

УДК 546.65 + 547.442

Строение и летучесть фенантролин- β -дикетонатных комплексов РЗЭ**Н. П. Кузьмина, А. В. Миронов, А. Ю. Рогачев**

НАТАЛИЯ ПЕТРОВНА КУЗЬМИНА — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: координационная химия, соединения металлов с органическими лигандами, металлоорганические функциональные материалы.

АНДРЕЙ ВЕНИАМИНОВИЧ МИРОНОВ — научный сотрудник Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: рентгеноструктурный анализ неорганических и координационных соединений, кристаллография модулированных и композитных структур.

АНДРЕЙ ЮРЬЕВИЧ РОГАЧЕВ — аспирант Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: координационная химия, теоретическое моделирование координационных соединений РЗЭ.

119992 Москва, Ленинские горы, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, тел. (095)939-38-36, факс: (095) 939-09-98, E-mail kuzmina@inorg.chem.msu.ru

Интерес к летучим β -дикетонатам редкоземельных элементов (РЗЭ, Ln) имеет фундаментальный и прикладной аспекты. Первый связан со стремлением установить взаимосвязь между составом и строением β -дикетонатов и их летучестью, второй — с использованием этих соединений в качестве прекурсоров в процессах осаждения пленок и покрытий из сложных оксидных материалов в процессах газофазного легирования редкоземельными элементами неорганических и органических материалов. Среди известных летучих соединений РЗЭ β -дикетонаты занимают особое положение [1], поскольку способны испаряться или сублимироваться при довольно низкой температуре (100—300 °С) и слабом вакууме (1—0,01 атм), а также относительно устойчивы к действию влаги и воздуха, что делает их весьма привлекательными для практического использования. Однако эти соединения проигрывают в летучести и в стабильности сублимационных характеристик β -дикетонатам переходных металлов (Cu, Ni, Cr, Fe) [2, 3], что объясняется особенностями комплексообразования РЗЭ [4].

Особенности комплексообразования и летучесть β -дикетонатов РЗЭ

Летучими считают координационные соединения, способные испаряться и конденсироваться без изменения состава при умеренной температуре, ниже 500 °С [1]. Летучесть относится к числу тех функциональных свойств, в проявлении которых наиболее наглядно прослеживается фундаментальная закономерность «состав—структура—свойство». Большие ионные радиусы РЗЭ и отличительные черты их комплексообразующей способности, а именно, преимущественно ионный тип связи и большие и переменные координационные числа, наглядно проявляются в химии β -дикетонатов этих элементов. β -Дикетоны (Hdik) —

лиганды средней дентатности [5], поэтому при взаимодействии ионов РЗЭ с этими лигандами образование координационно насыщенных соединений возможно либо за счет проявления β -дикетонатными лигандами мостиковых функций и образования олигомерных соединений, либо за счет включения в координационную сферу РЗЭ дополнительных донорных молекул (в том числе и H₂O), присутствующих в реакционной среде. Моноядерные несольватированные трис(β -дикетонаты) РЗЭ, Ln(dik)₃, удается получить только в случае лигандов с разветвленными радикалами, которые достаточно полно экранируют центральный ион РЗЭ и препятствуют образованию мостиковых межмолекулярных связей [1]. На летучесть β -дикетонатов РЗЭ оказывают отрицательную роль процессы гидролиза, протекающие при нагревании гидратированных соединений, и олигомерное строение безводных комплексов — факторы, препятствующие переходу β -дикетонатов РЗЭ в паровую фазу. Устранить нежелательные гидролиз и олигомеризацию β -дикетонатов РЗЭ можно путем разнолигандного комплексообразования.

Для координационно-ненасыщенных трис(β -дикетонатов) РЗЭ характерно присоединение нейтральных донорных лигандов Q, что приводит к образованию разнолигандных комплексов состава [Ln(dik)₃Q_n] (n = 1, 2).

Известно большое число разнолигандных комплексов β -дикетонатов РЗЭ с органическими лигандами [1, 3, 4, 6, 7]. Роль этих комплексов в координационной химии РЗЭ велика, поскольку превращение трис(β -дикетонатов) РЗЭ в подобные комплексы позволяет варьировать в широких пределах их функциональные свойства [3]. Интерес к комплексам β -дикетонатов РЗЭ с органическими лигандами обусловлен прежде всего их использованием в экстракционных процессах, в синтезе лантанидных сдвигающих реагентов [8]

и в связи с фотолюминесцентными свойствами. Влияние разных лигандов на летучесть комплексов β-дикетонатов РЗЭ систематически не изучалось, но в последнее время интерес к этой проблеме возрос из-за возможности применения этих соединений в газофазных методах осаждения РЗЭ-содержащих пленочных материалов [9].

Разнолигандные моноядерные комплексы можно получить при взаимодействии несольватированных олигомерных β-дикетонатов РЗЭ с лигандами Q:



или по реакции замещения — при взаимодействии Q с гидратированными β-дикетонатами металлов (в том случае, когда донорная способность Q больше, чем H₂O):



Очевидно, что у разнолигандных комплексов [Ln(dik)₃Q_n] полностью исключен гидролиз, характерный для некоторых гидратированных β-дикетонатов РЗЭ, например ацетилацетонатов [10]. Влияние же разнолигандного комплексообразования на переход β-дикетонатов РЗЭ в паровую фазу зависит от термодинамической устойчивости [Ln(dik)₃Q_n] и устойчивости к отщеплению лигандов Q при нагревании. В литературе образование разнолигандных комплексов на основе β-дикетонатов РЗЭ описывают в рамках теории кислот и оснований Льюиса или донорно-акцепторной модели [1, 4, 6], что по сути одно и то же. В настоящее время начаты работы по исследованию разнолигандного комплексообразования методами теоретической химии, и первые полученные результаты подтверждают наличие донорно-акцепторного взаимодействия [11].

В соответствии с донорно-акцепторной моделью и общими представлениями о переходе координационных соединений в паровую фазу устойчивость [Ln(dik)₃Q_n] к отщеплению Q зависит от следующих факторов:

- 1) акцепторной способности β-дикетонатов РЗЭ, которая возрастает при введении фторированных групп в β-дикетонатные;
- 2) дентатности и донорной способности лигандов Q;
- 3) стерических факторов;
- 4) разницы в летучести β-дикетонатов РЗЭ и нейтральных лигандов Q;
- 5) типа межмолекулярных взаимодействий в кристаллической структуре разнолигандных комплексов.

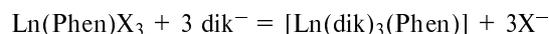
Варьируя эти факторы, можно целенаправленно изменять поведение разнолигандных комплексов при нагревании, например, получать конгруэнтно испаряющиеся [Ln(dik)₃Q_n], устраняя отрицательное влияние олигомеризации комплексов Ln(dik)₃ на их переход в паровую фазу. Чтобы достичь такого эффекта, нужно правильно выбрать β-дикетонаты и нейтральные лиганды, сочетание которых дало бы термодинамически и термически устойчивые разнолигандные комплексы.

Рассмотрим на примере некоторых комплексов [Ln(dik)₃(Phen)] (Phen — 1,10-фенантролин), как разнолигандное комплексообразование влияет на строе-

ние и летучесть β-дикетонатов РЗЭ. Выбор 1,10-фенантролина среди различных нейтральных лигандов обусловлен тем, что при координации ионом РЗЭ молекулы бидентатного Phen происходит образование хелатного цикла [7]. Кроме того, Phen сублимируется практически в том же температурном интервале, что и многие β-дикетонаты РЗЭ (100—200 °С, 0,01 мм рт.ст.). Разнолигандные комплексы с Phen известны практически для всех β-дикетонатов РЗЭ, и в данной статье не представляется возможным дать обзор всех этих соединений. Рассмотрим ацетилацетонаты, при нагревании которых наиболее значима отрицательная роль гидролиза и олигомеризации [9, 12, 13], а также дипивалоилметанат и гексафторацетилацетонат лантана, которые являются достаточно легколетучими, но имеют олигомерное строение [1].

Методы синтеза и структура комплексов [Ln(dik)₃(Phen)]

Комплексы состава [Ln(dik)₃(Phen)] получены для большинства известных β-дикетонатов и практически всех РЗЭ [1, 7, 14]. Фенантролин является сильным донором [15], поэтому для получения разнолигандных комплексов с β-дикетонатами РЗЭ можно использовать любой из известных способов синтеза: не только традиционные реакции (1) и (2), но и метод, заключающийся в обменном взаимодействии разнолигандных комплексов Ln(Phen)X₃, где X⁻ — неорганические анионы (галогениды, нитрат и др.), с анионами β-дикетонатов:



Возможность получения [Ln(dik)₃(Phen)] различными методами можно рассматривать как косвенное доказательство достаточно высокой термодинамической устойчивости этих комплексов. До недавнего времени считалось, что β-дикетонаты РЗЭ образуют с Phen только комплексы состава 1:1 — [Ln(dik)₃(Phen)], но в работах [16, 17] описаны комплексы состава [La(hfa)₃Q₂] (Hhfa = гексафторацетилацетон, Q = Phen, 2,2'-дипиридил). На наш взгляд, факт образования комплексов с координационным числом центрального иона лантана, равным 10, свидетельствует о том, что в подходящих стерических условиях такой сильный акцептор, как гексафторацетилацетонат лантана, может координировать два бидентатных сильно донорных лиганда. В случае РЗЭ, имеющих меньший радиус (начиная с самария), образуются разнолигандные комплексы состава 1:1 [16].

Согласно данным рентгеноструктурного анализа все комплексы [Ln(dik)₃(Phen)] построены аналогично [14, 18—21]. В их кристаллической структуре центральный ион РЗЭ координирует шесть атомов кислорода трех хелатных β-дикетонатных лигандов и два атома азота фенантролинового лиганда, координационный полиэдр — искаженная квадратная антипризма (рис. 1). С помощью рентгеноструктурного анализа можно проследить, происходят ли изменения при комплексообразовании с Phen в строении β-дикетонатного «ядра» при превращении гидратированных или безводных β-дикетонатов РЗЭ, в значениях длин и углов связи в молекулах [Ln(dik)₃(Phen)] для разных β-дикетонатных лигандов и ионов РЗЭ, а также вы-

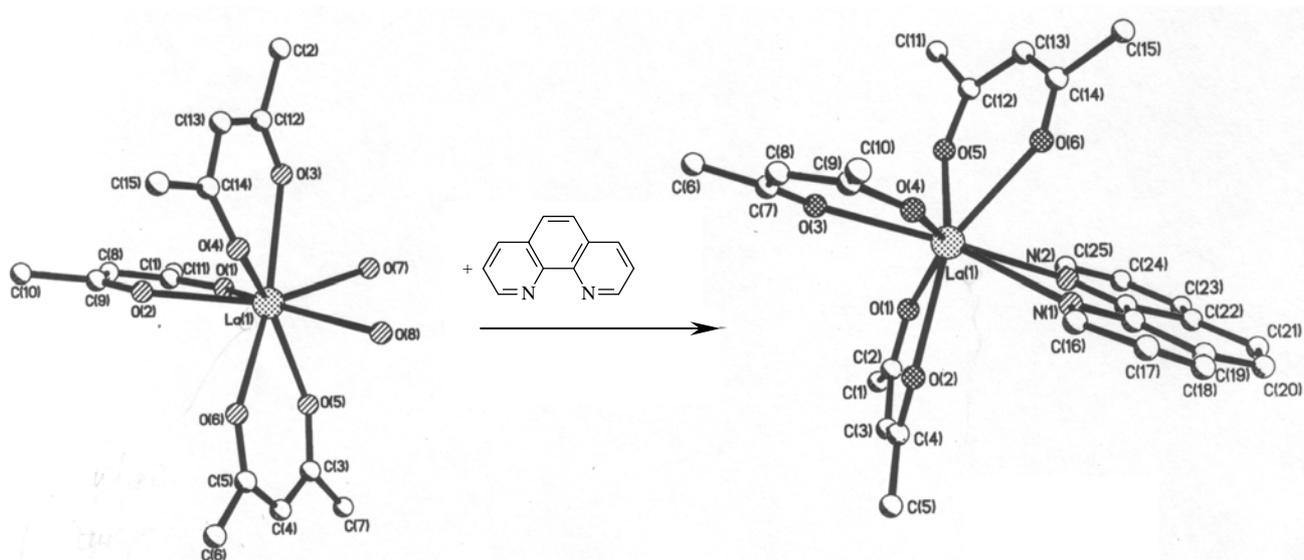


Рис. 1. Молекулярная структура $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [22] и $[\text{La}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ [18]

явить особенности упаковки этих разнолигандных комплексов в кристаллической структуре, т.е. особенности межмолекулярных связей. Эти структурные характеристики важны для выявления корреляций между строением и летучестью разнолигандных комплексов.

Как видно из рис. 1 в молекуле дигидрата координационное число La^{3+} равно 8, координационный полиэдр — искаженная квадратная антипризма. Замена двух молекул воды на хелатный фенантролиновый лиганд практически не влияет на общую геометрию молекулы, на величины длин и углов связи в ацетилацетонатных хелатных циклах. Так, средние значения длин связей $\text{La}-\text{O}$ и углов связи $\angle \text{O}-\text{Ln}-\text{O}$ в обеих молекулах очень близки (табл. 1). Такое совпадение можно считать проявлением преимущественно ионного типа связи в ацетилацетонатах РЗЭ, наиболее характерного для соединений лантана — самого слабого комплексообразователя в ряду РЗЭ [4].

Доказательства правомерности такого утверждения можно найти и при сравнении структурных особенностей комплексов $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$, производных легких и тяжелых РЗЭ. Так, обнаружено, что при одинаковом составе координационной сферы центрального иона РЗЭ(III) в ряду комплексов $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ происходят структурные изменения, которые наиболее

ярко проявляются в соединениях, образованных элементами начала ряда РЗЭ. В структуре $[\text{La}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ [18] и $[\text{Ce}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ [21] присутствуют два кристаллографически неэквивалентных типа молекул, различающихся значениями длин и углов связей внутри хелатных циклов и величинами углов между плоскостями валентных углов. Эта разница в геометрии, превышающая погрешности рентгеноструктурных измерений, есть следствие искажений, возникающих при упаковке молекул в кристалл. Аналогичное явление наблюдали при анализе кристаллических структур других β -дикетонатов РЗЭ, в элементарной ячейке которых тоже присутствует два типа молекул, например $\text{Yb}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [23].

Согласно данным рентгенофазового анализа, комплексы $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ с РЗЭ от Nd до Lu изоморфны. Соединения легких РЗЭ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) неизоморфны друг другу и комплексам $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}-\text{Lu}$). Средние длины связей $\text{Ln}-\text{O}$ и $\text{Ln}-\text{N}$ в комплексах $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Lu}$) уменьшаются с ростом атомного номера РЗЭ, что указывает на увеличение прочности связи металл—лиганд. Валентные углы закономерно растут с уменьшением радиуса иона РЗЭ (табл. 1).

Отсутствие изоморфизма $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ нельзя объ-

Таблица 1

Средние значения некоторых длин связи и валентных углов в молекулах $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ln}(\text{dik})_3(\text{Phen})]$

Соединение	$\text{Ln}-\text{O}, \text{Å}$	$\text{Ln}-\text{N}, \text{Å}$	$\text{O}-\text{Ln}-\text{O}, \text{град}$	$\text{N}-\text{Ln}-\text{N}, \text{град}$
$\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,472	—	68,5	—
$[\text{La}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$	2,463	2,740	69,4	59,1
$[\text{Ce}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$	2,437	2,702	70,1	61,5
$[\text{Pr}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$	2,410	2,678	70,6	61,2
$[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$	2,378	2,643	72,7	62,4
$[\text{Lu}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$	2,275	2,515	74,8	65,4
$[\text{La}(\text{thd})_3(\text{Phen})]$	2,440	2,743	68,8	59,1

Таблица 2

Рентгенографическая плотность ρ и объем V , приходящийся на одну формульную единицу в структуре $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$

	La*	Pr	Nd	Eu	Er	Lu
ρ , г/см ³	1,475	1,443	1,393	1,432	1,497	1,521
$V_{\text{рас}}$, Å ³	465,4	453,5		439,3		404,7
$V_{\text{яч}}/Z$, Å ³	695,9	718,9		730,1		711,7
$(V_{\text{яч}}/Z) - V_{\text{рас}}$, Å ³	230,5	265,4		290,8		307,0

* Среднее значение для двух типов молекул $[\text{La}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$. $V_{\text{рас}}$ — мольный объем, рассчитанный в сферическом приближении, $R = d(\text{Ln}-\text{CH}_3)$; $V_{\text{яч}}/Z$ — мольный объем, рассчитанный из объема элементарной ячейки

яснить изменением длин связей и углов в координационной сфере центрального иона РЗЭ. Причины наблюдаемых различий связаны с особенностями упаковки этих молекул в кристалле. Действительно, в ряду $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Lu}$) рентгенографическая плотность понижается от La к Nd, а затем возрастает от Nd к Lu (табл. 2). Это хорошо согласуется с данными рентгенофазового анализа, подтверждающими изоморфизм комплексов в ряду Nd—Lu.

Ионная природа связи обуславливает подвижность лигандов в координационной сфере РЗЭ, и геометрия молекул комплексов с объемными органическими лигандами определяется двумя факторами — внутримолекулярным и межмолекулярным. В разнолигандных комплексах легких РЗЭ — лантана и празеодима — лиганды связаны с центральным ионом наименее прочно, и в нежесткой координационной сфере РЗЭ вполне возможно образование нескольких геометрических типов молекул, возникающих под воздействием внешних сил с плотнейшей упаковкой. Так, в структуре $[\text{La}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ и $[\text{Ce}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ присутствуют два типа кристаллографически неэквивалентных молекул, но уже комплекс Pr^{III} такого полиморфизма не проявляет. В связи с этим, на наш взгляд, можно говорить о преимущественном влиянии внешних упаковочных факторов на геометрические иска-

жения молекул «слабых» комплексов La и Pr и внутримолекулярных сил на искажения молекул более прочных комплексов Nd—Lu.

Справедливость этого вывода подтвердил сделанный нами анализ структурных искажений в молекулах $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Lu}$). Сравнение таких параметров, как разность между длинами связи Ln—O или Ln—N и величиной радиуса иона Ln^{3+} [$d(\text{Ln}-\text{O})-r_{\text{Ln}^{3+}}$,

$\Delta d(\text{Ln}-\text{N})-r_{\text{Ln}^{3+}}$], величин угла перегиба лиганда по оси, соеди-

няющей донорные атомы, расстояния иона Ln от усредненной плоскости лиганда, показало, что искажения в геометрии ацетилацетонатных циклов возрастают при переходе от La к Eu и остаются неизменными в комплексе Lu, изоструктурном комплексу Eu. Искажения Phen не подчиняются этой закономерности, что, возможно, связано с большей «жесткостью» этого лиганда.

В кристаллической структуре $[\text{La}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ (рис. 2) кристаллографически неэквивалентные молекулы расположены так, что фенантролиновые фрагменты ориентированы друг к другу, но взаимодействия между ними отсутствуют. Расстояние между Phen составляет 3,5 Å, а угол равен 17°. В кристаллической структуре комплекса Lu ориентация ароматических фрагментов хаотична, и межмолекулярные контакты в ряду Eu—Lu ослабляются.

В изученном ряду $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ обнаружено немонотонное изменение «рыхлости» упаковки молекул в кристалл, т.е. разности между объемом молекулы комплекса, рассчитанном в приближении сферы, и реальным объемом, приходящимся на одну молекулу в элементарной ячейке (см. табл. 2). Существование такой разницы подтверждает правильность вывода о преобладающем влиянии упаковочных факторов на искажения геометрии комплексов с РЗЭ начала ряда,

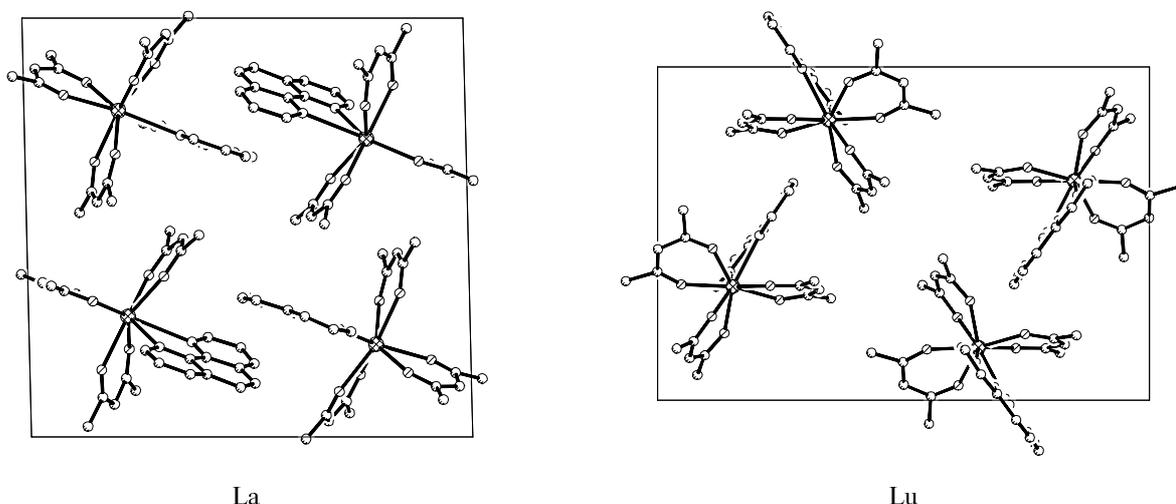


Рис. 2. Фрагменты упаковки молекул $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ в кристаллической структуре

и внутримолекулярных — на искажения структуры комплексов РЗЭ от Eu до Lu.

Сопоставление строения $[\text{La}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ [18] и $[\text{La}(\text{thd})_3(\text{Phen})]$ (Hthd — дипивалоилметан) [24] позволяет проследить, как замена в молекуле β -дикетонатного лиганда двух метильных радикалов на разветвленные *трет*-бутильные влияет на строение и особенности упаковки в кристаллической структуре разнолигандных комплексов лантана с Phen. Известно, что дипивалоилметанат лантана имеет димерное строение $[\text{La}_2(\text{thd})_6]$ [25]. Этот факт установлен на основании его изоструктурности с димерным комплексом празеодима, для которого и был выполнен полный рентгеноструктурный анализ [25]. Значения длин и углов связей в хелатных циклах в $[\text{La}_2(\text{thd})_6]$ неизвестны, поэтому нельзя определить, какие изменения происходят с этими величинами при превращении $[\text{La}_2(\text{thd})_6]$ в $[\text{La}(\text{thd})_3(\text{Phen})]$.

Молекулы $[\text{La}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ (рис. 1) и $[\text{La}(\text{thd})_3(\text{Phen})]$ (рис. 3) имеют сходное строение, но в отличие от $[\text{La}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ в кристаллической структуре $[\text{La}(\text{thd})_3(\text{Phen})]$ присутствует только один тип молекул. Экспериментальные данные о константах устойчивости в растворах [7] и результаты теоретического моделирования [11] показывают, что связь La—thd является более прочной, чем связь La—acac, но в структурах твердых комплексов это различие не проявляется. Средние значения длин и углов связи в $[\text{La}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ и $[\text{La}(\text{thd})_3(\text{Phen})]$ практически одинаковы (см. табл. 1), что также объясняется преимущественно ионным типом связи в этих разнолигандных комплексах [26, 27]. Различия проявляются в способах упаковки. В структуре $[\text{La}(\text{thd})_3(\text{Phen})]$ можно выделить centrosymmetричные пары молекул (рис. 4, а), в которых фенантролиновые лиганды параллельны. На рис. 4, б показана схема перекрытия Phen-фрагментов, расстояние между плоскостями которых составляет 3,55 Å, что указывает на наличие «стэкинг»-взаимодействия между Phen-лигандами соседних молекул. Таким образом, в структуре $[\text{La}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$, содержащего небольшие по объему метильные заместители, плотная упаковка молекул реализуется за счет

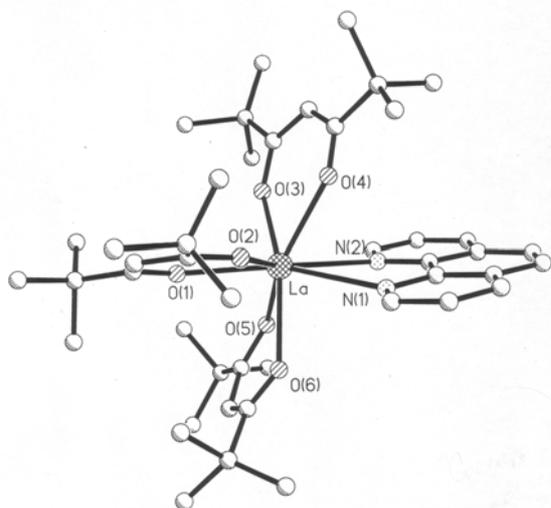


Рис. 3. Молекулярная структура $[\text{La}(\text{thd})_3(\text{Phen})]$ [24]

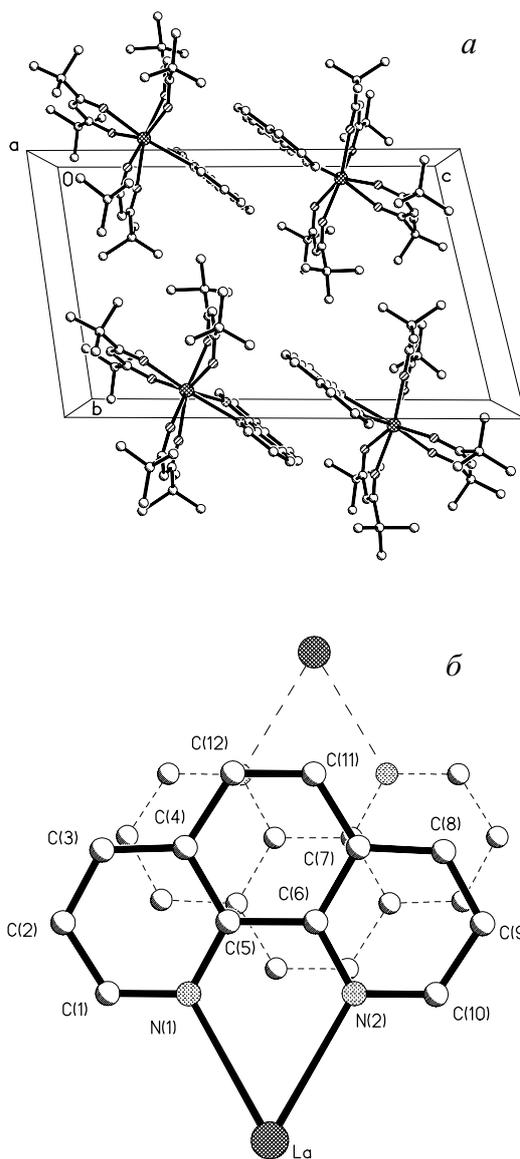


Рис. 4. Фрагмент упаковки молекул $[\text{La}(\text{thd})_3(\text{Phen})]$ в кристаллической структуре (а) и схема перекрытия молекул Phen в centrosymmetричных димерах (б) [24]

образования двух кристаллографически неэквивалентных форм молекул, «стэкинг»-взаимодействие в этом случае отсутствует. У $[\text{La}(\text{thd})_3(\text{Phen})]$, содержащего разветвленные *трет*-бутильные радикалы, упаковка молекул в кристалле уже не является такой плотной, но имеет место «стэкинг»-взаимодействие между фенантролиновыми лигандами.

Кристаллическая структура $[\text{La}(\text{hfa})_3(\text{Phen})_2]$ (hfa — гексафторацетилацетонат) — редкий пример β -дикетонатного комплекса РЗЭ с координационным числом 10 [17]. В мономерной молекуле этого комплекса центральный ион La координирует шесть атомов кислорода трех гексафторацетилацетонатных лигандов и четыре атома азота двух молекул фенантролина (координационный полиэдр — искаженная сфенокорона) (рис. 5). Средние значения длин связей La—O в

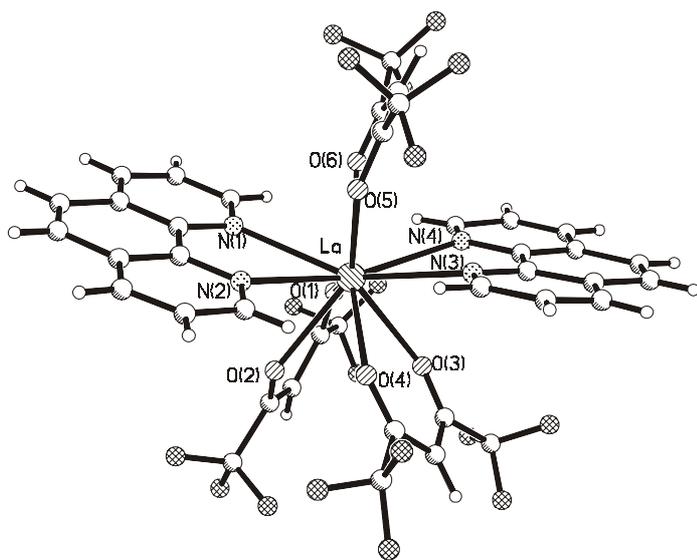


Рис. 5. Молекулярная структура $[La(hfa)_3(Phen)_2]$ [17]

$[La(hfa)_3(Phen)_2]$ заметно превышает таковые в комплексах $[La(acac)_3(Phen)]$ и $[La(thd)_3(Phen)]$ (см. табл. 1), что связано, с одной стороны, с увеличением координационного числа иона лантана до 10, а с другой, с тем, что связь $Ln-hfa$ менее прочная, чем в нефторированных β -дикетонатах лантана [11]. Роль стерических затруднений в этой молекуле, по-видимому, невелика, поскольку средняя длина связи $La-N$ достаточно близка к таковой в молекулах $[La(acac)_3(Phen)]$ и $[La(thd)_3(Phen)]$ (см. табл. 1).

В отличие от centrosymmetric пары молекул, связанных «стэкинг»-взаимодействием в $[La(thd)_3(Phen)]$, в структуре $[La(hfa)_3(Phen)_2]$ «стэкинг»-взаимодействие между Phen лигандами двух соседних молекул, объединенных центром инверсии, отсутствует, поскольку их плоскости не перекрываются (рис. 6). Межмолекулярные взаимодействия осуществляются лишь за счет межмолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий контактов $F...C$ ($\geq 3,53 \text{ \AA}$) или $C...C$ ($\geq 3,39 \text{ \AA}$).

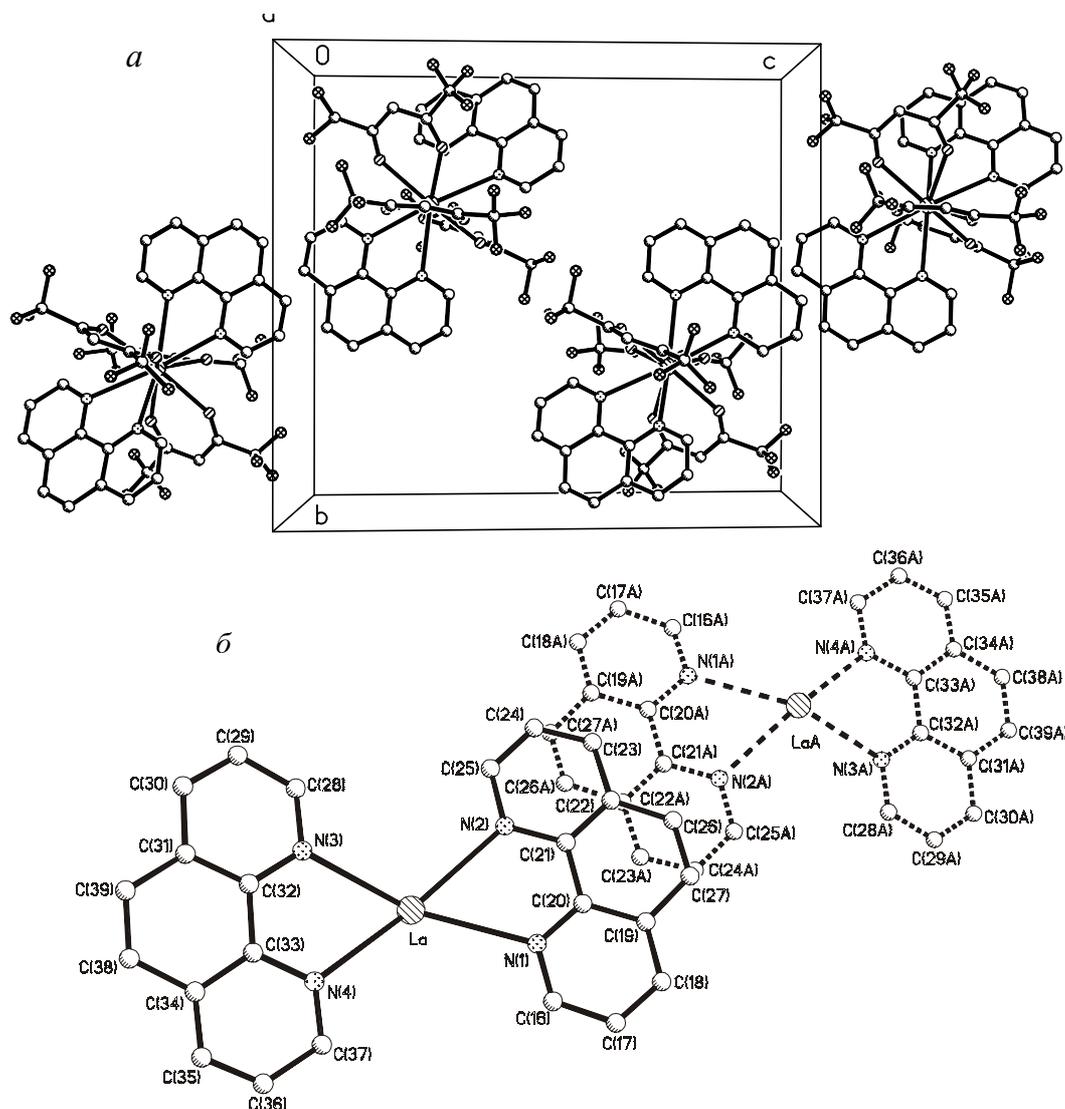


Рис. 6. Фрагменты упаковки молекул $[La(hfa)_3(Phen)_2]$ в кристаллической структуре [17].

Цифры в скобках – порядковые номера атомов в молекуле; буква А указывает на принадлежность атомов к определенной молекуле

Поведение $[\text{Ln}(\text{dik})_3(\text{Phen})]$ и $[\text{La}(\text{hfa})_3(\text{Phen})_2]$ при нагревании в вакууме

Разнолигандное комплексообразование β-дикетонатов РЗЭ с Phen изменяет их поведение при нагревании в вакууме и их летучесть. Наиболее наглядно это влияние в случае ацетилацетонатов.

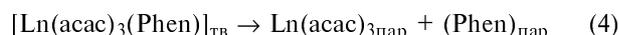
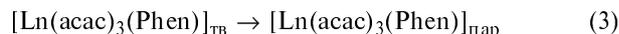
Летучие трис(ацетилацетонаты) синтезированы только для тяжелых РЗЭ и иттрия [28, 29]. Эти соединения переходят в паровую фазу в достаточно «жестких» условиях: 10^{-4} – 10^{-6} мм рт.ст., 200–240 °С. Трис(ацетилацетонаты), образованные элементами начала и середины ряда РЗЭ, являются нелетучими. Общеизвестно, что это результат олигомерного или даже полимерного строения этих β-дикетонатов. Гидраты ацетилацетонатов РЗЭ практически нелетучи, поскольку их дегидратация при нагревании осложняется полимеризацией ацетилацетонатов, а также «самогидролизом» с выделением ацетилацетона и образованием гидроксочелатов [10, 12].

Комплексообразование гидратов ацетилацетонатов РЗЭ с Phen может коренным образом изменить тип их поведения при нагревании [30]: так при 250 °С и $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. производные легких и тяжелых РЗЭ переходят в газовую фазу количественно. Повидимому летучесть $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ обусловлена их мономерным строением и достаточно высокой устойчивостью к отщеплению Phen. Однако механизм этого процесса до сих пор не ясен. По данным масс-спектрометрии [31] не удалось сделать однозначный вывод о механизме перехода этих соединений в паровую фазу.

Для выяснения механизма провели серию экспериментов по изотермической вакуумной сублимации $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ (Ln = La, Eu, Lu), в которой варьировали температуру и продолжительность нагревания и оценивали степень перехода соединений РЗЭ в сублимат: α_{Ln} , % [32].

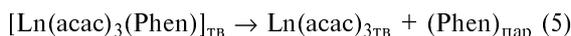
Полученные зависимости α_{Ln} (рис. 7) и анализ состава сублиматов и «неулетевших остатков» позволили сделать вывод, что при нагревании комплексов La, Eu и Lu переход в газовую фазу протекает по разным

схемам. В случае Lu наблюдается конгруэнтная сублимация по схемам (3) или (4):

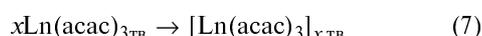


Разнолигандный комплекс $[\text{Lu}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ можно количественно сублимировать при увеличении как температуры, так и продолжительности нагревания (см. рис. 7).

При нагревании комплекса Eu параллельно протекают процессы конгруэнтной сублимации (3), (4) и отщепления Phen:



Перенос Eu в сублимат происходит как в форме разнолигандного комплекса (3), (4), так и при сублимации его ацетилацетоната:



Полимеризация $\text{Eu}(\text{acac})_3$ с образованием нелетучего продукта $[\text{Eu}(\text{acac})_3]_x$ (7) препятствует полному переносу европия в паровую фазу при температуре ниже 220 °С (рис. 7, а), даже при значительном увеличении продолжительности экспериментов (рис. 7, б).

Для оценки вклада процессов (3)–(7) в перенос лантана в паровую фазу было проведено математическое моделирование сублимации $[\text{La}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ [32]. Экспериментальные кинетические кривые описывали набором уравнений с расчетом эффективных констант скорости и количественной оценкой изменения мольного содержания продуктов реакций (3)–(7) во времени. Адекватное описание экспериментальных кривых для $[\text{La}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ удалось получить только после исключения из модели реакции (3), что согласуется с экспериментальными данными по составу сублиматов. Анализ полученных значений эффективных констант скорости показал, что отщепление Phen протекает быстро (5), а сублимация $\text{La}(\text{acac})_3$ (6) конкурирует с олигомеризацией (7). Однако при повышении температуры эффективная константа олиго-

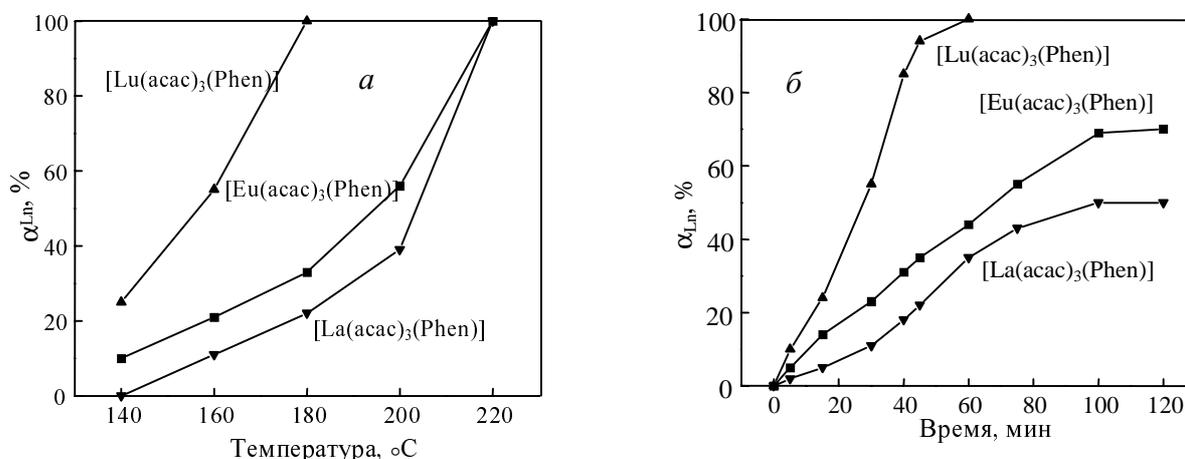


Рис. 7. Степень α_{Ln} , %, изотермической вакуумной сублимации $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ (Ln = La, Eu, Lu):

а – 0,01 мм рт.ст., 30 мин; б – 0,01 мм рт.ст., 160 °С

меризации (5) остается практически постоянной, а скорость сублимации $\text{La}(\text{acac})_3$ резко возрастает. Это объясняет, почему выше 200°C комплекс $[\text{La}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ количественно переходит в сублимат (см. рис. 7,а).

Таким образом, различия, обнаруженные в строении $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{Phen})]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Lu}$), нашли отражение в их поведении при нагревании в вакууме. По ряду РЗЭ меняется схема перехода комплексов в паровую фазу, но при изменении кинетики нагревания эту разницу можно нивелировать и получить летучие формы ацетилацетонатов для элементов всего ряда РЗЭ.

Для разнолигандных комплексов дивалоилолметаната и гексафторацетилацетоната лантана с фенантролином наблюдается иная ситуация. трис(Дикетонаты) лантана летучи, но имеют олигомерное строение [1], поэтому на их примере можно проследить, как разнолигандное комплексообразование влияет на летучесть.

При нагревании $[\text{La}(\text{thd})_3(\text{Phen})]$ в вакууме происходит, как и в случае димера $[\text{La}_2(\text{thd})_6]$, количественная сублимация, но при несколько более высокой температуре (рис. 8), т.е. $[\text{La}(\text{thd})_3(\text{Phen})]$ является менее летучим, чем $[\text{La}_2(\text{thd})_6]$. По данным масс-спектрометрии [33, 34] дивалоилолметанаты всех РЗЭ имеют в парах мономерное строение. Это означает, что у комплексов легких РЗЭ, в том числе лантана, переходу в паровую фазу предшествует разрушение димеров $[\text{Ln}_2(\text{thd})_6]$ в твердой фазе. В условиях получения масс-спектров комплексы $[\text{Ln}(\text{thd})_3(\text{Phen})]$ легко распадаются на $\text{Ln}(\text{thd})_3$ и Phen либо при ионизации, либо непосредственно при испарении [33]. Различия в летучести моноядерного $[\text{La}(\text{thd})_3(\text{Phen})]$ и биядерного $[\text{La}_2(\text{thd})_6]$, обнаруженные нами (см. рис. 7), связаны, по-видимому, с тем, что межмолекулярные связи в димере менее прочные, чем связь $\text{La}-\text{Phen}$ в комплексе. Кроме того, в случае $[\text{La}(\text{thd})_3(\text{Phen})]$ переходу в паровую фазу предшествует и нарушение межмолекулярных «стекинг»-взаимодействий, обнаруженных в кристаллической структуре этого комплекса, которое обычно происходит около 200°C [35].

трис(Гексафторацетилацетонаты) всего ряда РЗЭ могут количественно переходить в газовую фазу при

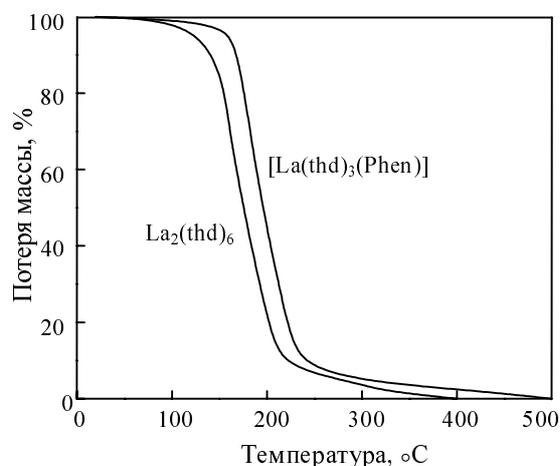
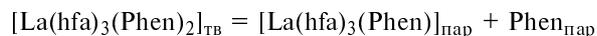


Рис. 8. Кривые потери массы $[\text{La}_2(\text{thd})_6]$ и $[\text{La}(\text{thd})_3(\text{Phen})]$ при пониженном давлении 0,05 мм рт.ст.

пониженном давлении [36]. В твердом состоянии эти соединения представляют собой стеклообразные вещества, поэтому данных об их строении нет, но по результатам масс-спектров паровая фаза над твердыми $\text{Ln}(\text{hfa})_3$ состоит из димерных и мономерных молекул [37]. Совокупность этих данных дает основание считать, что твердые $\text{Ln}(\text{hfa})_3$ имеют олигомерное строение. Превращение олигомерного $[\text{La}(\text{hfa})_3]_x$ в моноядерный $[\text{La}(\text{hfa})_3(\text{Phen})_2]$, как и в случае пары $[\text{La}_2(\text{thd})_6]$ и $[\text{La}(\text{thd})_3(\text{Phen})]$, приводит к понижению летучести [16], при этом схема перехода разнолигандного комплекса в паровую фазу для фторированных и нефторированных соединений различна. Эти различия обусловлены прежде всего тем, что в молекуле $[\text{La}(\text{hfa})_3(\text{Phen})_2]$ содержится два фенантролиновых лиганда, и этот разнолигандный комплекс сублимируется конгруэнтно по следующей схеме:



В паровой фазе над $[\text{La}(\text{hfa})_3(\text{Phen})_2]$ имеется и комплекс $[\text{La}(\text{hfa})_3(\text{Phen})]$, что не обнаружено в случае разнолигандных комплексов, производных нефторированных β -дикетонатов. Этот результат вполне ожидаемый, поскольку известно [11], что гексафторацетилацетонаты имеют наибольшую акцепторную способность среди β -дикетонатов РЗЭ. Тот факт, что моноядерный $[\text{La}(\text{hfa})_3(\text{Phen})_2]$ менее летуч, чем олигомерный $[\text{La}(\text{hfa})_3]_x$, можно объяснить не только разницей в системах межмолекулярных связей, но и значительным увеличением массы комплекса при координации двух молекул Phen.

В настоящее время задача модифицирования свойств летучих β -дикетонатов РЗЭ имеет целью не только устранение нежелательных процессов гидролиза и олигомеризации, но и получение соединений со стабильными сублимационными характеристиками. Увеличение абсолютной летучести при этом желательно, но не обязательно. Эти изменения в требованиях к летучим прекурсорам, используемым при газофазном осаждении пленочных материалов методом МOCVD, связаны с тем, что по мере развития появились новые варианты этого метода, в которых требование высокой летучести не является необходимым. Примерами таких разновидностей метода являются аэрозольный вариант (wet МOCVD) и варианты с использованием импульсного испарения прекурсоров [38]. В связи с этим получение летучих ацетилацетонатов РЗЭ в форме разнолигандных комплексов с 1,10-фенантролином следует считать достижением координационной химии, которое можно использовать в практических целях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суглобов Д.Н., Сидоренко Г.В., Легин Е.К. Летучие органические и комплексные соединения f -элементов. М.: Энергоатомиздат, 1987, 208 с.
2. Мошьер Р., Сиверс Р. Газовая хроматография хелатов металлов. М.: Мир, 1967, 175 с.
3. Mehrotra R.C., Bohra R., Gaur D.P. Metal β -Diketones and Allied Derivatives. London: Academic Press, 1978, 427 p.
4. Мартыненко Л.И. Успехи химии, 1991, т. 60, с. 1969.
5. Мельчакова Н.В., Пешкова В.М. β -Дикетоны, М.: Наука, 1986, 200 с.

6. Дзюбенко Н.Г., Мартыненко Л.И. В сб.: Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов. Под ред. В.И. Спицына, Л.И. Мартыненко. М.: Наука, 1982, с. 19–31.
7. Gmelin Hand book of Inorganic chemistry. Berlin etc, 1984, Syst numb. 39, v. D3, p. 65.
8. Buzli J.-C. G., Andre N., Elhabiri M. e. a. J. Alloys Comp., 2000, v. 303–304, p. 66.
9. Кауль А.Р. Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1989, т. 34, с. 492.
10. Varash E.H., Coan P.S., Lobkovsky E.B. e. a. Inorg. Chem., 1993, v. 32, p. 497.
11. Рогачев А.Ю., Кузьмина Н.П., Немухин А.В. Докл. РАН, 2003, т. 389, с. 634.
12. Мартыненко Л.И., Муравьева И.А., Халмурзаев Н.К. В сб.: Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов. Под ред. В.И. Спицына. М.: Наука, 1978, с. 35–57.
13. Kuzmina N., Martynenko L., Chugarov N. e. a. J. Alloys Comp., 2000, v. 308, p. 158.
14. Comprehensive Coordination Chemistry. Ed. by G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty. Oxford: Pergamon Press, 1987, v. 2, p. 1179.
15. Кузьмина Н.П., Чьеу Тху Нгует, Мартыненко Л.И. Металлоорганическая химия, 1988, т. 1, с. 575.
16. van Staveren D.R., van Albada G.A., Haasnoot J.G. e. a. Inorg. Chim. Acta., 2001, v. 315, p. 163.
17. Rogachev A.Yu., Minacheva L.Kh., Sergienko V.S., Kuzmina N.P. e. a. Polyhedron (в печати).
18. Кузьмина Н.П., Чугаров Н.В., Писаревский А.П., Мартыненко Л.И. Коорд. химия, 1997, т. 23, с. 450.
19. Watsow W.H., Williams R.J., Stemple, N.R. J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, v. 34, p. 501.
20. Becht M., Dahmen K.-H., Gramlich V., Marteletti A. Inorg. Chim. Acta, 1996, v. 248, p. 27.
21. Nichiporuk R.V., Kuzmina N.P., Korsakov I.E. e. a. Proc. of the Fourteenth Int. Conf. on Chemical vapor deposition and EUROCVI-11. Paris, 31.08-05.09 1997. ECS N.-Y., p. 872.
22. Phillips T., Sands D.E., Wagner W.F. Inorg. Chem., 1986, v. 7, p. 2295.
23. Cunningham J.A., Sands D.E., Wagner W.F., Richardson M.F. Ibid., 1969, v. 8, p. 22.
24. Миначева Л.Х., Рогачев А.Ю., Кузьмина Н.П., Сергиенко В.С. Ж. неорг. химии, 2003, т. 48, с. 1822.
25. Erasmus C.S., Boyens J.C.A. Acta Cryst., 1970, v. B26, p. 1843.
26. Мартыненко Л.И., Кузьмина Н.П., Григорьев А.Н. Ж. неорг. химии, 1996, т. 41, с. 976.
27. Мартыненко Л.И., Кузьмина Н.П., Григорьев А.Н. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1996, т. 40, № 4-5, с. 110.
28. Трембовецкий Г.В., Мартыненко Л.И., Бердоносое С.С., Муравьева И.А. Ж. неорг. химии, 1984, т. 29, с. 2159.
29. Алиханян А.С., Малкерова И.П., Гринберг Л.Х. Тез. докл. V Всес. совещ. «Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий». М.: Наука, 1987, с. 169.
30. Дзюбенко Н.Г., Мартыненко Л.И. Ж. неорг. химии, 1986, т. 31, с. 1699.
31. Гавришук Е.М., Дзюбенко Н.Г., Мартыненко Л.И. В сб. Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов, М.: Наука, 1985, с. 86.
32. Чемлева Т.А., Кузьмина Н.П., Исаева Е.В. и др. Ж. неорг. химии, 1999, т. 44, с. 285.
33. Гавришук Е.М., Дзюбенко Н.Г., Гайворонский П.Е. Там же, 1983, т. 28, с. 871.
34. McDonald J.D., Margrave J.L. J. Less-Common Metals, 1970, v. 48, p. 236.
35. Кузьмина Н.П., Мартыненко Л.И. Ж. неорг. химии, 2002, т. 47, с. 555.
36. Berg E.W., Acosta J.J.C. Analyt. Chim. Acta, 1968, v. 40, p. 101.
37. Gleizes A., Julve M., Kuzmina N. e. a. Eur. J. Inorg. Chem., 1998, v. 4, p. 1169.
38. Samoilenkov S., Gorbenko O., Kaul A. J. Mater. Chem., 1996, v. 6, p. 623.