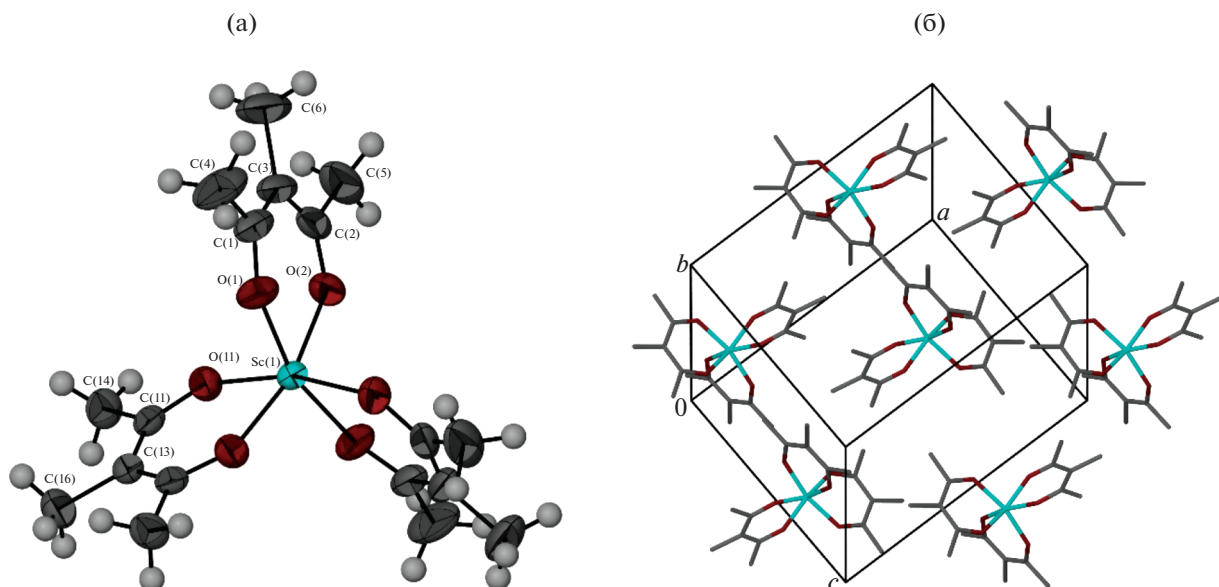


Рис. 2. Молекула (а) и устройство слоя в упаковке  $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$  (б).

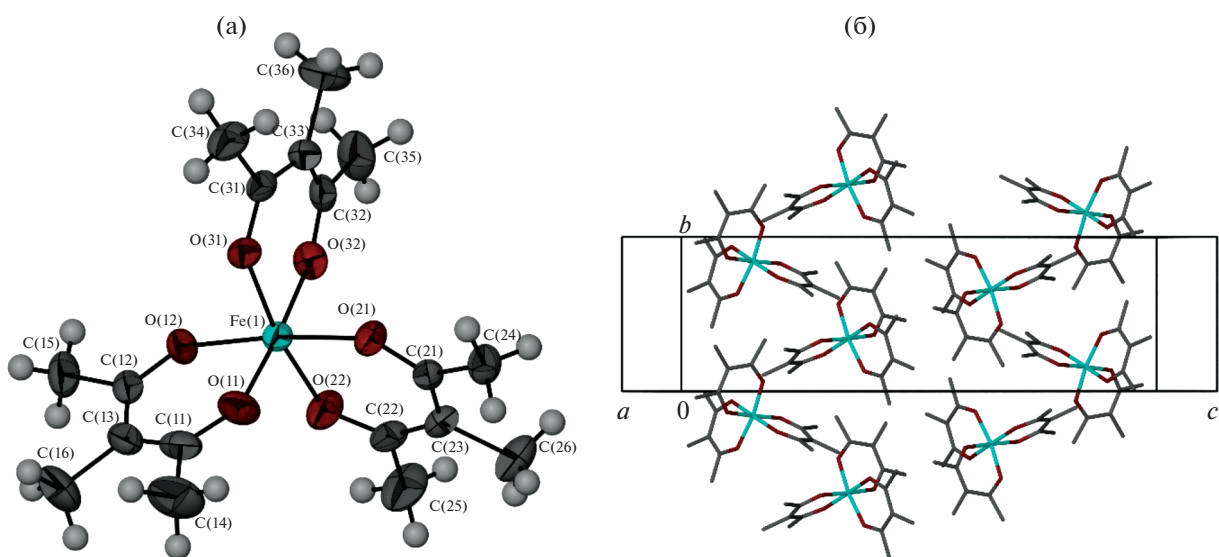


Рис. 3. Молекула (а) и устройство слоя в упаковке  $\text{Fe}(\text{Meacac})_3$  (б).

1.381(8) и 1.382(5) ( $\text{C}_\beta\text{—C}_\gamma$ ) [25, 26]. Таким образом, введение метильной группы в  $\gamma$ -положение практически не влияет на длины связей комплексов. При этом валентные углы у обоих веществ несколько меньше, чем у ацетилацетонатов скандия(III) и железа(III) ( $81.0(2)^\circ$  и  $87.43(9)^\circ$ ). Упаковки для обоих соединений молекулярные. В упаковке можно выделить искаженные гексагональные слои в семействах плоскостей  $(-1\ 1\ 1)$  для  $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$  и  $(1\ 0\ 1)$  для  $\text{Fe}(\text{Meacac})_3$ , устройство слоев показано на рис. 2б и 3б. Кратчайшие

расстояния металл–металл внутри слоя равны  $7.708\ \text{\AA}$  для  $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$  и  $8.201\ \text{\AA}$  для  $\text{Fe}(\text{Meacac})_3$ .

В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР обоих комплексов наблюдаются два характерных сигнала, относящихся к группам  $\text{C}_\alpha\text{H}_3$  и  $\text{C}_\beta\text{H}_3$ , с соотношением площадей пиков 2 : 1, для  $\text{Fe}(\text{Meacac})_3$  наблюдается уширение пиков вследствие его парамагнетизма. Одинаковое положение пиков свидетельствует о том, что центральный атом практически не влияет на строение молекул.

**Термическое исследование.** Согласно данным РФА, образцы соединений являются однофазны-

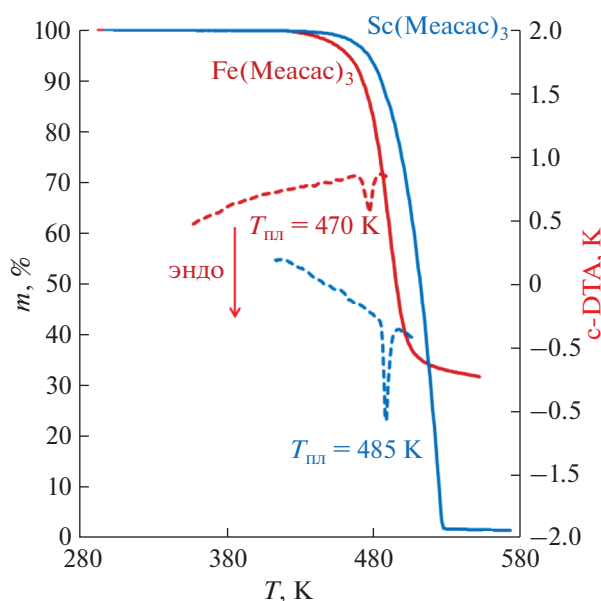


Рис. 4. Кривые ТГ и ДТА для  $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$  и  $\text{Fe}(\text{Meacac})_3$ .

ми, это позволило изучить их термические свойства — стабильность и летучесть.

Термическое поведение комплексов в конденсированной фазе исследовали методами ТГ/ДТА и ДСК. По данным ТГ (рис. 4), оба соединения обладают сравнимой летучестью: в условиях термогравиметрического эксперимента парообразование комплексов начинается при 440 К и завершается при 490–500 К, переход в газовую фазу описывается одноступенчатым видом кривой. При этом  $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$  демонстрирует хорошую термическую стабильность, практически количественно переходя в газовую фазу (масса нелетучего остатка составляет <2%), тогда как  $\text{Fe}(\text{Meacac})_3$  разлагается в процессе испарения (потеря массы составляет <83%). На кривых ДТА эндотермические пики, температуры начала которых составляют 485 и 470 К, связаны с процессами плавления  $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$  и  $\text{Fe}(\text{Meacac})_3$  соответственно, что согласуется с данными визуального наблюдения на столике Кофлера (см. экспериментальную часть) и результатами дифференциальной сканирующей калориметрии (см. ниже).

Согласно калориметрическим исследованиям, соединения не претерпевают эндотермических фазовых переходов в диапазоне температур от комнатной до плавления. Однако, в отличие от ацетилацетонатов обсуждаемых металлов, плавление которых является обратимым фазовым переходом [14–16, 27, 28], плавление исследуемых комплексов с метильной группой в  $\gamma$ -положении лиганда приводит к их разложению, постепенно в случае  $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$  и значительному в случае  $\text{Fe}(\text{Meacac})_3$ . В случае железного комплекса кри-

вая ДСК указывает на начало его разложения до плавления, что согласуется с вышеописанными результатами ТГ-эксперимента. Такая термическая нестабильность затрудняет определение термодинамических характеристик процесса плавления, в связи с чем при работе с  $\text{Fe}(\text{Meacac})_3$  были использованы тигли неплотного прилегания, и полученные термодинамические характеристики могут считаться лишь оценочными. Проведено несколько экспериментов с разными навесками комплексов, обработку проводили по данным только первого нагрева. В результате получены следующие значения температуры ( $T_{\text{пл}}$ ) и термодинамических характеристик энтальпии ( $\Delta_{\text{пл}}H_{T_{\text{пл}}}^{\circ}$ )

и энтропии ( $\Delta_{\text{пл}}S_{T_{\text{пл}}}^{\circ}$ ) плавления с погрешностями для 95%-ного доверительного интервала:  $T_{\text{пл}} =$

$= 484.0 \pm 0.8$  К,  $\Delta_{\text{пл}}H_{T_{\text{пл}}}^{\circ} = 43.7 \pm 1.4$  кДж/моль,

$\Delta_{\text{пл}}S_{T_{\text{пл}}}^{\circ} = 90.3 \pm 2.9$  Дж/(К моль) для  $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$ ;

$T_{\text{пл}} = 470.4 \pm 1.0$  К,  $\Delta_{\text{пл}}H_{T_{\text{пл}}}^{\circ} = 34.8 \pm 3.8$  кДж/моль,

$\Delta_{\text{пл}}S_{T_{\text{пл}}}^{\circ} = 74.0 \pm 7.4$  Дж/(К моль) для  $\text{Fe}(\text{Meacac})_3$ .

**Давление насыщенных паров**  $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$  измерено методом потока в интервале температур 414–472 К, всего получено 15 точек (рис. 5). Экспериментальные данные обработаны с помощью уравнения [29, 30]:

$$R \ln(p/p_0) = a + b/T + \Delta_{\text{субл}}C_p^{\circ} \ln(T/T_0), \quad (2)$$

где  $a$  и  $b$  — подгоночные параметры,  $\Delta_{\text{субл}}C_p^{\circ}$  — разность молярных изобарных теплоемкостей газовой и твердой фаз,  $p_0 = 1$  Па,  $T_0 = 298.15$  К. Стандартная молярная энтальпия ( $\Delta_{\text{субл}}H_T^{\circ}$ ) и энтропия ( $\Delta_{\text{субл}}S_T^{\circ}$ ) сублимации при температурах  $T$  могут быть получены из уравнения (1) следующим образом:

$$\Delta_{\text{субл}}H_T^{\circ} = -b + \Delta_{\text{субл}}C_p^{\circ}T, \quad (3)$$

$$\Delta_{\text{субл}}S_T^{\circ} = \Delta_{\text{субл}}H_T^{\circ}/T + R \ln\left(\frac{p_i}{10^5 p_0}\right). \quad (4)$$

В отсутствие данных по  $\Delta_{\text{субл}}C_p^{\circ}$  уравнение (2) сворачивается в классическое двухпараметрическое линейное уравнение Клаузиуса–Клапейрона, и значения энтропии и энтальпии сублимации относятся к средней температуре экспериментального интервала:  $\Delta_{\text{субл}}H_{443}^{\circ} = 132.8 \pm 1.8$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{субл}}S_{443}^{\circ} = 226.1 \pm 4.6$  Дж/(К моль) (погрешности

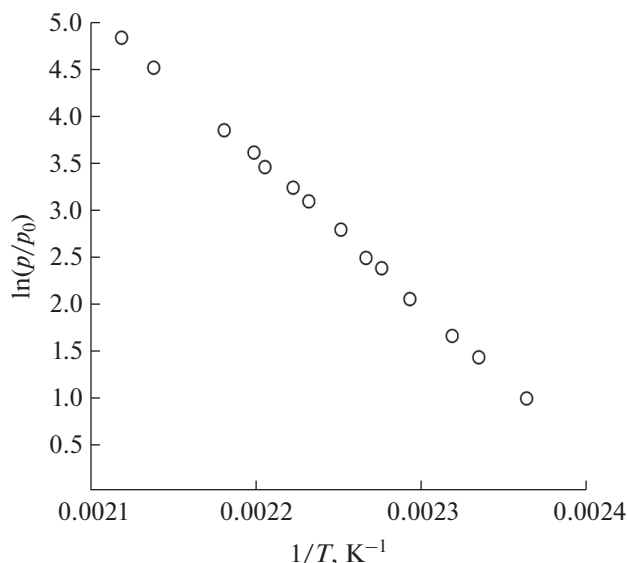


Рис. 5. Зависимость давления насыщенного пара от температуры для  $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$  ( $p_0 = 1$  Па).

приведены для 95%-ного доверительного интервала). По предложенной нами методике, детально описанной в [16, 31, 32], проведена оценка значения  $\Delta_{\text{субл}}C_p^\circ = 76.9$  Дж/(К моль) с использованием необходимых данных из [33]. С помощью полученного значения рассчитаны термодинамические характеристики сублимации при эталонной температуре 298.15 К:  $\Delta_{\text{субл}}H_{298.15}^\circ = 143.9 \pm 2.6$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{субл}}S_{298.15}^\circ = 256.5 \pm 6.4$  Дж/(К моль) (комбинированные погрешности для 95%-ного доверительного интервала рассчитаны в соответствии с методикой, описанной в [34]).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и охарактеризованы два комплекса скандия(III) и железа(III) с 3-метил-2,4-пентандионом. Впервые определены кристаллические структуры соединений и исследованы их термические свойства. Сравнение с ацетилацетонатами соответствующих металлов позволило проследить влияние введения метильной группы при  $C_\gamma$  на кристаллохимические параметры и термические свойства соединений. Показано, что присутствие метильной группы в  $\gamma$ -положении лиганда практически не оказывает влияния на структурные параметры молекул, лишь несколько уменьшая валентные углы, но приводит к понижению термической стабильности и летучести соединений. Изученные соединения расширяют палитру предшественников для различных вариантов химических газофазных процессов, а набор термодинамических данных, полученных по про-

цессам плавления и сублимации, может быть использован для контроля количества вещества и оптимизации условий осаждения в процессах MOCVD.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез, тензиметрические эксперименты, обработка, оценка и анализ данных (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН) проведены при поддержке РНФ и правительства Новосибирской области (проект № 22-23-20182). Пробоподготовка, рентгеноструктурные, термогравиметрические и калориметрические эксперименты поддержаны Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700314-5, 121031700313-8).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Игуменов И.К., Чуманенко Ю.В., Земсков С.В. Проблемы химии и применения  $\beta$ -дикетонатов металлов / Под ред. Спицына В.И. М.: Наука, 1982. С. 100.
2. Громилов С.А. Байдина И.А. // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 6. С. 1076.
3. Moshier R.W., Sievers R.E. Gas Chromatography of Metal Chelates: International series of monographs in analytical chemistry. Pergamon Press: Oxford, 1967.
4. Жаркова Г.И., Стабников П.А., Сысоев С.А. и др. // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. № 2. С. 328.
5. Варнек В.А., Игуменов И.К., Стабников П.А. и др. // Журн. структур. химии. 2001. Т. 42. № 5. С. 1024.
6. Igumenov I.K., Basova T.V., Belosludov V.R. Application of Thermodynamics to Biological and Materials Science / Ed. Tadashi M. London: InTech, 2011. P. 521.
7. Stabnikov P.A., Alferova N.I., Korolkov I.V. et al. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 10. P. 1615. <https://doi.org/10.1134/S0022476620100145>
8. Robertson I., Truter M.R. // Inorg. Phys. Theor. 1967. P. 309.
9. Шапкин Н.П., Алехина О.Г., Реутов В.А. и др. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 3. С. 505.
10. Abrahams B.F., Hoskins B.F., McFadyen D.W. et al. // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1998. V. 54. № 12. P. 1807. <https://doi.org/10.1107/S0108270198008592>
11. Döhning A., Goddard R., Jolly P.W. et al. // Inorg. Chem. 1997. V. 36. № 2. P. 177. <https://doi.org/10.1021/ic960441c>
12. Berg M.A.G., Ritchie M.K., Merola J.S. // Polyhedron. 2012. V. 38. № 1. P. 126. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.02.024>
13. Ribeiro da Silva M.A.V., Ferrao M.L.C.C.H., Silva R.M.G.E. da // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. P. 1293.

14. Zherikova K.V., Zelenina L.N., Chusova T.P. et al. // Phys. Procedia. 2013. V. 46. P. 200.  
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.07.068>
15. Zelenina L.N., Zherikova K.V., Chusova T.P. et al. // Thermochim. Acta. 2020. V. 689. P. 178639.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178639>
16. Zherikova K.V., Verevkin S.P. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 63. P. 38158.  
<https://doi.org/10.1039/d0ra06880b>
17. Kong P., Pu Y., Ma P. et al. // Thin Solid Films. 2020. V. 714. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138357>
18. De Rouffignac P., Yousef A.P., Kim K.H. et al. // Electrochem. Solid-State Lett. 2006. V. 9. № 6. P. 45.  
<https://doi.org/10.1149/1.2191131>
19. Smirnova T.P., Yakovkina L.V., Borisov V.O. et al. // J. Struct. Chem. 2017. V. 58. № 8. P. 1573.  
<https://doi.org/10.1134/S0022476617080145>
20. Stognii A.I., Serokurova A.I., Smirnova M.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 12. P. 1822.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621120196>
21. Bumagin N.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 5. P. 832.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363222050127>
22. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
23. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. C71. P. 3.
24. Zherikova K.V., Makarenko A.M., Karakovskaya K.I. et al. // Russ. J. Gen. Chem. V. 91. № 10. P. 1990.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363221100108>
25. Anderson T.J., Neuman M.A., Melson G.A. // Inorg. Chem. 1973. V. 12. № 4. P. 927.  
<https://doi.org/10.1021/ic50122a046>
26. Diaz-Acosta I., Baker J., Cordes W. et al. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. № 1. P. 238.  
<https://doi.org/10.1021/jp0028599>
27. Beech G., Lintonbon R.M. // Thermochim. Acta. 1971. V. 3. P. 97.
28. Sabolović J., Mrak Ž., Koštrun S. et al. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 26. P. 8479.  
<https://doi.org/10.1021/ic048900u>
29. Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A. // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. № 6. P. 1593.  
<https://doi.org/10.1021/je010187p>
30. Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A. // Fluid Phase Equilib. 2001. V. 192. № 1–2. P. 187.  
[https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00633-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00633-1)
31. Zherikova K.V., Verevkin S.P. // Fluid Phase Equilib. 2018. V. 472. P. 196.  
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.05.004>
32. Verevkin S.P., Emel'yanenko V.N., Zherikova K.V. et al. // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 739. P. 136911.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136911>
33. Melia T.P., Merrifield R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 2573.
34. Verevkin S.P., Sazonova A.Y., Emel'yanenko V.N. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2015. V. 60. P. 89.  
<https://doi.org/doi.org/10.1021/je500784s>