

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА НА ОСНОВЕ 2-(2-БЕНЗОКСАЗОЛ-2-ИЛ)ФЕНОЛЯТНОГО ЛИГАНДА

© 2019 г. Б. И. Петров*, Т. В. Балашова, Т. С. Почекутова, Н. М. Лазарев, В. В. Кузьмичёв

*Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева Российской академии наук,
ул. Троицкая 49, Нижний Новгород, 603950 Россия
e-mail: bip@iomc.ras.ru

Поступило в Редакцию 5 апреля 2019 г.
После доработки 5 апреля 2019 г.
Принято к печати 16 мая 2019 г.

С помощью эффузионного метода Кнудсена получены температурные зависимости давления насыщенного пара комплексов лантана на основе 2-(2-бензоксазол-2-ил)фенолятного лиганда. Из данных зависимости p – T рассчитаны термодинамические параметры парообразования. Получены масс-спектры и данные дифференциальной сканирующей калориметрии.

Ключевые слова: эффузионный метод Кнудсена, комплексы лантана, 2-(2-бензоксазол-2-ил)фенол

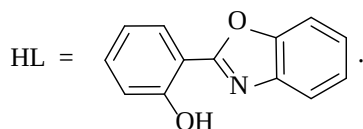
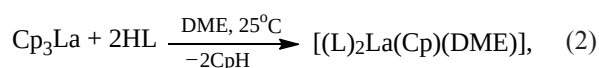
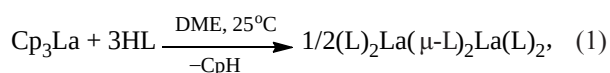
DOI: 10.1134/S0044460X19090154

Координационные соединения редкоземельных элементов, обладающие люминесцентными свойствами, являются одним из наиболее перспективных классов химических соединений, которые могут быть использованы в качестве эмиссионных слоев светоизлучающих диодов [1–4]. Сочетание в одной молекуле ионов металлов и органических лигандов открывает широкие возможности целенаправленного изменения состава и строения координационных соединений и, следовательно, их оптических свойств. С этими свойствами связано их преимущество, а именно возможность достижения монохромности излучения, высокая эффективность люминесценции и увеличения квантовой эффективности светоизлучающих диодов. Поскольку эффективность переноса энергии от органической части комплекса к иону редкоземельного металла зависит от природы лиганда и иона редкоземельного элемента, поиск новых комплексов редкоземельных элементов с органическими лигандами является перспективным направлением исследования. Одними из самых распространенных заместителями в комплексах редкоземельных

элементов, обладающими электролюминесценцией, являются O,N-хелатные ароматические лиганды. Подобные системы проявляют эффективные сенсibiliзирующие свойства. Кроме того, такие лиганды имеют в своем составе, как донорную фенольную группу, так и гетероциклический заместитель, играющий роль акцептора [5]. Лабильная электронная система O,N-хелатных ароматических лигандов позволяет сделать предположение о хороших заряднопроводящих свойствах. Комплексы металлов с подобными заместителями могут считаться перспективными соединениями для их применения в качестве электролюминесцентных материалов. Так, в работах [6–8] ранее было показано, что комплексы лантана с O,N-хелатными лигандами под воздействием УФ света обладают яркой флуоресценцией. В связи с этим представлялось интересным получить данные о давлении насыщенного пара таких комплексов и использовать их при осаждении наноразмерных пленок методом MO CVD.

В настоящей работе представлены результаты исследования термических превращений в кон-

денсированной фазе, температурной зависимости давления насыщенного пара, а также определения термодинамических характеристик процессов парообразования и масс-спектрометрических характеристик двух комплексов лантана на основе 2-(2-бензоксазол-2-ил)фенолятного лиганда (HONO) $[\text{La}(\text{OON})_2(\text{Cp})(\text{DME})]$ **1** и $[\text{La}(\text{OON})_3]_2$ **2** [6–8]. Лантаносодержащие комплексы **1** и **2** были синтезированы взаимодействием 2-(2-гидроксифенил)бензоксазола (HOON) с Cr_3La в растворе диметоксиэтана (DME) по реакциям (1) и (2) [9].

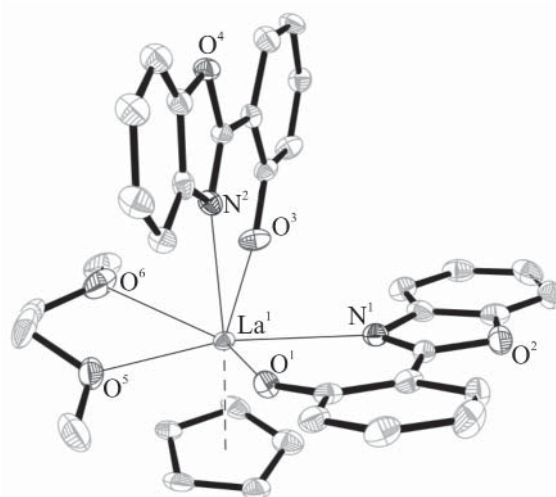


Комплексы **1** и **2** были охарактеризованы с помощью данных элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии [9]. Строение комплекса **1** было подтверждено методом РСА (см. рисунок) [9]. Получить данные РСА для комплекса **2** не удалось из-за низкого качества кристаллов.

Данные элементного анализа и спектроскопии ЯМР, полученные для димерного комплекса **2**, аналогичны данным структурно охарактеризованных димерных комплексов Pr, Ce, Eu и Gd, описанных в работах [6, 8]. На основании этих данных мы полагаем, что комплекс **2** является димерным, его структура аналогична строению димерных комплексов Pr, Ce, Eu и Gd [6, 8].

Изучение фазовых переходов осуществляли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Состав газовой фазы димерного комплекса **2** исследовали с помощью масс-спектрального анализа. Температурную зависимость давления насыщенного пара комплексов **1** и **2** изучали эффузионным методом Кнудсена.

Фазовые переходы в конденсированном состоянии кристаллических образцов комплексов **1** и **2** изучали по стандартной методике с использованием дифференциального сканирующего калориметра. При скорости нагрева 5 К в минуту



Молекулярная структура комплекса **1** по данным РСА [9].

в потоке аргона проводили нагревание образца от комнатной температуры до 550°C. В этом интервале температур выявлены эндотермические переходы, связанные с фазовыми превращениями (плавлением). Других изменений для комплексов **1** и **2**, сопровождающихся тепловыми эффектами, не выявлено, что свидетельствует о плавлении без изменения состава и структуры образцов. Термодинамические параметры процессов плавления ($\Delta_{\text{пл}}H$) для комплексов **1** и **2** составляют 79.1 и 53.9 кДж/моль соответственно.

Для определения значений давления насыщенного пара было проведено масс-спектрометрическое исследование состава газовой фазы паров комплекса **2** в интервале температур 20–500°C. В масс-спектре зарегистрированы следующие наиболее интенсивные ионы, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 211 (100) $[\text{L}]^+$, 559 (70) $[\text{LaL}_2]^+$, 770 (25) $[\text{LaL}_3]^+$. Ионов с большей массой, а также ионов, имеющих массу димеров, в исследуемом температурном интервале не обнаружено. Кроме того, известно, что димеры редкоземельных элементов полностью диссоциируют при температурах выше 150°C [10, 11]. Эти два фактора позволяют сделать вывод о том, что в газовой фазе присутствуют только мономерные молекулы.

Масс-спектрометрические измерения мономерного комплекса **1** не проводились, так как, по данным ДСК, соединение термически стабильно в исследуемом интервале температур.

Эффузионным методом Кнудсена с весовой регистрацией количества сублимированного веще-

Коэффициенты уравнений зависимости давления насыщенного пара $\lg p = A - B/T$ и термодинамические параметры процесса сублимации соединений **1** и **2**

Соединение	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\lg p = A - B/T$		$\Delta H_{\text{субл}},$ кДж/моль	$\Delta S_{\text{субл}},$ Дж/(моль·К)
		A	$B \times 10^{-3}$		
1	164–210	7.9 ± 0.6	4.5 ± 0.17	86.1 ± 3.1	95.9 ± 9.8
2	249–282	13.5 ± 0.3	8.4 ± 0.12	159.9 ± 2.3	202.9 ± 5.7

ства в интервале температур 69–282°C измерена температурная зависимость давления насыщенного пара комплекса **1** и димерного комплекса **2**, которая выражается уравнением $\lg p = A - B/T$. В таблице приведены коэффициенты A и B, найденные методом наименьших квадратов, с погрешностью не более 5%. Из данных зависимости p – T рассчитывали термодинамические параметры процесса сублимации. Температурный интервал парообразования был выбран по данным ДСК.

Комплекс лантана **1** представляет собой соединение, в котором атом металла координационно насыщен соответствующим числом различных лигандов и, таким образом, устойчив при температуре сублимации, а вместе с этим достаточно летуч. Значение энтальпии сублимации имеет низкое значение. В случае димерного комплекса **2**, образование которого произошло из-за частичной ненасыщенности атома лантана, наблюдается упрочнение связи за счет ассоциации. Кроме того, внутримолекулярное расположение плоских ароматических лигандов, по данным РСА, позволяет предположить реализацию $\pi \cdots \pi$ -взаимодействий, которые также повышают прочность и устойчивость соединения **2**. В этом случае сублимация будет затруднена и дополнительная энергия расходуется на разрыв связей в димере, а значит и температурный интервал испарения повышается [12]. Отсюда следует, что значения энтальпии сублимации комплекса **2** выше, чем для соединения **1**.

Полученные данные о термохимических свойствах комплексов лантана на основе 2-(2-бензоксазол-2-ил)фенолятного лиганда расширяют возможности практического применения этих результатов при изготовлении устройств для оптоэлектроники методом МО CVD.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лантансодержащие комплексы **1** и **2** были синтезированы взаимодействием 2-(2-гидрокси-

фенил)бензоксазола с Sr_3La в растворе диметоксизтана (DME) по методике [9]. Перед использованием соединения **1** и **2** очищали возгонкой при пониженном давлении.

Для исследований фазовых переходов использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC204F1 Phoenix (Netzsch Gerätebau, Германия). Методика эксперимента описана в работах [13–14]. Проверку надежности работы калориметра осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления циклогексана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. Погрешность измерения температуры физических превращений составляла $\pm 0.5^\circ\text{C}$, энтальпий переходов – $\pm 1\%$. Измерения проводили в атмосфере аргона со скоростью нагрева 5 град/мин.

Масс-спектры получали на масс-спектрометре Thermo Trace GC Ultra Polaris Q с использованием системы прямого ввода. Кристаллические вещества втирали во внутреннюю поверхность стеклянных тиглей в количестве, достаточном для получения ионного тока, превосходящего фон в 100 раз. После предварительной откачки тигель помещали в непосредственной близости от области ионизации и ее температуру повышали от 50 до 450°C со скоростью 100 град/мин. Через каждые 0.8 с регистрировали масс-спектры в диапазоне массовых чисел 50–1200 Да. Температура источника ионов составляла 250°C, энергия ионизирующих электронов – 70 эВ.

Летучесть лигандов, как перспективных соединений для получения эмиссионных слоев светолучающих диодов, изучали с помощью эффузионного метода Кнудсена [15]. Для исследования давления насыщенного пара применяли эффузионную камеру из нержавеющей стали диаметром 9 мм и высотой 11 мм. Отношение площади испарения к площади эффузионного отверстия состави-

ло 660. Эффузионное отверстие представляет собой короткую трубку длиной 0.05 мм и диаметром 0.35 мм. Исходя из того, что $0 < l/r \leq 1.5$, коэффициент Клаузинга, характеризующий сопротивление отверстия потоку пара, рассчитывали по формуле (3). Таким образом, произведение коэффициента Клаузинга на площадь эффузионного отверстия составило $K \cdot S = 8.14 \times 10^{-4} \text{ см}^2$.

$$K = \frac{1}{1 + 0.5(l/r)} \quad (3)$$

Надежность работы установки проверяли с помощью измерения давления насыщенного пара и расчетом энтальпии сублимации $\text{Cr}(\text{CO})_6$, для которого имеются достоверные литературные данные [16]. Измеренная температурная зависимость давления пара $\text{Cr}(\text{CO})_6$ для интервала 305–330 К описывается уравнением (4), из которого следует что $\Delta_s H(330) = 65.27 \text{ кДж/моль}$.

$$\lg p(\text{мм рт. ст.}) = 11.299 - 3413.5/T \quad (R^2 = 0.998). \quad (4)$$

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [$\Delta_s H(298.15) = 65.3 \text{ кДж/моль}$]. Исследуемое вещество при нагревании эффузионной камеры в вакууме (1×10^{-4} – $1 \times 10^{-3} \text{ Па}$) возгоняется, количество сублимирующегося через равные промежутки времени вещества определяли по потере веса эффузионной камеры с помощью весов Мак-Бена. Чувствительность весов определяли взвешиванием грузиков известной массы, эта величина составила $1.0162 \pm 0.0002 \text{ г}$ на 1 мм шкалы катетометра (КМ-8).

Давление пара рассчитывали по формуле (5):

$$p = 17.14 \frac{\Delta m}{K \cdot S \cdot t} \sqrt{\frac{T}{M}}, \quad (5)$$

где p – давление пара исследуемого вещества, мм рт. ст.; Δm – изменение массы ячейки с веществом, г; S – площадь эффузионного отверстия, см^2 ; K – коэффициент Клаузинга; t – время эффузии, с; T – температура опыта, К; M – молярная масса вещества, г/моль.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Программы Президиума РАН № 35 «Научные основы создания

новых функциональных материалов» с использованием оборудования Аналитического центра Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kido J., Okamoto Y. // Chem. Rev. 2002. Vol. 102. P. 2357. doi 10.1021/cr010448y
2. de Bettencourt-Dias A. // Dalton Trans. 2007. P. 2229. doi 10.1039/b702341c
3. Katkova M.A., Bochkarev M.N. // Dalton Trans. 2010. Vol. 39. P. 6599. doi 10.1039/C001152E
4. Binnemans K. // Chem. Rev. 2009. Vol. 109. P. 4283. doi 10.1021/cr8003983
5. Henary M.M., Fahrni C.J. // J. Phys. Chem. (A). 2002. Vol. 106. P. 5210. doi 10.1021/jp014634j
6. Katkova M.A., Pushkarev A.P., Balashova T.V., Konev A.N., Fukin G.K., Ketkov S.Yu., Bochkarev M.N. // J. Matter. Chem. 2011. Vol. 21. P. 16611. doi 10.1039/C1JM13023D
7. Katkova M.A., Balashova T.V., Ilichev V.A., Konev A.N., Isachenkov N.A., Fukin G.K., Ketkov S.Yu., Bochkarev M.N. // Inorg. Chem. 2010. Vol. 49. N 11. P. 5094. doi 10.1021/ic1002429
8. Balashova T.V., Pushkarev A.P., Ilichev V.A., Lopatin M.A., Katkova M.A., Baranov E.V., Fukin G.K., Bochkarev M.N. // Polyhedron. 2013. Vol. 50. P. 112. doi 10.1016/j.poly.2012.10.007
9. Balashova T.V., Kukinov A.A., Pushkarev A.P., Ilichev V.A., Taydakov I.V., Varaksina E.A., Rumyantsev R.V., Fukin G.K., Marugin A.V., Bochkarev M.N. // J. Lumin. 2018. Vol. 203. P. 286. doi 10.1016/j.jlumin.2018.06.046
10. Гиричев Г.В., Твердова Н.В., Гиричева Н.И., Шлыков С.А., Кузьмина Н.П., Рогачев А.Ю. // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 4. С. 672; Girichev G.V., Tverdova N.V., Giricheva N.I., Shlykov S.A., Kuz'mina N.P., Rogachev A.Yu. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2007. Vol. 81. N 4. P. 577. doi 10.1134/S0036024407040139
11. Лазарев Н.М., Петров Б.И., Абакумов Г.А., Каткова М.А., Балашова Т.В., Бессонова Ю.А., Фаерман В.И., Арапова А.В., Лопатина Т.И. // ЖОХ. 2012. Т. 82. № 7. С. 1148; Lazarev N.M., Petrov B.I., Abakumov G.A., Katkova M.A., Balashova T.V., Bessonova Yu.A., Faerman V.I., Arapova A.V., Lopatina T.I. //

- Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 7. P. 1250. doi 10.1134/S1070363212070110
12. *Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Г.А. Саламатин Б.А.* Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972. 480 с.
13. *Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F.* Differential scanning calorimetry. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. 299 p.
14. *Drebushchak V.A.* // J. Therm. Anal. Cal. 2005. Vol. 79. N 1. P. 213. doi 10.1007/s10973-004-0586-1
15. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия паробразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 214 с.
16. *Сыркин В.Г.* Карбонилы металлов. М.: Химия, 1983. 200 с.

Temperature Dependences of the Saturated Vapor Pressure of Lantane Complexes Based on 2-(2-Benzoxazol-2-yl)phenolate Ligand

B. I. Petrov*, T. V. Balashova, T. S. Pochekutova, N. M. Lazarev, and V. V. Kuzmichev

*G. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
ul. Tropinina 49, Nizhny Novgorod, 603950 Russia
e-mail: bip@iomc.ras.ru

Received April 5, 2019; revised April 5, 2019; accepted May 16, 2019

Using the Knudsen effusion method, temperature dependences of the saturated vapor pressure of lanthanum complexes based on 2-(2-benzoxazol-2-yl)phenolate ligand were obtained. From the data of the p – T dependence, the thermodynamic parameters of vaporization were calculated. Mass spectra and differential scanning calorimetry data were taken.

Keywords: Knudsen effusion method, lanthanum complexes, 2-(2-benzoxazol-2-yl)phenol