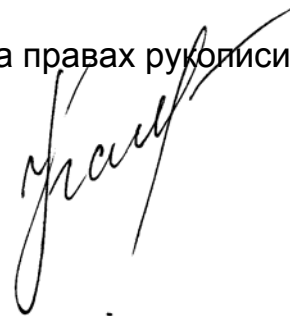


На правах рукописи



**КАМКИН НИКИТА НИКОЛАЕВИЧ**

**СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  $\beta$ -ДИКЕТОНАТОВ,  
ПИВАЛАТОВ НЕКОТОРЫХ p-, d- МЕТАЛЛОВ**

**02.00.04 – Физическая химия**

**02.00.01 – Неорганическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Москва – 2012**

**Работа выполнена в ФГБОУ ВПО Московский педагогический  
государственный университет совместно с ФГБУН Институт общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН**

**Научные руководители:** доктор химических наук, профессор  
Алиханян Андрей Сосович  
(ФГБУН ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН)

доктор физико-математических наук, профессор  
Дементьев Андрей Игоревич  
(ФГБОУ ВПО МПГУ)

**Официальные  
оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Доброхотова Жанна Вениаминовна  
(ФГБУН ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН)

доктор химических наук, профессор  
Чилингаров Норберт Суренович  
(ФГБОУ ВПО МГУ им. М.В. Ломоносова)

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВПО Российский университет дружбы  
народов

Защита состоится «29» мая 2012г. в 11:00 часов на заседании диссертационного  
совета Д 002.021.02 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С.  
Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу  
г. Москва, Ленинский проспект, 31. Автореферат см. на сайте [www.igic.ras.ru](http://www.igic.ras.ru)  
Автореферат разослан «27» апреля 2012г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета, кандидат химических наук, доцент



Л.И. Очертянова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Летучие комплексные соединения металлов (ЛКСМ) активно используются в методе CVD (Chemical Vapour Deposition) для получения функциональных материалов. Наиболее широкое распространение в этой области получили  $\beta$ -дикетонаты металлов ( $M(\beta\text{-DK})_n$ ). В последнее время возрос также интерес к карбоксилатам и, в частности малоизученным пивалатам *p*-, *d*-металлов, которые обладают сравнительно высокой летучестью, что делает их потенциальными прекурсорами для CVD-методик. Необходимым условием использования ЛКСМ в качестве CVD-прекурсоров является знание их термодинамических характеристик и состава газовой фазы.

Наиболее востребован при изучении процессов парообразования ЛКСМ кинетический метод Кнудсена и, хотя он уступает в надежности статическим методам, в сочетании с масс-спектрометрией является непревзойденным по точности определения состава газовой фазы. Существенное ограничение его использования заключается в малой распространенности узкоспециального масс-спектрального оборудования.

В данной работе показывается, что систему прямого ввода аналитического квадрупольного масс-спектрометра, при соблюдении определенных экспериментальных условий, можно использовать в качестве аналога эффузионной ячейки Кнудсена для проведения термодинамических исследований ЛКСМ. Интерес применения квадрупольного масс-спектрометра, не предназначенного для термодинамических исследований, обусловлен рядом практических преимуществ, среди которых не только высокие аналитические характеристики, но и, что немаловажно, сравнительно высокая доступность, в отличие от специализированного оборудования.

**Объекты исследования.** При разработке новой методики в качестве модельных соединений были выбраны и исследованы  $Mn(acac)_3$ ,  $Cu(acac)_2$ ,  $Ag(piv)$  с известными термодинамическими параметрами. Новая методика применена при изучении термодинамических параметров недостаточно исследованных ЛКСМ, в частности дивалатоилметанатов (thd)  $Pb(II)$ ,  $Mn(III)$  и

двухкомпонентных систем на их основе. Актуальность выбора пивалатов Al(III), In(III), Ga(III), Tl(I), Tl(III) заключается в отсутствии информации об их термодинамических свойствах.

**Методы исследования.** Основным методом исследования являлась разработанная новая методика определения термодинамических характеристик. Для сравнения полученных данных, а также исследования энергетики процессов диссоциативной ионизации, применялся высокотемпературный масс-спектрометр MS1301 с эффузионной ячейкой Кнудсена, специально предназначенный для термодинамических исследований.

### **Цель работы.**

1. Разработка новой масс-спектральной методики определения термодинамических характеристик ЛКСМ по масс-спектральным данным с использованием неспециального квадрупольного аналитического масс-спектрометра с системой прямого ввода.

2. Изучение гетеро- и газофазных реакций в бинарных системах ЛКСМ непосредственно в ходе масс-спектрального эксперимента *in situ* и применение этого метода для определения термодинамических характеристик металлокомплексов.

3. Гетерофазный синтез пивалатов p-, d-металлов. Изучение термодинамических характеристик пивалатов металлов IIIa группы.

**Научная новизна.** Разработана новая методика исследования термодинамических характеристик ЛКСМ с использованием квадрупольного масс-спектрального оборудования.

Впервые экспериментально изучен процесс парообразования дипивалоилметаната Mn(III) и уточнены термодинамические характеристики дипивалоилметаната Pb(II), а также ацетилацетонатов Mn(III) и Cr(III).

Впервые получены термодинамические характеристики Mn(thd)(acac)<sub>2</sub>, Mn(thd)<sub>2</sub>(acac) в процессе обмена лигандами методом *in situ*.

Исследованием процессов диссоциативной ионизации впервые установлены термодинамические параметры пивалатов Al(III), Ga(III), In(III), Tl(III), Tl(I). Решена структура пивалата Tl(I).

**Практическая значимость.** Разработаны методики масс-спектрального определения термодинамических характеристик ЛКСМ, в том числе при исследовании процессов обмена лигандами и гетерофазного взаимодействия, с применением неспециализированного аналитического масс-спектрального оборудования. Изучены термодинамические характеристики  $\beta$ -дикетонатов и пивалатов р, d-металлов, используемых в методе CVD для получения функциональных материалов.

Полученные термодинамические характеристики могут быть использованы в качестве справочных и, в совокупности с другими данными, для прогнозирования разнообразных свойств ЛКСМ и включены в лекционные и практические курсы по соответствующим дисциплинам.

**Положения, выносимые на защиту.**

1. Новая масс-спектральная методика исследования термодинамических свойств веществ, основанная на использовании системы прямого ввода неспециализированного аналитического квадрупольного масс-спектрометра в качестве аналога эффузионной ячейки Кнудсена для проведения термодинамических исследований.
2. Результаты изучения термодинамических свойств ЛКСМ при проведении гетеро- и газофазных реакций в их бинарных системах непосредственно в масс-спектрометре *in situ*.
3. Синтез и термодинамические свойства пивалатов металлов IIIa группы.

**Личный вклад автора.** Диссертантом выполнен весь объем экспериментальной работы по масс-спектрометрии, гетерофазному синтезу, интерпретации и анализу экспериментальных данных, написанию тезисов докладов, статей и диссертации.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационного исследования представлены на конференциях: «Ломоносов-2010» (Москва, 2010г.), 2-ой Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2010г.), XXVIII Всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская Обл., 2010г.), XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011г.), 2-ой

научной региональной конференции с международным участием «Химия – 2011. Физическая химия: теория, эксперимент, практика» (Коломна, 2011г.)

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 4 статьи, из них 3 в реферируемых журналах, включенных в список ВАК, и тезисы 5 докладов на российских и международных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Общий объем диссертации 185 страниц, включая 65 рисунков и схем и 60 таблиц. Список литературы представлен 195 ссылками.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

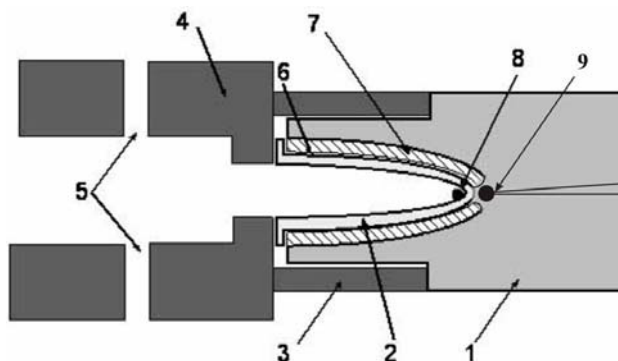
**Во введении** обоснована актуальность темы, изложены цели исследования, показана новизна и практическая значимость работы.

**Обзор литературы (Глава 1).** В соответствии с целями настоящей работы приводится аналитический обзор литературы, в котором описаны основные способы синтеза  $\beta$ -дикетонатов и карбоксилатов р-, d-металлов, их структурные особенности, основные термодинамические параметры, полученные разными методами, а также данные масс-спектральных исследований газовой фазы этих соединений.

**В главе 2 материалы и аппаратура** приведены стандартные методики синтеза исходных соединений, представлены основные характеристики использованной аппаратуры, описана процедура проведения гетеро- и гомофазного синтеза в системах  $[M-Mn(acac)_3]$  ( $M = Cu, Fe, Zn, Pb, Cr, Al, Ga, In, Hf, Zr$ ),  $[AlH_3-Mn(acac)_3]$ ,  $[M(acac)_n-Mn(thd)_3]$  ( $M = Al(III), Cr(III), Mn(III), Cu(II)$  и  $Pb(II)$ ),  $[AlH_3-Ag(piv)]$ ,  $[M-Ag(piv)]$  ( $M=In, Ga, Tl$ ) непосредственно в ходе определения состава газовой фазы методом масс-спектрометрии *in situ*, приведена методика гетерофазного синтеза пивалатов металлов IIIa группы в трубчатом реакторе для выделения их макроколичеств.

**Разработка методики исследования термодинамических характеристик с применением аналитического масс-спектрометра (Глава 3).** В данном исследовании был применен неспециальный аналитический

квадрупольный масс-спектрометр Thermo Fisher Scientific DSQII (TFS DSQII)<sup>1</sup> с системой прямого ввода образца (рис.1), которая, при соблюдении определенных требований, может использоваться как аналог эффузионной ячейки Кнудсена.



**Рис.1.** Взаимное расположение наконечника штока прямого ввода с микротиглем и источника ионов. 1 – наконечник штока прямого ввода; 2 – микротигель; 3 – диафрагма; 4 – область ионизации; 5 – входное и выходное отверстия для пучка электронов; 6 – держатель микротигля; 7 – область нагрева; 8 – исследуемый образец; 9 –термопара ПП 10 (S).

Экспериментально продемонстрированы возможности методики при изучении процессов парообразования  $Mn(acac)_3$ ,  $Cu(acac)_2$ ,  $Mn(thd)_3$ ,  $Pb(thd)_2$ ,  $Ag(piv)$  и  $Tl(piv)$ . Исследованием температурных зависимостей интенсивностей основных ионных токов (ИТ) были найдены их энтальпии сублимации.

**Таблица 1.** Энтальпии сублимации  $Mn(acac)_3$ ,  $Cu(acac)_2$ ,  $Mn(thd)_3$ ,  $Pb(thd)_2$  и  $Ag(piv)$ .

Данные настоящей работы			Литературные данные	
Соединение	$\Delta_s H^\circ(298K)$ (кДж/моль)	Метод исследования	$\Delta_s H^\circ(298K)$ (кДж/моль)	Метод исследования
$Mn(acac)_3$	130.5±4.0	TFS DSQII	124.7±3.8	Кнудсена
$Cu(acac)_2$	125.1±3.2	TFS DSQII	127.8±0.6	Кнудсена
$Mn(thd)_3$	132.8±6.5	TFS DSQII	140±10.0	Оценка
	130.9±4.0	MC1301		
$Pb(thd)_2$	133.5±8.7	TFS DSQII	117.5±2.8	потока
	131.1±4.3	MC1301		
$Tl(piv)$	124.3±7.2	TFS DSQII	-	-
	123.6 ± 4.8	MC1301		
$Ag(piv)$	153.0±6.3	TFS DSQII	146.9±8.8	Кнудсена

<sup>1</sup> Масс-спектрометр TFS DSQII находится на кафедре неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВПО МПГУ.

Значения энтальпий сублимации, полученные из масс-спектрального эксперимента на установке TFS DSQII, показали хорошую сходимость с данными, полученными на установке MC-1301\*, и величинами, известными из литературы. Были сформулированы основные требования для проведения термодинамических измерений на аналитическом масс-спектрометре, включающие: 1) выбор интервала температур, соответствующий насыщенному пару вещества в микротигле; 2) выбор массы исследуемой навески и времени эксперимента; 3) необходимость высокой скорости откачки источника ионов; 4) отсутствие температурного градиента вдоль микротигла.

**Синтез и термодинамические свойства  $\beta$ -дикетонатов и пивалатов некоторых p-, d-металлов (Глава 4).**

С помощью разработанного нами методического подхода и данных, полученных при исследовании комплексов  $Mn(acac)_3$ ,  $Mn(thd)_3$ , и  $Ag(piv)$ , были изучены процессы совместного парообразования в системах  $[M-Mn(acac)_3]$  и  $[M-Ag(piv)]$ , а также системы, состоящие из двух ЛКСМ  $[Mn(thd)_3-M(acac)_n]$ , при их совместном нагревании.

**Гетерофазный синтез, состав газовой фазы и термодинамические характеристики  $\beta$ -дикетонатов металлов (метод *in situ*) (4.1.1).**

Масс-спектры газовой фазы над системами  $[M - Mn(acac)_3]$  и  $[AlH_3-Mn(acac)_3]$  свидетельствуют, что в микротигле в некоторых случаях (табл.2) протекает гетерофазная реакция с образованием нового летучего комплекса  $M(acac)_n$ .

**Таблица 2. Основные ионы масс-спектров газовой фазы над системами  $[M - Mn(acac)_3]$ .**

Исследуемая система	Условия синтеза	Относительные интенсивности ИТ.			
		$[M(acac)]^+$	$[M(acac)_2]^+$	$[M(acac)_3]^+$	$[Mn(acac)_3]^+$
$[AlH_3-Mn(acac)_3]$	In situ	0.2	1.7	0.1	1
$[Ga-Mn(acac)_3]$	In situ	0.03	0.4	0.01	1
	Мех. актив.	420.9	34923.6	957.7	1
$[In-Mn(acac)_3]$	In situ	-	-	-	1

\* Высокотемпературный масс-спектрометр MC-1301 находится в лаборатории спектральных исследований и анализа ФГБУН ИОНХ РАН.

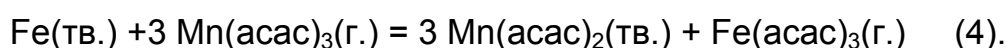
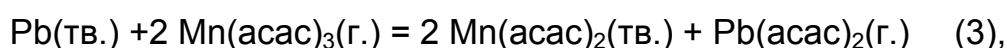
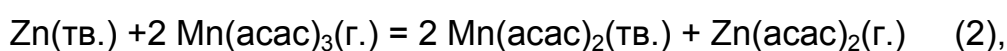
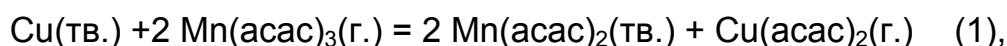


	Мех.актив.	0.2	1.4	0.1	1*
[Fe-Mn(acac) <sub>3</sub> ]	In situ	5.5	12.9	2.7	1
[Cu-Mn(acac) <sub>3</sub> ]	In situ	0.4	0.9	-	1
[Pb-Mn(acac) <sub>3</sub> ]	In situ	0.9	0.2	-	1
	Мех.актив.	10.9	2.0	-	1*
[Zn-Mn(acac) <sub>3</sub> ]	In situ	80.4	71.6	-	1

\*-отмечена нормализация по ИТ [Mn(acac)<sub>2</sub>]<sup>†</sup>

На рис.2. приведен характерный вид политерм на примере полной сублимации системы [Fe - Mn(acac)<sub>3</sub>], из которого следует, что интервал температур 370-390К (область I) отвечает сублимации Mn(acac)<sub>3</sub>, образованию и сублимации Fe(acac)<sub>3</sub>, а в интервале 393–473К (область II) в газовую фазу переходит труднолетучий Mn(acac)<sub>2</sub>. Вид политерм также свидетельствует, что комплекс M(acac)<sub>n</sub> не накапливается в микротигле в виде отдельной конденсированной фазы (рис.2, область I).

В соответствии с масс-спектрами газовой фазы над двухкомпонентными системами, реакции взаимодействия металла с Mn(acac)<sub>3</sub> могут быть представлены в следующем виде:



Полученные экспериментальные данные (табл.2.), если они равновесные, дают возможность найти энтальпии гетерофазных реакций (1) – (4) и рассчитать стандартные энтальпии образования синтезированных комплексов (табл.3).

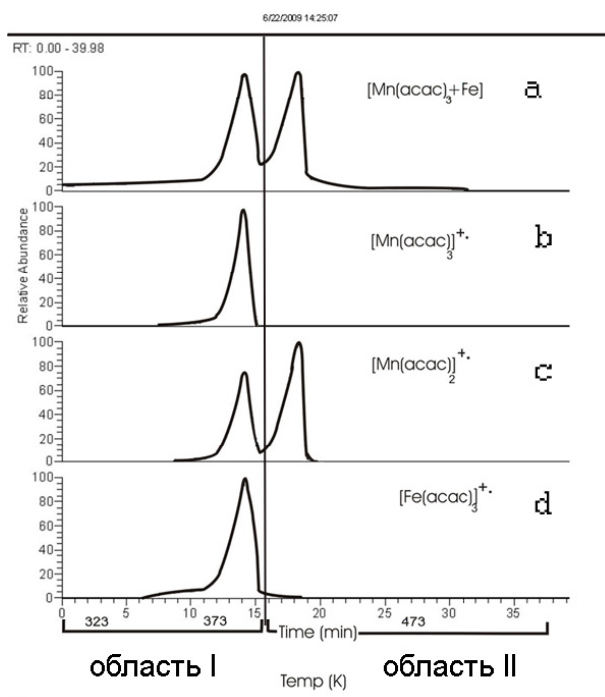
**Таблица3. Энтальпии гетерофазных реакций (1) – (4).**

№ р-ции.	$\Delta_r H^\circ$ (лит.,298К) (кДж/моль)	$\Delta_r H^\circ$ (эксп., Т (К)) (кДж/моль )	$\Delta_r S^\circ$ [оцен., Т,К] (Дж/(К·моль))
(1)	-250	-118 (403)	-190
(2)	-404	-129 (403)	
(3)	-318	-263 (433)	
(4)	-528	-236 (403)	-370

Для подобных расчетов необходимо знание абсолютных значений констант равновесия реакций (1) – (4):

$$k_p = \frac{a_{Mn(acac)_2}^n \cdot p_{M(acac)_n}}{a_M \cdot p_{Mn(acac)_3}^n} \quad (5),$$

где  $\alpha$ -активность нелетучих компонент,  $p$ -давление (Па).



**Рис.2.** Политерма полной сублимации навески системы [Fe - Mn(acac)<sub>3</sub>]. а – политерма испарения [Fe - Mn(acac)<sub>3</sub>] по ПИТ; б – политерма по ИТ [Mn(acac)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> с – политерма по ИТ [Mn(acac)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> d – политерма по ИТ [Fe(acac)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

При расчете констант равновесия реакций (1) – (4) было принято, что активности нелетучих компонентов  $\alpha_M$  и  $\alpha_{Mn(acac)_2}$  равны единице. Изменение энтропий этих реакций оценивали по изменению энтропий аналогичных реакций для галогенидов металлов. Однако, полученные таким способом значения энтальпий реакций (1) – (4) (табл.3), существенно отличаются от величин, рассчитанных по известным стандартным энтальпиям образования ацетилацетонатов Cu(II), Fe(II), Zn(II), Pb(II).

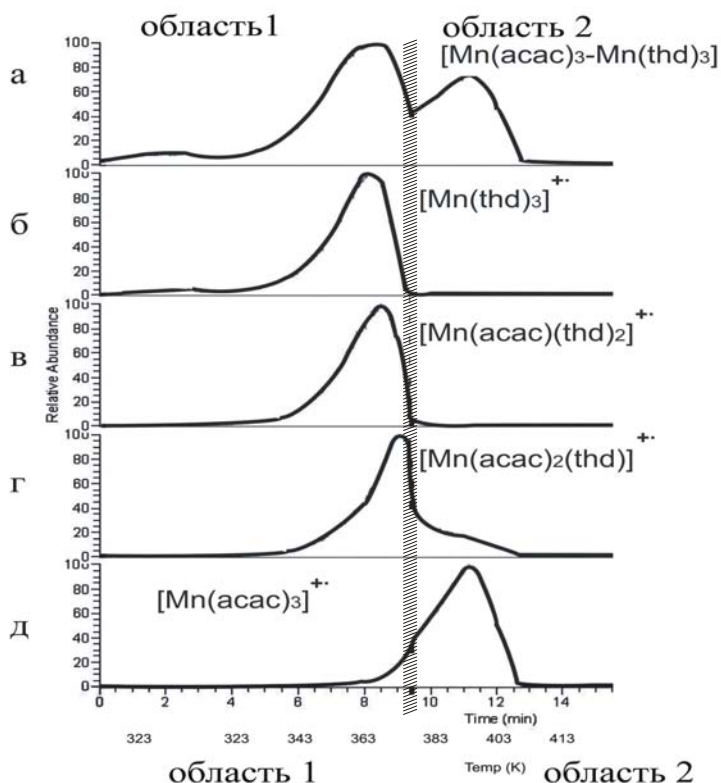
Термодинамический анализ показал, что причиной расхождений является существенно завышенное давление Mn(acac)<sub>3</sub> над двухкомпонентной системой, то есть практически все молекулы Mn(acac)<sub>3</sub> в ходе масс-спектрального эксперимента, перед тем как покинуть

микротигель, не успевают прийти в равновесие с системой  $[M-Mn(асас)_3]$ . В равновесных статических условиях парциальное давление  $Mn(асас)_3$  над системой должно быть на много порядков ниже. Этот вывод был подтвержден экспериментами по изучению состава газовой фазы систем  $[M-Mn(асас)_3]$  на масс-спектрометре МС-1301. На примере системы  $[Zn-Mn(асас)_3]$  продемонстрировано, что при увеличении отношения площади испарения к площади эффузии ( $S_{исп}/S_{эф}$ ) содержание молекул  $Mn(асас)_3$  заметно уменьшается, а  $Zn(асас)_2$  увеличивается. Следует отметить, что активность  $Mn(асас)_2$  в течение всего времени эксперимента остается постоянной и равное единице, т.к. известно, что комплексы  $Mn(II, III)$  не образуют между собой ни твердых растворов, ни химических соединений. Что касается активности металла, то она также не может быть очень низкой, в частности, за счет адсорбции комплексов. К примеру  $\alpha_{Cu}$  в  $Cu_2O$  равна  $\sim 10^{-1}$ , что свидетельствует в пользу правильности предположения о сверхравновесном завышенном давлении  $Mn(асас)_3$ .

Отсутствие взаимодействия в системах  $[M-Mn(асас)_3]$  ( $M=Cr, Al, Hf, Zr$ ) может быть объяснено только кинетическими причинами, наиболее вероятная из которых - наличие плотных оксидных пленок на поверхности металлов, характеризующихся высокими значениями стандартных энтальпий образования. Доказательством этого могут быть данные, полученные при изучении системы  $[AlH_3 - Mn(асас)_3]$  методом *in situ*. Гидрид алюминия начинает заметно разлагаться при температуре  $\sim 350K$  с образованием металла и водорода. Такая постановка эксперимента позволила нам в интервале температур 350–400K синтезировать ацетилацетонат  $Al(III)$ . Масс-спектр газовой фазы над системой  $[AlH_3-Mn(асас)_3]$  представлен в табл.2. Увеличение эффективности гетерофазного взаимодействия при механоактивации систем  $[M-Mn(асас)_3]$  (табл.2) связано, по всей видимости, с разрушением оксидных пленок на поверхности металлов.

Использование реакций обмена лигандами для расчета термодинамических характеристик  $\beta$ -дикетонатов металлов методом *in situ*. (4.1.2) Изучение масс-спектров газовой фазы над системой  $[Mn(асас)_3]$

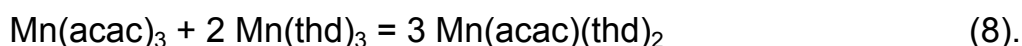
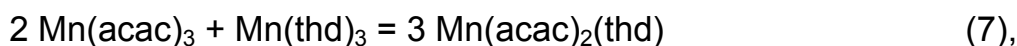
-  $Mn(thd)_3$ ] показало, что процесс сублимации сопровождается образованием сложнолигандных комплексов  $Mn(acac)_2(thd)$  и  $Mn(acac)(thd)_2$ . На рис.3 приведены политермы сублимации системы  $[Mn(acac)_3 - Mn(thd)_3]$ .



**Рис.3.** Политермы по полному ИТ и ИТ продуктов обменного взаимодействия в системе  $[Mn(acac)_3 - Mn(thd)_3]$ . а – по полному ИТ системы  $[Mn(acac)_3 - Mn(thd)_3]$ ; б-д – ИТ отдельных молекул.

Экспериментальные данные по испарению системы  $[Mn(acac)_3 - Mn(thd)_3]$ , свидетельствуют, что летучесть  $Mn(thd)_3$  выше летучести  $Mn(acac)_3$ , при этом комплексы  $Mn(III)$  в конденсированной фазе не взаимодействуют друг с другом, т.е. их активности остаются постоянными и равны единице в течение всего времени парообразования.

Исходя из этого, реакции, протекающие в газовой фазе над системой  $[Mn(acac)_3 - Mn(thd)_3]$  могут быть представлены в следующем виде:



Константы равновесия изомолекулярных реакции (6) – (8) можно рассчитать безэталонным способом. По 2-ому и 3-ему законам термодинамики были рассчитаны стандартные энтальпии реакций (7), (8)

(табл.4). При расчете по 3-ему закону исходили из того, что изменение энтропий реакций (7), (8) равно изменению только чисел симметрии ( $\delta$ ) участников реакций  $\Delta_r S^\circ(T(K)) = \Delta R \ln \delta$ . При оценке симметрии комплексов использовали электронографические данные работы<sup>1</sup>.

Таблица 4. Термодинамические характеристики реакций (7), (8).

Способ расчета	$\Delta_r H^\circ(\text{г.}, T(K))(\text{кДж/моль})$	
	Реакция (7)	Реакция (8)
2-ой закон	$8.0 \pm 8.0$	$13.5 \pm 8.0$
3-ий закон	$19.5 \pm 10.0$	$25.3 \pm 9.0$

По найденным стандартным энтальпиям обменных реакций (7), (8) и известным термодинамическим характеристикам  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  и  $\text{Mn}(\text{thd})_3$  были рассчитаны стандартные энтальпии образования  $\Delta_f H^\circ[\text{Mn}(\text{acac})(\text{thd})_2, \text{г.}, 298\text{K}] = -1590.6 \pm 15.0$  и  $\Delta_f H^\circ[\text{Mn}(\text{acac})_2(\text{thd}), \text{г.}, 298\text{K}] = -1417.5 \pm 15.0$  кДж/моль. На основе описанных выше результатов проведено дальнейшее изучение обменных реакций в системах  $[\text{Mn}(\text{thd})_3 - \text{M}(\text{acac})_n]$  методом *in situ* и возможности их использования для оценки термодинамических характеристик ЛКСМ.

Были исследованы процессы совместного парообразования четырех двухкомпонентных систем  $[\text{Mn}(\text{thd})_3 - \text{M}(\text{acac})_n]$ , где  $\text{M} = \text{Al}(\text{III}), \text{Cr}(\text{III}), \text{Cu}(\text{II})$  и  $\text{Pb}(\text{II})$ . Данные масс-спектрального анализа показали, что в газовой фазе над всеми изученными системами, кроме молекул исходных компонентов, присутствуют молекулы, образованные в результате частичного или полного обмена лигандами. Замечено, что максимальное общее давление насыщенного пара над системами устанавливается в интервале температур 333-403K. Значения энтальпий обменных взаимодействий при полном обмене лигандов, рассчитанные из масс-спектрального эксперимента в предположении равенства нулю изменения энтропий  $\Delta_r H^\circ(\text{эксп.}, 298\text{K})$  и по известным стандартным энтальпиям образования и сублимации участников реакций  $\Delta_r H^\circ(\text{лит.}, 298\text{K})$ , представлены в табл.5.

<sup>1</sup> Н.В.Белова, Структура и энергетика  $\beta$ -дикетонов и их соединений с металлами// Дисс...док.хим.наук. ИГХТУ, Иваново, 2011, 358С.

**Таблица 5. Стандартные энтальпии обменных газофазных реакций (кДж/моль).**

№ п/п	Реакция	lnK	$\Delta_f H^\circ$ (эксп., 298K)	$\Delta_f H^\circ$ (лит., 298K)
(9)	$3\text{Cu}(\text{acac})_2 + 2\text{Mn}(\text{thd})_3 = 3\text{Cu}(\text{thd})_2 + 2\text{Mn}(\text{acac})_3$	$-11.8 \pm 0.5$ (T = 336K)	$33.0 \pm 2.2$	$53.5 \pm 25.4$
(10)	$3\text{Pb}(\text{acac})_2 + 2\text{Mn}(\text{thd})_3 = 3\text{Pb}(\text{thd})_2 + 2\text{Mn}(\text{acac})_3$	$-17.5 \pm 0.5$ (T = 357K)	$52.0 \pm 2.5$	$49.0 \pm 23.2$
(11)	$\text{Al}(\text{acac})_3 + \text{Mn}(\text{thd})_3 = \text{Al}(\text{thd})_3 + \text{Mn}(\text{acac})_3$	$-9.8 \pm 0.5$ (T = 347K)	$28.3 \pm 2.0$	$16.3 \pm 19.0$
(12)	$\text{Cr}(\text{acac})_3 + \text{Mn}(\text{thd})_3 = \text{Cr}(\text{thd})_3 + \text{Mn}(\text{acac})_3$	$-7.8 \pm 0.5$ (T = 356K)	$23.1 \pm 3.0$	$71.8 \pm 23.0$

Расхождения в значении энтальпии обменной реакции с участием комплексов хрома связаны с методическими ошибками в работе<sup>2</sup>. Сопоставление полученных нами данных с литературными показало, что масс-спектральное *in situ* исследование обменных взаимодействий может быть использовано для определения термодинамических характеристик ЛКСМ, причем точность метода сравнима с калориметрическим экспериментом. По найденной в работе энтальпии реакции (12) (табл.5) и стандартным энтальпиям образования комплексов Mn(III) и Cr(thd)<sub>3</sub> была рассчитана стандартная энтальпия образования  $\Delta_f H^\circ[\text{Cr}(\text{acac})_3, \text{тв.}, 298\text{K}] = -1510 \pm 10$  кДж/моль.

#### Синтез и состав газовой фазы пивалатов металлов IIIa группы(4.2.1).

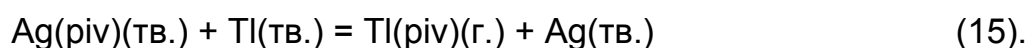
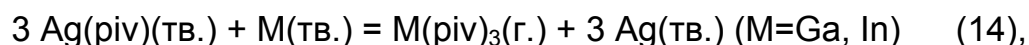
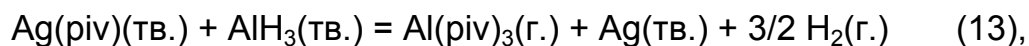
Синтез  $\beta$ -дикетонатов металлов гетерофазным методом *in situ* оказался простым и достаточно универсальным способом как их получения, так и установления состава газовой фазы. Пивалаты металлов синтезировали аналогичным способом, используя в качестве карбоксилирующего агента Ag(piv).

Масс-спектры газовой фазы над системами [Ag(piv)-AlH<sub>3</sub>] и [Ag(piv)-M] (M=Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb) подтвердили образование пивалатов соответствующих металлов. Основное внимание было уделено пивалатам

<sup>2</sup> M.A.V. Riberio da Silva, M.L.C.C.H. Ferrao, Energetics of metal-oxygen bonds in metal complex of  $\beta$ -diketones// Pure&Appl.Chem., 60(8), 1988, P.1225-1234.

металлов IIIa группы, поскольку сами металлы и их оксиды находят широкое применение в микроэлектронике, оптике, используются в качестве катализаторов и газовых сенсоров.

Данные масс-спектров газовой фазы над системами [Ag(piv)-AlH<sub>3</sub>] и [Ag(piv)-M] (M=Ga, In, Tl) позволяют представить гетерофазные реакции с образованием нового летучего комплекса в следующем виде:



В масс-спектрах также регистрировались ионы с массой, существенно превышающей молекулярную (Al(piv)<sub>3</sub> – 330 а.е.м., Ga(piv)<sub>3</sub> – 372 а.е.м., In(piv)<sub>3</sub> – 417 а.е.м.), что свидетельствует о присутствии в газовой фазе сложных молекулярных форм. Анализ масс-спектров показал, что молекулярными предшественниками этих ионов являются молекулы оксопивалатов металлов: M<sub>2</sub>O(piv)<sub>4</sub>, M<sub>3</sub>O(piv)<sub>7</sub>, M<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(piv)<sub>5</sub>, M<sub>4</sub>O(piv)<sub>10</sub>, M<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(piv)<sub>8</sub>, M<sub>4</sub>O<sub>3</sub>(piv)<sub>6</sub>, M<sub>5</sub>O<sub>3</sub>(piv)<sub>9</sub>, M<sub>5</sub>O<sub>4</sub>(piv)<sub>7</sub>, M<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(piv)<sub>8</sub>, образование которых возможно даже при наличии следовых количеств адсорбированной или координационной воды.

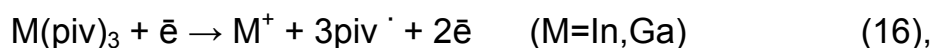
На основании результатов, полученных методом *in situ*, был проведен гетерофазный синтез пивалатов металлов IIIa группы в трубчатом реакторе для получения их макроколичеств.

Анализ продуктов гетерофазного взаимодействия показал, что в зависимости от величины остаточного давления в реакторе существенно меняется состав синтезируемого вещества. Чем хуже вакуум в реакторе, тем выше содержание оксопивалатов в образце. Так, индий-содержащий образец состоит практически целиком из комплекса In(piv)<sub>3</sub> с незначительной примесью оксопивалатов In<sub>3</sub>O(piv)<sub>6</sub>, In<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(piv)<sub>6</sub>, в галлий-содержащем образце оксосоединений Ga<sub>2</sub>O(piv)<sub>4</sub>, Ga<sub>3</sub>O(piv)<sub>7</sub>, Ga<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(piv)<sub>5</sub>, Ga<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(piv)<sub>8</sub> несколько больше, но в обоих случаях образцы не менее чем на 90 масс.% состоят из Ga(piv)<sub>3</sub> и In(piv)<sub>3</sub>. Содержание пивалата алюминия ни в одном из многократно синтезированных образцов не превышало 50 масс.%. Было замечено, что все перечисленные полимерные молекулы

оксопивалатов можно представить в виде ряда с общей формулой  $mM(\text{piv})_3 \cdot n\text{MOpiv}$  ( $m=1-3$ ,  $n=1-5$ ). Результатом гетерофазного взаимодействия  $\text{Ag}(\text{piv})$  с металлическим Тl в обоих случаях (*in situ* и в трубчатом реакторе) был пивалат одновалентного Тl(I). Выход продукта синтеза в трубчатом реакторе составлял, как правило, 15 - 30% от количества металлического таллия с содержанием Тl(piv) не ниже 99.5 масс.%. Полученные данные свидетельствуют, что склонность к образованию оксопивалатов ослабевает при переходе от алюминия к индию, что согласуется с термодинамическими параметрами соответствующих оксидов  $\text{M}_2\text{O}_3$ .

Термодинамические характеристики пивалатов металлов IIIa группы(4.2.2). Наличие интенсивных ИТ металлов в масс-спектрах

позволили исследованием процессов диссоциативной ионизации:



найти энергии появления ионов ( $\text{Ga}^+$ ), ( $\text{In}^+$ ) и ( $\text{Tl}^+$ ) (табл.6). Расчет энергий появления был выполнен методом Уоррена, в качестве стандарта использовали ЭП ( $\text{Hg}^+$ ).

По найденным ЭП ионов и известным энергиям ионизации атомов Ga, In, Tl рассчитаны стандартные энтальпии  $\Delta_r H^\circ(\text{г.}, 0\text{K})$  реакций диссоциации (табл.6) по соотношению:

$$D(\text{AB}) \leq E_n(\text{A}^+) - E_i(\text{A}) \quad (18),$$

где  $D(\text{AB})$  – энергия диссоциации молекулы AB,  $E_n(\text{A}^+)$  – энергия появления иона-фрагмента ( $\text{A}^+$ ) из молекулы AB,  $E_i(\text{A})$  – энергия ионизации атома A.

**Таблица6. Энергии диссоции связи М-О(лиганд) пивалатов металлов IIIa группы.**

Реакции диссоциации (газовая фаза)	ЭП $\text{M}^+/\text{M}(\text{piv})_n$ (эВ)	$\Delta_r H^\circ(0\text{K})$ (кДж/моль)	$\Delta_d H^\circ[\text{M-O}, \text{M}(\text{piv})_n, \text{T}, \text{K}]$ (кДж/моль)	$\Delta_d H^\circ[\text{M-O}, \text{MO}, \text{T}, \text{K}]$ (кДж/моль)
$\text{Al}(\text{piv})_3 = \text{Al} + 3 \text{piv} \cdot$	-	(1500)	(250)	498
$\text{Ga}(\text{piv})_3 = \text{Ga} + 3 \text{piv} \cdot$	$16.0 \pm 0.3$	966.1	161	377
$\text{In}(\text{piv})_3 = \text{In} + 3 \text{piv} \cdot$	$13.4 \pm 0.3$	734.9	123	327
$\text{Tl}(\text{piv}) = \text{Tl} + \text{piv} \cdot$	$11.1 \pm 0.3$	484.5	81	264
$\text{Tl}(\text{piv})_3 = \text{Tl} + 3 \text{piv} \cdot$	-	(426)	(71)	



Получить в чистом виде комплекс  $\text{Al}(\text{piv})_3$  с помощью гетерофазного синтеза, а также  $\text{Tl}(\text{piv})_3$  при взаимодействии металлического пивалата таллия с пивалатом серебра методом *in situ* не удалось.

Расчет энергий диссоциации для пивалатов  $\text{Al}(\text{III})$  и  $\text{Tl}(\text{III})$  проводился методом термодинамического подобия с использованием литературных данных по энергиям диссоциации связи  $\text{M}-\text{O}$  в соответствующих монооксидах. В результате были получены величины энергий диссоциации пивалатов  $\text{Al}$ ,  $\text{Tl}(\text{III})$  (табл.6). Согласно квантово-химическим расчетам и электронографическим данным [2] структура  $\beta$ -дикетонатов  $\text{Al}(\text{III})$ ,  $\text{Ga}(\text{III})$ ,  $\text{In}(\text{III})$  предполагает наличие трех эквивалентных бидентатных лигандов и симметрии  $D_3$ . Масс-спектры  $\beta$ -дикетонатов и пивалатов практически идентичны, что позволяет предполагать аналогию структур свободных молекул. Учитывая сказанное, энтальпия связи  $\text{M}-\text{O}$  в молекулах пивалатов металлов (табл.7) может быть представлена как  $1/2n$  ( $n$ -число лигандов) энтальпии реакции:

$$\text{M}(\text{piv})_{n(\text{газ})} = \text{M}_{(\text{газ})} + n \text{piv} \quad (19).$$

Полученные значения энтальпий связи  $\text{Al}-\text{O}$  и  $\text{Tl}-\text{O}$  в молекулах  $\text{Al}(\text{piv})_3$  и  $\text{Tl}(\text{piv})_3$  составляют 250 и 71 кДж/моль, соответственно. Рассчитанные по этим данным энтальпии образования пивалатов металлов представлены в табл.7. В этой же таблице приведены энтальпии сублимации  $\text{Ga}(\text{piv})_3$ ,  $\text{In}(\text{piv})_3$ ,  $\text{Tl}(\text{piv})_3$ , найденные по температурным зависимостям основных ИТ по уравнению Клаузиуса-Клапейрона.

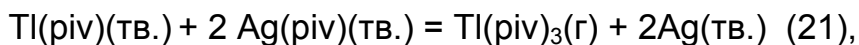
**Таблица 7. Термодинамические характеристики (кДж/моль) пивалатов металлов IIIa группы.**

Соединение	$-\Delta_f H^\circ(\text{г.}, 298\text{K})$	$-\Delta_f H^\circ(\text{тв.}, 298\text{K})$	$\Delta_s H^\circ(298\text{K})$
$\text{Al}(\text{piv})_3$	1877.0	-	-
$\text{Ga}(\text{piv})_3$	1489.7	1630.8	$141.6 \pm 9.3$
$\text{In}(\text{piv})_3$	1293.3	1458.8	$165.5 \pm 9.1$
$\text{Tl}(\text{piv})_3$	993.5	-	-

Знание стандартных энтальпий образования пивалатов таллия (I, III), серебра (I) и радикала piv<sup>·</sup> дало возможность рассчитать энтальпии реакций:



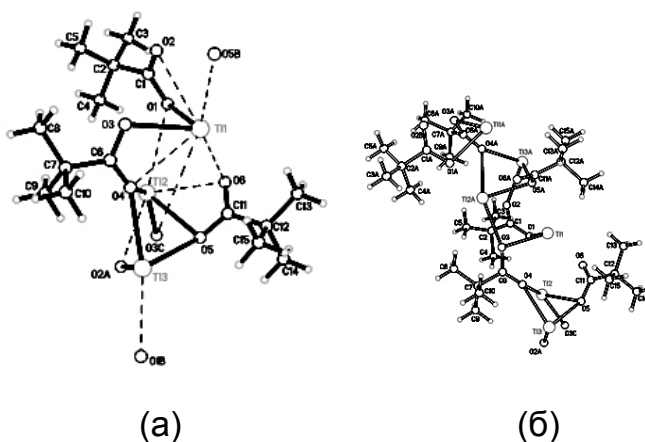
$$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = -230 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = 374 \text{ кДж/моль}$$

значения которых, учитывая низкие температуры синтеза, показывают, что образование пивалата таллия (III) по гетерофазной реакции типа (14) находится под термодинамическим запретом.

Структура Tl(piv)(4.2.3). Образцы для рентгеноструктурного анализа получены кристаллизацией Tl(piv) из раствора в метаноле. Исследованное соединение является пивалатом одновалентного таллия с брутто-формулой [TlPiv], однако в действительности его структурная формула точнее описывается формулой [TlPiv]<sub>3</sub>. В кристалле соединение представляет собой одномерный полимер, элемент повторяемости которого показан на рис.4.



**Рис.4.** Структура Tl(piv). а-строение кристаллографически независимого фрагмента одномерного полимера [TlPiv]<sub>n</sub>; б-фрагмент одномерного полимера с учетом только коротких контактов атомов Tl.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана новая методика термодинамических исследований летучих комплексных соединений металлов с органическими лигандами, основанная на использовании неспециального аналитического квадрупольного масс-спектрометра с системой прямого ввода образца.

2. Предложена масс-спектральная методика оценки и определения стандартных энтальпий образования  $\beta$ -дикетонатов металлов, основанная на исследовании гетерофазных и газофазных равновесий в эффузионной камере Кнудсена при сублимации двухкомпонентных систем [металл -  $\beta$ -дикетонат марганца (III)] или [ $\beta$ -дикетонат металла -  $\beta$ -дикетонат марганца(III)]. Применимость методики показана при оценке и определении стандартных энтальпий образования комплексов меди(II), цинка(II), железа(III), хрома(III) и свинца(II).

3. Разработана методика гетерофазного синтеза  $\beta$ -дикетонатов и пивалатов металлов путем совместной сублимации металлов или соединений металлов с  $\beta$ -дикетонатами марганца (III) и пивалатом серебра. В ходе масс-спектрального эксперимента (*in situ*) синтезированы ацетилацетонаты, дипивалоилметанаты меди(II), цинка(II), алюминия(III), хрома(III), свинца(II), железа(III), сложнолигандных комплексов марганца(III) и пивалатов германия(II, IV), олова (II, IV), свинца (II), меди(II), алюминия(III), галлия (III), индия (III), таллия(I). Установлено, что газовая фаза над этими комплексами состоит, главным образом, из мономерных молекул.

4. Синтезированы в макроколичествах дипивалоилметанаты свинца(II), марганца(III), пивалаты галлия(III), индия(III), таллия(I); впервые определены термодинамические характеристики процессов их парообразования (состав насыщенного пара и стандартные энтальпии сублимации).

5. Установлено, что в процессе гетерофазного синтеза пивалатов алюминия, галлия, индия, в зависимости от условий, кроме пивалатов образуются оксопивалаты металлов. Сублимация этих соединений происходит в виде полимерных молекул общей формулой  $M_aO_b(\text{piv})_c$ , которые можно представить рядом  $mM(\text{piv})_3 \cdot nMO\text{piv}$  ( $m = 1-3$ ,  $n = 1-5$ ).

6. Исследованием энергетики процессов диссоциативной ионизации впервые определены средние энтальпии химической связи металл – кислород в молекулах пивалатов галлия(III), индия(III), таллия(I) и рассчитаны их стандартные энтальпии образования. Методом

термодинамического подобия оценены энтальпии связи и стандартные энтальпии образования пивалатов алюминия и таллия(III).

7. Методом рентгеноструктурного анализа впервые определена структура пивалата таллия(I). Установлено, что его структурная формула точнее описывается формулой  $[Tl(piv)]_3$ , в кристалле соединение представляет собой одномерный полимер.

### **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Н.Н. Камкин, Н.Г. Ярышев, А.С. Алиханян, Гетерофазный синтез и стандартные энтальпии образования ацетилацетонатов металлов// Журн. неорган. химии. Т.55, №9, 2010, С.1529-1533.
2. Н.Н. Камкин, А.И. Дементьев, Н.Г. Ярышев, А.С. Алиханян, А.В. Харченко, Масс-спектральные термодинамические исследования сложнолигандных комплексов Mn(III)// Неорганические материалы. Т.47, №3, 2011, С.375-379.
3. Н. Н. Камкин, Н. Г. Ярышев, А.И. Дементьев, Д.Б. Каюмова, А. С. Алиханян, Реакции обмена лигандов между ацетилацетонатами и дививалоилметанатами Cu (II), Pb (II), Al(III), Cr(III). Возможность использования обменных реакций при оценке стандартных энтальпий образования β-дикетонатов металлов// Журн. неорган. химии. Т.57, №2, 2012, С.287-292.
4. Н.Н. Камкин, Н.Г. Ярышев, Ю.Н. Медведев, А.С. Алиханян, Реакции обмена лигандов летучих β-дикетонатов металлов in situ с масс-спектральным анализом газовой фазы// Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. №12, 2011, С.131-132.
5. Н.Н. Камкин, Гетерофазный синтез и энтальпии образования ацетилацетонатов металлов// Конференция «Ломоносов-2010», Тезисы докладов. МГУ, 2010, С.138.
6. Н.Н. Камкин, Н.Г. Ярышев, А.С. Алиханян, Исследование термодинамических характеристик ацетилацетоната Mn(III)// II Международная конференция Техническая химия. От теории к практике. Сборник статей. Пермь. 2010, Т.2, С.119-123.

7. Н.Н. Камкин, Н.Г. Ярышев, А.С. Алиханян, Исследование термодинамических характеристик  $\beta$ -дикетонатов металлов по масс-спектральным данным// XXVIII Всероссийская школа-симпозиум молодых ученых по химической кинетике. Тезисы докладов. Моск.Обл. МГУ, 2010. С.28.
8. Н.Н. Камкин, Н.Г. Ярышев, Термодинамические свойства сложнолигандных комплексов  $\beta$ -дикетонатов металлов// Материалы 2-ой научной региональной конференции с международным участием Химия 2011. Физическая химия. Теория, эксперимент, практика. Коломна. 2011, С.38.
9. Н.Н. Камкин, А.С. Алиханян, Н.Г. Ярышев, И.П. Малкерова, А.И. Дементьев, Гетерофазный синтез и термодинамические характеристики пивалата и оксопивалатов алюминия// XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и II молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений». Тезисы докладов. Суздаль. 2011, С.322.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор считает приятным долгом выразить благодарность своим научным руководителям д.х.н. Алиханяну А.С. и д.ф.-м.н. Дементьеву А.И., научному консультанту к.х.н. Ярышеву Н.Г. Неоценимую помощь в выполнении этой работы оказали сотрудники лаборатории спектральных исследований и анализа ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН Малкерова И.П., Каюмова Д.Б., Стеблевский А.В. Автор благодарит сотрудников кафедры неорганической химии МПГУ Медведева Ю.Н., Харлампики Д.Д., Махлиса Л.А. за проявленное внимание к работе и ценные замечания. Искреннюю благодарность автор выражает сотрудникам лаборатории координационных соединений МГУ д.х.н. Кузьминой Н.П., Харченко А.В. за помощь в проведении синтеза исходных соединений. Автор выражает благодарность сотрудникам Российского представительства компании Thermo Fisher Scientific Токареву М.И., Рыжову М.Ю., Петрову В.В. и Денискину А.И. за предоставление консультаций по техническим вопросам и доброжелательное отношение.