

УДК 546.633:547.442.3:544.332:548.31

СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕНЗОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТА СКАНДИЯ(III)

© 2023 г. А. В. Сартакова^{a, b}, А. М. Макаренко^a, Н. В. Куратьева^a,
Д. П. Пишур^a, С. В. Сысоев^a, Е. С. Викулова^a, К. В. Жерикова^{a, *}

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.

После доработки 13.05.2023 г.

Принята к публикации 20.05.2023 г.

Синтезирован, очищен и изучен методами элементного анализа и ПМР-спектроскопии бензоилтрифторацетонат скандия(III) [Sc(btfac)₃]. Методом РСА при 150 К определена его структура. Комплекс имеет молекулярное строение и является *ос*-изомером. Все лиганды координированы по бидентатно-циклическому типу, скандий находится в искаженно-октаэдрическом окружении, $d(\text{Sc}-\text{O}) = 2.0681(2) - 2.094(2)$ Å. Реализуются два вида стэкинг-взаимодействий. Термические свойства в конденсированной фазе исследованы методами термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, определены температура (399.1 ± 0.5 К), энтальпия ($\Delta_{\text{пл}} H_{T_{\text{пл}}}^{\circ} = 36.8 \pm 1.3$ кДж/моль) и энтропия плавления ($\Delta_{\text{пл}} S_{T_{\text{пл}}}^{\circ} = 92.2 \pm 3.3$ Дж/(К моль)) комплекса. Методом потока (переноса) получена температурная зависимость давления насыщенного пара [Sc(btfac)₃] в интервале температур 413–443 К, на основании которой рассчитаны термодинамические характеристики процесса испарения при средней температуре: $\Delta_{\text{исп}} H_{430}^{\circ} = 135 \pm 4$ кДж/моль, $\Delta_{\text{исп}} S_{430}^{\circ} = 212 \pm 9$ Дж/(К моль). Проведено сравнение строения и термических свойств бензоилтрифторацетоната скандия(III) с *трис*-β-дикетонатными комплексами скандия.

Ключевые слова: β-дикетонат скандия, синтез, рентгеноструктурный анализ, термический анализ, давление насыщенного пара

DOI: 10.31857/S0044457X23600718, EDN: YDKTCT

ВВЕДЕНИЕ

Одно из основных практических применений β-дикетонатов скандия(III) — процессы химического осаждения из газовой фазы (МОСVD), использующие их в качестве прекурсоров с целью получения функциональных Sc-содержащих пленочных материалов. Покрытия, содержащие оксид скандия, применяют в сфере оптики (фотоэлектрические преобразователи, высокоомощные УФ-лазеры, светоизлучающие диоды и пр.) [1–9]. Скандий также рассматривается в качестве легирующей добавки для целого спектра перспективных материалов микроэлектроники (диэлектрические слои МДП-структур) [10, 11], энергетики (ТОТЭ) [12] и оптоэлектроники (высокоэмиссионные покрытия) [13].

Существенное влияние на состав получаемых покрытий, в особенности многокомпонентных,

оказывают термические свойства прекурсоров. Это прежде всего летучесть, количественным выражением которой являются температурные зависимости давления насыщенных паров, и поведение в конденсированной фазе (термическая устойчивость, фазовые переходы) используемых соединений. В случае β-дикетонатов металлов одним из важнейших факторов, отвечающих за термические свойства прекурсора, является его строение в кристаллической фазе: именно выраженные зависимости структура–свойство позволяют посредством варьирования заместителей (R^1 , R^2 , R') в лиганде ($[\text{R}^1\text{C}(\text{O})(\text{R}')\text{C}(\text{O})\text{CR}^2]^-$) получать соединения с разнообразными термическими свойствами.

Структуры некоторых моноядерных β-дикетонатов скандия(III) (Кембриджская база структурных данных (КБСД), последнее обновление 07.09.2023) уже установлены по простейшему из

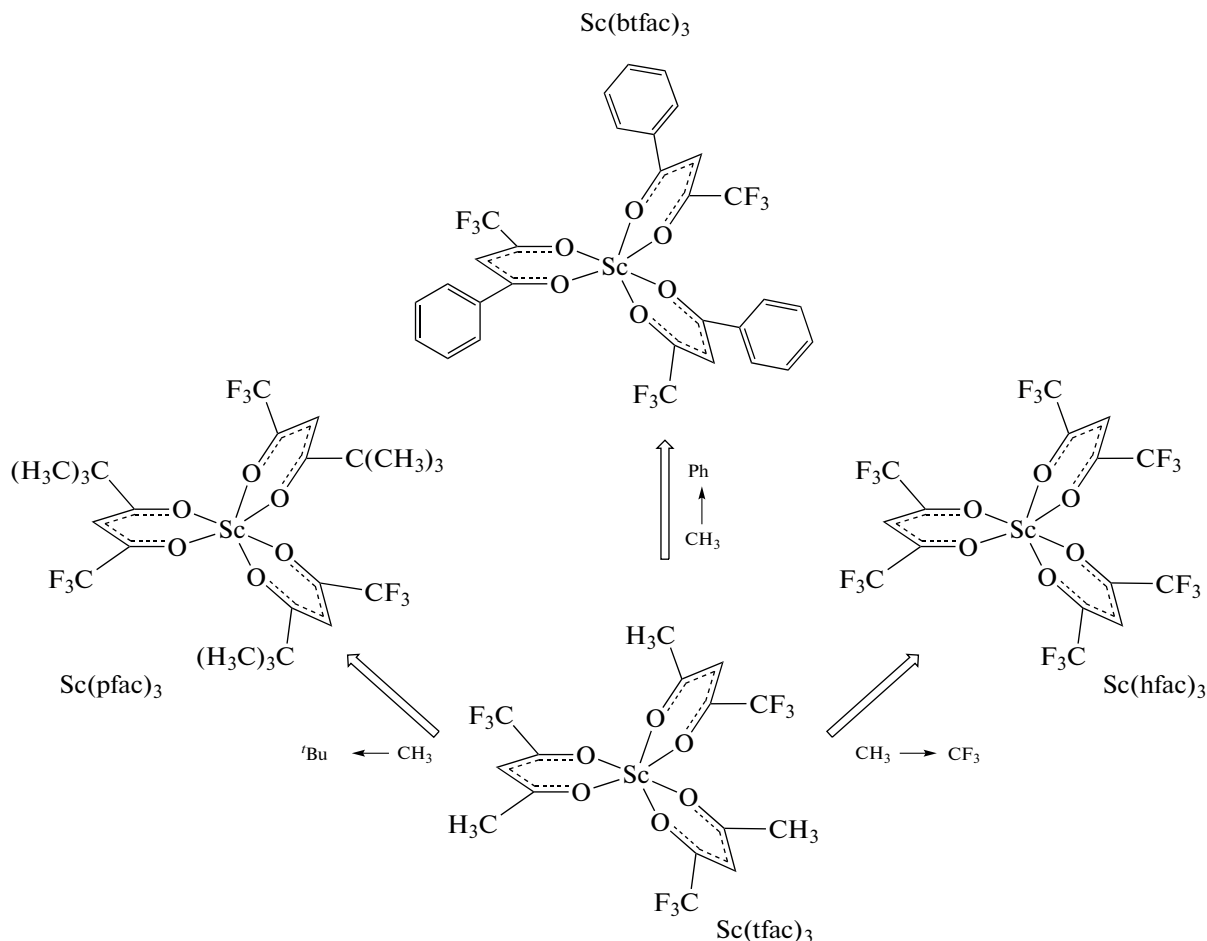


Рис. 1. Структурные формулы соединений: $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ – бензоилтрифторацетонат/1-фенил-4,4,4-трифторбутан-1,3-дионат скандия(III), $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ – трифторацетиацетонат/1,1,1-трифторбутан-2,4-дионат скандия(III), $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$ – пивалоилтрифторацетонат/1,1,1-трифтор-5,5-диметилгексан-2,4-дионат скандия(III), $[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ – гексафторацетиацетонат/1,1,1,3,3,3-гексафторпентан-2,4-дионат скандия(III).

них ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{H}$) [14], трифторацетиацетонату скандия(III) $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CF}_3$, $\text{R}' = \text{H}$) [15], пиваилтрифторацетиацетонату $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$ ($\text{R}^1 = \text{tBu}$, $\text{R}^2 = \text{CF}_3$, $\text{R}' = \text{H}$) [16], аква-трис-гексафторацетиацетонату $[\text{Sc}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CF}_3$, $\text{R}' = \text{H}$) [17], 3-метил-2,4-пентандионату ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{tBu}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$) [18] и дипивалоилметанату ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{H}$) [19]. Термодинамические исследования процессов сублимации, испарения и плавления проведены по большому количеству соединений [18, 20], тем не менее ограниченному молекулами, имеющими в качестве заместителей преимущественно алифатические группы (CH_3 -, CF_3 -, tBu -). Работы по изучению структурных и термических, в том числе термодинамических, свойств β -дикетонатов скандия(III) с арильными концевыми заместителями отсутствуют.

Настоящая работа посвящена синтезу, кристаллохимическому анализу и исследованию термиче-

ских свойств комплекса скандия(III) с бензоилтрифторацетоном $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ (рис. 1), включая изучение термической устойчивости, измерение давления насыщенных паров и определение термодинамических характеристик процессов испарения и плавления. Впервые полученные физико-химические данные в совокупности с уже имеющимися в литературе по трис-комплексам $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$, $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$ и $[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ позволят сопоставить эффект введения фенильной, трифторметильной и трет-бутильной групп на структурные и термические свойства соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали дистиллированную воду, этанол (ОАО “Флора Кавказа”, 95%), гексагидрат хлорида скандия(III) (ООО “Далхим”, 99%), 1-фенил-4,4,4-трифторбутан-1,3-дион (ООО НПО “ПиМ-Инвест”, 97%), гидроксид на-

трия (ООО “Торговая компания АНТ”, 98%) без дополнительной очистки.

Элементный анализ на содержание С, Н, F выполнен в Химическом исследовательском центре коллективного пользования СО РАН на элементном экспресс-анализаторе Carlo Erba 1106 (Италия) по методикам [21]. Стандартная ошибка определения не превышала 0.5%.

ПМР-спектроскопия. Спектры ПМР получены на спектрометре Bruker Avance 500 Plus (1H: 500 МГц), химические сдвиги (δ , м.д.) отнесены к сигналам растворителя ($\delta\text{H} = 7.26$ для CDCl_3), стандартное отклонение составило 0.01 м.д.

Синтез $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$. Навески Nbtfac (1.876 г, 8.60 ммоль) и NaOH (0.344 г, 8.60 ммоль) растворяли в 40 мл водно-этанольной смеси (1 : 1 по объему) при 310 К. К полученному раствору добавляли $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.748 г, 2.88 ммоль) в 10 мл воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 сут при комнатной температуре, после чего образовавшийся осадок отделяли фильтрованием. Очистку проводили в вакуумной печи при 450 К и остаточном давлении 6.7 Па. Выход 1.40 г (40%). Соединение является кристаллическим веществом, нерастворимым в воде, растворимым в диэтиловом эфире и хлороформе.

	С	Н	F
Найдено, мас. %:	52.5;	3.1;	25.1.
Для $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{F}_9\text{O}_6\text{Sc}$			
вычислено, мас. %:	52.2;	2.6;	24.8.

Химические сдвиги ПМР: 6.76 с (1H, C_αH), 7.47 т (2H, $2\text{C}_m\text{H}$), 7.56 т (1H, C_nH), 8.01 д (2H, $2\text{C}_o\text{H}$), где C_m , C_n , C_o — ароматические углероды, соответствующие *мета*-, *пара*- и *орто*-положениям, C_α — мостиковый атом в хелатном кольце бензоилтрифторацетонат-аниона ($[\text{CF}_3\text{C}_\beta(\text{O})\text{C}_\alpha\text{HC}_\beta(\text{O})\text{CPh}]^-$).

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, получены в зоне конденсации вещества в процессе очистки. Рентгеноструктурный анализ комплексов проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8Apeх, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 150 К с использованием молибденового излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких (0.5) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [22], детали экспериментов и уточнения для $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{F}_9\text{O}_6\text{Sc}$ ($M = 690.4 \text{ г/моль}$): пр. гр. $P2_1/c$,

$a = 20.8069(4)$, $b = 17.6279(4)$, $c = 16.8835(4) \text{ \AA}$, $\beta = 104.134(1)^\circ$, $V = 6005.1(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1.527 \text{ г/см}^3$, $\mu = 0.343 \text{ мм}^{-1}$, размер кристалла $0.10 \times 0.08 \times 0.03 \text{ мм}^3$, диапазон сбора данных по θ 1.698° – 27.132° , диапазон h, k, l : $-25 \leq h \leq 24$, $-22 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 21$, число измеренных рефлексов 34 389, число независимых рефлексов 12 944 [$R(\text{int}) = 0.0585$], из них сильных отражений 7297, полнота сбора данных по $\theta = 25.250^\circ$ составляет 98.2%, количество ограничений 48 (зафиксированы длины связей C–F разупорядоченной группы CF_3 и анизотропные параметры смещения этих атомов F), число уточняемых параметров 867, S -фактор по F^2 0.952, R -фактор для $I > 2\sigma(I)$: $R_1 = 0.0532$, $wR_2 = 0.1211$, R -фактор по всем данным: $R_1 = 0.1081$, $wR_2 = 0.1404$, максимум и минимум остаточной электронной плотности 0.680 и $-0.462 \text{ е/}\text{\AA}^3$. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные для $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2259398; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>). Основные межатомные расстояния и валентные углы координационных узлов представлены в табл. 1.

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, диапазон $2\theta = 3^\circ$ – 40° , шаг 0.03° , накопление 1 с, комнатная температура). Однофазность полученных соединений установлена в результате индифференцирования порошковых рентгенограмм путем сравнения с расчетными дифрактограммами комплексов, изученных методом РСА.

Комплексный термический анализ (ТГ/ДТА), включающий одновременное проведение термogravиметрического и дифференциального термического анализа, выполняли на приборе Iris Netzsch TG 209 F1. Эксперименты проводили в атмосфере гелия (30 мл/мин) в диапазоне температур 303–620 К (10 град/мин) в тиглях (Al_2O_3) открытого типа, масса образца составляла $5 \pm 1 \text{ мг}$.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Термодинамику фазовых превращений в конденсированной фазе исследовали на калориметре Netzsch DSC 204 F1 Phoenix. Измерения проводили методом теплового потока при постоянной скорости нагрева 9 град/мин, масса образцов 8–10 мг, Al-тигли закрытого типа. Детали эксперимента, обработки и калибровки представлены в работе [18]. Стандартная неопределенность в измерениях теплового эффекта, предсказанная на основе калибровочных экспериментов (Hg, In, Sn, Bi, Zn), составила $<3\%$ (Свидетельство о поверке № С-С/02-02-2022/129404261).

Тензиметрическое исследование. Давление насыщенных паров над жидким $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ измеряли методом потока на оригинальной установке в атмосфере сухого инертного газа-носителя (ге-

Таблица 1. Основные межатомные расстояния (d , Å) и валентные углы (ω , град) в структуре $\text{Sc}(\text{btfac})_3$ при 150(2) К

Связь	$d(\text{Sc}-\text{O})_{\text{Ph}}$, Å	Связь	$d(\text{Sc}-\text{O})_{\text{CF}_3}$, Å
Sc(1)–O(122)	2.091(2)	Sc(1)–O(121)	2.0681(18)
Sc(1)–O(132)	2.0923(19)	Sc(1)–O(131)	2.0792(19)
Sc(1)–O(112)	2.0877(18)	Sc(1)–O(111)	2.094(2)
Sc(2)–O(232)	2.0862(18)	Sc(2)–O(231)	2.074(2)
Sc(2)–O(222)	2.072(2)	Sc(2)–O(221)	2.0756(18)
Sc(2)–O(212)	2.077(7)	Sc(2)–O(211)	2.090(2)
$d(\text{Sc}-\text{O})_{\text{Ph}}$, ср.	2.084(7)	$d(\text{Sc}-\text{O})_{\text{CF}_3}$, ср.	2.080(9)
$\omega(\text{OScO})$, град			
O(121)Sc(1)O(122)	81.54(7)	O(222)Sc(2)O(221)	81.40(8)
O(112)Sc(1)O(111)	80.51(7)	O(231)Sc(2)O(232)	80.70(7)
O(131)Sc(1)O(132)	81.31(8)	O(212)Sc(2)O(211)	80.77(8)
$\omega(\text{OScO})$, ср	81.0(4)		

Таблица 2. Давление насыщенных паров над жидким $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$, полученное методом потока: $p_{\text{эксп}}$ найдено из экспериментальных данных, $p_{\text{расч}}$ вычислено по соответствующему уравнению, $\Delta = p_{\text{эксп}} - p_{\text{расч}}$, $p_0 = 10^5$ Па

T , К	$\Delta m_{\text{исп}}$, мг	$\Delta m_{\text{конд}}$, мг	v° (He), л/ч	τ , ч	$p_{\text{эксп}}$, Па	$p_{\text{расч}}$, Па	Δ , Па
$\ln \frac{p}{p_0} = 25.47 - \frac{16262}{T}$							
413.2	5.7	6.2	2.015	95.0	0.107	0.094	0.013
417.2	8.6	7.2	2.015	93.0	0.127	0.137	–0.010
423.0	7.1	6.1	0.923	93.2	0.235	0.233	0.002
427.9	6.0	4.4	2.015	23.0	0.315	0.362	–0.047
430.2	7.1	5.1	2.015	20.0	0.414	0.444	–0.030
433.2	7.9	8.0	2.015	22.0	0.607	0.577	0.030
438.2	10.9	11.0	2.015	19.7	0.922	0.885	0.037
440.2	15.0	15.1	2.015	22.0	1.128	1.048	0.080
443.2	7.5	8.0	0.923	21.0	1.352	1.345	0.007
443.2	5.3	5.6	5.520	2.5	1.320	1.345	–0.025

лия). Подробное описание экспериментальной установки и методики эксперимента можно найти в работе [23]. Величину давления пара $p_{\text{эксп}}$ рассчитывали по формуле:

$$p_{\text{эксп}} = \frac{p_{\text{общ}} n}{n + N_{\text{He}}}; \quad N_{\text{He}} = \frac{v^\circ t}{22.4},$$

где $p_{\text{общ}}$ – общее давление в системе (атмосферное), N_{He} – количество молей газа-носителя (He),

протекающего со скоростью потока v° (л/ч) за время эксперимента t (ч), n – количество молей $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$, перешедшего в газовую фазу или сконденсированного в холодной зоне. Количество определяли взвешиванием источника ($\Delta m_{\text{исп}}$) или приемника ($\Delta m_{\text{конд}}$) до и после эксперимента в предположении, что образец переходит в газовую фазу

в мономолекулярной форме. Погрешность взвешивания составляла ± 0.5 мг. Измерения проводили в квазиравновесных условиях. Погрешность определения давления пара составляла $\pm 10\%$ при точности измерения температуры ± 0.5 К и ошибке измерения расхода гелия $\pm 2\%$. В табл. 2 представлены первичные данные.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и исследование. Методика, получившая широкое распространение для получения трис- β -дикетонатов металлов, заключается в постепенном добавлении щелочи к водно-этанольному раствору соли металла и β -дикетона [24, 25]. При синтезе $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ мы модифицировали методику, предварительно нейтрализовав β -дике-

тон гидроксидом натрия, что позволило получить комплекс с выходом 80% после синтеза. Конечный выход 40% связан с выбором метода очистки в вакуумной печи. Он позволяет добиться высокой степени чистоты образца, необходимой для термодинамических исследований, однако подразумевает длительный нагрев (в течение 5 ч в случае $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$), что приводит к значительному разложению вещества. Чистота очищенного комплекса, по результатам ПМР-спектроскопии и элементного анализа, составляет не менее 99%.

В ПМР-спектре $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ присутствуют четыре сигнала. Синглет при 6.76 м.д. от атома водорода при мостиковом атоме углерода в хелатном кольце смещен в сторону больших значений δ по сравнению с $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ (δ 6.05 с (1H, C_αH)) [26] и $[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ (δ 6.43 с (1H, C_αH)) [26] на 30–70 м.д. Два триплета при 7.47 и 7.56 м.д. и дуплет при 8.01 м.д. относятся к атомам водорода в *мета*-, *пара*- и *орто*-положениях соответственно. Расщепление и соотношение этих пиков слабого поля (2 : 1 : 2) и значения их химических сдвигов соответствуют таковым, описанным для β -дикетонатных комплексов с фенильным кольцом в составе [27].

Описание кристаллической структуры. Комплекс имеет молекулярное строение. В независимой части кристаллической структуры представлены две нейтральные молекулы, строение которых показано на рис. 2. В обеих молекулах атомы скандия находятся в искаженно-октаэдрическом окружении шести атомов кислорода трех бидентатных β -дикетонатных лигандов. Взаимное расположение трифторметильных и фенильных заместителей соответствует *ос*-изомеру. Средние значения расстояний Sc–O со стороны CF_3 - (2.080(9) Å) и Ph-заместителей (2.084(7) Å) отличаются незначительно (табл. 1). Хелатные углы OScO составляют 81.0(4)°. Координационный полиэдр имеет заметное пространственное искажение: среднее значение угла между противоположными вершинами октаэдра составляет 165.8(2)° (в идеальной фигуре 180°). В металлоциклах средние значения длин связей со стороны CF_3 - и Ph-заместителей соответственно составляют: для O– C_β 1.276(5) и 1.268(6) Å, для C_β – C_α 1.368(4) и 1.419(5) Å, для C_β – $\text{C}_{\text{CF}_3/\text{Ph}}$ 1.522(5) и 1.478(6) Å. В обеих независимых молекулах один из лигандов имеет больший угол перегиба металлоцикла по линии донорных атомов (13.5° и 20.2°) по сравнению с остальными (1.5°–7.3°). При этом сопряженные части циклов слабо отклонены от плоскости, углы перегиба по линии C– C_β лежат в диапазоне 0.8°–5.6°. Значения углов между плоскостями хелатного и Ph-кольца составляют 5.6°–17.6°.

Кристаллическая упаковка стабилизирована стэкинг-взаимодействиями, в которых участвуют Ph-кольца всех лигандов первой независимой мо-

лекулы, содержащей Sc(1), и одного лиганда второй, содержащей Sc(2). Контакты реализуются двумя способами: между двумя или тремя ароматическими фрагментами (рис. 3). В “парном” взаимодействии участвуют Ph-кольца лигандов Sc(1), связанных центром инверсии. Кольца расположены по принципу “голова к хвосту” со смещением таким образом, что во взаимодействии участвуют три центра. Плоскости параллельны, расстояние между ними составляет 3.37 Å. Следует отметить, что лиганды, участвующие в этом взаимодействии, характеризуются максимальными углами перегиба хелатных металлоциклов. В “тройном” взаимодействии участвуют ароматические фрагменты двух лигандов молекул Sc(1) и одного лиганда Sc(2), расположенные со смещением и разворотом. В этих взаимодействиях участвуют три и четыре центра соответственно, расстояния между плоскостями составляют 3.45 и 3.58 Å, углы – 1.45° и 1.64°. Кратчайшее расстояние между атомами скандия (8.45 Å) реализуется между атомами молекул одного типа (Sc(1) и Sc(1) или Sc(2) и Sc(2)).

В КБСД доступны кристаллохимические данные о четырех комплексах скандия(III) с β -дикетонами, имеющими в составе CF_3 -терминальную группу. Определены две структуры комплексов состава $\text{Sc}(\text{L})_3$ – $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ [15] и $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$ [16], для $[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ получены только параметры ячейки [17]. Последнее связано с крайне высокой гигроскопичностью наиболее фторированного из соединений, что приводит к мгновенному поглощению воды комплексом $[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ с образованием кристаллогидрата $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{hfac})_3]$, строение которого удалось определить [17].

Комплексы $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ и $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$, как и обсуждаемый в данной статье $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$, имеют молекулярное строение, их координационный полиэдр представляет собой искаженный октаэдр. Средние величины длин связей Sc–O и хелатных углов в комплексах сравнения близки к таковым в $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$: 2.080(6) ($[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$) и 2.08(1) Å ($[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$) со стороны CF_3 -заместителя, 2.09(1) и 2.101(5) Å со стороны CH_3 - и ^iBu -заместителей, 82.1(3)° ($[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$) и 81.3(1)° ($[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$). Молекулы комплексов сравнения имеют меньший, чем в $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$, диапазон углов перегиба металлоцикла и величин этих углов как по O–O (0.5°–4.7° для $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ и 13.8°–17.8° для $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$), так и по C– C_β (0.4°–1.5° для $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ и 2.3°–2.8° для $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$). Средние значения углов между противоположными вершинами октаэдра в молекулах $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ и $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$ составляют 170(1)° и 168(3)° соответственно. Таким образом, наименьшим искажением обладает $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ с небольшими CH_3 - и CF_3 -заместителями. Молекула $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ имеет самое большое искажение в строении за счет участвующих в

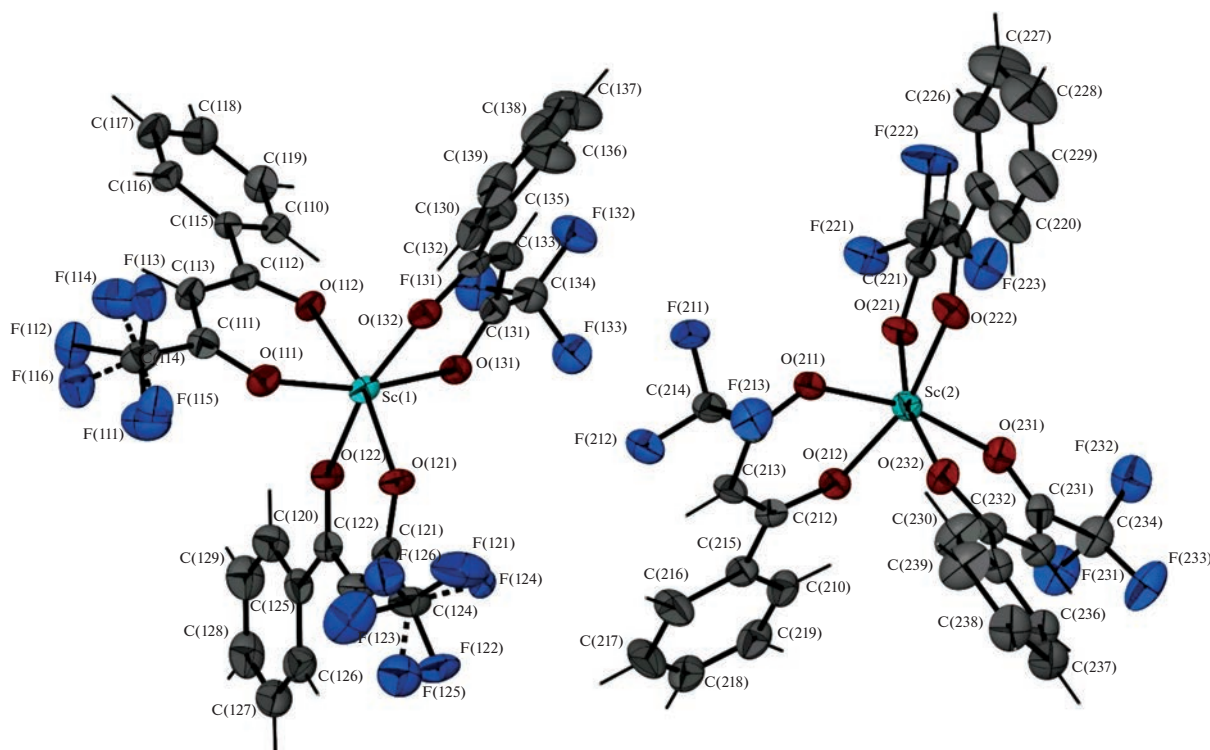


Рис. 2. Независимая часть кристаллической структуры комплекса $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ в эллипсоидном представлении, вероятность 50%, атомы водорода изображены с нулевым радиусом сферы.

стэкинг-взаимодействиях больших Ph-заместителей, структурно более жестких, чем ^iBu . Поскольку в $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{hfac})_3]$ металлоцентр дополнительно координирует молекулу воды [17], образуя координационный полиэдр другого типа – одношапочную тригональную антипризму, сравнение с этой структурой будет некорректным.

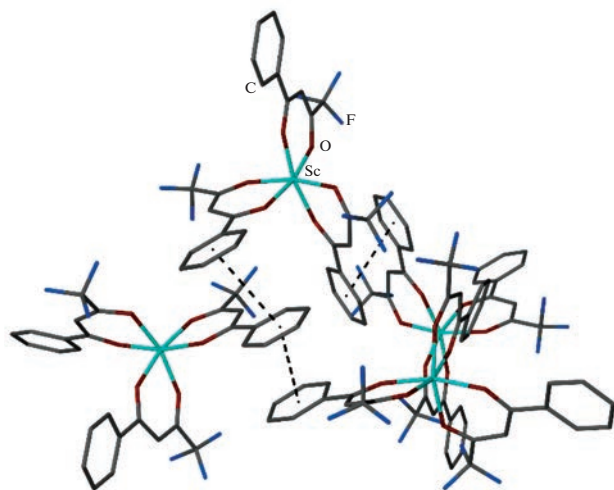


Рис. 3. Изображение межмолекулярных стэкинг-взаимодействий в упаковке $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ (пунктир).

Все четыре комплекса имеют гексагональную укладку молекулярных частиц, однако, в отличие от $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$, в комплексах отсутствуют специфические π – π -взаимодействия. Это, безусловно, должно оказывать влияние на летучесть комплексов, а в совокупности с описанными отличиями в уровнях искажения геометрических параметров – и на их стабильность.

Термическое исследование. Образец $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ сохраняет первоначальную массу до ~ 460 К, при дальнейшем повышении температуры начинается парообразование вещества, завершающееся при 570 К (рис. 4). Масса нелетучего остатка составляет $\sim 1.8\%$, а гладкая одноступенчатая ТГ-кривая, свидетельствующая о быстрой потере массы, имеет типичный вид для этого класса соединений.

Комплексный термический анализ в одинаковых экспериментальных условиях также был проведен и для комплексов сравнения (рис. 4). Потеря массы образцов начинается после плавления. ТГ-кривые свидетельствуют о том, что в условиях эксперимента все соединения переходят в газовую фазу количественно (потеря массы 98%). Получен следующий ряд летучести (T 50%-ной потери массы): $[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ (367 К) > $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ (432 К) $\sim$ $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$ (436 К) > $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ (553 К).

Обнаруженные на ДТА-кривых эндоэффекты при 399 К ($[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$), 379 К ($[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$) и 328 К

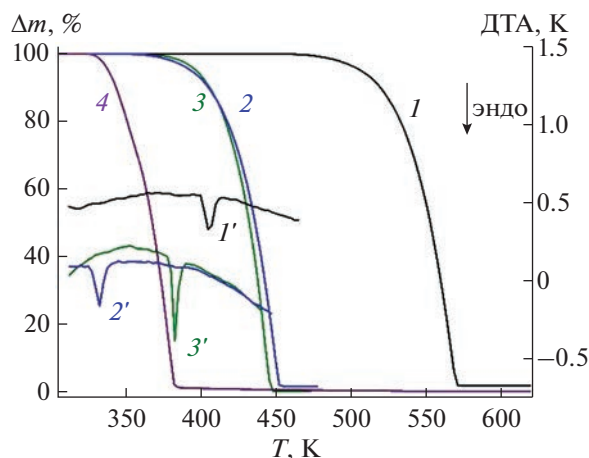


Рис. 4. ТГ/ДТА-кривые $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ (1), $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$ (2), $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ (3), $[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ (4).

($[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$) относятся к плавлению согласно визуальным наблюдениям за комплексами на столике Кофлера и данным ДСК (данные калориметрических исследований комплексов сравнения опубликованы нами в [25, 26]). Других фазовых переходов на ДТА-кривых не обнаружено, что также согласуется с данными ДСК.

Согласно калориметрическим исследованиям, комплекс $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ плавится при $T_{\text{пл}} = 399.1 \pm 0.5$ К. Определены значения термодинамических величин энтальпии ($\Delta_{\text{пл}}H_{T_{\text{пл}}}^\circ$) и энтропии ($\Delta_{\text{пл}}S_{T_{\text{пл}}}^\circ$) плавления с погрешностями для 95% доверительного интервала: $\Delta_{\text{пл}}H_{T_{\text{пл}}}^\circ = 36.8 \pm 1.3$ кДж/моль,

$\Delta_{\text{пл}}S_{T_{\text{пл}}}^\circ = 92.2 \pm 3.3$ Дж/(К моль). Температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) комплексов сравнения составляют: 378.7 ± 0.5 К ($[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$) [26], 369.2 ± 0.4 К ($[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$) [26], 331.7 ± 0.5 ($[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$) К [25]. Сопоставление температур плавления показало, что решающее влияние на процесс имеет введение несимметричного заместителя: замена метильной группы на ^tBu ($\text{tfac} \rightarrow \text{ptac}$) приводит к значительному понижению $T_{\text{пл}}$, в то время как введение Ph-заместителя ($\text{tfac} \rightarrow \text{btfac}$), наоборот, — к умеренному повышению.

Давление насыщенных паров над жидким $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ определено методом потока в интервале температур 413–443 К (рис. 5). Давление рассчитывали из массы как сконденсированного в холодной зоне вещества, так и испарившегося из горячей зоны. Этот подход позволяет контролировать конгруэнтность испарения образца. Превышение второй массы над первой (~10%) свидетельствует о частичном разложении вещества с образованием газообразных продуктов, не осаждающихся в зоне приемника. В этом случае точ-

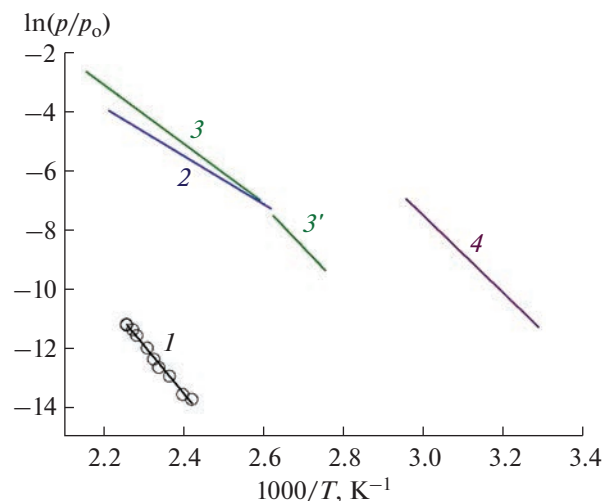


Рис. 5. Температурные зависимости логарифмов давления насыщенного пара над жидкими $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ (1), $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$ (2) [25], $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ (3) [26] и твердыми $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ (3') [28], $[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ (4) [18], $p_0 = 10^5$ Па.

ки в обработку не принимали. Результаты тензиометрического эксперимента свидетельствуют о том, что вещество не обладает термической стабильностью, достаточной для проведения исследований в широком температурном интервале. При температурах >443 К начинается активное разложение вещества, при температурах <413 К давление его паров имеет столь низкие значения (0.09 Па), что необходимо увеличивать длительность эксперимента (95 ч) и, следовательно, нагрева, что тоже ведет к деструкции образца.

Статистическая обработка экспериментальных данных выполнена в соответствии с уравнением Клаузиуса–Клайперона. Полученная температурная зависимость представлена в табл. 2. Значения термодинамических величин энтальпии и энтропии испарения рассчитаны при средней температуре экспериментального ин-

тервала: $\Delta_{\text{исп}}H_{430}^\circ = 135 \pm 4$ кДж/моль, $\Delta_{\text{исп}}S_{430}^\circ = 212 \pm 9$ Дж/(К моль) (погрешности приведены для 95% доверительного интервала).

Сравнение полученных данных для $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ проводили с величинами, доступными в литературе для $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ [26, 28], $[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ [26] и $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$ [25]. Ряд летучести ($[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ (314 К) $>$ $[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$ (339 К) $>$ $[\text{Sc}(\text{tfac})_3]$ (357 К) $>$ $[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$ (459 К) при $\ln(p/p_0) = -10$, $p_0 = 10^5$ Па) в целом аналогичен оцененному по ТГ-кривым, но разница в давлениях более очевидна при этих рабочих температурах, которые чаще всего используются в экспериментах МОСVD с участием β -дикетонатных комплексов (330–390 К).

Значительное повышение давления паров при практически не изменяющейся температуре плав-

ления при замене метильной группы на трифторметильную ($\text{tfac} \rightarrow \text{hfac}$) хорошо известно. Введение разветвленной tBu -группы ($\text{tfac} \rightarrow \text{ptac}$) не столь заметно повышает летучесть, однако существенно понижает температуру плавления комплекса ($[\text{Sc}(\text{ptac})_3]$). И хотя для фторированных β -дикетонатов металлов свойственны высокие летучесть и термическая стабильность [25, 26], введение ароматического заместителя ($\text{tfac} \rightarrow \text{btfac}$) оказывает противоположный эффект — давление насыщенных паров комплекса ($[\text{Sc}(\text{btfac})_3]$) и его термическая стабильность значительно падают, а температура плавления возрастает. Это вполне согласуется с данными по строению и упаковке комплекса, в котором сильные стэкинг-взаимодействия между Ph-заместителями отвечают за понижение летучести, а значительное по сравнению с другими комплексами искажение структуры молекулы вследствие этих взаимодействий приводит к термической неустойчивости соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован и исследован комплекс скандия(III) с бензоилтрифторацетоном. Впервые определена кристаллическая структура соединения и изучены его термические свойства: поведение в конденсированной фазе и давление насыщенных паров. Сравнение с аналогичными комплексами скандия с β -дикетонами, имеющими в составе трифторметильную группу в терминальном положении, позволило проследить эффект введения фенильной группы на кристаллохимические параметры и термические свойства соединений. Показано, что ее присутствие оказывает критическое влияние на структурные параметры молекулы преимущественно из-за возникновения стэкинг-взаимодействий с участием ароматических колец, что приводит к искажению геометрических характеристик молекулы и, как следствие, понижению термической стабильности и летучести соединения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования РФ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РНФ и правительства Новосибирской области (проект № 22-23-20182).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song X., Chang M.H., Pecht M. // JOM. 2013. V. 65. P. 1276.
<https://doi.org/10.1007/s11837-013-0737-6>
2. Xu Z., Daga A., Chen H. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 3782.
<https://doi.org/10.1063/1.1424072>
3. Al-Kuhaili M.F. // Thin Solid Films. 2003. V. 426. № 1–2. P. 178.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00015-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00015-4)
4. Takaichi K., Yagi H., Becker P. et al. // Laser Phys. Lett. 2007. V. 4. P. 507.
<https://doi.org/10.1002/lapl.200710020>
5. Lupei V., Pavel N., Lupei A. // Laser Phys. 2014. V. 24. № 4. P. 045801.
<https://doi.org/10.1088/1054-660X/24/4/045801>
6. Selvakumar J., Raghunathan V.S., Nagaraja K.S. // Chem. Vap. Depos. 2009. V. 15. № 10–12. P. 262.
<https://doi.org/10.1002/cvde.200906792>
7. 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>
8. Kong P., Pu Y., Ma P. et al. // Thin Solid Films. 2020. V. 714. P. 138357.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138357>
9. Karavaev I.A., Savinkina E.V., Grigor'ev M.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 8. P. 1178.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622080186>
10. De Rouffignac P., Yousef A.P., Kim K.H. et al. // Electrochem. Solid State Lett. 2006. V. 9. № 6. P. F45.
<https://doi.org/10.1149/1.2191131>
11. Smirnova T.P., Yakovkina L.V., Borisov V.O. et al. // J. Struct. Chem. 2017. V. 58. P. 1573.
<https://doi.org/10.1134/S0022476617080145>
12. Jeong D., Kim J., Kwon O. et al. // Appl. Sci. 2018. V. 8. № 11. P. 2217.
<https://doi.org/10.3390/app8112217>
13. Jung E.Y., Park C.S., Hong T.E. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 2014. V. 53. № 3. P. 036002.
<https://doi.org/10.7567/JJAP.53.036002>
14. Anderson T.J., Neuman M.A., Melson G.A. // Inorg. Chem. 1973. V. 12. № 4. P. 927.
<https://doi.org/10.1021/ic50122a046>
15. Bennett D.W., Siddiquee T.A., Haworth D.T. et al. // J. Chem. Crystallogr. 2007. V. 37. P. 207.
<https://doi.org/10.1007/s10870-006-9171-8>
16. Zherikova K.V., Kuratieva N.V. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 1622.
<https://doi.org/10.1134/S002247661910007X>
17. Smolentsev A.I., Zherikova K.V., Trusov M.S. et al. // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. P. 1070.
<https://doi.org/10.1134/S0022476611060059>
18. Makarenko A.M., Kuratieva N.V., Pischur D.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 2. P. 183.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622602215>

19. *Rossini A.J., Schurko R.W.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 32. P. 10391.
<https://doi.org/10.1021/ja060477w>
20. *Makarenko A.M., Zaitsau D.H., Zherikova K.V.* // Coatings. 2023. V. 13. P. 535.
<https://doi.org/10.3390/coatings13030535>
21. *Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N.* // J. Anal. Chem. 2008. V. 63. P. 1094.
<https://doi.org/10.1134/S1061934808110142>
22. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2015. V. C71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
23. *Vikulova E.S., Cherkasov S.A., Nikolaeva N.S. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. V. 135. P. 2573.
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7371-z>
24. *Eisentraut K., Sievers R., Coucouvanis D. et al.* // Inorganic syntheses. USA: McGraw-Hill, 1968. P. 94.
<https://doi.org/10.1002/9780470132425.ch17>
25. *Zherikova K.V., Zelenina L.N., Chusova T.P. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2016. V. 101. P. 162.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.05.020>
26. *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>
27. *Stathatos E., Lianos P., Evgeniou E. et al.* // Synth. Met. 2003. V. 139. № 2. P. 433.
[https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(03\)00204-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(03)00204-2)
28. *Matsubara N., Kuwamoto T.* // Inorg. Chem. 1985. V. 24. № 17. P. 2697.
<https://doi.org/10.1021/ic00211a022>