

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

МАКАРЕНКО Александр Михайлович

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ ПАРООБРАЗОВАНИЯ
МОСVD ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ НА ПРИМЕРЕ β -ДИКЕТОНАТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ(III)**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Жерикова Ксения Васильевна

Новосибирск – 2024

Лист обозначений	4
Введение	6
1. Литературный обзор.....	12
1.1. Термическое исследование конденсированной фазы β -дикетонатов скандия(III) и ацетилацетонатов металлов(III)	13
1.1.1. Термогравиметрия и дифференциальный термический анализ	13
1.1.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия	14
1.1.3. Теплоёмкость конденсированной фазы.....	16
1.2. Давление насыщенных паров и термодинамические характеристики парообразования β -дикетонатов металлов(III)	18
1.2.1. Методы исследования	18
1.2.1.1. Статический метод с мембранным нуль-манометром	19
1.2.1.2. Изотенископный метод	20
1.2.1.3. Метод калиброванного объёма	21
1.2.1.4. Метод потока	22
1.2.1.5. Термогравиметрия	24
1.2.1.6. Эффузионный метод Кнудсена	24
1.2.1.7. Торсионно-эффузионный метод	26
1.2.1.8. Метод Лэнгмюра.....	26
1.2.1.9. Метод УФ спектроскопии.....	27
1.2.1.10. Другие методы исследования	27
1.2.1.10.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия	27
1.2.1.10.2. Газовая хроматография	28
1.2.2. Данные по процессам парообразования β -дикетонатов скандия(III) и ацетилацетонатов металлов(III)	28
1.3. Методики отнесения термодинамических характеристик парообразования к единой температуре (298,15 К)	32
1.3.1. Органические соединения	32
1.3.2. Металлокомплексы с органическими лигандами.....	36
1.4. Корреляционные зависимости в рядах соединений.....	37
1.4.1. Органические соединения	37
1.4.2. Металлсодержащие комплексы	42
1.5. Заключение к литературному обзору	46
2. Экспериментальная часть	48
2.1 Химические реактивы и методы характеристики комплексов	48

2.2. Описание методик синтеза комплексов и их характеристикация	49
2.3 Термическое исследование конденсированной фазы	52
2.4 Тензиметрические эксперименты	53
2.4.1 Метод потока	53
2.4.2 Статический метод с мембранным нуль-манометром	55
2.5. Получение и характеристика плёнок системы Mg-Sc-O	56
2.5.1. Условия осаждения плёнок системы Mg-Sc-O	56
2.5.2. Методы характеристики плёнок системы Mg-Sc-O	56
3. Обсуждение результатов.....	58
3.1. Синтез и характеристика комплексов	58
3.2. Исследование термических свойств комплексов в конденсированной фазе	60
3.3. Обработка данных по давлению насыщенных паров	63
3.3.1. Теплоёмкость конденсированной фазы β -дикетонатов металлов(III).....	68
3.4. Проверка термодинамических данных по β -дикетонатам металлов(III) на достоверность.....	72
3.4.1. Энтальпии и энтропии плавления β -дикетонатов металлов(III) и их отнесение к 298,15 К	72
3.4.2. Энтальпии и энтропии сублимации/испарения β -дикетонатов металлов(III) и их отнесение к 298,15 К.....	76
3.4.3. Корреляции между энтальпиями испарения β -дикетонатов металлов(III) и соответствующих β -дикетонов.....	97
3.4.4. Корреляции энтальпий испарения между рядами β -дикетонатов металлов(III).....	100
3.4.5. Влияние центрального атома ацетилацетонатов металлов(III) на энтальпии парообразования	102
3.4.6. Корреляции энтропий сублимации и испарения β -дикетонатов металлов(III).....	104
3.5. Нанесение высокоэмиссионных плёнок системы Mg-Sc-O	105
Заключение.....	113
Основные результаты и выводы	115
Благодарности.....	117
Список литературы.....	118
Приложение.....	138

Лист обозначений

$\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^{\text{о}}$ – стандартная мольная энтальпия плавления

$\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}} S_{\text{м}}^{\text{о}}$ – стандартная мольная энтропия плавления

$\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\text{о}}$ – стандартная мольная энтальпия сублимации

$\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{г}} S_{\text{м}}^{\text{о}}$ – стандартная мольная энтропия сублимации

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\text{о}}$ – стандартная мольная энтальпия испарения

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} S_{\text{м}}^{\text{о}}$ – стандартная мольная энтропия испарения

$\Delta_{\text{ф}} H_{\text{м}}^{\text{о}}(\text{тв})$ – стандартная мольная энтальпия образования в твёрдой фазе

$\Delta_{\text{ф}} H_{\text{м}}^{\text{о}}(\text{г})$ – стандартная мольная энтальпия образования в газовой фазе

$C_{p,\text{м}}^{\text{о}}$ – мольная изобарная теплоёмкость

$\Delta_{\text{ТВ,ж}}^{\text{г}} C_{p,\text{м}}^{\text{о}}$ – разница мольных изобарных теплоёмкостей газовой и конденсированной фаз

p - T – температурная зависимость давления насыщенных паров

$\text{M}(\text{L})_3$ – *трис*- β -дикетонат металла М

HL – β -дикетон

асас⁻ – ацетилацетонат-анион (пентан-2,4-дионат-анион)

tfас⁻ – трифторацетилацетонат-анион (1,1,1-трифторпентан-2,4-дионат-анион)

hfac⁻ – гексафторацетилацетонат-анион (1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-дионат-анион)

ptас⁻ – пивалоилтриформетанат-анион (1,1,1-трифтор-5,5-диметилгексан-2,4-дионат-анион)

thd⁻ – дипивалоилметанат-анион (2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат-анион)

tfhd⁻ – γ -фтордипивалоилметанат-анион (2,2,6,6-тетраметил-4-фторгептан-3,5-дионат-анион)

Meасас⁻ – 3-метилпентан-2,4-дионат-анион

рас⁻ – пивалоилацетонат-анион (2,2-диметилгексан-3,5-дионат-анион)

dfас⁻ – дифторацетилацетонат-анион (1,1-дифторпентан-2,4-дионат-анион)

ba⁻ – бензоилацетонат-анион (1-фенилбутан-1,3-дионат-анион)

dbm⁻ – дибензоилметанат-анион (1,3-дифенилпропан-1,3-дионат-анион)

btfac⁻ – бензоилтрифторацетонат-анион (1-фенил-4,4,4-трифторбутан-1,3-дионат-анион)

5Fac⁻ – 5,5,6,6,6-пентафторгексан-2,4-дионат-анион

7Fac⁻ – 5,5,6,6,7,7,7-гептафторгептан-2,4-дионат-анион

5Htfас⁻ – 1,1,1-трифторгексан-2,4-дионат-анион

7Htfас⁻ – 5-метил-1,1,1-трифторгексан-2,4-дионат-анион

mhd⁻ – 6-метилгептан-2,4-дионат-анион

tmod⁻ – 2,2,7-триметилоктан-3,5-дионат-анион

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

АК – адиабатическая калориметрия
С – статический метод
И – изотенископный метод
МКО – метод калиброванного объёма
П – метод потока
К – эффузионный метод Кнудсена
Т – торсионно-эффузионный метод
Л – метод Лэнгмюра
ТМ – торсионный метод
СФМ – спектрофотометрический метод
ТГ – термогравиметрия
ГХ – газовая хроматография
МК – микрокалориметр Кальве

Введение

Актуальность темы исследования. Развитие современных нанотехнологий требует создания новых материалов с прецизионным контролем соотношения компонентов в составе. Методы химического газофазного осаждения (MOCVD) – необходимый и многофункциональный инструмент для разработки инновационных материалов и структур, находящихся в центре внимания высокотехнологичных процессов. Фактический прогресс MOCVD объясняется возможностью изготовления на непланарных объектах как простых (металлических, оксидных и др.) тонких плёнок, так и многокомпонентных новых гибридных моно- и гетероструктур, слоёв интерметаллических оксидов и т. д. для нанoeлектроники, силовой электроники, медицины, космической промышленности, экологии. Успешная реализация газофазных процессов зависит от физико-химических свойств исходного соединения (предшественника). Основное внимание уделяют его термической устойчивости и летучести, количественным выражением которой в случае металлокомплексов является давление паров вещества при заданной температуре и/или стандартная мольная энтальпия и энтропия его сублимации или испарения. Одними из наиболее часто используемых предшественников MOCVD являются комплексы β -дикетонатов металлов, поскольку, во-первых, они обладают необходимым набором термических свойств, который можно легко подстраивать под технологические задачи путём введения разнообразных заместителей (R^1 , R^2 , R') в структуру иона лиганда ($[R^1C(O)(R')C(O)CR^2]^-$), и, во-вторых, представители этого класса соединений, как правило, синтетически доступны, стабильны на воздухе и нетоксичны.

При организации процессов с прецизионным контролем соотношения компонентов в составе осаждаемого материала предъявляют особые требования к качеству термодинамических данных по процессам парообразования предшественника(ов). Однако имеющиеся в литературе экспериментальные величины по давлению паров β -дикетонатов металлов существенно разнятся (в десятки раз) и, зачастую, получены в узких температурных интервалах. Методика, базирующаяся на корреляциях «структура-свойство», позволит разрешить конфликт данных и получить набор взаимосогласованных надёжных величин по энтальпиям и энтропиям сублимации, испарения и плавления соединений, которые могут быть рекомендованы для использования в практических целях контролируемого парообразования предшественника MOCVD. Разработка такой методики возможна только на основе систематизации термодинамических данных, как уже существующих, так и новых, по тщательно подобранному ряду соединений.

В классе β -дикетонатов металлов монолигандные *трис*-комплексы – наиболее оптимальные для развития термодинамического подхода объекты. Ацетилацетонаты

металлов(III) представлены обширным рядом соединений, по которым существуют необходимые данные, что позволяет проследить изменения термических свойств комплексов в зависимости от природы центрального атома от алюминия до иридия. Анализ имеющихся термодинамических данных и получение новых по серии β -дикетонатов скандия(III) способствуют выявлению влияния органической составляющей на термические свойства соединений при многократном варьировании заместителей. Выбор скандия в качестве центрального атома обусловлен несколькими причинами. Скандий достаточно легко образует с β -дикетонами монолигандные *трис*-комплексы, стабильные при хранении и при нагревании, что значительно облегчает получение точных данных по трём важным фазовым переходам – сублимации, испарению и плавлению. С практической точки зрения, достоверные термодинамические данные о парообразовании β -дикетонатов скандия(III) приобретают актуальность при получении многокомпонентных Sc-содержащих материалов в процессах MOCVD. Среди наиболее перспективных – высокоэмиссионные покрытия нового поколения на основе оксида магния, легированные оксидом скандия. В связи с тем, что улучшение рабочих характеристик материала возможно лишь при контролируемом содержании добавки на молекулярном уровне, важность термодинамики парообразования предшественников существенно возрастает.

Таким образом, систематическое исследование термических свойств β -дикетонатов скандия(III) и других металлов актуально как с точки зрения установления фундаментальных взаимосвязей «структура-свойство», которые составят основу методики проверки термодинамических данных, так и в аспекте контролируемых условий парообразования предшественников в процессах MOCVD.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на широкое применение β -дикетонатов металлов в качестве предшественников MOCVD, эксперименты по осаждению зачастую проводят в эмпирически подобранных условиях. Это связано с существенным разбросом данных по ключевым свойствам комплексов, а именно давлению насыщенных паров и термодинамическим характеристикам их парообразования. Для разрешения конфликта данных в области органических молекул активно используют подходы на основе эмпирических взаимосвязей термохимических и термодинамических свойств между семействами соединений с привлечением принципов групповой аддитивности. Однако в случае металлсодержащих комплексов систематическая работа в этом направлении начата только в 2018 году в ИНХ СО РАН к.х.н. Жериковой К. В. на примере комплексов железа: ферроцене и его алкилпроизводных и *трис*- β -дикетонатов. Необходимым условием дальнейшего развития подходов является расширение набора

верифицированных термодинамических данных по комплексам как с различными металлами, так и с разными лигандами.

Цель работы: разработка методики проверки термодинамических данных по давлению насыщенных паров и энтальпиям сублимации, испарения и плавления на достоверность на основе системного исследования β -дикетонатных комплексов скандия(III) и других металлов(III) – предшественников для процессов MOCVD.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- синтез и очистка летучих комплексов металлов(III) с β -дикетонами с различными типами заместителей в лигандах;
- изучение термического поведения соединений скандия(III) в конденсированной фазе в зависимости от состава лигандов;
- измерение температурных зависимостей давления насыщенных паров β -дикетонатов скандия(III) и других металлов;
- получение термодинамических характеристик процессов парообразования и плавления комплексов скандия и других металлов;
- расширенный анализ совокупности имеющихся и полученных термодинамических данных и их стандартизация;
- определение тенденций изменения термических свойств от строения в рядах β -дикетонатов скандия(III) и других металлов и определение достоверного массива взаимосогласованных термодинамических величин по энтальпиям и энтропиям фазовых переходов соединений;
- использование термодинамических данных в рамках контролируемого парообразования предшественников MOCVD на примере нанесения высокоэмиссионных плёнок системы Mg-Sc-O.

Научная новизна.

Впервые проведено систематическое исследование термических свойств по широкому ряду β -дикетонатов скандия(III). Синтезированы и охарактеризованы пять новых комплексов скандия(III). Измерены температурные зависимости теплоёмкости твёрдой фазы 3 соединений скандия(III). Проведены тензиметрические эксперименты и получены новые данные по процессам парообразования 14 комплексов (давление насыщенных паров, энтальпии и энтропии сублимации и испарения). Впервые определены величины энтальпий и энтропий плавления 5 соединений. Получен набор взаимосогласованных величин энтальпий и энтропий сублимации, испарения и плавления при 298,15 К β -дикетонатов скандия(III) и иридия(III) и ацетилацетонатов металлов(III). Предложена и протестирована методика проверки термодинамических данных на

достоверность на основе линейных корреляций стандартизованных величин энтальпий испарения изолигандных комплексов металлов. Изучено влияние центрального атома ряда ацетилацетонатов металлов(III) на термодинамические характеристики их парообразования. При осаждении покрытий смешанных оксидных плёнок системы Mg-Sc-O впервые использован процесс MOCVD с контролируемым парообразованием предшественников, получены плёнки с эмиссионными характеристиками, сравнимыми и выше, чем у плёнок оксида магния.

Теоретическая и практическая значимость работы. Синтезированные новые соединения скандия пополнили базу предшественников MOCVD. Полученные новые данные о термических свойствах ряда β -дикетонатов скандия(III) с различными заместителями в лигандах (C_2F_5 , C_3F_7 , $CH(CH_3)_2$ и другие) и ацетилацетонатов металлов(III) пополнили базу физико-химических свойств соединений для процессов MOCVD. Достоверные термодинамические характеристики парообразования ряда комплексов скандия(III) и иридия(III), а также ацетилацетонатов металлов(III) при стандартной температуре являются справочными величинами и могут быть использованы при контроле условий парообразования предшественников в процессах MOCVD. Выявленные линейные корреляции между величинами энтальпий испарения в рядах β -дикетонатов металлов(III) открывают возможность проверки термодинамических данных по процессам парообразования комплексов данного типа на достоверность. Данный подход может быть перенесён и на другие классы металлосодержащих соединений.

Методология и методы исследования. Объектами исследования в данной работе являлись β -дикетонаты скандия(III) и других металлов(III). Методология исследования представляет собой синтез и характеризацию ряда комплексов скандия(III) и ацетилацетонатов металлов(III) набором физико-химических методов, а именно элементным анализом, ЯМР-спектроскопией, рентгенофазовым анализом и масс-спектрометрией. Термические свойства в конденсированной фазе исследованы методами термогравиметрического и дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрией. Тензиметрические эксперименты проведены методом потока и статическим методом с мембранным нуль-манометром. Осаждение покрытий выполнено методом химического осаждения из газовой фазы. Образцы плёнок охарактеризованы сканирующей электронной микроскопией и энергодисперсионной спектроскопией, их эмиссионные характеристики определены измерением коэффициента вторичной электронной эмиссии.

На защиту выносятся:

- данные по синтезу и характеристике новых β -дикетонатов скандия(III);
- результаты термического исследования конденсированной фазы комплексов скандия(III);
- экспериментальные данные по давлению насыщенных паров, энтальпиям и энтропиям парообразования β -дикетонатов скандия(III) и ацетилацетонатов металлов(III);
- набор взаимосогласованных величин энтальпий и энтропий сублимации, испарения и плавления при 298,15 К β -дикетонатов скандия(III) и иридия(III), а также ацетилацетонатов металлов(III);
- подходы к проверке термодинамических данных β -дикетонатов металлов(III) на достоверность;
- условия осаждения плёнок оксида магния, легированного оксидом скандия, в процессе MOCVD и данные по исследованию их эмиссионных свойств.

Личный вклад автора. Синтез, выделение и очистка исследуемых соединений; сбор, стандартизация и анализ литературных термодинамических данных и получение покрытий в условиях MOCVD выполнены диссертантом лично. Автор принимал непосредственное участие в измерении температурных зависимостей давления насыщенных паров соединений методом потока. Обработка и интерпретация данных термогравиметрии и тензиметрических экспериментов осуществлена автором. Постановка цели и задач исследования, обсуждение результатов работы, разработка методики проверки термодинамических данных на достоверность и формулировка выводов проведены совместно с научным руководителем. Статьи подготовлены совместно с соавторами.

Степень достоверности результатов. Достоверность представленных результатов обусловлена применением современных физико-химических методов исследования. Результаты тензиметрических экспериментов, полученные на разных установках, согласуются в пределах погрешностей методов. Величины полученных в работе стандартизованных термодинамических характеристик сублимации, испарения и плавления взаимосогласованы. Материалы исследования опубликованы в российских и международных рецензируемых журналах.

Апробация результатов исследования. Основные результаты работы представлены автором на 12 конференциях и семинарах: XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Санкт-Петербург, 2019), Пятый семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы «Кузнецовские чтения 2020» (Новосибирск, 2020), XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (Москва, 2020),

13-й симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (российско-китайский семинар «Advanced Materials and Structures») (Новосибирск, 2020), International Symposium on Hybrid Materials and Processing (Пусан, 2020), Materials Challenges in Alternative and Renewable Energy 2021 Virtual and 4th Annual Energy Harvesting Society Meeting 2021 (Virtual, 2021), The International Symposium on Chemical Thermodynamics for Young Researchers (Лаурино, 2022), Шестой семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы «Кузнецовские чтения 2022» (Новосибирск, 2022), XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Казань, 2022), 15-й симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2023), Конкурс научных работ молодых учёных, посвящённый памяти д.ф.-м.н., профессора Станислава Васильевича Борисова (Новосибирск, 2023), Седьмой семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы «Кузнецовские чтения 2024» (Новосибирск, 2024).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в российских и международных рецензируемых научных журналах, входящих в список ВАК и индексируемых в международных системах научного цитирования Scopus и Web of Science и 12 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчёт термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов» и п. 12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

Структура и объём работы. Диссертационная работа изложена на 157 страницах, содержит 35 рисунков и 14 таблиц. Рукопись состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и выводов, списка литературы, содержащего 236 ссылок, приложения на 20 страницах.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск) при поддержке проекта РФФ № 22-23-20182 «Термодинамика фазовых переходов бета-дикетонатов индия(III) и скандия(III) как фундаментальная основа процесса химического газофазного осаждения высокоэмиссионных покрытий новых составов». Отдельные части работы выполнены при финансовой поддержке проекта РФФ № 20-15-00222 «Новые классы онкологических имплантируемых устройств с композиционными покрытиями из благородных металлов».

1. Литературный обзор

Развитие современных нанотехнологий требует создания новых материалов с прецизионным контролем соотношения компонентов в составе. Методы химического газофазного осаждения (MOCVD) – необходимый и многофункциональный инструмент для разработки инновационных материалов и структур, находящихся в центре внимания высокотехнологичных процессов. Фактический прогресс MOCVD объясняется возможностью изготовления на непланарных объектах как простых (металлических, оксидных и др.) тонких плёнок, так и многокомпонентных новых гибридных моно- и гетероструктур, слоёв интерметаллических оксидов и т. д. для нанoeлектроники, силовой электроники, медицины, космической промышленности, экологии.

Основной принцип MOCVD – термическая сублимация (или испарение) содержащего необходимые элементы металлсодержащего источника (предшественника) в потоке инертного газа, сопровождающаяся его переносом по линиям реактора к нагретой подложке, на которой происходит конверсия молекул предшественника в плёночный материал. Необходимая концентрация паров предшественника, подаваемых в реакционную зону, определяется режимом работы испарителя, который устанавливают в зависимости от термических свойств соединения – устойчивости и летучести. Последние во многом определяют толщину и микроструктуру, а, следовательно, и функциональные свойства плёночных материалов. Количественным выражением летучести предшественников MOCVD являются давления их насыщенных паров при различных температурах (p - T зависимости) и термодинамические характеристики (стандартные мольные энтальпия и энтропия) процессов парообразования (сублимации или испарения) веществ.

Среди предшественников MOCVD комплексы β -дикетонатов металлов являются безусловными лидерами, поскольку обладают спектром всех необходимых физико-химических свойств. Структура иона лиганда ($[R^1C(O)(R^2)C(O)CR^3]$), в которой возможно многократное варьирование заместителей (R^1, R^2, R^3), позволяет получать соединения с требуемыми термическими свойствами – подходящим давлением пара и температурой плавления. Кроме того, β -дикетонаты металлов представляют собой, как правило, стабильные на воздухе и нетоксичные соединения, синтез которых достаточно прост. Наиболее распространённым методом получения β -дикетонатов металлов является взаимодействие *in-situ* соли металла с β -дикетоном в водно-этанольной среде с последующей нейтрализацией кислотности раствора [1, 2].

При организации процессов с прецизионным контролем соотношения компонентов в составе осаждаемого материала предъявляют особые требования к качеству термодинамических данных по процессам парообразования предшественника(ов). Однако

разброс имеющихся в литературе экспериментальных величин по давлению насыщенных паров β -дикетонатов металлов и термодинамическим характеристикам, полученных в разных лабораториях с помощью различных методов, огромен: в случае давления паров значения могут отличаться в десятки раз. Для разрешения конфликта данных используют подходы, базирующиеся на корреляциях «структура-свойство» и принципах групповой аддитивности, которые позволяют получать взаимосогласованные величины по энтальпиям и энтропиям сублимации, испарения и плавления соединений. Разработка таких подходов проводится на основе системных и стандартизованных термодинамических данных.

В литературном обзоре мы постарались собрать необходимую информацию по термическим свойствам *трис*- β -дикетонатов скандия и *трис*-ацетилацетонатов металлов, имеющиеся на сегодняшний день способы систематизации и стандартизации термодинамических данных по металлокомплексам и органическим соединениям, а также подходы, реализуемые при оценке качества последних.

В обзоре будут представлены:

- 1) Информация о термическом поведении *трис*- β -дикетонатов металлов(III) в конденсированном состоянии, их устойчивости, фазовых переходах, а также данные по теплоёмкости комплексов, которые необходимы для стандартизации термодинамических характеристик;
- 2) Обсуждение методов измерения давления насыщенных паров и термодинамических характеристик парообразования *трис*- β -дикетонатов металлов, их возможности и недостатки и обзор данных, полученных с помощью этих методов;
- 3) Обсуждение способов оценки $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\text{Г}} C_{\text{р,м}}^{\text{О}}$ органических соединений и металлокомплексов, которые используют для отнесения энтальпий и энтропий парообразования к единой температуре (298,15 К),
- 4) Информация по имеющимся подходам к выявлению корреляционных зависимостей в различных классах органических соединений и металлокомплексах;
- 5) Выводы по проделанному обзору.

1.1. Термическое исследование конденсированной фазы β -дикетонатов скандия(III) и ацетилацетонатов металлов(III)

1.1.1. Термогравиметрия и дифференциальный термический анализ

Одним из отличительных свойств β -дикетонатов металлов по сравнению с другими классами соединений является их высокая термостабильность и способность переходить в

газовую фазу конгруэнтно. Подавляющее количество результатов по исследованию их термической устойчивости получено методами комплексного термического анализа – термогравиметрией (ТГ) и дифференциальным термическим анализом (ДТА) [3–25]. Как правило, исследователи отдают предпочтение этим методам, используя их в качестве основных при определении температуры плавления и оценке летучести комплексов как предшественников МОСVD.

Методом ТГ-ДТА получена информация о термическом поведении в конденсированной фазе по комплексам $\text{Al}(\text{acac})_3$ [3–7], $\text{Cr}(\text{acac})_3$ [3, 4, 6, 8–10], $\text{Fe}(\text{acac})_3$ [3, 6–9, 11], $\text{Ir}(\text{acac})_3$ [12, 13], $\text{V}(\text{acac})_3$ [14], $\text{Mn}(\text{acac})_3$ [3, 7, 8], $\text{Co}(\text{acac})_3$ [6–8, 13, 15], $\text{Ru}(\text{acac})_3$ [14, 16], $\text{Rh}(\text{acac})_3$ [11, 13, 17], $\text{In}(\text{acac})_3$ [18], $\text{Ga}(\text{acac})_3$ [6, 18], $\text{Sc}(\text{acac})_3$ [6, 8, 19, 20], $\text{Sc}(\text{tfac})_3$ [6, 20, 21], $\text{Sc}(\text{hfac})_3$ [6, 20], $\text{Sc}(\text{ptac})_3$ [22], $\text{Sc}(\text{thd})_3$ [6, 23–25], $\text{Sc}(\text{mhd})_3$ [24], $\text{Sc}(\text{tmod})_3$ [24]. В условиях ТГ (инертная атмосфера Ar, He или N_2 , скорость нагрева $5\text{--}20 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$), все соединения, за исключением $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{V}(\text{acac})_3$, $\text{Mn}(\text{acac})_3$ и $\text{Co}(\text{acac})_3$, переходят в газовую фазу количественно (потеря массы большей части из них начинается после плавления) [3, 4, 23–25, 10–12, 16, 18, 19, 21, 22]. Потеря массы $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{V}(\text{acac})_3$, $\text{Mn}(\text{acac})_3$ и $\text{Co}(\text{acac})_3$ составляет 10–40 % [3, 11, 14]. На кривых ДТА (инертная атмосфера Ar, He или N_2 , скорость нагрева $1\text{--}10 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$) всех комплексов кроме $\text{Mn}(\text{acac})_3$ и $\text{Co}(\text{acac})_3$ присутствует один эндоэффект, который соответствует плавлению соединений [7, 10, 13, 17, 19, 20, 22, 25]. При первом нагревании $\text{Mn}(\text{acac})_3$ и $\text{Co}(\text{acac})_3$ авторы [7, 13] фиксировали пик, совмещающий эндо- и экзоэффекты, свидетельствующий о плавлении вещества с разложением. В [17] авторам удалось зафиксировать плавление $\text{Rh}(\text{acac})_3$ при 267°C только при высоких скоростях нагрева; в условиях длительного температурного воздействия вещество разлагается до плавления.

Таким образом, большинство из рассматриваемых комплексов термически стабильны в твёрдой и жидкой фазах в условиях ТГ. Хелаты $\text{Mn}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ разлагаются до или во время плавления.

1.1.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) также используют для получения информации о термостабильности веществ. Однако его основным назначением является исследование моновариантных фазовых переходов в конденсированной фазе. Имеющиеся в литературе термодинамические данные по процессу плавления *трис*-ацетилацетонатов металлов и *трис*- β -дикетонатов скандия представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Компиляция литературных данных по энтальпиям и энтропиям плавления *трис*- β -дикетонатов металлов.

Вещество	Температура плавления ($T_{пл}$)	$\Delta_{ТВ}^{\text{ж}} H_m^{\circ}(T_{пл})$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{ТВ}^{\text{ж}} S_m^{\circ}(T_{пл})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Ссылка
Al(acac) ₃	463,7	35,2±0,6	75,9±1,3	[26]
	469	35,0±2,0	74,6±4,3	[27]
	460	32,7±0,3	71,1±0,7	[27]
	466,7±0,2	32,7±0,3	71,1±0,7	[28]
	467,8	28,7±1,3	61,4±2,8	[5]
Cr(acac) ₃	488,9±0,5	34,0±0,3	69,5±0,6	[28]
	486	35,9±1,0	73,9±2,1	[26]
	494	35,2±0,2	71,3±0,4	[27]
	487	28,1±1,3	57,7±2,7	[9]
	489	28,0±0,5	57,3±1,0	[29]
Sc(acac) ₃	460	28,8±0,5	62,6±1,1	[29]
	461,2±0,3	25,6±0,5	55,5±0,6	[30]
Fe(acac) ₃	461	34,1±0,9	74,0±2,0	[27]
	458,8	30,1±0,5	65,6±1,1	[26]
	459,8	25,3±1,0	55,0±2,2	[26]
	454	25,9±0,5	57,0±1,1	[29]
	461	22,7±0,5	49,2±1,1	[9]
Mn(acac) ₃	421,9	27,7±1,0	65,7±2,4	[26]
Co(acac) ₃	478,1	52,5±1,0	109,9±2,1	[26]
V(acac) ₃	460	23,8±0,5	51,7±1,1	[29]
	460	30,0±1,0	65,2±2,2	[27]
Ru(acac) ₃	503,9	25,0±0,6	49,6±1,2	[31]
Sc(tfac) ₃	378,7±0,5	30,1±0,8	79,3±0,9	[30]
Sc(hfac) ₃	369,2±0,4	29,7±0,6	80,4±0,7	[30]
Sc(ptac) ₃	331,6±0,5	25,2±0,7	76,6±1,4	[32]
Sc(thd) ₃	425,6±0,5	26,7±0,2	62,6±0,6	[33]
	454±1	32,5±1,0	71,6±2,2	[34]
Sc(tfhd) ₃	423,0±0,3	21,6±1,3	51,1±1,3	[32]

Большинство исследуемых соединений оказались термически стабильными, на кривых ДСК авторы наблюдали единственный пик, соответствующий плавлению. Исключением являются *трис*-ацетилацетонаты Mn и Co. Из всех попыток измерить энтальпию плавления комплекса Mn(III) [26, 27, 29] успехом увенчался лишь один эксперимент [26], воспроизвести который авторы не смогли: при последующих измерениях они, как и в работе [27], наблюдали два пика на кривой ДСК, которые соответствуют разложению с образованием ацетилацетоната Mn(II) [27]. В работе [26] авторы признают, что получить адекватную оценку $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^{\circ}$ ацетилацетоната Co(III) им не удалось из-за существенного разложения комплекса при плавлении.

Необходимо отметить особенность проведения ДСК экспериментов с летучими β -дикетонатами металлов. При проведении этих экспериментов, как правило, используют стандартные тигли. Однако, как показала Саболович и соавторы [26], в случае β -дикетонатов металлов предпочтение необходимо отдавать тиглям высокого давления, так как при использовании стандартного тигля происходит утечка комплекса из измерительной системы вследствие его разгерметизации, что может искажать результаты эксперимента, приводя к заниженным величинам энтальпии плавления комплексов.

Таким образом, большинство исследованных *трис*- β -дикетонатов металлов претерпевает единственный моновариантный фазовый переход – плавление. Хелаты Mn(acac)₃ и Co(acac)₃ термически неустойчивы, что согласуется с результатами ТГ-ДТА исследований этих соединений.

1.1.3. Теплоёмкость конденсированной фазы

Разница теплоёмкостей газовой и твёрдой или жидкой фаз соединения имеет принципиальное значение при обработке данных по процессам его парообразования (см. раздел 3.3). В случае β -дикетонатов металлов эти данные по состоянию комплексов в газовой фазе отсутствуют. Информацию об изобарной молярной теплоёмкости конденсированной фазы веществ обычно получают методами адиабатической калориметрии или ДСК, но поскольку количество этих данных ограничено, круг комплексов был расширен в рамках данного раздела до соединений металлов(III) со всеми β -дикетонами.

Впервые исследование *трис*- β -дикетонатных комплексов проведено в работе [29], где адиабатической калориметрией получены данные по *трис*-ацетилацетонатам Sc, Fe, Co, V и Mn. В работе [35] исследован комплекс Al(acac)₃, в [36] – Fe(acac)₃. Также обширные исследования в этой области проведены группой Беспятова и соавторами, которые выпустили серию работ, посвящённых адиабатическим измерениям *трис*-

ацетилацетонатов Al, Cr, Ir, Ru [37], *трис*-гексафторацетилацетонатов Al и Fe [38, 39] и *трис*-дипивалоилметанатов Al, Fe, Co [40–42], а также димерных *трис*-дипивалоилметанатов Eu и Tb [43, 44]. Метод ДСК применяли в работе [45] при исследовании комплекса Rh(acac)₃ и [34], в которой изучен комплекс Sc(thd)₃. Во всех работах, за исключением [34], измерения теплоёмкостей проведены в температурной области, включающей 298,15 К, что позволило получить их значения при стандартной температуре, которые представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Компиляция литературных данных по $C_{p,m}^0$ (тв) при 298,15 К *трис*-β-дикетонатов металлов.

Вещество	Метод	$C_{p,m}^0$ (тв, 298,15 К), Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Ссылка
Al(acac) ₃	АК	429,6±0,6	[37]
	АК	(321,4±1,5)	[35]
Cr(acac) ₃	АК	430,3±0,6	[37]
Ir(acac) ₃	АК	423,3±1,1	[37]
Sc(acac) ₃	АК	425,1±0,9	[29]
Ru(acac) ₃	АК	428,3±0,2	[37]
Fe(acac) ₃	АК	423,5±0,8	[29]
	АК	429,9±0,9	[36]
Co(acac) ₃	АК	409,0±0,8	[29]
Mn(acac) ₃	АК	424,5±0,8	[29]
V(acac) ₃	АК	418,3±0,8	[29]
Rh(acac) ₃	ДСК	442±3	[45]
Al(hfac) ₃	АК	608,3±1,0	[38]
Fe(hfac) ₃	АК	654,9±0,6	[39]
Al(thd) ₃	АК	882,3±1,3	[40]
Fe(thd) ₃	АК	887,7±0,7	[41, 46]
Co(thd) ₃	АК	885,7±0,2	[42]
[Eu(thd) ₃] ₂	АК	1770±3	[43]
[Tb(thd) ₃] ₂	АК	1803±2,9	[44]

Анализ работ показал, что результаты двух из них сомнительны. В работе [35] получено заниженное значение теплоёмкости Al(acac)₃ по сравнению с [37] и *трис*-ацетилацетонатами других металлов. К сожалению, ни в [35], ни в другой доступной литературе этого автора отсутствует описание конструкционного оформления используемой экспериментальной установки, что не позволяет выявить причину отклонения данных этой работы. В работе [34] была предпринята единственная попытка измерения теплоёмкости жидкой фазы вещества из класса *трис*-β-дикетонатов металлов. Однако полученные значения $C_{p,m}^0$ (тв) = 1240±10 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ в интервале 370-383 К и $C_{p,m}^0$ (ж) = 1160±10 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ в интервале 461-470 К противоречат физическим

принципам изменения теплоёмкости в разных агрегатных состояниях (теплоёмкость жидкой фазы ниже теплоёмкости твёрдой фазы, рисунок 1.1).

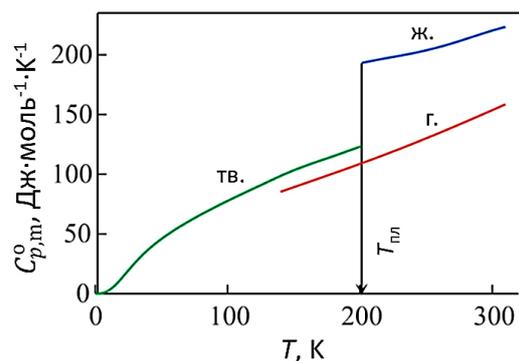


Рисунок 1.1. Физические принципы температурной зависимости теплоёмкостей твёрдой, жидкой и газовой фазы.

Таким образом, обзор имеющихся литературных данных показал, что среди *трис*- β -дикетонатных комплексов данные по теплоёмкости твёрдой фазы имеются для соединений с тремя лигандами: ацетилацетонатов, дипивалоилметанатов и гексафторацетилацетонатов металлов(III), а надёжные данные по теплоёмкости жидкой фазы отсутствуют.

1.2. Давление насыщенных паров и термодинамические характеристики парообразования β -дикетонатов металлов(III)

Большинство β -дикетонатов металлов относят к низколетучим соединениям с давлением насыщенных паров меньше 1 кПа при температуре плавления [47]. Именно это является ключевым фактором, который определяет круг методов исследования процессов их парообразования. В данном разделе кратко описаны принципы работы, возможности и недостатки тех из них, которые использовали при измерении температурной зависимости давления насыщенных паров и термодинамических характеристик парообразования *трис*- β -дикетонатов скандия и ацетилацетонатов металлов(III), а также приведены имеющиеся в литературе данные по указанным процессам.

1.2.1. Методы исследования

Методы тензиметрии разделяют на прямые и косвенные [48]. В прямых методах используют различные конструкции манометров, с помощью которых проводят непосредственное измерение давления насыщенных паров, в косвенных определяют некую характеристику вещества, которую переводят в целевое свойство.

Согласно классификации [49], методы тензиметрии делятся на:

– статические, в которых исследуемая система находится в замкнутом объёме при некоторой постоянной температуре;

– динамические, в которых газ протекает через реакционную зону при некоторой температуре;

– кинетические, в которых данные по давлению пара получают при применении кинетической теории газов.

К статическим методам относятся метод с мембранным нуль-манометром, изотенископный метод (метод с ртутным манометром), метод калиброванного объёма и спектрофотометрический метод; к динамическим – метод потока и термогравиметрический метод, к кинетическим – метод Лэнгмюра, эффузионный метод Кнудсена и торсионно-эффузионный метод.

1.2.1.1. Статический метод с мембранным нуль-манометром

Среди статических методов метод с мембранным нуль-манометром является наиболее точным и распространённым [48–50]. Давление насыщенных паров определяют по изменению положения мембраны относительно нулевого положения. Существуют множество видов нуль-манометров: сильфонный, ложечный, гофрированный, плоский [49, 50]. Подробнее рассмотрим мембранный нуль-манометр ложечного типа, так как в подавляющем большинстве работ по термодинамическому исследованию *трис-β*-дикетонатов металлов статическим методом использовали именно такой тип манометра, его схема приведена на рисунке 1.2.

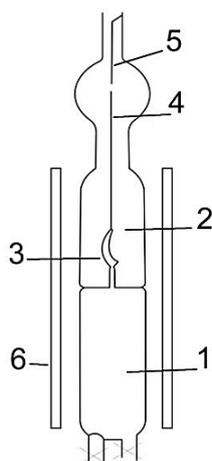


Рисунок 1.2. Схема мембранного нуль-манометра ложечного типа: 1 – рабочая камера, 2 – компенсационная камера, 3 – мембрана, 4 – подвижный шток, 5 – шток сравнения, 6 – термостат [48].

Исследуемое вещество помещают в рабочую камеру (1), после чего откачивают воздух из системы одновременно со стороны рабочей и компенсационной камеры (2). В компенсационной камере располагаются подвижный шток (4), прикрепленный к мембране (3), и неподвижный шток сравнения (5). Нулевое положение штоков фиксируют до начала опыта, когда в обеих камерах атмосферное давление. Вся система находится в термостате (6). При нагревании вещество переходит в газовую фазу, что вызывает сдвиг мембраны относительно нулевого положения. Приложив внешнее давление, шток (4) возвращают в нулевое положение и измеряют давление манометром [48].

Данным методом можно измерить давления в широком диапазоне вплоть до атмосферного. Нижний предел измеряемого давления определяется чувствительностью нуль-манометра и в большинстве экспериментальных работ составляет 60–100 Па [48, 50]. Основным недостатком метода является высокая чувствительность к летучим примесям исследуемого вещества [51].

1.2.1.2. Изотенископный метод

Суть статического изотенископного метода состоит в том, что исследуемое вещество отделяется от внешнего пространства U-образным жидкостным нуль-манометром (наиболее часто используется ртутный манометр) [49]. Схема установки представлена на рисунке 1.3.

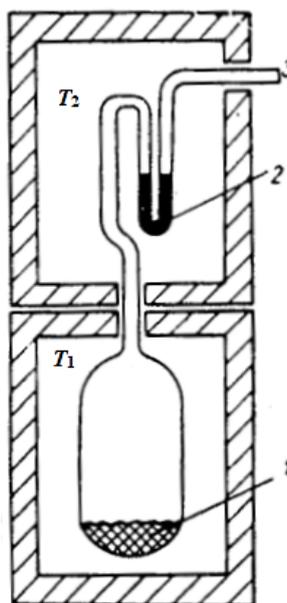


Рисунок 1.3. Схема изотенископа: 1 – исследуемое вещество, 2 – жидкостный нуль-манометр, 3 – подсоединение к компенсационно-измерительному устройству, T_1 – основной термостат, T_2 – термостат для нуль-манометра [49].

Несмотря на простоту изготовления и работы на установке этого метода, он обладает существенными недостатками, которые значительно ограничивают его применение. В первую очередь, это контакт исследуемого вещества с парами манометрической жидкости, которые вносят вклад в измеряемое давление насыщенных паров. Во-вторых, температурный интервал измерений этим методом невелик, так как ограничен температурами затвердевания и испарения манометрической жидкости [49]. И, наконец, учитывая невысокое давление насыщенных паров β -дикетонатов металлов, вклад паров ртути в измеряемый параметр слишком велик, что делает этот метод непригодным для исследования данного класса соединений.

1.2.1.3. Метод калиброванного объёма

Принцип метода калиброванного объёма (МКО) состоит в отборе определённой порции насыщенных паров исследуемого соединения в объём известного размера с последующим масс-спектрометрическим измерением его количества в этой порции [48]. Схема данного метода представлена на рисунке 1.4.

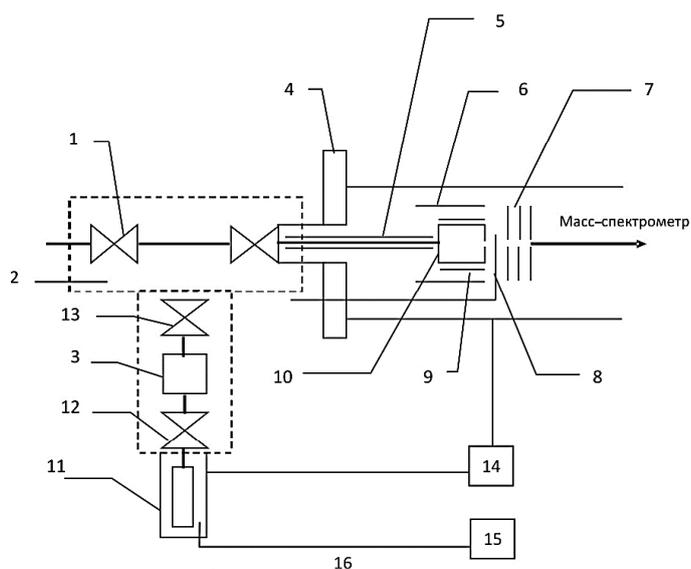


Рисунок 1.4. Схема установки МКО: 1 – вакуумный клапан, 2 – термостаты, 3 – дозатор, 4 – фланец к источнику ионов масс-спектрометра, 5 – нагреватель газопровода, 6 – охлаждаемый экран, 7 – источник ионов, 8 – заслонка, 9 – нагреватель эффузионной камеры, 10 – эффузионная камера, 11 – испаритель, 12 – клапан, соединяющий испаритель с дозатором, 13 – клапан, соединяющий дозатор с системой ввода соединения в масс-спектрометр, 14 – блок терморегуляторов, 15 – блок измерения температуры, 16 – термопара [52].

Исследуемое соединение помещают в испаритель 11, после чего происходит откачка до предельного вакуума в масс-спектрометре. Затем при закрытом клапане 13 устанавливают температуру испарителя 11, термостатов 2, газопровода 5 и эффузионной камеры 10. После установления равновесного давления паров вещества в испарителе и дозаторе 3 закрывают клапан 12 и проводят напуск паров из дозатора в масс-спектрометр. Эту процедуру повторяют при каждой заданной температуре соединения [48].

Температуру эффузионной камеры, формирующей молекулярный пучок в ионный источник масс-спектрометра, устанавливают так, чтобы давление насыщенных паров соединения в ней не превышала 0,67 Па. В этих условиях при давлении насыщенных паров соединения в испарителе, большем чем 0,67 Па, происходит частичная конденсация вещества в эффузионной камере с установлением квазиравновесия [48, 52]. При таком проведении эксперимента можно существенно повысить верхнюю границу области измеряемых значений давления насыщенных паров (до 10^4 Па).

Уравнение расчёта давления насыщенных паров имеет следующий вид [48]:

$$p_i = \frac{(\int I_i dt) \cdot m \cdot R \cdot T_i}{(\sum_i \int I_i dt) \cdot M \cdot V}, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная; m – общая масса испарившегося соединения; M – молярная масса соединения; V – объём дозатора; T_i – температура испарителя; $\int I_i dt$ – интегральная интенсивность ионного тока при температуре T_i ; $\sum_i \int I_i dt$ – общая интегральная интенсивность ионного тока.

Необходимо учитывать, что вклад в ионный ток вносят также некоторое количество частиц, концентрация которых ниже предела чувствительности масс-спектрометра. Для того чтобы ими можно было пренебречь, давление насыщенных паров должно быть не меньше 10^{-1} Па [52].

Основным преимуществом МКО является возможность измерения давления насыщенных паров в очень широком диапазоне 10^{-1} - 10^4 Па. Однако аппаратное оформление метода подразумевает большое количество соединений, что осложняет поддержание равномерности температуры по технологическим линиям оборудования.

1.2.1.4. Метод потока

В основе принципа метода потока лежит определение количества вещества, перенесённого инертным газом-носителем, в квазиравновесных условиях. Схема установки представлена на рисунке 1.5. Газ-носитель из источника (1) с заданной скоростью (2) пропускают через расположенную в термостатированном сатураторе (4) трубку с

веществом (5). Транспортируемое вещество собирается в ловушке (7), его массу измеряют с помощью аналитических методов [48, 53].

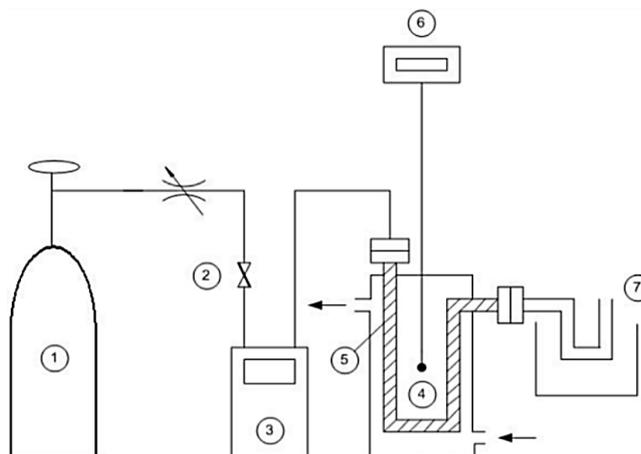


Рисунок 1.5. Схема установки метода потока: 1 – баллон с инертным газом-носителем; 2 – клапан, регулирующий скорость потока; 3 – расходомер; 4 – сатуратор; 5 – трубка с исследуемым веществом; 6 – термопара; 7 – ловушка для сбора вещества [51].

Предполагая, что закон парциального давления Дальтона, применённый к потоку газа-носителя, насыщенному исследуемым веществом, справедлив, значения давления насыщенного пара p_i можно рассчитать:

$$p_i = \frac{m_i \cdot R \cdot T}{M_i \cdot (V_{\text{газ}} + V_i)}, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная; m_i – масса транспортируемого соединения; M_i – молярная масса соединения и V_i – вклад его объёма в газовую фазу; $V_{\text{газ}}$ – объём транспортирующего газа и T – температура, при которой измерена скорость потока газа.

Среди основных преимуществ данного метода – отсутствие влияния на результаты небольшого количества летучих примесей в исследуемом соединении; использование инертной атмосферы, защищающей вещество от окисления и разложения; простое и недорогое конструкционное оформление [47]. Последнее выгодно отличает метод, поскольку конструкция, по сути, представляет собой систему испарителя проточной установки МОСVD, а, следовательно, все процессы парообразования предшественника могут быть смоделированы в оборудовании метода потока.

При проведении экспериментов данным методом следует уделять особое внимание подбору скорости потока газа-носителя [47]. Стоит учитывать, что перенос пара из горячей зоны в холодную происходит за счёт двух факторов: самим переносом газом-носителем и диффузии. Влияние диффузии возрастает при малых скоростях потока газа, но, в то же

время, при больших скоростях появляется возможность неполного насыщения газа исследуемым соединением [48].

Основное применение метод находит для измерения давлений паров от 1 Па до 3 кПа, но реальный диапазон может быть существенно расширен с учётом физико-химических свойств измеряемого образца путём подбора условий эксперимента и внесения конструкционных изменений в установку потока.

1.2.1.5. Термогравиметрия

Основное назначение термогравиметрического анализа (ТГ) – изучение термического поведения исследуемого соединения в широком интервале температур, но этот метод также может быть применён для определения давления паров вещества, которое связано с его скоростью потери массы. Общий принцип работы экспериментальных установок состоит в следующем: навеску исследуемого соединения помещают в тигель, который затем устанавливают в высокотемпературную печь в инертной атмосфере. После этого прибор записывает массу или скорость потери массы в течение заданного режима температуры и времени [47]. Измерение энтальпий парообразования обычно проводят в изотермических или неизотермических условиях.

Основными преимуществами данного метода являются относительно малая масса навески образца, простое аппаратное оформление и коммерческая доступность экспериментальных установок, а также небольшое время эксперимента [54]. Однако необходимо учитывать, что полученные методом ТГ экспериментальные данные существенно зависят от ряда факторов: массы навески вещества, скорости нагрева, температурного интервала и скорости потока инертного газа. По этой причине для получения надёжных данных этим методом необходимо тщательно оптимизировать условия экспериментов, которые зависят от конструкции прибора [47]. Более того, процесс потери массы соединения может сопровождаться его разложением, учёт которого является весьма трудоёмкой задачей.

1.2.1.6. Эффузионный метод Кнудсена

В основе метода Кнудсена лежит измерение скорости истечения паров вещества в вакуум из ячейки через малое отверстие. Схема установки приведена на рисунке 1.6. Соединение загружают в эффузионную ячейку (1), после чего её помещают в нагреватель (2). Эта система находится в вакуумированной камере (4) вместе с водяным охлаждением (5) и ловушкой с жидким азотом (3), где происходит конденсация вещества. Количество вылетевшего через отверстие соединения определяют либо взвешиванием эффузионной

ячейки до и после эксперимента, либо системой непрерывного взвешивания, либо регистрируют молекулярный пучок масс-спектрометром [48].

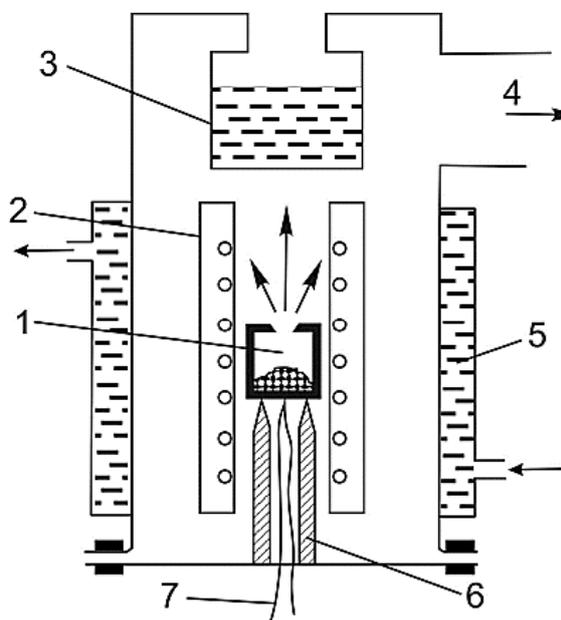


Рисунок 1.6. Схема установки эффузионного метода Кнудсена: 1 – эффузионная ячейка, 2 – нагреватель, 3 – ловушка, 4 – подвод к вакуумной системе, 5 – система водяного охлаждения, 6 – керамическая стойка, 7 – термопара [48].

Давление насыщенных паров рассчитывают по уравнению Кнудсена, которое выведено с помощью молекулярно-кинетической теории газов: [49]:

$$p = \frac{\Delta m}{S \cdot K \cdot t \cdot \alpha} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}, \quad (3)$$

где Δm – потеря массы вещества за время t при температуре T , M – молярная масса пара, R – универсальная газовая постоянная, S – площадь отверстия, K – коэффициент Клаузинга, α – коэффициент испарения.

Данное уравнение выведено при нескольких приближениях. Во-первых, предполагается отсутствие столкновений молекул между собой, как в объеме эффузионной камеры, так и в области отверстия. Во-вторых, длина свободного пробега молекул газа должна быть значительно больше размера эффузионного отверстия. В-третьих, предполагается, что все молекулы проходят через эффузионное отверстие без изменения направления движения, так как толщина отверстия бесконечно тонкая [48]. Для выполнения первых двух условий уравнение (3) применяют при отношении длины свободного пробега молекулы вещества к диаметру отверстия (число Кнудсена) не меньше 10, что на практике соответствует давлению его паров не более 1 Па [47]. Третье условие выполняется

благодаря коэффициенту Клаузинга, который учитывает конечную толщину и форму отверстия [48]. Коэффициент испарения α можно определить экспериментально при измерении давления насыщенных паров, используя эффузионные ячейки с различной площадью отверстия [48].

Метод незаменим при измерении низких давлений (10^{-4} -1 Па), но требует достаточно дорогостоящего вакуумного оборудования и измерения массы образца с высокой точностью.

1.2.1.7. Торсионно-эффузионный метод

Торсионно-эффузионный метод, по сути, является одним из разновидностей метода Кнудсена. В данном случае эффузионная ячейка представляет собой горизонтальный цилиндр с двумя отверстиями на противоположных сторонах, который подвешен на тонкой длинной проволоке. При эффузии пара соединения торсион закручивается на определённый угол, который прямо пропорционален давлению насыщенного пара. Стоит отметить, что серьёзным недостатком метода является невозможность точного определения температуры вещества и влияния фонового давления [51].

1.2.1.8. Метод Лэнгмюра

В методе Лэнгмюра, в отличие от эффузионного метода Кнудсена, перенос вещества в вакуум протекает с открытой поверхности. Уравнение для расчёта давления насыщенных паров также получено из молекулярно-кинетической теории газов и имеет следующий вид [49]:

$$p = \frac{\Delta m}{S \cdot t \cdot \alpha} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}, \quad (4)$$

где Δm – потеря массы вещества за время t при температуре T , M – молярная масса пара, R – универсальная газовая постоянная, S – площадь поверхности вещества, α – коэффициент испарения.

Данный метод обладает очень высокой чувствительностью (можно измерить давления насыщенных паров вплоть до 10^{-5} Па), однако он имеет ряд недостатков. Основными из них являются невозможность точного определения температуры вещества, трудность определения площади поверхности вещества и необходимость знать коэффициент испарения [49]. Часто для простоты этот коэффициент принимают равным единице, но в ряде работ было показано, что он может варьироваться в широком интервале [55, 56].

1.2.1.9. Метод УФ спектроскопии

Метод УФ спектроскопии основан на линейной зависимости давления насыщенных паров соединения и его оптической плотности [47]. Исходя из уравнения идеального газа и закона Бугера-Ламберта-Бера, можно рассчитать давление насыщенных паров по следующему уравнению:

$$p = \frac{D \cdot R \cdot T}{\varepsilon \cdot l}, \quad (5)$$

где D – оптическая плотность вещества при температуре T , ε – молярный коэффициент экстинкции, R – универсальная газовая постоянная, l – длина пути поглощения.

Несмотря на относительную простоту в конструкционном оформлении, для применения данного метода необходимо знать коэффициент экстинкции исследуемого соединения в газовой фазе, а такие данные, как правило, отсутствуют [47]. Данный недостаток существенно ограничивает возможности метода. Кроме того, при расчёте давления насыщенных паров обычно применяют допущение о независимости коэффициента экстинкции от температуры [47], что не позволяет применять уравнение (5) в широком интервале температур [49].

Авторы [57, 58] модифицировали метод под β -дикетонаты металлов: давление пара исследуемого соединения определяли путём его конденсации с последующим растворением и определением концентрации вещества в растворе по закону Бугера-Ламберта-Бера. В этом случае коэффициент экстинкции соединения в определённом растворителе можно найти из калибровочных экспериментов. Однако этот метод не получил распространения, так как позволяет проводить измерения давления в очень узком интервале из-за конструкционных особенностей.

1.2.1.10. Другие методы исследования

1.2.1.10.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Метод ДСК иногда используют с целью определения энтальпии сублимации или испарения. При исследовании β -дикетонатов металлов использовали метод вакуумной ДСК [5, 9, 15] и ДСК в инертной атмосфере [27, 34]. В расчёт энтальпии парообразования веществ входит поправочный коэффициент по теплоте, который вычисляют с помощью калибровочных экспериментов, например, с бензойной кислотой [59]. Он зависит от множества факторов, в частности, от физико-химических свойств образца и температуры [60]. Кроме того, необходимо учитывать возможность сопряжённого процесса разложения исследуемого соединения.

Таким образом, ввиду необходимости подбора подходящих эталонных соединений для тщательной калибровки прибора, а также ограниченной термической стабильности

трис- β -дикетонатов металлов при повышенных температурах, метод ДСК не является надёжным и универсальным для измерения энтальпий парообразования этих комплексов.

1.2.1.10.2. Газовая хроматография

В работах [61–63] авторы использовали метод газовой хроматографии (ГХ) при определении термодинамических характеристик парообразования β -дикетонатов металлов. Они вычисляли энтальпии и энтропии парообразования исследуемых соединений с помощью экспериментальных данных по временам удерживания и изотермической температуре, применяя законы химической кинетики с учётом уравнений Клаузиуса-Клапейрона, Аррениуса и распределения Больцмана к адсорбционно-десорбционным процессам в ГХ. Однако объяснить значительное занижение получаемых результатов в большинстве случаев при полном отсутствии деталей алгоритма пересчёта экспериментально измеренных времён удерживания в энтальпии и энтропии парообразования комплексов невозможно.

1.2.2. Данные по процессам парообразования β -дикетонатов скандия(III) и ацетилацетонатов металлов(III)

С использованием вышеописанных методов получены температурные зависимости давления насыщенных паров по *трис*- β -дикетонатам скандия и *трис*-ацетилацетонатам металлов и рассчитанные с их помощью термодинамические характеристики энтальпий и энтропий парообразования комплексов (таблица 1.3). Видно, что приводимые авторами по одному и тому же соединению значения энтальпий могут варьироваться в широком интервале, как и температуры, к которым отнесены эти функции. Например, диапазон значений энтальпий сублимации комплекса $\text{Sc}(\text{acac})_3$ составляет от 49 до 125 кДж·моль⁻¹ в интервале температур 330–460 К. При этом разброс данных существует как для данных, полученных разными методами, так и при использовании одного и того же метода.

Существенный разброс термодинамических данных по парообразованию (в качестве примера на рисунке 1.7 приведены p - T зависимости и энтальпии процесса сублимации $\text{Sc}(\text{acac})_3$) можно объяснить несколькими причинами – присутствие экспериментальных или систематических ошибок при проведении эксперимента, использование неподходящего метода (например, изотенископный метод, см. раздел 1.2.1.2), недостаточная химическая и фазовая чистота образца. Среди основных причин отличий в величинах энтальпий и энтропий парообразования – отнесение последних к разным температурам, так как p - T данные обрабатывают уравнением Клаузиуса-Клапейрона, которое не учитывает зависимость термодинамических функций от температуры.

Таблица 1.3. Компиляция литературных данных по энтальпиям и энтропиям
 парообразования *трис*- β -дикетонатов металлов.

Метод	Соединение, агрегатное состояние	Интервал T , К	Интервал $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\text{Г}} H_{\text{м}}^{\text{О}}(T_{\text{ср}})$, кДж·моль ⁻¹	Интервал $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\text{Г}} S_{\text{м}}^{\text{О}}(T_{\text{ср}})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ а	Ссылки
С	Al(acac) ₃ , тв.	388-471	102-111	182-198	[58, 64–66]
	Al(acac) ₃ , ж.	468-536	77-79	131-134	[64, 65]
	Cr(acac) ₃ , тв.	357-486	113-128	194-224	[28, 64]
	Cr(acac) ₃ , ж.	490-563	81-83	131-132	[28, 64]
	In(acac) ₃ , ж.	435-490	86,6	145,2	[67]
	Sc(acac) ₃ , тв.	422-460	103,2	179,9	[30]
	Sc(acac) ₃ , ж.	463-490	87,9	146,4	[30]
	Rh(acac) ₃ , тв.	458-521	100-127	156-208	[45, 68]
	Ir(acac) ₃ , тв.	468-518	86,6	130,0	[69, 70]
	Sc(tfac) ₃ , ж.	386-464	82-83	152-156	[30, 64]
	Sc(hfac) ₃ , тв.	327-365	109,8	273,7	[30]
	Sc(ptac) ₃ , ж.	382-452	67,7	116,5	[32]
	Sc(thd) ₃ , тв.	387-425	103,5	184,9	[33]
	Sc(thd) ₃ , ж.	426-558	76-77	121-123	[33, 71]
	Sc(tfhd) ₃ , тв.	374-421	95,1	167,1	[32]
Sc(tfhd) ₃ , ж.	427-512	73,5	116,0	[32]	
И	Al(acac) ₃ , тв.	383-493	19-66	–	[72–74]
	Cr(acac) ₃ , тв.	363-397	27-40	–	[74, 75]
	Sc(acac) ₃ , тв.	376-453	49-59	–	[75, 76]
	Fe(acac) ₃ , тв.	381-402	112	–	[58]
	Mn(acac) ₃ , тв.	383-391	77,8	–	[75]
	Co(acac) ₃ , тв.	378-393	74,9	–	[75]
	Sc(tfac) ₃ , тв.	343-366	28,5	–	[76]
	Sc(tfac) ₃ , ж.	366-413	53,1	–	[76]
	Sc(hfac) ₃ , тв.	313-348	60,2	–	[76]
МКО	Al(acac) ₃ , тв.	376-467	106,0	191,9	[66]
	Cr(acac) ₃ , тв.	384-476	127,4	230,5	[52]
	Ir(acac) ₃ , тв.	387-513	75-124	103-209	[68, 77]

Метод	Соединение, агрегатное состояние	Интервал T , К	Интервал $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{ср}})$, кДж·моль ⁻¹	Интервал $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} S_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{ср}})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^a	Ссылки
II	Cr(acac) ₃ , ТВ.	365-421	112,1	291,2	[78]
	Fe(acac) ₃ , ТВ.	363-458	100-125	223-297	[46, 78, 79]
	Mn(acac) ₃ , ТВ.	355-445	113,0	293,3	[78]
	Co(acac) ₃ , ТВ.	350-430	107,1	274,5	[78]
	Ru(acac) ₃ , ТВ.	423-493	127,0	212,5	[80]
	Rh(acac) ₃ , ТВ.	398-483	127-129	207-212	[45, 68]
	Ir(acac) ₃ , ТВ.	423-473	129,3	212,2	[68, 77]
	Sc(tfac) ₃ , ТВ.	363-381	117,6	–	[81]
	Sc(tfac) ₃ , Ж.	381-433	80,8	–	[81]
K	Al(acac) ₃ , ТВ.	310-414	104-127	–	[3, 82–85]
	Cr(acac) ₃ , ТВ.	320-414	91-129	206-232	[3, 52, 82–87]
	Sc(acac) ₃ , ТВ.	330-391	119-125	228-231	[30, 87, 88]
	Fe(acac) ₃ , ТВ.	309-441	117-131	205-242	[46, 86, 87, 89]
	Mn(acac) ₃ , ТВ.	320-400	124-133	246,4	[86, 87]
	Co(acac) ₃ , ТВ.	318-415	120-135	207,1	[86, 87]
	Ru(acac) ₃ , ТВ.	377-441	129-149	210,0	[14, 90, 91]
	Rh(acac) ₃ , ТВ.	348-414	121,65	199,45	[68]
	Ir(acac) ₃ , ТВ.	383-433	130,5	224,4	[68, 77]
	Sc(hfac) ₃ , ТВ.	296-319	113,4	–	[88]
	Sc(ptac) ₃ , Ж.	317-354	105,4	–	[88]
	Sc(pac) ₃ , Ж.	336-383	105,0	–	[88]
T	Al(acac) ₃ , ТВ.	337-405	47,0	–	[35]
	Fe(acac) ₃ , ТВ.	369-388	124,6	–	[89]
Л	Fe(acac) ₃ , ТВ.	338-355	114,2	–	[92]
СФМ	Al(acac) ₃ , ТВ.	388-413	105	–	[58]
	Cr(acac) ₃ , ТВ.	390-403	110,8	185,2	[57]
	Sc(acac) ₃ , ТВ.	380-398	99,6	167,4	[57]
	Fe(acac) ₃ , ТВ.	373-405	99-121	162,8	[57, 58]
ТГ	Al(acac) ₃ , ТВ.	413-463	93-108	220	[4, 6]
	Al(acac) ₃ , Ж.	471-513	80,2	–	[4]
	Cr(acac) ₃ , ТВ.	335-465	85-121	216	[4, 6, 8, 10]

Метод	Соединение, агрегатное состояние	Интервал T , К	Интервал $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\text{Г}} H_{\text{м}}^{\text{О}}(T_{\text{ср}})$, кДж·моль ⁻¹	Интервал $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\text{Г}} S_{\text{м}}^{\text{О}}(T_{\text{ср}})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^a	ССЫЛКИ
	Cr(acac) ₃ , ж.	489-552	89,9	–	[4]
	Sc(acac) ₃ , тв.	403-450	95-120	193-224	[6, 19, 93, 94]
	Sc(acac) ₃ , ж.	460-520	85	–	[93]
	Fe(acac) ₃ , тв.	335-450	112-118	259	[6, 8, 95]
	Mn(acac) ₃ , тв.	335-356	117,3	–	[8]
	Co(acac) ₃ , тв.	335-463	86-138	311	[6, 8]
	Sc(tfac) ₃ , тв.	373-403	78	203	[6]
	Sc(hfac) ₃ , тв.	333-363	55	159	[6]
	Sc(thd) ₃ , тв.	356-443	90-99	218	[6, 23, 93]
	Sc(thd) ₃ , ж.	434-465	77-79	–	[23, 93]
ДСК	Al(acac) ₃ , тв.	383-443	125,6±3,2	–	[5]
	Al(acac) ₃ , ж.	460-548	94	–	[27]
	Cr(acac) ₃ , тв.	482-619	141,5	–	[9]
	Cr(acac) ₃ , ж.	490-595	90	–	[27]
	Sc(acac) ₃ , ж.	445-555	169	–	[27]
	Fe(acac) ₃ , тв.	513-633	103,9±5,5	–	[9]
	Fe(acac) ₃ , ж.	452-535	82	–	[27]
	Co(acac) ₃ , тв.	405-477	142,6	–	[15]
	Sc(thd) ₃ , ж.	571	80,2	–	[34]
ГХ	Al(acac) ₃ , тв.	323-473	19-106	42-192	[61–63]
	Al(acac) ₃ , ж.	471-538	78,5	133,8	[63]
	Cr(acac) ₃ , тв.	323-493	28-127	62-234	[61–63]
	Cr(acac) ₃ , ж.	483-553	84,2	136,8	[63]
	In(acac) ₃ , тв.	423-478	95,7	162,6	[63]
	In(acac) ₃ , ж.	478-533	85,1	141,1	[63]
	Fe(acac) ₃ , тв.	453-488	132,9	232,6	[63]
	Fe(acac) ₃ , ж.	488-548	93,3	154,1	[63]

^a В случае отсутствия данных стоит прочерк.

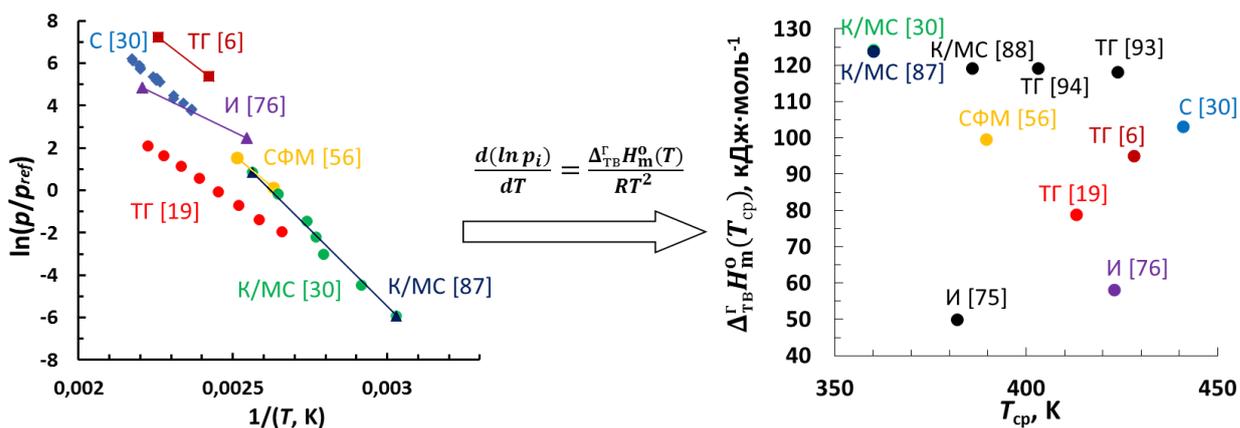


Рисунок 1.7. Разброс литературных данных на примере процесса сублимации $\text{Sc}(\text{acac})_3$ ($p_{\text{ref}} = 1 \text{ Па}$).

Отсутствие стандартизованных данных (при единой температуре) делает невозможным корректное сравнение термодинамических данных между собой и выбор в пользу тех или иных. Для решения этой проблемы необходимо знать разницу теплоёмкостей газовой и конденсированной фаз, данные по которой, как было показано в разделе 1.1.3, отсутствуют.

1.3. Методики отнесения термодинамических характеристик парообразования к единой температуре (298,15 K)

Термодинамические исследования β -дикетонатов металлов, связанные с фазовыми переходами, проводят при различных температурах, превышающих стандартную температуру 298,15 K. В литературе обычно ограничиваются допущением о независимости термодинамических характеристик от температуры внутри экспериментального интервала (используют уравнение Клаузиуса-Клапейрона). Очевидно, что при повышении температуры и увеличении количества атомов в молекуле разница между экспериментальными величинами энтальпии и энтропии парообразования (см. рисунок 1.7) и таковыми при 298,15 K будет возрастать. Для стандартизации термодинамических величин необходимо знать значения $\Delta_{\text{тв,ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$ соединений. В отличие от металлосодержащих комплексов, по органическим соединениям существует множество работ, посвящённых различным способам их оценки.

1.3.1. Органические соединения

В ранних работах [96–101] авторы использовали постоянные или варьирующие в узком диапазоне значения $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$. Например, авторы [96] предлагали относить энтальпию испарения органических веществ к 298,15 K с помощью $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ} = -54,4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. В работе [97] обнаружили, что $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ} = -(50,2 \pm 16,7) \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ для многих органических

жидкостей, за исключением линейных углеводородов, содержащих более 8 атомов углерода. Для отнесения энтальпии сублимации к 298,15 К авторы [98], используя предположение, что теплоёмкость вещества в твёрдом состоянии подчиняется закону Дюлонга-Пти, вывели значение $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{Г}} C_{p,m}^{\text{О}} = -2R = -16,6 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. В работе [99] предлагали $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{Г}} C_{p,m}^{\text{О}} = -6R = -50 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Авторы [100] исследовали ряд аминокислотных кислот: $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{Г}} C_{p,m}^{\text{О}}$ соединений варьировала от -50 до $-60 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. В работе [101] сочли разумным использовать $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{Г}} C_{p,m}^{\text{О}} = -(60\pm 20) \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ для аминокислот и небольших пептидов.

По мере развития экспериментальной аппаратуры и расширения набора данных по теплоёмкостям появилась возможность прямого расчёта $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\text{Г}} C_{p,m}^{\text{О}}$ соединений:

$$\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{Г}} C_{p,m}^{\text{О}} = C_{p,m}^{\text{О}}(\text{Г}) - C_{p,m}^{\text{О}}(\text{ТВ}), \quad (6)$$

$$\Delta_{\text{Ж}}^{\text{Г}} C_{p,m}^{\text{О}} = C_{p,m}^{\text{О}}(\text{Г}) - C_{p,m}^{\text{О}}(\text{Ж}), \quad (7)$$

Экспериментальные значения теплоёмкости твёрдой и жидкой фаз доступны по обширному количеству соединений, компиляцию данных можно найти в работах [102–105]. Однако теплоёмкость газовой фазы веществ, которые при 298,15 К находятся в твёрдом состоянии, измерить экспериментально невозможно, а в жидком – возможно только для относительно легкокипящих жидкостей. В этих случаях используют расчётные методы из спектроскопических данных, а также методы квантовой химии, которые с развитием компьютерных технологий стали активно применять при оценке теоретических значений $C_{p,m}^{\text{О}}(\text{Г})$ [106].

Накопленная база экспериментальных данных по $C_{p,m}^{\text{О}}(\text{ТВ})$ и $C_{p,m}^{\text{О}}(\text{Ж})$ и расчётных по $C_{p,m}^{\text{О}}(\text{Г})$ позволила развить различные эмпирические методы [97, 107–118]. Основная часть базируется на принципах аддитивности вкладов. Этот метод позволяет оценить термодинамическую характеристику молекулы как сумму вкладов групп, из которых она состоит. В работе [108] определены значения теплоёмкости твёрдой фазы различных групп в линейных, разветвлённых, ароматических и циклических углеводородах (алканы, алкены, алкины, арены, циклоалканы), в работах [97, 107] предложены способы расчёта $C_{p,m}^{\text{О}}(\text{Ж})$ соединений, содержащих С, Н, О, N, S, F, Cl, Br, I с использованием вкладов различных групп, в работах [109–114] представлены значения $C_{p,m}^{\text{О}}(\text{Г})$ по широкому набору групп. Чикос и соавторы собрали, систематизировали и расширили набор экспериментальных данных по $C_{p,m}^{\text{О}}(\text{ТВ})$ и $C_{p,m}^{\text{О}}(\text{Ж})$ органических молекул, из которого был получен исчерпывающий набор значений широкого спектра групп, например, алифатические ($[\text{CH}_3-]$, $[-\text{CH}_2-]$, $[\text{=C}<]$ и другие), циклические ($[-\text{C}_6\text{H}_2-]$, $[\text{>C}_6\text{H}-]$ и другие) и ароматические ($[\text{=C}_a\text{H}-]$, $[\text{=C}_a<]$) углеводородные группы, $[-\text{OH}]$, $[\text{=N-}]$, $[-(\text{C}=\text{O})-]$, $[-\text{F}]$ и

другие [115–117]. Например, расчёт теплоёмкости жидкой фазы β -иона (рисунок 1.8) можно провести следующим образом: $C_{p,m}^0(\text{ж}) = 4[\text{CH}_3-] + 2[=\text{CH}-] + 3[-\text{C}_c\text{H}_2-] + [>\text{C}_c<] + 2[=\text{C}_c<] + [-(\text{C}=\text{O})-] = 381,3 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [116]. Погрешность рассчитанных таким образом значений составляет $\pm 17 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ для $C_{p,m}^0(\text{тв})$ и $\pm 14 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ для $C_{p,m}^0(\text{ж})$ [116].

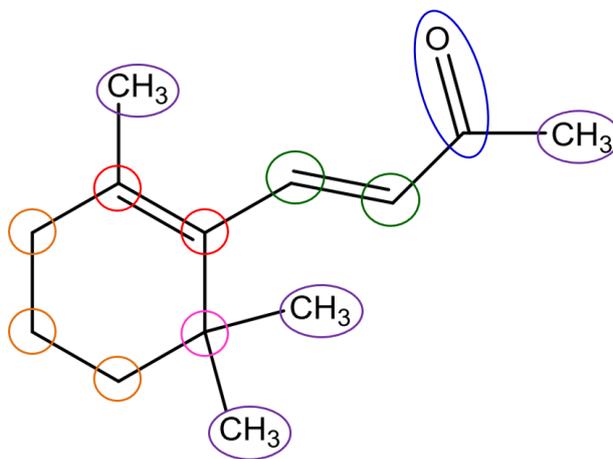


Рисунок 1.8. Структурная формула β -иона с обозначенными функциональными группами, используемых для расчёта $C_{p,m}^0(\text{ж})$ соединения [116].

Используя данные по $C_{p,m}^0(\text{тв})$, $C_{p,m}^0(\text{ж})$ и $C_{p,m}^0(\text{г})$, Чикосом и Акри [119] выведены соотношения, связывающие $\Delta_{\text{тв,ж}}^{\text{г}} C_{p,m}^0$ и теплоёмкость соответствующей конденсированной фазы:

$$-\Delta_{\text{тв}}^{\text{г}} C_{p,m}^0 = 0,75 + 0,15 \cdot C_{p,m}^0(\text{тв}), \quad (8)$$

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m}^0 = 10,58 + 0,26 \cdot C_{p,m}^0(\text{ж}). \quad (9)$$

В настоящее время работы [116, 117] являются основной базой данных по вкладам групп для расчёта $C_{p,m}^0(\text{тв})$ и $C_{p,m}^0(\text{ж})$ молекул, а эмпирические уравнения (8, 9) широко применяют для оценки $\Delta_{\text{тв,ж}}^{\text{г}} C_{p,m}^0$ органических соединений.

Разница теплоёмкостей также может быть получена путём обработки экспериментальных данных по давлению насыщенных паров. Примеры таких уравнений можно найти в [120–122]. Однако в большинстве случаев для их применения необходимо иметь дополнительную специфическую информацию о таких свойствах вещества, как, например, температура кипения, критическая температура, критическое давление, коэффициент сжимаемости жидкой и газовой фазы и другие, которые сложно получить экспериментально для большей части соединений. Поэтому на практике для нахождения значений $\Delta_{\text{тв,ж}}^{\text{г}} C_{p,m}^0$ обычно применяют уравнение Глю-Кларка [123]:

$$R \cdot \ln\left(\frac{p}{p_{\text{ref}}}\right) = -\frac{\Delta_{\text{тв,ж}}^{\text{г}} G_m^0(\theta)}{\theta} + \Delta_{\text{тв,ж}}^{\text{г}} H_m^0(\theta) \cdot \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{T}\right) + \Delta_{\text{тв,ж}}^{\text{г}} C_{p,m}^0(\theta) \cdot \left(\frac{\theta}{T} - 1 + \ln\left(\frac{T}{\theta}\right)\right), \quad (10)$$

где p – давление насыщенных паров при температуре T , $p_{ref} = 1$ Па, θ – произвольная температура отнесения, R – молярная газовая постоянная, $\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} G_m^{\circ}(\theta)$ – стандартная молярная энергия Гиббса парообразования при выбранной температуре θ , $\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^{\circ}(\theta)$ – стандартная молярная энтальпия парообразования при выбранной температуре θ . Надёжность полученных значений $\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$ в значительной степени зависит от количества и качества экспериментальных данных, а также от широты температурного диапазона (> 50 - 100 К) [124]. Кроме того, желательно, чтобы температурный интервал был близок к точке кипения. Проверку p - T данных на согласованность обычно проводят методом арочного представления [125–127]. Основная идея этого подхода заключается в аппроксимации имеющихся давлений насыщенных паров соединения в начале и конце температурного диапазона линейным уравнением:

$$\ln f = \ln\left(\frac{p}{p_{ref}}\right) - \alpha + \frac{\beta}{T}, \quad (11)$$

где регулируемые параметры α и β выбираются таким образом, чтобы получить значение функции, равное или максимально близкое к нулю, для двух крайних пар из заданного набора данных. При согласованности p - T данных зависимость $\ln f$ от обратной температуры будет представлять собой арочный вид. В качестве примера на рисунке 1.9 приведена обработка p - T данных по процессу испарения нафталина.

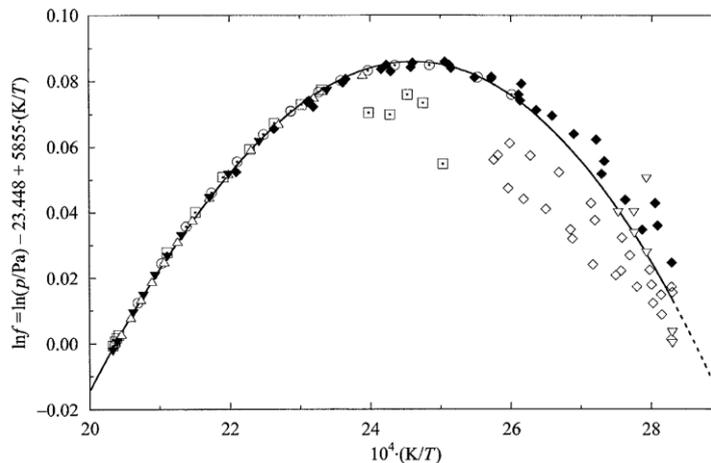


Рисунок 1.9. Обработка p - T данных по процессу испарения нафталина с помощью арочного представления [126].

Исходя из размера арки, можно приблизительно оценить $\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$ по следующей формуле [127]:

$$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ} \cong -\frac{8 \cdot R \cdot h}{(b \cdot T_{\max})^2}, \quad (12)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $T_{\text{макс}}$ – температура, соответствующая максимуму арки, h – высота арки (максимальное значение функции $\ln f$), b – ширина основания арки. В работе [128] была проведена модификация метода арочного представления путём математических преобразований для облегчения построения арки и расчёта из неё $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$, однако принципиальных изменений в точности определения термодинамических характеристик не было. Точность такой оценки $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$, как и в случае использования уравнения Глю-Кларка, напрямую зависит от ширины температурного интервала и качества экспериментальных данных.

1.3.2. Металлокомплексы с органическими лигандами

В случае β -дикетонатов металлов рассчитать $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$ как разность соответствующих фаз практически невозможно, так как надёжные данные по $C_{p,m}^{\circ}(\text{ж})$ и $C_{p,m}^{\circ}(\text{г})$ таких соединений отсутствуют (см. раздел 1.1.3), а методы групповой аддитивности для таких соединений до недавнего времени не существовали. Попытки учесть зависимость термодинамических характеристик от температуры предпринимались в единичных работах. В [29, 89] использовали оценочные значения $\Delta_{\text{ТВ}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$, равные $-40 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ для *трис*-ацетилацетонатов металлов [29] или $-50 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ для *трис*-ацетилацетоната железа и *трис*-дипивалоилметаната железа [89]. Однако физико-химическое обоснование принятых табулированных значений отсутствует.

Аргументированные работы по оценке $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$ опубликованы по другим металлокомплексам – металлоценам. Путём обработки давления паров в программе SimCor авторы [129] получили значение $\Delta_{\text{ТВ}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$ ферроцена. Однако при обработке результатов необходимо иметь данные о прямых калориметрических измерениях фазовых переходов, которые редко доступны в литературе.

Систематическая работа по разработке методик оценки $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$ металлсодержащих комплексов на примере ферроцена была начата недавно. В работе [130] использовали 4 независимых метода расчёта $\Delta_{\text{ТВ}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$ комплекса. Первый способ – расчёт прямой разницы $C_{p,m}^{\circ}(\text{г})$, полученной из квантово-химических расчётов, и экспериментальной $C_{p,m}^{\circ}(\text{тв})$ при 298,15 К. Второй способ – решение обратного уравнения закона Кирхгофа:

$$\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ} = \frac{\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} H_{\text{м}}^{\circ}(T_1) - \Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} H_{\text{м}}^{\circ}(T_2)}{T_1 - T_2}, \quad (13)$$

где $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} H_{\text{м}}^{\circ}(T_1)$ и $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} H_{\text{м}}^{\circ}(T_2)$ – стандартные молярные энтальпии парообразования при температурах T_1 и T_2 , соответственно. Третий способ – обработка p - T данных уравнением Глю-Кларка (10). Четвёртый способ – оценка с помощью эмпирического уравнения (8).

Закон Кирхгофа также использовали при оценке $\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$ ферроцена. Совпадением полученных разными способами значений $\Delta_{\text{тв,ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$ авторы [130] впервые продемонстрировали возможность применения эмпирических уравнений Чикоса и Акри [116] (8, 9) и в случае металлосодержащих соединений. Кроме того, выявленную разницу в $31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ между $C_{p,m}^{\circ}(\text{ж}, 298,15 \text{ К})$ и $C_{p,m}^{\circ}(\text{тв}, 298,15 \text{ К})$ [130], значение которой воспроизводилось и в случае алкилпроизводных ферроцена [46, 131], и ионных жидкостей [132, 133], было предложено использовать при оценке теплоёмкости жидкой фазы при $298,15 \text{ К}$ других металлосодержащих комплексов [46].

Таким образом, обзор литературы показал, что большинство подходов по получению значений $\Delta_{\text{тв,ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$, применяемых для органических молекул, не может быть использовано по отношению к β -дикетонатам металлов. Расчёт прямой разницы теплоёмкостей невозможен, так как данные по $C_{p,m}^{\circ}(\text{ж}, 298,15 \text{ К})$ и $C_{p,m}^{\circ}(\text{г}, 298,15 \text{ К})$ отсутствуют. Метод аточного представления и уравнение Глю-Кларка не являются универсальными в случае β -дикетонатных комплексов, так как температурный интервал их давлений насыщенных паров ограничен температурой плавления в твёрдой фазе, а в жидкой фазе при повышенных температурах соединения, как правило, разлагаются. На данный момент, наиболее доступным способом оценки значений $\Delta_{\text{тв,ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$ β -дикетонатных комплексов являются эмпирические уравнения Чикоса и Акри.

1.4. Корреляционные зависимости в рядах соединений

Эмпирические взаимосвязи термодинамических свойств внутри гомологических рядов и между химическими семействами широко распространены среди органических соединений. Как правило, целевыми функциями являются энтальпии парообразования и энтальпии образования в различных фазах. Такие зависимости используют как для проверки качества и взаимосогласованности термодинамических данных, так и для прогнозирования термодинамических свойств веществ. При построении корреляций активно эксплуатируют аддитивность термодинамических характеристик. Попытки нахождения подобных корреляций в рядах металлосодержащих комплексов практически отсутствуют.

1.4.1. Органические соединения

Метод аддитивности групп активно развивался с начала прошлого столетия [134], основные этапы можно найти в [135]. Бенсон [109] развил его, с учётом первого окружения

параметризовав численные значения вкладов для основных классов органических соединений. В своей работе он применял принцип аддитивности при оценке энтальпии образования, абсолютной энтропии и теплоёмкости газовой фазы органических соединений. Использование термодинамических функций, описывающих именно газовую фазу, было обусловлено тем, что в ней энергетика молекул полностью свободна от межмолекулярных взаимодействий.

По мере увеличения набора соединений с хорошо изученными термодинамическими свойствами вклады групп [109] подвергались уточнению. Авторы [136] перенесли подход Бенсона на энтальпии образования твёрдой и жидкой фазы 1512 органических соединений, содержащих С, Н, О, N, S, F, Cl, Br, I. Однако необходимо отметить, что выполнение правил аддитивности в твёрдой и жидкой фазах не всегда возможно, так как в конденсированном состоянии на молекулу оказывают существенное влияние межмолекулярные взаимодействия, энергетика которых равномерно распределена по группам. В работе [137] авторы расширили набор данных по энтальпиям образования твёрдой, жидкой и газовой фаз углеводородов и веществ, содержащих только углерод, водород и кислород, что позволило им уточнить величины С-, Н- и О-содержащих групп. Активная работа в этом направлении была проведена Веревкиным и соавторами, которые выпустили серию работ, посвящённых систематическому исследованию веществ, содержащих разветвлённый углеродный скелет: сложных эфиров [138], аминов [139], нитрилов [140], спиртов [141], кетонов [142], иминов [143], фторалканов [144], а также простых алкилэфиров, ацеталей, кеталей и ортоэфиров [145]. Это позволило устранить нехватку термодинамических данных по разветвлённым молекулам во многих классах органических соединений и усовершенствовать методику групповой аддитивности Бенсона. Метод получил развитие и на энтальпиях испарения [146–148].

Так как энтальпия испарения и энтальпия образования являются аддитивными величинами, возможно выявление различных линейных корреляций этих термодинамических характеристик от структуры соединений. Простейшим ярким примером является зависимость $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}$ n-алканов или n-перфторалканов (рисунок 1.10) от количества атомов углерода молекулы [149].

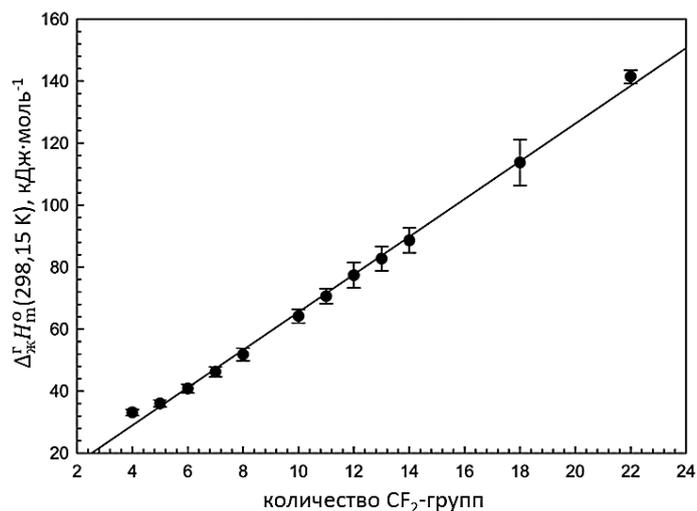


Рисунок 1.10. Зависимость энтальпий испарения н-перфторалканов от количества CF₂-групп в молекуле [149].

Аналогичная зависимость $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}$ веществ от длины углеродной цепи была показана на примере н-алкилпиразолов [150], н-алкилбензолов [151], н-алкилацетатов [152], н-алкилнитрилов [153], н-аминоспиртов [154] и линейных алифатических альдегидов [155]. Пример приведён на рисунке 1.11.

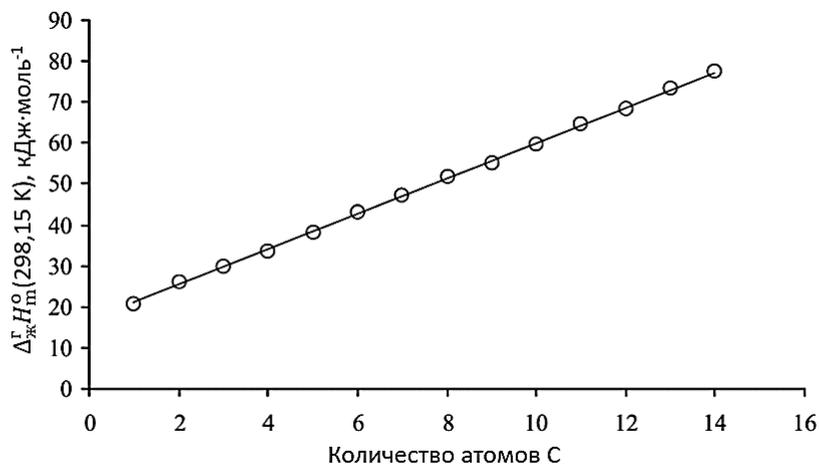


Рисунок 1.11. Зависимость энтальпий испарения линейных алифатических альдегидов от количества атомов углерода в алкильной цепи [155].

Однако подобные корреляции хорошо работают в гомологических рядах. Появление в молекулах стерических факторов, таких как разветвление алкильной цепи или 1,2-, 1,2,3-взаимодействия заместителей в бензольном кольце, а также сильные нековалентные взаимодействия, таких как, например, внутримолекулярная связь в соединениях с ОН-группой требует дополнительной детализации аддитивной схемы [146]. Причём

отклонение от аддитивности наблюдается как на энтальпиях образования в любой фазе, так и на энтальпиях испарения [146, 148, 156–159].

Одним из интересных подходов, позволяющих взаимосогласовать термодинамические данные, является построение зависимостей между рядами родственных молекул с близким строением [160]. В работе [160] исследовали *орто*-, *мета*- и *пара*-замещённые бензамиды, бензойные кислоты и бензолы. Авторы рассматривали корреляции энтальпий образования в газовой фазе или энтальпий испарения между сериями замещённых бензамидов и бензойных кислот, а также между сериями замещённых бензамидов и бензолов (рисунок 1.12). В случае *мета*- и *пара*-замещённых бензамидов корреляции энтальпий образования, и энтальпий испарения, как и ожидалось, были линейными, так как энергетика попарных взаимодействий заместителей на бензойном кольце в рассмотренных рядах принципиально не отличается. Стерически напряжённые *орто*-изомеры отклонялись от линейных корреляций в силу специфических и индивидуальных взаимодействий заместителей на бензойном кольце.

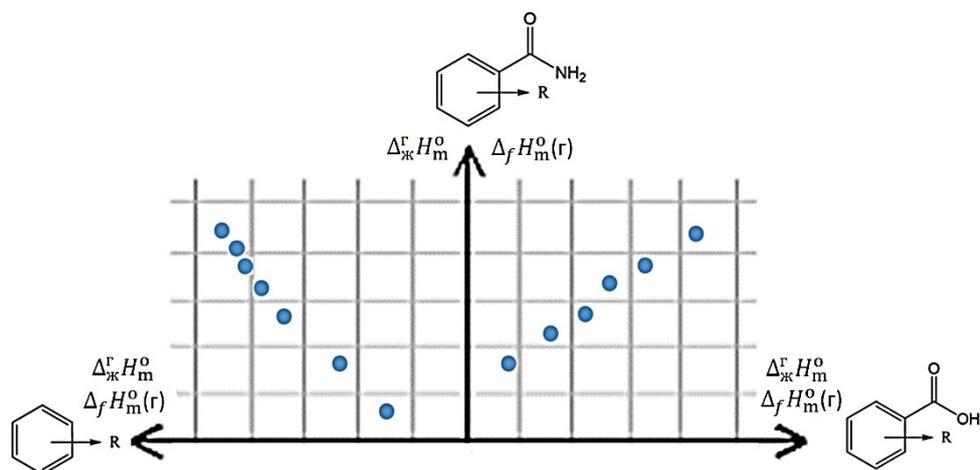


Рисунок 1.12. Пример линейных корреляций термодинамических величин между сериями замещённых бензамидов и бензойных кислот и замещённых бензамидов и бензолов [160].

Тем не менее, следует отметить, что такой корреляционный подход может быть применён с целью взаимосогласования термодинамических данных металлсодержащих комплексов, структурные предпосылки которых (металл и лиганд) могут позволить выявить ожидаемые линейные взаимосвязи или обосновать отсутствие корреляции спецификой строения комплекса.

Одним из способов избежать излишней детализации аддитивной схемы является применение центрированного подхода, суть которого состоит в том, чтобы подобрать базовую структуру («центральную молекулу») с хорошо изученными термодинамическими

свойствами с последующим присоединением или вычитанием различных заместителей в разных положениях. Принцип централизованного подхода показан на рисунке 1.13.

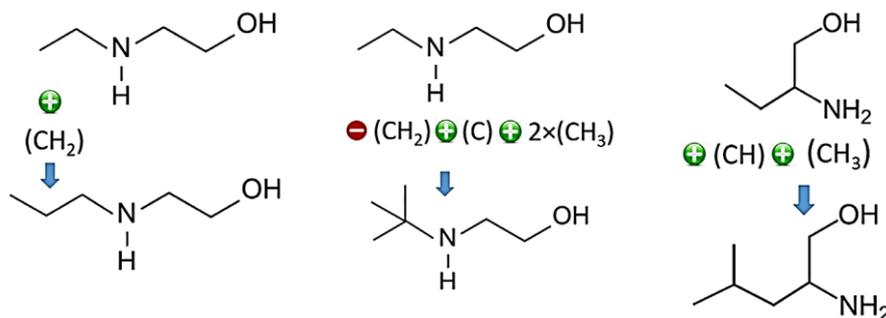


Рисунок 1.13. Схема применения централизованного подхода на примере некоторых аминоспиртов [159].

Преимуществом такого подхода по сравнению с традиционным методом групповой аддитивности является то, что основной энергетический вклад, включающий в себя специфические взаимодействия, уже заложен в базовой молекуле, что значительно повышает надёжность предсказания термодинамических свойств имитируемых молекул. Это было показано в работах [159, 161] на примере аминоспиртов, характерной особенностью которых является наличие внутримолекулярных водородных связей. Развитие этого централизованного подхода показало возможность переноса вкладов различных групп (CH_3 , CN , NH_2) в энтальпию испарения между молекулами, принадлежащим разным классам соединений – от молекулярных жидкостей к ионным [162].

Кроме аддитивных схем существуют корреляционные [159, 163, 164] и комбинированные, аддитивно-корреляционные [165, 166], способы оценки энтальпий испарения органических веществ. Например, в работах авторы [159, 163] выявили линейную зависимость $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ K})$ от температуры кипения в рядах первичных, вторичных и третичных аминоспиртов, алкилбензоатов и алкильных метоксибензоатов. В своей работе [164] Рибейро да Сильва предложил использовать корреляционное уравнение, которое позволяет, имея информацию о температурах кипения, оценивать $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\text{о}}$ β -дикетонов (в кДж·моль⁻¹):

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ K}) = 2,00 + 2,09 \cdot 10^{-3} (T_{\text{кип}}, \text{ K}) + 2,37 \cdot 10^{-4} (T_{\text{кип}}, \text{ K})^2. \quad (14)$$

Активно развивается способ оценки энтальпий испарения соединений с помощью индексов Рандича [167, 168] и Ковача [150, 152–154, 163]. Например, линейные корреляции от индексов Ковача были установлены в гомологических рядах алканов, спиртов, алифатических эфиров, алкилбензолов, производных пиразола [150], алкилацетатов

(рисунок 1.14) [152], алкилнитрилов [153], аминспиртов [154] и алкоксизамещённых бензоатов [163]. Важно отметить, что корреляции индексов Ковача и энтальпий испарения применимы не только в гомологических рядах, но и эффективно работают в случае обширных групп структурно похожих соединений, что удобно использовать при проверке термодинамических данных.

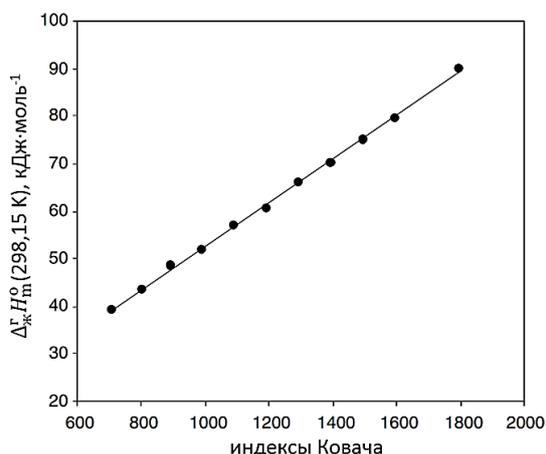


Рисунок 1.14. Зависимость энтальпий испарения алкилацетатов от индексов Ковача [152].

1.4.2. Металлсодержащие комплексы

Несмотря на то, что метод аддитивности групп разработан в основном для органических веществ, были попытки использовать его и для металлсодержащих соединений. Севастьянов и соавторы применили метод групповой аддитивности при расчёте энтальпии испарения комплексов стронция(II) с гексафторацетилацетоном и 15-краун-5 эфиром, бария(II) с гексафторацетилацетоном и 18-краун-6 эфиром и металлоорганических соединений титана [169, 170]. Авторы учитывали вклад только тех групп, которые образуют межмолекулярные контакты. Однако расхождения полученных таким образом значений с экспериментальными были довольно значительными (до 60 кДж·моль⁻¹). Основными причинами такого отклонения являлось отсутствие учёта вкладов некоторых групп, участвующих в межмолекулярных взаимодействиях (например, C1...H, N...H, N...N и другие) [170], и использование в расчётах некорректно оценённого значения вклада гексафторацетилацетонат-аниона [169]. Это значение авторы [169] определили как среднее из экспериментальных значений энтальпий испарения гексафторацетилацетонатов Al(III), Ga(III), In(III), Cr(III), Rh(III), Ir(III) и Cu(II), которые представлены в литературе при разных температурах.

Установлению корреляций термодинамических свойств металлсодержащего соединения, в том числе β-дикетонатов металлов, от его лигандного окружения или

родственных молекул посвящено несколько работ разных групп авторов. Гиллан и соавторы [95] попытались найти линейную зависимость экспериментальных значений энтальпии сублимации алкилпроизводных кубановых халькогенидов галлия от произведения молярной массы соединений и количества атомов водорода или углерода, но в обоих случаях они наблюдали скорее качественные корреляции. Рибейро да Сильва в своих работах [171–173] показал, что энтальпии образования аминокислотных комплексов Cu(II), Ni(II) и Pb(II) в твёрдой фазе связаны линейно с таковыми для соответствующих аминокислот. В работе [131] авторы установили линейную зависимость между экспериментальными энтальпиями испарения и полученными с привлечением квантово-химических расчётов энтальпиями образования в жидкой и газовой фазах при 298,15 К алкилферроценов и соответствующих алкилбензолов. Авторы [174] обнаружили линейную связь энтальпий образования твёрдой и газовой фаз рядов β -дикетонатов меди(II), железа(III) и хрома(III) и энтальпий образования твёрдой и газовой фазы соответствующих β -дикетонов при 298,15 К. Аналогичную линейную зависимость энтальпий образования в газовой фазе подобного ряда соединений железа(III): Fe(acac)₃, Fe(tfac)₃, Fe(hfac)₃, Fe(thd)₃ и Fe(ba)₃ – авторы [92] предлагали использовать для оценки термодинамической характеристики комплексов этого металла с другими β -дикетонами. Однако развития предложенный способ прогноза не получил, так как двухпараметрическое уравнение было выведено некорректно – с использованием значений газофазных энтальпий образования комплексов, которые были рассчитаны из экспериментальных энтальпий образования в твёрдой фазе и энтальпий сублимации, относящихся к разным температурам.

Также предпринимались немногочисленные попытки установления влияния центрального атома на термодинамические характеристики β -дикетонатных комплексов. В работе [174] авторы предлагали с помощью данных по энтальпиям диссоциации β -дикетонатных комплексов на металл и лиганды, лигандов на протон и β -дикетонат-анион и связи металл-кислород оксидов соответствующих металлов оценивать энтальпии образования этих соединений. Однако в представленных ими линейных зависимостях в рядах *бис*-ацетилацетонатов Hg, Cd, Zn, Cu, Co, Ni, Fe, Mn, Ba, Mg, Sr, Ca, Be и *трис*-ацетилацетонатов In, Mn, Ga, Fe, Cr, V, Al имеются выбросы – все точки, относящиеся к соединениям металлов, которые могут иметь разные степени окисления (Fe, V, Mn) или образовывать олигомеры и комплексы с различными аддуктами (Ba, Mg, Sr), существенно отклонялись от аппроксимационной прямой.

Авторы [6] установили зависимость энтальпий сублимации *трис*-ацетилацетонатов, *трис*-трифторацетилацетонатов, *трис*-гексафторацетилацетонатов и дипивалоилметанатов Al, Sc, Cr, Ga, Fe и Co от молярной массы комплексов, но какая-либо корреляция

отсутствовала во всех случаях. Попытки скоррелировать $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{Г}}H_{\text{м}}^{\text{О}}$ *трис*-ацетилацетонатов Al, Sc, Cr, Ga, Fe и Co от минимальных межмолекулярных расстояний C-H...O также не увенчались успехом. Сравнением величин $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{Г}}H_{\text{м}}^{\text{О}}$ *бис*-, *трис*- и *тетраakis*-ацетилацетонатов, трифторацетилацетонатов, и гексафторацетилацетонатов металлов, нормализованных на значения $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{Г}}H_{\text{м}}^{\text{О}}$ соответствующих ацетилацетонатных комплексов, от количества лигандов авторы лишь подтвердили уже неоднократно выявленное ранее качественное повышение летучести β -дикетонатных комплексов от количества CF₃-групп (например, [64, 70]).

Существенным недостатком большинства из описываемых работ [6, 92, 95, 171–174] является поиск корреляций с привлечением значений энтальпий сублимации при разных температурах. Работы по выявлению корреляций с использованием термодинамических величин металлсодержащих комплексов при единой температуре были инициированы недавно сотрудником ИНХ СО РАН к.х.н. Жериковой К. В. В настоящее время опубликовано четыре работы [46, 130, 131, 175]. На базе данных по железосодержащим комплексам – алкилферроценам и *трис*- β -дикетонатам железа – был предложен подход к стандартизации энтальпий их сублимации, испарения и плавления. Это позволило провести критический анализ всей имеющийся в литературе информации и получить набор взаимосогласованных величин при 298,15 К. Энтальпии парообразования ряда β -дикетонатов железа(III) при 298,15 К авторы использовали для выявления корреляций «структура-свойство».

С помощью энтальпии сублимации комплексов при 298,15 К были рассчитаны энтальпии образования соединений ряда соединений (Fe(acac)₃, Fe(tfac)₃, Fe(hfac)₃, Fe(thd)₃, Fe(ba)₃, Fe(Meacac)₃ и Fe(dbm)₃) в газовой фазе [175]. Последние дополнительно были подкреплены теоретическими значениями, полученными с помощью квантово-химических расчётов. Этот достоверный набор данных авторы использовали во впервые предложенной ими методике проверки качества термодинамических данных по энтальпиям образования β -дикетонатов металлов [175]. Методика базируется на идее подобия термодинамических свойств в рядах комплексов разных металлов, а именно на линейной зависимости между энтальпиями образования в газовой фазе изолигандных комплексов железа(III) и других металлов(III). Она была успешно протестирована на β -дикетонатах алюминия(III) [176] и хрома(III) [177], подтвердив хорошее качество экспериментальных данных по твёрдофазным энтальпиям образования первых (рисунок 1.15) и сомнительное – вторых.

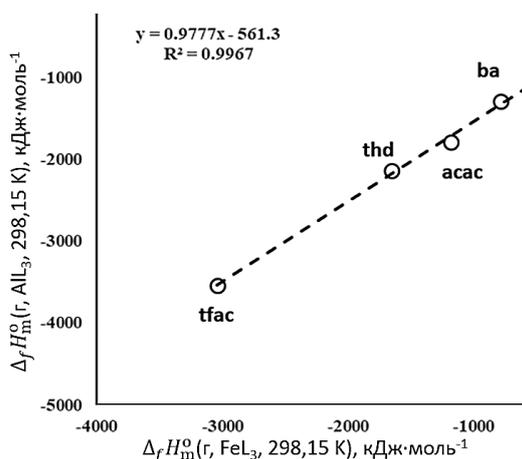


Рисунок 1.15. Зависимость энтальпий образования *трис*- β -дикетонатов Al (в кДж·моль⁻¹) от энтальпий образования газовой фазы *трис*- β -дикетонатов Fe в газовой фазе (в кДж·моль⁻¹) при 298,15 К [175].

Коррелирование энтальпий испарения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ этих же комплексов от $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ соответствующих β -дикетонатов показало, что в ряду соединений с малыми заместителями ($\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{Meacac})_3$, $\text{Fe}(\text{tfac})_3$, $\text{Fe}(\text{hfac})_3$) реализуется линейный тип зависимости [46]. В отличие от энтальпий образования, значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ комплексов с объёмными концевыми заместителями в лигандах ($\text{Fe}(\text{thd})_3$, $\text{Fe}(\text{ba})_3$ и $\text{Fe}(\text{dbm})_3$) существенно отклонялись от прямой линии. Авторы объяснили эти отклонения вкладом дисперсионных взаимодействий в энтальпию испарения. Для дальнейшего развития предложенного подхода необходимо исследование рядов *трис*- β -дикетонатов других металлов. Однако подтверждение или опровержение выявленного феномена, также как и дальнейшее развитие методики могут быть сделаны только при исследовании рядов *трис*- β -дикетонатов других металлов.

Таким образом, при широком развитии корреляционных подходов и аддитивных схем в области органических соединений, попытки найти какие-либо взаимосвязи «структура-свойство» в металлосодержащих соединениях немногочисленны и, как правило, не имели успеха. Основной причиной является отсутствие методик отнесения энтальпий к единой температуре, вследствие чего практически во всех работах построение корреляций проводили некорректно с помощью величин, отнесённых к разным температурам. Только в последние годы в ИНХ СО РАН начаты работы по систематизации данных по металлокомплексам, предложены способы отнесения энтальпий парообразования к единой температуре, показано существование линейных взаимосвязей среди энтальпий испарения и энтальпий образования на примерах алкилферроценов и *трис*- β -дикетонатов железа,

которые могут быть использованы в качестве основы методики проверки термодинамических данных по металлсодержащим комплексам на достоверность. Ориентиром дальнейшего развития этой методики для β -дикетонатов класса соединений является расширение набора комплексов как с различными металлами, так и с лигандами.

1.5. Заключение к литературному обзору

Метод МОСVD является прогрессивным способом получения новейших многокомпонентных покрытий. Функциональные свойства таких материалов существенно зависят от соотношения концентрации предшественников, поэтому крайне важно проводить парообразование предшественников в контролируемых условиях. Для этого необходимо знать давление насыщенных паров предшественников при заданной температуре и термодинамические характеристики их сублимации и испарения. β -Дикетонаты металлов являются наиболее часто используемыми предшественниками, однако обзор литературы показал, что термодинамические данные по этим комплексам либо отсутствуют, либо значительно разрознены в зависимости от метода и лаборатории, в которой проведены эксперименты. В частности, доступные в литературе давления насыщенных паров по одному и тому же соединению могут отличаться в десятки раз.

В органической химии широко развиты способы отнесения термодинамических характеристик к единой температуре и корреляционные подходы на их основе, с помощью которых проводят проверку термодинамических данных по соединениям. Однако, как показал обзор литературы, большинство применяемых для органических молекул подходов по получению значений $\Delta_{\text{тв,ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$, которые необходимы для стандартизации термодинамических характеристик парообразования, не могут быть применены к β -дикетонатам металлов. Все описанные в литературе немногочисленные попытки найти какие-либо взаимосвязи «структура-свойство» в металлсодержащих соединениях безуспешны. В ИНХ СО РАН недавно начаты работы по систематизации термодинамических данных по металлокомплексам, на примерах алкилферроценов и *трис*- β -дикетонатов железа предложены способы отнесения энтальпий их парообразования к единой температуре, разработаны методики оценки $\Delta_{\text{тв,ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$, а также показано существование линейных взаимосвязей среди энтальпий испарения и образования при 298,15 К. Начатые работы являются первым шагом к разработке методики проверки термодинамических данных по комплексам металлов с β -дикетонами на достоверность.

Таким образом, расширение набора β -дикетонатных комплексов с различными металлами и лигандами и систематическое изучение термических свойств как известных, так и новых соединений необходимо для дальнейшего развития данной методики и является

актуальной задачей, решение которой позволит получать надёжные данные по летучести предшественников МОСVD.

2. Экспериментальная часть

2.1 Химические реактивы и методы характеристики комплексов

В таблице 2.1 приведены химические реактивы, используемые при синтезе соединений без дополнительной очистки.

Таблица 2.1. Используемые при синтезе комплексов реактивы.

Реактив	Производитель	Состояние (при 298,15 К)	Чистота
$\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ООО “Далхим”	тв.	0,99
$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	ЗАО “Новосибирский завод цветных металлов”	тв.	0,99
CrCl_3	Свердловский завод химических реактивов	тв.	0,99
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ООО “АО Реахим”	тв.	0,98
NaOH	ООО “Торговая компания АНТ”	тв.	0,98
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	ОАО “Кемеровская фармацевтическая фабрика”	ж.	0,95
CCl_4	АО “Вектон”	ж.	0,999
CHCl_3	АО “Вектон”	ж.	0,999
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	ООО “Кузбассоргхим”	ж.	0,99
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	АО “Вектон”	ж.	0,99
Насас	АО “Вектон”	ж.	0,98
Hdfac	ООО НПО “ПиМ-Инвест”	ж.	0,99
Hhfac	ООО НПО “ПиМ-Инвест”	ж.	0,99
H(5Fac)	ООО НПО “ПиМ-Инвест”	ж.	0,98
H(7Fac)	ООО НПО “ПиМ-Инвест”	ж.	0,97
H(5Htfac)	ООО НПО “ПиМ-Инвест”	ж.	0,97
H(7Htfac)	ООО НПО “ПиМ-Инвест”	ж.	0,99
HMeасас	Alfa Aesar	ж.	0,95
Hbtfac	ООО НПО “ПиМ-Инвест”	тв.	0,97
Hpac	ООО “Далхим”	ж.	0,97
Hthd	ООО “Далхим”	ж.	0,98

Элементный анализ фторсодержащих комплексов (С, Н, F) проведён на приборе Carlo-Erba-1106 (Химический исследовательский ЦКП НИОХ СО РАН), анализ нефторированных веществ (С, Н) выполнен к.х.н. Зубаревой А. П. и Комардиной Н. Н. с помощью CHNS-анализатора Vario Micro Cube (ИНХ СО РАН). Погрешность определения содержания элементов не превышает 0,5%.

ЯМР-спектры на ядре ^1H регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 Plus (500 МГц), в качестве внутреннего стандарта использовался сигнал растворителя (CDCl_3 , 7,26 м.д.) (анализ проведён Ткачевым С. В., Компаньковым Н. Б., ИНХ СО РАН).

РФА выполнен к.х.н. Корольковым И. В. на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, диапазон $2\theta = 3^\circ\text{-}40^\circ$, шаг $0,03^\circ$, накопление 1 с, комнатная температура).

Масс-спектры сняты на масс-спектрометре высокого разрешения DFS (Химический исследовательский ЦКП НИОХ СО РАН) при температурах $145\text{-}150^\circ\text{C}$. Энергия первичных электронов 75 эВ.

2.2. Описание методик синтеза комплексов и их характеристика

Получение всех комплексных соединений скандия, за исключением $\text{Sc}(\text{hfac})_3$, проводили по общей схеме синтеза, суть которой состоит во взаимодействии соли металла с β -дикетоном (HL) в присутствии щелочи:



По аналогичной схеме были получены *трис*-ацетилацетонаты алюминия, хрома и индия из солей соответствующих металлов.

Синтез $\text{Sc}(\text{acac})_3$. $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,76 г, 2,9 ммоль) растворяли в 50%-ном водно-этанольном растворе (20 мл) с последующим добавлением 1,1 мл ацетилацетона (Hacac) (0,011 моль). Затем медленно по каплям добавляли 1 М раствор гидроксида натрия (NaOH) до достижения pH 6. Продукт реакции отфильтровывали и очищали сублимацией в вакуумной печи (441 К, 7 Па). После очистки получено 0,79 г вещества. Выход 80%.

Синтез $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$. Методика синтеза, выделения и очистки аналогична таковой для $\text{Sc}(\text{acac})_3$: из $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,36 г, 5,2 ммоль) и 2,4 мл 3-метил-2,4-пентандиона (HMeacac) (0,021 моль) после очистки сублимацией в вакуумной печи (483 К, 7 Па) получено 1,40 г вещества. Выход 70%.

Синтез $\text{Sc}(\text{thd})_3$. Методика синтеза, выделения и очистки аналогична таковой для $\text{Sc}(\text{acac})_3$: из $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,44 г, 1,7 ммоль) и 1,5 мл 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептадиона (Hthd) (6,8 ммоль) после очистки сублимацией в вакуумной печи (433 К, 7 Па) получено 0,75 г вещества. Выход 75%.

Синтез Sc(dfac)₃. ScCl₃·6H₂O (0,58 г, 2,2 ммоль) растворяли в этаноле (20 мл) с последующим добавлением 0,8 мл 1,1-дифторацетилацетона (Hdfac) (8,8 ммоль). Затем медленно по каплям добавляли 1 М раствор гидроксида натрия в этаноле (NaOH) до достижения pH 6. Продукт реакции отфильтровывали и очищали сублимацией в вакуумной печи (368 К, 7 Па). После очистки получено 0,40 г вещества. Выход 40%.

Синтез Sc(5Htfac)₃. ScCl₃·6H₂O (0,47 г, 1,8 ммоль) растворяли в этаноле (20 мл) с последующим добавлением 1,0 мл 1,1,1-трифторгексан-2,4-диона (5Htfac) (7,2 ммоль). Затем медленно по каплям добавляли 1 М раствор гидроксида натрия в этаноле (NaOH) до достижения pH 6. После упаривания этанола на воздухе добавляли диэтиловый эфир, отфильтровывали осадок и оставляли маточный раствор до упаривания растворителя. Продукт реакции очищали перегонкой в вакуумной печи (393 К, 7 Па). После очистки получено 0,66 г вещества. Выход 66%.

Синтез Sc(7Htfac)₃. ScCl₃·6H₂O (0,44 г, 1,7 ммоль) растворяли в этаноле (20 мл) с последующим добавлением 1,2 мл 1,1,1-трифторгексан-2,4-диона (5Htfac) (6,8 ммоль). Затем медленно по каплям добавляли 1 М раствор гидроксида натрия в этаноле (NaOH) до достижения pH 6. После упаривания этанола на воздухе добавляли диэтиловый эфир, отфильтровывали осадок и оставляли маточный раствор до упаривания растворителя. Продукт реакции очищали перегонкой в вакуумной печи (393 К, 7 Па). После очистки получено 0,38 г вещества. Выход 38%.

Синтез Sc(5Fac)₃. ScCl₃·6H₂O (0,40 г, 1,5 ммоль) смешивали с NaOH (0,18 г, 4,5 ммоль) в воде (10 мл), после чего добавляли по каплям 0,8 мл 5,5,6,6,6-пентафторгексан-2,4-диона (H(5Fac)) (5,5 ммоль) в 10 мл этанола. Продукт реакции отфильтровывали и очищали перекристаллизацией из диэтилового эфира. После очистки получено 0,49 г вещества. Выход 50%.

Синтез Sc(7Fac)₃. ScCl₃·6H₂O (0,16 г, 0,6 ммоль) смешивали с NaOH (0,08 г, 1,8 ммоль) в воде (10 мл), после чего добавляли по каплям 0,7 мл 5,5,6,6,7,7,7-гептафторгептан-2,4-диона (H(7Fac)) (2,7 ммоль) в 10 мл этанола. Продукт реакции экстрагировали хлороформом и очищали перегонкой в вакуумной печи (393 К, 7 Па). После очистки получено 0,40 г вещества. Выход 80%.

Синтез Sc(btfac)₃. Бензоил-1,1,1-трифторацетон (Hbtfac) (1,88 г, 8,6 ммоль) и NaOH (0,34 г, 8,6 ммоль) растворяли в 50%-ном водно-этанольном растворе (10 мл) при 310 К. К полученному раствору добавляли ScCl₃·6H₂O (0,75 г, 2,9 ммоль) в 10 мл воды. Продукт реакции отфильтровывали и очищали перегонкой в вакуумной печи (450 К, 7 Па). После очистки получено 1,40 г вещества (выход 40%).

Синтез Sc(pac)₃. ScCl₃·6H₂O (0,28 г, 1,1 ммоль) смешивали с NaOH (0,13 г, 3,3 ммоль) в воде (20 мл), после чего отфильтровывали Sc(OH)₃, промывали его ацетоном и переносили в выпарительную чашу. Далее наливали в неё 1,0 мл пивалоилацетона (Hpac) (6,6 ммоль), накрывали часовым стеклом и оставляли на одну неделю. Продукт реакции очищали перекристаллизацией из диэтилового эфира. После очистки получено 0,20 г вещества (выход 40%).

Синтез Sc(hfac)₃. ScCl₃·6H₂O (0,39 г, 1,5 ммоль) смешивали с 1,1,1,5,5,5-гексафторацетилацетоном (1,0 мл, 7,0 ммоль) в 20 мл CCl₄ при нагревании до 40°C с обратным охлаждением и перемешивали в течение суток. Продукт реакции очищали сублимацией в вакуумной печи (313 К, 7 Па). После очистки получено 0,43 г вещества (выход 43%).

Синтез Al(acac)₃. Методика синтеза, выделения и очистки аналогична таковой для Sc(acac)₃: из AlCl₃·6H₂O (0,75 г, 3,1 ммоль) и 1,2 мл ацетилацетона (Hacac) (0,012 моль) после очистки сублимацией в вакуумной печи (443 К, 7 Па) получено 0,70 г вещества. Выход 70%.

Синтез Cr(acac)₃. Методика синтеза, выделения и очистки аналогична таковой для Sc(acac)₃: из CrCl₃ (0,46 г, 2,9 ммоль) и 1,2 мл ацетилацетона (Hacac) (0,012 моль) после очистки сублимацией в вакуумной печи (467 К, 7 Па) получено 0,72 г вещества. Выход 72%.

Синтез In(acac)₃. In(NO₃)₃·4,5H₂O (0,92 г, 2,4 ммоль) смешивали с NaOH (0,29 г, 7,2 ммоль) в воде (20 мл), после чего отфильтровывали In(OH)₃, промывали его ацетоном и переносили в выпарительную чашу. Далее наливали в неё 1,5 мл ацетилацетона (Hacac) (0,014 моль), накрывали часовым стеклом и оставляли на одну неделю. Продукт реакции очищали сублимацией в вакуумной печи (440 К, 7 Па). После очистки получено 0,50 г вещества (выход 50%).

Комплексы Sc(tfac)₃, Sc(ptac)₃ и Ir(acac)₃ получены и охарактеризованы в лаборатории ранее [30, 32, 178]; перед исследованиями вещества очищали сублимацией в вакуумной печи (7 Па) при 370 К, 353 К и 460 К, соответственно.

Данные элементного анализа и ¹H ЯМР-спектроскопии по синтезированным в данной работе комплексам представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Результаты элементного анализа и ¹H ЯМР-спектроскопии синтезированных соединений.

Комплекс	Элементный анализ (масс. %)		¹ H ЯМР
	вычислено	найдено	
Sc(acac) ₃	C, 52,6; H, 6,1	C, 52,4; H, 5,8	1,98 с (6H, 2 CH ₃), 5,53 с (1H, CH) [30]

Sc(Meacac) ₃	C, 56,3; H, 7,1	C, 56,1; H, 7,1	1,85 c (3H, CH ₃), 2,07 c (6H, 2 CH ₃)
Sc(dfac) ₃	C, 40,0; H, 3,4; F, 25,3	C, 40,2; H, 3,3; F, 25,3	2,20 c (3H, CH ₃), 5,81 т (1H, CHF ₂), 6,00 c (1H, CH)
Sc(tfac) ₃	C, 35,7; H, 2,4; F, 33,9	C, 35,6; H, 2,6; F, 33,9 ^a	2,24 c (3H, CH ₃), 6,05 c (1H, CH) ^a
Sc(hfac) ₃	C, 27,1; H, 0,5; F, 51,3	C, 26,9; H, 0,5; F, 51,0	6,43 c (1H, CH) ^b
Sc(ptac) ₃	C, 45,7; H, 4,8; F, 27,1	C, 45,5; H, 4,8; F, 26,9 ^c	1,16 c (9H, 3 CH ₃), 6,17 c (1H, CH)
Sc(thd) ₃	C, 66,6; H, 9,7	C, 66,2; H, 9,8	1,10 c (18H, 6 CH ₃), 5,77 c (1H, CH)
Sc(5Fac) ₃	C, 33,1; H, 1,9; F, 43,6	C, 33,3; H, 2,0; F, 43,2	2,23 c (3H, CH ₃), 6,09 c (1H, CH)
Sc(7Fac) ₃	C, 31,4; H, 1,5; F, 49,6	C, 31,8; H, 1,7; F, 49,7	2,23 c (3H, CH ₃), 6,08 c (1H, CH)
Sc(5Htfac) ₃	C, 39,6; H, 3,3; F, 31,3	C, 39,8; H, 3,3; F, 31,0	6,04 c (1H, CH), 2,48 к (2H, CH ₂), 1,13 т (3H, CH ₃)
Sc(7Htfac) ₃	C, 42,9; H, 4,1; F, 29,1	C, 42,5; H, 4,0; F, 29,5	6,04 c (1H, CH), 2,63 м (1H, CH), 1,12 д (6H, 2CH ₃)
Sc(btfac) ₃	C, 52,2; H, 2,6; F, 24,8	C, 52,5; H, 3,1; F, 25,1	6,76 c (1H, CH), 7,47 т (2H, 2 C _a H), 7,56 т (1H, C _a H), 8,01 д (2H, 2 C _a H)
Sc(pac) ₃	C, 61,5; H, 8,4	C, 61,3; H, 8,3	2,01 c (3H, CH ₃), 5,65 c (1H, CH), 1,09 c (9H, 3CH ₃)
Al(acac) ₃	C, 55,6; H, 6,5	C, 55,4; H, 6,6	–
Cr(acac) ₃	C, 51,6; H, 6,1	C, 51,6; H, 6,1	–
In(acac) ₃	C, 43,7; H, 5,1	C, 43,7; H, 5,1	–

^a Образец был получен, очищен и охарактеризован методом элементного анализа и ¹H ЯМР-спектроскопией в [30].

^b Образец был получен, очищен и охарактеризован ¹H ЯМР-спектроскопией в [30].

^c Образец был получен, очищен и охарактеризован методом элементного анализа в [32].

2.3 Термическое исследование конденсированной фазы

Визуальное определение температуры плавления проводили на столике Кофлера. Термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА) проведены на приборе TG 209 F1 Netzsch. Образцы (5±1 мг) в открытых тиглях из Al₂O₃ нагревали со скоростью 10 К·мин⁻¹ в атмосфере гелия (30 мл·мин⁻¹).

Измерения теплоёмкости твёрдой фазы комплексов Sc(acac)₃, Sc(ptac)₃ и Sc(thd)₃ в интервалах 231-372 К, 188-321 К и 187-321 К, соответственно, были проведены дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) на приборе PerkinElmer DSC Pyris 1. Образцы массой 6,863 мг охлаждали и нагревали со скоростью 10 К·мин⁻¹, относительная погрешность определения C_{p,m}^o(тв) составляла 2%, точность измерения температуры ±0,2 К. Также этим методом измеряли температуру, энтальпию и энтропию

плавления некоторых соединений с помощью прибора NETZSCH 204 F1 Phoenix. Измерения проводили методом теплового потока при постоянной скорости нагрева 9-10 К·мин⁻¹, масса образцов в тиглях из Al закрытого типа 5-10 мг, атмосфера аргона (25 мл·мин⁻¹). Калибровку датчика теплового потока и градуировку температурной шкалы осуществляли плавлением стандартных веществ (циклогексан, адамантан, Hg, бензойная кислота, KNO₃, In, Sn, Zn). Стандартные погрешности в измерениях температуры и теплового эффекта составили ±0,2 К и 2%, соответственно.

2.4 Тензиметрические эксперименты

Тензиметрическое исследование соединений проводили методом потока и статическим методом с мембранным нуль-манометром.

2.4.1 Метод потока

Тензиметрическое исследование проводили *методом потока* в различном конструкционном оформлении – на двух установках в ИНХ СО РАН и на приборе в университете Ростова. Принцип работы всех установок аналогичен друг другу.

Схема установки ИНХ СО РАН (№ 1), с помощью которой были проведены эксперименты с Al(acac)₃, Cr(acac)₃, In(acac)₃, Sc(acac)₃, Ir(acac)₃, Sc(Meacac)₃, Sc(dfac)₃, Sc(hfac)₃, Sc(5Fac)₃, Sc(5Htfac)₃ и Sc(7Htfac)₃, представлена на рисунке 2.1.

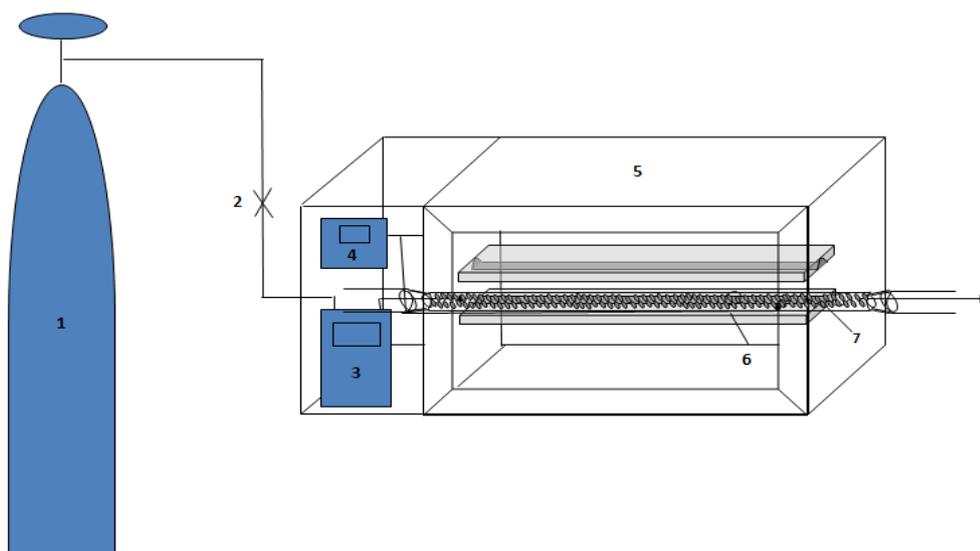


Рисунок 2.1. Схема установки метода потока (№ 1): 1 – баллон с особо чистым аргоном, 2 – вентиль, 3 – расходомер газа, 4 – терморегулятор, задающий температуру в камере (5) и измеряющий температуру непосредственно в ячейке, 6 – чушка из стали, в которую помещается трубка (7), заполненная веществом.

Методика измерения подробно описана в [178, 179]. В термостатированную камеру помещали стеклянную трубку с шариками диаметром 1 мм, предварительно смешанными с используемым веществом. При каждой температуре эксперимента взвешивали массу вещества, сконденсированного в холодной зоне (приёмнике). Вычисление давления насыщенных паров проводили по уравнению (2). Скорость потока Ar устанавливали регулятором расхода газа ИПП120 и контролировали с помощью калиброванного пенного расходомера (в стеклянной мерной бюретке объём Ar измеряли с помощью вычисленной скорости пузырька и затраченном на эксперимент времени). Погрешность определения скорости потока не превышала 2%. Измерение температуры проводили с помощью платиновой термопары Pt-100. Погрешность измерения температуры составляла $\pm 0,4$ К. Взвешивание проводили с помощью полумикровесов Ohaus Discovery DV-215CD, погрешность $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г. Относительная погрешность измерения давления насыщенных паров не превышала 5%.

На второй установке ИНХ СО РАН (№ 2) были исследованы комплексы $\text{Sc}(\text{7Fac})_3$, $\text{Sc}(\text{5Htfac})_3$ и $\text{Sc}(\text{btfac})_3$ (эксперименты проведены к.х.н. Сысовым С. В. и Сартаковой А. В.). Принцип её работы аналогичен предыдущей, схема представлена на рисунке 2.2. Погрешность взвешивания составляла $5 \cdot 10^{-4}$ г, измерения температуры – 0,5 К, определения скорости потока гелия – не больше 2%. Относительная погрешность измерения давления насыщенных паров не превышала 5%.

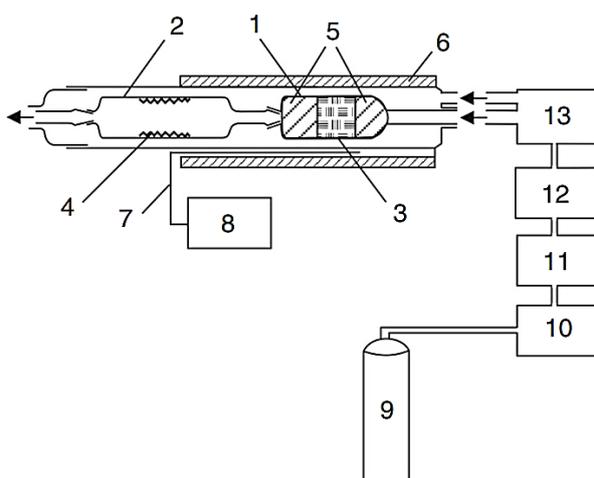


Рисунок 2.2. Схема установки метода потока (№ 2): 1 – источник, 2 – приёмник, 3 – исследуемое вещество в источнике, 4 – исследуемое вещество в приёмнике, 5 – стеклоткань, 6 – печь, 7 – термопары, 8 – блоки контроля и измерения температуры, 9 – баллон с гелием марки А, 10 – блок осушки газа, 11, 12 – блоки задания и измерения расхода газа, 13 – ртутный манометр.

Эксперименты на установке в университете Ростова (№ 3) с $\text{Al}(\text{асас})_3$, $\text{Cr}(\text{асас})_3$, $\text{Ir}(\text{асас})_3$ и $\text{Sc}(\text{асас})_3$, проведены к.х.н. Жериковой К. В. Конструкция установки представлена на рисунке 1.5. Относительная погрешность измерения давления насыщенных паров не превышала 5%, подробная информация представлена в [148].

2.4.2 Статический метод с мембранным нуль-манометром

Эксперименты проведены к.х.н. Сыроевым С. В и Сартаковой А. В. Схема установки представлена на рисунке 2.3. Исследуемый комплекс помещали во внутреннюю камеру. Прогиб мембраны при изменении давления в системе определяли сдвигом подвижного штока относительно нулевого положения и компенсировали его изменением внешнего давления, измеряемого ртутным манометром. Чувствительность манометров составляла 65 Па, погрешность измерения температуры $\pm 0,5$ К, абсолютная погрешность определения давления ± 130 Па.

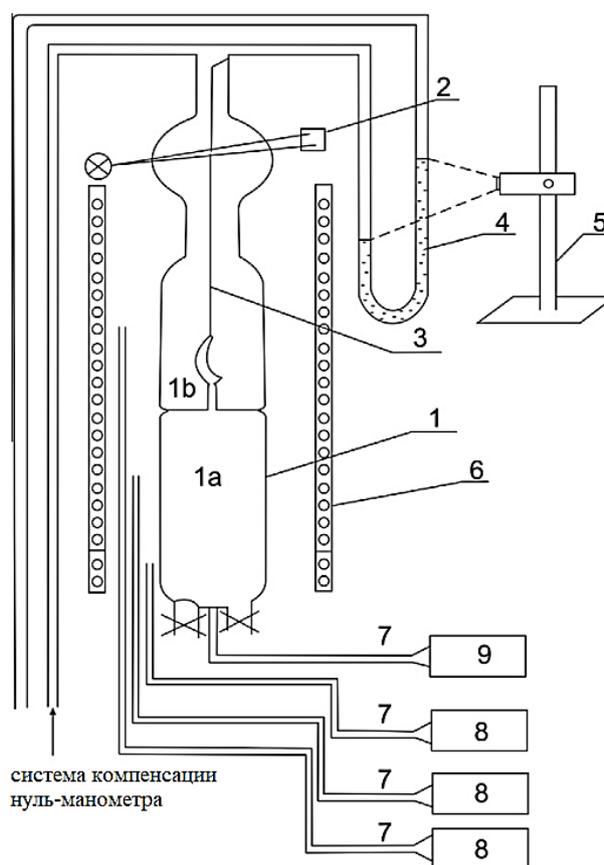


Рисунок 2.3. Схема установки статического метода с мембранным нуль-манометром:

- 1 – мембранный нуль-манометр (1а – внутренняя камера, 1b – внешняя камера);
- 2 – оптическая система регистрации нулевого положения; 3 – подвижный шток,
- 4 – ртутный манометр; 5 – катетометр; 6 – печь; 7 – термопары; 8 – терморегуляторы;
- 9 – вольтметр.

2.5. Получение и характеристика плёнок системы Mg-Sc-O

2.5.1. Условия осаждения плёнок системы Mg-Sc-O

Эксперименты проводили с использованием реактора LP-MOCVD проточного типа при температуре подложки 450°C и рабочем давлении в реакторе 1333 Па. В качестве подложек были использованы пластины монокристаллического кремния с ориентацией (100). В качестве источника оксида магния использовали комплекс $Mg(tmeda)(thd)_2$ ($tmeda = N,N,N',N'$ -тетраметилэтилендиамин, вещество предоставлено к.х.н. Викуловой Е. С., синтез образца и его характеристика опубликованы в [180]), а оксида скандия – $Sc(acac)_3$ или $Sc(thd)_3$. Условия экспериментов представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Условия экспериментов по осаждению системы Mg-Sc-O методом MOCVD.

№	$Sc(acac)_3$		$Mg(tmeda)(thd)_2$		$v(O_2)$, л·ч ⁻¹ ^a	$t_{эксп}$, МИН
	$T_{исп}$, °C	$v(Ar)$, л·ч ⁻¹ ^a	$T_{исп}$, °C	$v(Ar)$, л·ч ⁻¹ ^a		
1	114	1,5	110	1,5	1,8	68
2	108	1,5	110	1,5	1,8	68
3	100	1,5	110	1,5	1,8	68
4	96	1,5	110	1,5	1,8	68
5	88	1,5	110	1,5	1,8	38
	$Sc(thd)_3$					
6	103	2,0	109	2,0	2,0	130
7	83	1,5	105	1,5	2,0	70

^a Скорости потоков приведены при 273,15 К

2.5.2. Методы характеристики плёнок системы Mg-Sc-O

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и энергодисперсионный спектральный анализ (ЭДС) выполнены к.х.н. Максимовским Е. А. на приборе JEOL–JSM 6700F, совмещенным с ЭДС-анализатором EX-2300BU.

Измерения коэффициента вторичной электронной эмиссии (КВЭЭ) проводили в диапазоне энергий от 50 до 1000 эВ. Эксперименты проведены Рихтером Э. А. и Забуслаевым С. В. Схема установки приведена на рисунке 2.4.

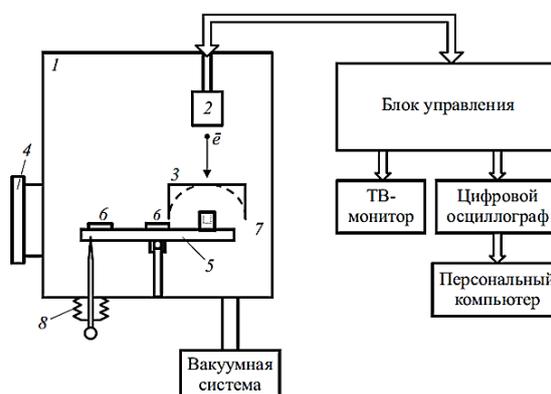


Рисунок 2.4. Схема установки для измерения КВЭЭ: 1 – высоковакуумная камера, 2 – электронная пушка, 3 – коллектор вторичных электронов, 4 – дверца, 5 – столик для образцов, 6 – образец, 7 – цилиндр Фарадея, 8 – манипулятор [181].

В высоковакуумную камеру 1 на столик 5 помещают исследуемые образцы 6, после чего в камере производится откачка до 10^{-6} Па. Далее под центр электронной пушки 2 и коллектора вторичных электронов 3 подводят цилиндр Фарадея 7 для измерения тока первичного пучка электронов $I_{\text{перв}}$. После этого вместо него с использованием манипулятора 8 располагают образец 6 для измерения разницы тока первичных и вторичных электронов, что позволяет вычислить ток пучка вторичных электронов $I_{\text{втор}}$. Значение КВЭЭ определяли как отношение $I_{\text{втор}}/I_{\text{перв}}$. Для исключения влияния поляризации поверхности на результат измерений первичный пучок электронов модулировался короткими импульсами длительностью 1 мкс и периодом следования 5 с. Одновременно с изменением энергии первичных электронов обеспечивали сканирование по поверхности образца путём изменения напряжения на отклоняющих пластинах. Относительная погрешность измерения КВЭЭ в импульсном режиме не превышала 5%.

3. Обсуждение результатов

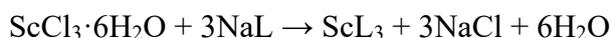
3.1. Синтез и характеристика комплексов

Препаративные методики можно разделить на четыре способа.

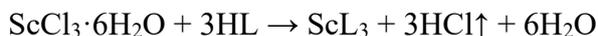
Способ 1 – взаимодействие соли металла ($\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) с соответствующим β -дикетоном в этанольном или водно-этанольном растворе с последующей нейтрализацией кислотности раствора:



Способ 2 – взаимодействие в водно-этанольном растворе соли металла ($\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) с предварительно подготовленной из щелочи и соответствующего β -дикетона натриевой солью:



Способ 3 – взаимодействие $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ непосредственно с соответствующим β -дикетоном в CCl_4 при нагревании с обратным охлаждением [182]:



Способ 4 – непосредственное взаимодействие (или в водно-этанольном растворе) предварительно подготовленного из $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и щелочи гидроксида скандия с соответствующим β -дикетоном с последующим упариванием реакционной смеси на воздухе:



Все полученные вещества очищали сублимацией или перегонкой в вакуумной печи (7 Па) или перекристаллизацией из диэтилового эфира. Методики синтеза и способ очистки варьировали в зависимости от целевого комплекса и его термической устойчивости, подбирая наиболее оптимальные. Впервые получены 5 комплексов: $\text{Sc}(\text{dfac})_3$, $\text{Sc}(\text{5Htfac})_3$, $\text{Sc}(\text{7Htfac})_3$, $\text{Sc}(\text{5Fac})_3$ и $\text{Sc}(\text{7Fac})_3$.

Методика *1*, заключающаяся в постепенном добавлении щелочи к водно-этанольному раствору соли металла и β -дикетона, получила широкое распространение для получения *трис*- β -дикетонатов металлов [1, 32]. Она оказалась эффективной при получении комплексов $\text{Sc}(\text{асас})_3$, $\text{Sc}(\text{Меасас})_3$, $\text{Sc}(\text{dfac})_3$, $\text{Sc}(\text{5Htfac})_3$, $\text{Sc}(\text{7Htfac})_3$. Модификация методики *1*, методика *2*, позволила получить комплекс $\text{Sc}(\text{btfac})_3$ с выходом 80% после синтеза. Конечный выход в 40% связан с выбором метода очистки в вакуумной печи, который 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. Комплекс $\text{Sc}(\text{hfac})_3$ синтезировали по литературной методике *3*, которую применяют при синтезе

этого типа соединений. Комплексы $\text{Sc}(\text{5Fac})_3$, $\text{Sc}(\text{7Fac})_3$ и $\text{Sc}(\text{pac})_3$ необходимой чистоты удалось получить по методике 4.

Для синтеза *трис*-ацетилацетонатов Al, Cr использовали методику 1, для In – методику 4.

Согласно данным ^1H ЯМР-спектроскопии, сигналы от атома водорода при углероде металлоцикла и от атомов водорода CH_3 -группы комплексов $\text{Sc}(\text{dfac})_3$, $\text{Sc}(\text{5Fac})_3$, $\text{Sc}(\text{7Fac})_3$ очень близки по сравнению с $\text{Sc}(\text{tfac})_3$ (δ 2,24 с (3H, CH_3), δ 6,05 с (1H, CH) [30]), что подтверждает их схожее молекулярное строение. В спектре $\text{Sc}(\text{dfac})_3$ имеется также триплет при 5,81 м.д., соответствующий расщеплению сигнала протона CHF_2 -группы на двух эквивалентных атомах фтора. Расположение синглетов от протона при атоме углерода металлоцикла соединений $\text{Sc}(\text{5Htfac})_3$ и $\text{Sc}(\text{7Htfac})_3$ также практически совпадают с $\text{Sc}(\text{tfac})_3$, при этом удлинение углеродной цепи привело к смещению сигналов от атомов водорода CH_3 -групп в область более сильного поля, их значения практически совпадают с сигналом CH_3 -групп в $\text{Sc}(\text{ptac})_3$. В спектре $\text{Sc}(\text{5Htfac})_3$ присутствуют 2 мультиплета этильной группы: триплет при 1,13 м.д., соответствующий расщеплению сигнала протонов CH_3 -группы на двух эквивалентных атомах водорода соседней CH_2 -группы, и квадруплет при 2,48 м.д., образованный в результате расщепления сигнала протонов CH_2 -группы на трёх эквивалентных атомах водорода соседней CH_3 -группы. Наличие изопропильной группы в $\text{Sc}(\text{7Htfac})_3$ приводит к образованию дуплета при 1,12 м.д. из-за расщепления сигнала протонов CH_3 -групп на одном протоне CH-группы, и септету при 2,63 м.д. из-за расщепления сигнала протона CH-группы на шести протонах двух CH_3 -групп. Близкое расположение линий спектров $\text{Sc}(\text{5Htfac})_3$ и $\text{Sc}(\text{7Htfac})_3$ согласуется с их похожим строением. В спектре $\text{Sc}(\text{btfac})_3$ присутствуют четыре сигнала. Введение фенильной группы привело к смещению сигнала от атома водорода при углероде металлоцикла в сторону более слабого поля по сравнению с $\text{Sc}(\text{tfac})_3$. Два триплета при 7.47 м.д. и 7.56 м.д. и дуплет при 8.01 м.д. относятся к атомам водорода в *мета*-, *пара*- и *орто*-положениях, соответственно. В случае нефторированных соединений расположения сигналов от протонов терминальных метильных заместителей в комплексах $\text{Sc}(\text{pac})_3$ и $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$ близки к таковым в $\text{Sc}(\text{acac})_3$. Сигналы от CH_3 -групп *трет*-бутильных заместителей соединений $\text{Sc}(\text{pac})_3$ и $\text{Sc}(\text{thd})_3$, как и в случае фторсодержащих комплексов $\text{Sc}(\text{ptac})_3$, $\text{Sc}(\text{5Htfac})_3$ и $\text{Sc}(\text{7Htfac})_3$, смещены в область более сильного поля, их расположения практически совпадают друг с другом.

Так как для синтезированных ацетилацетонатов металлов известны различные полиморфные модификации, был проведён их рентгенофазовый анализ. Индексирование порошковых рентгенограмм по расчётным диффрактограммам комплексов из данных по

монокристаллам $\text{Al}(\text{асас})_3$ [183, 184], $\text{Cr}(\text{асас})_3$ [183], $\text{Sc}(\text{асас})_3$ [185] и $\text{In}(\text{асас})_3$ [186] показало, что синтезированные соединения были однофазными и соответствовали моноклинной ($P2_1/c$, $\text{Al}(\text{асас})_3$ и $\text{Cr}(\text{асас})_3$) и орторомбической ($Pbca$, $\text{Sc}(\text{асас})_3$ и $\text{In}(\text{асас})_3$) фазам.

Мономерное строение комплексов в газовой фазе подтверждено данными масс-спектрологии. В масс-спектрах $\text{Sc}(\text{асас})_3$ [30], $\text{Sc}(\text{thd})_3$ [23], $\text{Sc}(\text{btfac})_3$ [187], $\text{Sc}(\text{dfac})_3$, $\text{Sc}(\text{hfac})_3$, $\text{Sc}(\text{5Fac})_3$, $\text{Sc}(\text{5Htfac})_3$, $\text{Sc}(\text{7Htfac})_3$ с наибольшей молекулярной массой зарегистрированы пики $[\text{Sc}(\text{L})_3]^+$ (таблица II). Сохранение мономерности соединений $\text{Sc}(\text{tfac})_3$ [30] и $\text{Sc}(\text{7Fac})_3$ доказано с помощью статического метода в условиях ненасыщенных паров: $M_{\text{эксп}} = 810 \pm 20 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ (487-500 К, объём мембраны $V = 25,0 \pm 0,5 \text{ мл}$), $M_{\text{теор}} = 804,24 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

3.2. Исследование термических свойств комплексов в конденсированной фазе

Термическое поведение *трис*-ацетилацетонатов металлов в конденсированной фазе уже изучено термогравиметрическим методом (см. раздел 1.1.1). В рамках данной работы этот метод использовали для оценки потенциальной летучести и интервалов устойчивости комплексов скандия(III), а также с целью сравнения термических свойств впервые полученных соединений с уже изученными.

В условиях термогравиметрического эксперимента соединения $\text{Sc}(\text{III})$ переходят в газовую фазу количественно, потеря массы, начинающаяся у большинства соединений после плавления, составила $> 96\%$ (рисунок III). Получен следующий качественный ряд летучести для скандиевых соединений (температура при 50% потере массы): $\text{Sc}(\text{hfac})_3$ (95°C) \gg $\text{Sc}(\text{5Fac})_3$ (147°C) \geq $\text{Sc}(\text{tfac})_3$ (159°C) \approx $\text{Sc}(\text{7Htfac})_3$ (160°C) \approx $\text{Sc}(\text{5Htfac})_3$ (160°C) \approx $\text{Sc}(\text{dfac})_3$ (163°C) \approx $\text{Sc}(\text{ptac})_3$ (163°C) \geq $\text{Sc}(\text{7Fac})_3$ (170°C) $>$ $\text{Sc}(\text{pac})_3$ (198°C) \approx $\text{Sc}(\text{thd})_3$ (203°C) \approx $\text{Sc}(\text{асас})_3$ (206°C) $>$ $\text{Sc}(\text{Meасас})_3$ (239°C) \gg $\text{Sc}(\text{btfac})_3$ (279°C). Среди нефторированных комплексов замена одного или двух метильных терминальных заместителей на *трет*-бутильные ($\text{Sc}(\text{асас})_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{pac})_3/\text{Sc}(\text{thd})_3$) не оказывает существенного влияния на летучесть, в то время как введение CH_3 -группы в углерод металлоцикла ($\text{Sc}(\text{асас})_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{Meасас})_3$) приводит к понижению летучести. Введение каждой CF_3 -группы последовательно увеличивает летучесть ($\text{Sc}(\text{асас})_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{tfac})_3/\text{Sc}(\text{ptac})_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{hfac})_3$), самым летучим комплексом является соединение с симметричным фторированным β -дикетоном ($\text{Sc}(\text{hfac})_3$). Влияние CF_3 -группы оказалось превалирующим, ($\text{Sc}(\text{tfac})_3$), так как ни понижение степени её фторирования, то есть замена CF_3 - на CHF_2 -группу ($\text{Sc}(\text{tfac})_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{dfac})_3$), ни удлинение или разветвление углеродной цепи одного из терминальных заместителей, то есть замена CF_3 - на CF_2CF_3 - или $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ -группу ($\text{Sc}(\text{tfac})_3 \rightarrow$

Sc(5Fac)₃/Sc(7Fac)₃) или CH₃- на CH₂CH₃- или CH(CH₃)₂-группу (Sc(tfac)₃ → Sc(5Htfac)₃/Sc(7Htfac)₃), практически не изменяет летучесть комплексов. Наиболее существенное воздействие оказывает фенильный заместитель: Sc(btfac)₃ является самым низколетучим комплексом среди рассмотренных соединений скандия.

Таким образом, согласно ТГ-исследованиям, все рассматриваемые комплексы обладают термической устойчивостью и летучестью, достаточными для проведения тензиметрических исследований.

Фазовые переходы в конденсированном состоянии оказывают влияние на давление насыщенных паров соединений, с целью их выявления мы использовали методы ДТА и ДСК. Все исследуемые комплексы скандия(III), за исключением Sc(7Fac)₃ и Sc(7Htfac)₃, претерпевали единственный фазовый переход – плавление. Величины температур плавления, сопоставленные с данными визуального наблюдения за комплексами на столике Кофлера, хорошо согласуются между собой и с опубликованными ранее результатами ДСК и ДТА для Sc(acac)₃, Sc(thd)₃, Sc(hfac)₃, Sc(ptac)₃ [19, 22, 25, 29, 30, 32, 33]. Результаты представлены в таблице 3.1. Методом ДСК также определены энтальпии и энтропии плавления нескольких соединений. Так как комплексы Sc(Meacac)₃ и Sc(dfac)₃ разлагаются сразу после плавления, то расчёт значений энтальпий их плавления вели по площадям пиков только первого нагрева. Замена терминальных метильных групп в Sc(acac)₃ на фторированные и/или разветвлённые алкильные заместители приводит к понижению температуры плавления. Это особенно выражено в случае ассиметричных фторированных комплексов: температура плавления Sc(5Fac)₃, Sc(5Htfac)₃, Sc(7Fac)₃ ниже 50°C, а Sc(7Htfac)₃ является жидким при комнатной температуре. Единственным примером повышения температуры плавления является комплекс с метильной группой при углероде металлоцикла (Sc(Meacac)₃).

Таблица 3.1. Температуры плавления ($T_{пл}$), энтальпии ($\Delta_{ТВ}^{\text{ж}} H_m^{\circ}(T_{пл})$) и энтропии ($\Delta_{ТВ}^{\text{ж}} S_m^{\circ}(T_{пл})$) плавления соединений скандия(III), полученные в данной работе.

Соединение	$T_{пл}$			$\Delta_{ТВ}^{\text{ж}} H_m^{\circ}(T_{пл})$, кДж·моль ⁻¹ ^b	$\Delta_{ТВ}^{\text{ж}} S_m^{\circ}(T_{пл})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^b
	Визуально, °С	ДТА, °С ^a	ДСК, К ^b		
Sc(Meacac) ₃	213-215	212±2	484,8±0,8	40,8±1,4	84,2±2,9
Sc(acac) ₃	187-189	188±2			
Sc(thd) ₃	151-153	152±2			
Sc(btfac) ₃	115-117	126±2	399,1±0,5	36,8±1,3	92,2±3,3
Sc(dfac) ₃	96-98	99±2	371,9±0,5	22,8±0,9	61,3±2,4
Sc(hfac) ₃	94-96	–			
Sc(pac) ₃	59-61	57±2			
Sc(ptac) ₃	55-57	55±2			
Sc(5Fac) ₃	45-47	42±2	316,1±0,5	30,8±1,2	97,4±3,8

Соединение	$T_{пл}$			$\Delta_{ТВ}^{\text{ж}} H_m^{\circ}(T_{пл}),$ кДж·моль ⁻¹ b	$\Delta_{ТВ}^{\text{ж}} S_m^{\circ}(T_{пл}),$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ b
	Визуально, °С	ДТА, °С ^a	ДСК, К ^b		
Sc(5Htfac) ₃	36-38	–	309,1±0,5	36,0±1,4	116,5±4,5
Sc(7Fac) ₃	28-30	–			
Sc(7Htfac) ₃	жидкий	–			

^a Стандартное отклонение.

^a Комбинированные погрешности для доверительного интервала 95%.

С целью оценки $\Delta_{ТВ,ж}^{\text{г}} C_{p,m}^{\circ}$ методом ДСК проведены измерения молярной изобарной теплоёмкости твёрдой фазы комплексов Sc(acac)₃, Sc(ptac)₃ и Sc(thd)₃, температурные зависимости приведены на рисунке 3.1 (численные значения при соответствующих температурах приведены в [94]).

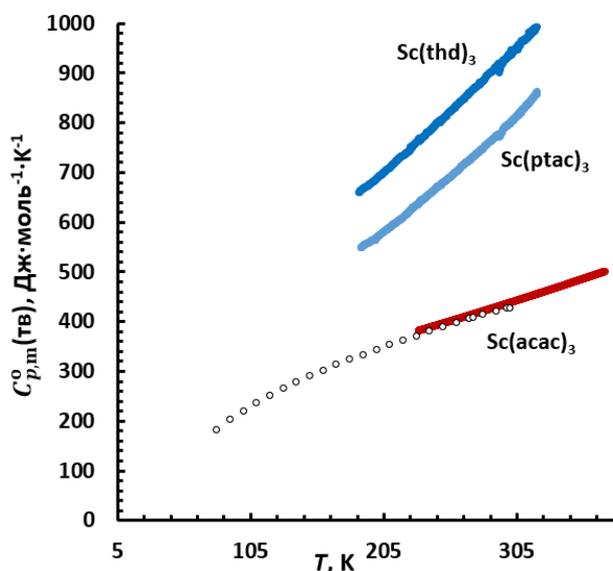


Рисунок 3.1. Температурные зависимости молярных изобарных теплоёмкостей твёрдой фазы Sc(acac)₃, Sc(ptac)₃ и Sc(thd)₃, данные адиабатической калориметрии [29] по Sc(acac)₃ в интервале 80-300 К приведены для сравнения.

Зависимости молярных теплоёмкостей в твёрдой фазе во всем диапазоне температур могут быть описаны следующими уравнениями:

$$C_{p,m}^{\circ}(T, \text{тв}) = 163,7 + 0,961 \cdot T - 0,00015 \cdot T^2 \text{ с } r^2 = 0,9997 \text{ для Sc(acac)}_3, \quad (15)$$

$$C_{p,m}^{\circ}(T, \text{тв}) = 278,8 + 0,880 \cdot T + 0,0028 \cdot T^2 \text{ с } r^2 = 0,9996 \text{ для Sc(ptac)}_3, \quad (16)$$

$$C_{p,m}^{\circ}(T, \text{тв}) = 282,3 + 1,740 \cdot T + 0,0015 \cdot T^2 \text{ с } r^2 = 0,9996 \text{ для Sc(thd)}_3. \quad (17)$$

Среднеквадратичные отклонения экспериментальных величин теплоёмкости $C_{p,m}^{\circ}(T, \text{тв})$ от сглаженной кривой не превышали 1,5% в исследованном диапазоне температур. По этим уравнениям получены значения $C_{p,m}^{\circ}(T, \text{тв})$ 437±9 Дж·моль⁻¹·К⁻¹,

790 ± 16 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ и 934 ± 19 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ комплексов Sc(acac)₃, Sc(ptac)₃ и Sc(thd)₃, соответственно.

Анализ массивов данных не выявил каких-либо тепловых аномалий в поведении комплексов в рассматриваемых температурных диапазонах. *Трис*-ацетилацетонат скандия уже был исследован методом адиабатической калориметрии [29] в более низком температурном интервале от 80 до 300 К. Сравнение результатов ДСК и адиабатической калориметрии показало, что значения, полученные в нашей работе, несколько выше литературных в пересекающемся интервале температур 230-300 К (рисунок 3.1). Хотя наблюдаемое отклонение не превышает комбинированной погрешности обоих методов ~2%, в дальнейших расчётах мы отдали предпочтение литературному значению $425,1 \pm 0,9$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ [29], так как известно, что адиабатическая калориметрия является более надёжным и точным методом, чем ДСК. Измерение теплоёмкости Sc(ptac)₃ проведено впервые, комплекс Sc(thd)₃ был исследован ранее в работе [34], но, как уже отмечено в разделе 1.1.3, полученные в ней данные являются некорректными (рисунок 1.1, таблица 1.2).

3.3. Обработка данных по давлению насыщенных паров

Тензиметрические эксперименты с рядом *трис*-β-дикетонатов скандия и *трис*-ацетилацетонатов металлов проведены с помощью метода потока и статического метода с мембранным нуль-манометром. Дополнительные измерения давления насыщенных паров над твёрдыми Al(acac)₃, Cr(acac)₃, In(acac)₃, Sc(acac)₃, Ir(acac)₃ и Sc(hfac)₃ сделаны с целью устранения противоречия в литературных данных. Давления насыщенных паров остальных веществ определены впервые. Эксперименты с комплексом Sc(btfac)₃ проводили на фоне его частичного разложения, так как соединение является термически неустойчивым в измеряемом интервале давлений. Остальные соединения в экспериментальных температурных интервалах переходили в газовую фазу конгруэнтно. При проведении экспериментов методом потока контроль моновариантности парообразования вещества осуществляли либо определением массы комплекса, сконденсированного в холодной зоне, и массы комплекса, перенесённого из горячей зоны; либо проведением элементного анализа вещества в холодной зоне. Критерием конгруэнтности парообразования соединения при выполнении экспериментов статическим методом с мембранным нуль-манометром являлось совпадение давлений насыщенных паров при одной температуре, измеренных при нагревании и охлаждении. Первичные экспериментальные данные приведены в таблицах П2, П3.

Давления насыщенных паров, измеренные при различных температурах (рисунки 3.2, 3.3), обработаны по уравнению [188]:

$$R \cdot \ln(p/p_{ref}) = a + \frac{b}{T} + \Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\text{Г}} C_{p,m}^{\text{О}} \cdot \ln(T/T_0), \quad (18)$$

где p – давление насыщенных паров при температуре T , R – молярная газовая постоянная, a и b – подгоночные параметры, $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\text{Г}} C_{p,m}^{\text{О}}$ – разница изобарных теплоёмкостей газовой и твёрдой ($C_{p,m}^{\text{О}}(\text{ТВ})$) или жидкой ($C_{p,m}^{\text{О}}(\text{Ж})$) фаз, $p_{ref} = 1$ Па, $T_0 = 298,15$ К. Вывод уравнения (18) подробно описан в [188]. Стандартные молярные энтальпии и энтропии сублимации/испарения рассчитаны по следующим уравнениям:

$$\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\text{Г}} H_m^{\text{О}}(T) = -b + \Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\text{Г}} C_{p,m}^{\text{О}} \cdot T, \quad (19)$$

$$\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\text{Г}} S_m^{\text{О}}(T) = \Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\text{Г}} H_m^{\text{О}}(T)/T + R \cdot \ln\left(\frac{p_i}{p^{\text{О}}}\right), \quad (20)$$

где $p^{\text{О}} = 0,1$ МПа и подгоночный параметр b взят из уравнения (18). Результаты обработки наших данных представлены в таблице 3.2.

Отклонения значений экспериментальных давлений от рассчитанных (таблицы П2, П3) не превышают стандартной погрешности экспериментальных методов (см. раздел 2.4). Их случайный характер свидетельствует об отсутствии существенных систематических ошибок как в ходе эксперимента, так и в результате обработки.

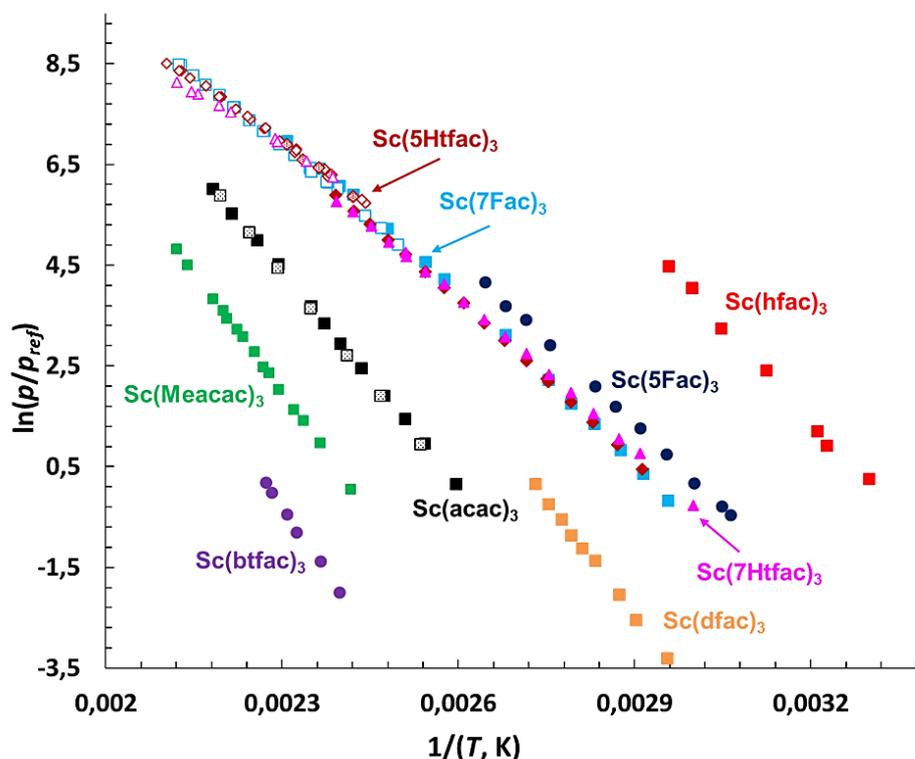


Рисунок 3.2. Температурная зависимость давления насыщенных паров *трис*- β -дикетонатов скандия: сплошная заливка – серия 1 (метод потока, П № 1 или П № 2), узорная заливка – серия 2 (метод потока, П № 2 или П № 3), нет заливки – серия 2 или 3 (статический метод, С) ($p_{ref} = 1$ Па).

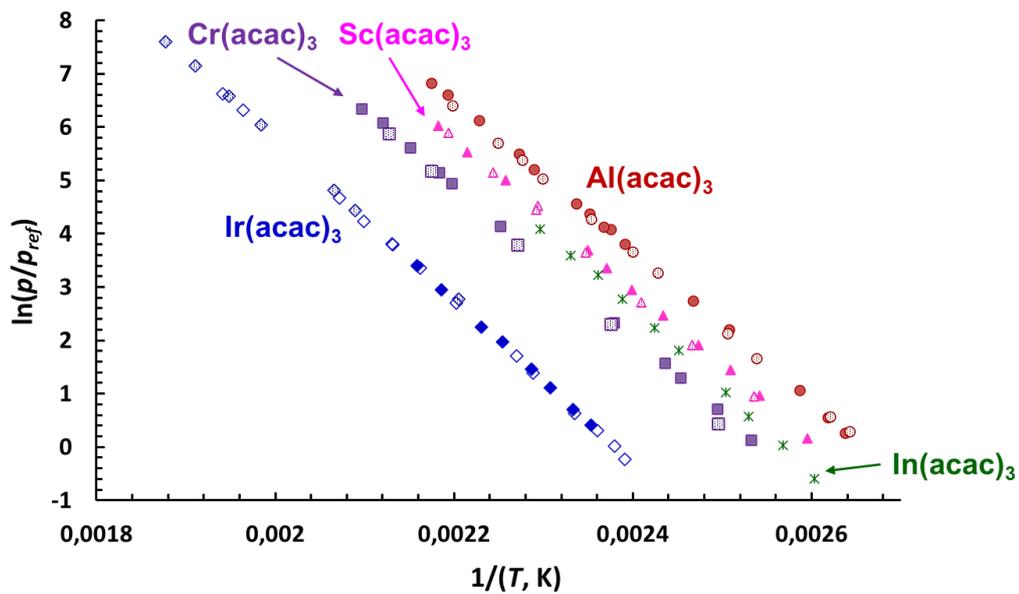


Рисунок 3.3. Температурная зависимость давления насыщенных паров *трис*-ацетилацетонатов металлов: серия 1 – сплошная заливка, серия 2 – узорная заливка, серия 3 – нет заливки ($p_{ref} = 1 \text{ Па}$).

Таблица 3.2. Стандартная молярная энтальпия $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{ср}})$ и энтропия $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} S_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{ср}})$ сублимации или испарения *трис*- β -дикетонатов металлов при средней температуре $T_{\text{ср}}$ экспериментального интервала ΔT и при 298,15 К, полученные в данной работе.

Вещество, агрегатное состояние, метод	$\Delta T (T_{\text{ср}})$, К	n ^b	$\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{ср}})$, кДж·моль ⁻¹ ^a	$\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} S_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{ср}})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^a	$\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ К})$, кДж·моль ⁻¹ ^c	$\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} S_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ К})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^c
Al(acac) ₃ , тв., П № 1, серия 1	379-460 (419)	15	117,6±0,8	217,0±1,6	125,5±1,4	239,3±2,6
Al(acac) ₃ , тв., П № 3, серия 2	378-455 (417)	11	115,3±1,1	211,1±1,9	123,0±1,6	232,9±2,9
Cr(acac) ₃ , тв., П № 1, серия 1	395-477 (436)	11	118,6±1,0	206,0±1,7	127,6±1,5	230,8±2,6
Cr(acac) ₃ , тв., П № 3, серия 2	401-470 (436)	5	122,1±2,0	213,0±3,5	131,1±2,5	237,7±4,3
In(acac) ₃ , тв., П № 1, серия 1	384-436 (410)	10	126,7±2,3	229,7±4,2	134,0±2,9	250,4±5,2
Sc(acac) ₃ , тв., П № 1, серия 1	385-458 (422)	12	117,6±1,3	212,7±3,5	125,5±1,8	233,4±4,2
Sc(acac) ₃ , тв., П № 3, серия 2	394-456 (425)	7	120,7±1,7	217,9±3,0	128,8±2,2	240,7±4,0
Sc(Meacac) ₃ , тв., П № 1, серия 1	414-472 (443)	15	132,8±1,7	226,1±4,4	144,0±2,4	256,5±5,3
Sc(hfac) ₃ , тв., П № 1, серия 1	304-338 (321)	7	108,5±2,1	262,9±7,6	110,6±2,6	269,4±8,5
Sc(dfac) ₃ , тв., П № 1, серия 1	334-366 (350)	11	127,3±2,4	252,9±4,6	131,1±3,1	264,7±6,2
Sc(btfac) ₃ , ж., П № 2, серия 1	417-440 (429)	6	142,4±7,0	229±11	168±10	302±17
Sc(5Fac) ₃ , ж., П № 1, серия 1	327-378 (353)	12	91,4±1,7	180,4±2,6	101,1±1,8	210,6±3,8
Sc(5Htfac) ₃ , ж., П № 1, серия 1	343-418 (381)	17	86,2±0,4	159,8±0,8	100,2±1,4	201,7±3,0
Sc(5Htfac) ₃ , ж., П № 2, серия 2	413-433 (423)	6	74,7±8,4	134±14	96±11	195±20
Sc(5Htfac) ₃ , ж., С, серия 3	410-475 (443)	21	68,4±1,2	119,5±2,0	93,3±5,4	187,8±9,6
Sc(7Htfac) ₃ , ж., П № 1, серия 1	333-418 (376)	18	82,3±0,6	150,0±1,0	96,6±1,2	193,2±2,8
Sc(7Htfac) ₃ , ж., С, серия 2	419-472 (446)	9	58,9±0,7	97,0±2,4	86,5±6,6	173±11

Вещество, агрегатное состояние, метод	$\Delta T (T_{cp}), K$	n^b	$\Delta_{ТВ,ж}^r H_m^o(T_{cp}),$ кДж·моль ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^r S_m^o(T_{cp}),$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^r H_m^o(298,15 K),$ кДж·моль ⁻¹ ^c	$\Delta_{ТВ,ж}^r S_m^o(298,15 K),$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^c
Sc(7Fас) ₃ , ж., П № 2, серия 1	338-433 (386)	14	91,6±0,6	174,5±1,2	109,8±1,4	229,2±3,0
Sc(7Fас) ₃ , ж., С, серия 2	401-471 (436)	22	78,4±1,0	141,6±1,8	108,9±2,8	225,9±5,6
Ir(асас) ₃ , тв., П № 1, серия 1	425-463 (444)	8	127,0±1,2	206,7±2,0	136,4±1,9	232,3±3,5
Ir(асас) ₃ , тв., П № 1, серия 2	454-533 (494)	7	123,7±0,8	199,9±1,3	136,2±1,5	232,3±3,0
Ir(асас) ₃ , тв., П № 3, серия 3	418-515 (467)	14	126,4±0,5	204,9±0,8	137,2±1,1	233,6±2,5

^a Погрешности приведены при 95% доверительном интервале

^b Количество экспериментальных точек

^c Комбинированные погрешности при 95% доверительном интервале рассчитаны в соответствии с [148]

3.3.1. Теплоёмкость конденсированной фазы β -дикетонатов металлов(III)

Оценку $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$ соединений, необходимую при обработке данных по давлению насыщенных паров, проводили с помощью эмпирических уравнений Чикоса (8, 9). Их применение подразумевает знание о теплоёмкости веществ в конденсированном состоянии, но, как было показано в таблице 1.2, набор значений $C_{p,m}^{\circ}(\text{ТВ})$ по β -дикетонатам металлов весьма ограничен, а данные по $C_{p,m}^{\circ}(\text{Ж})$ вовсе отсутствуют. По этой причине при оценке значений $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$ комплексов использовали метод групповой аддитивности, модифицированный под металлсодержащие соединения [46, 130, 131]. Он подразумевает наличие базовой молекулы с величиной термодинамического параметра, определённой экспериментально с хорошей точностью. При оценке теплоёмкости β -дикетонатных комплексов скандия(III) в качестве таковой была принята молекула $\text{Sc}(\text{асас})_3$, которой было присвоено значение $C_{p,m}^{\circ}(\text{ТВ}, 298,15 \text{ К}) = 425,1 \pm 0,9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, полученное адиабатической калориметрией [29]. Используя это значение и значения вкладов терминальных заместителей, взятых из [116], были рассчитаны $C_{p,m}^{\circ}(\text{ТВ}, 298,15 \text{ К})$ остальных комплексов скандия(III), по которым нет экспериментальных данных. Схематично подход изображён на рисунке 3.4.

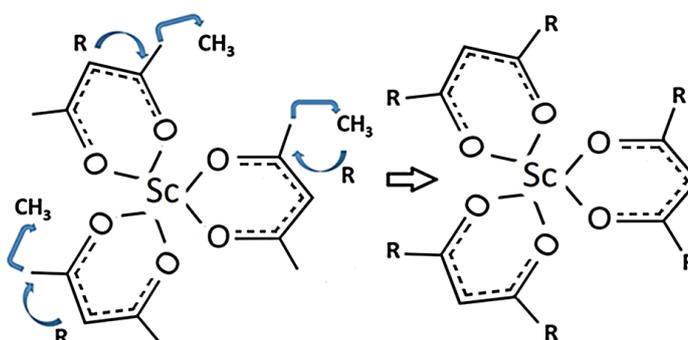


Рисунок 3.4. Схема оценки $C_{p,m}^{\circ}(\text{ТВ}, 298,15 \text{ К})$ трис- β -дикетонатов скандия.

Например, при оценке $C_{p,m}^{\circ}(\text{ТВ}, 298,15 \text{ К})$ $\text{Sc}(\text{Меасас})_3$ необходимо вычесть 3 вклада $[\text{C}_a\text{H}]$ из основного значения $[\text{Sc}(\text{асас})_3]$ и добавить 3 вклада $[\text{C}_a\text{C}]$ и 3 вклада $[\text{CH}_3]$. Аналогичным образом была оценена $C_{p,m}^{\circ}(\text{ТВ}, 298,15 \text{ К})$ комплекса $\text{Ir}(\text{tfac})_3$: из значения $C_{p,m}^{\circ}(\text{ТВ}, 298,15 \text{ К})$ $\text{Ir}(\text{асас})_3$, равного $423,3 \pm 1,1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ [37], отняли 3 вклада $[\text{CH}_3]$ и прибавили 3 вклада $[\text{CF}_3]$. Используемые в расчётах значения вкладов заместителей приведены в таблице П4. Чтобы оценить $C_{p,m}^{\circ}(\text{ТВ}, 298,15 \text{ К})$ $\text{In}(\text{асас})_3$, мы воспользовались тем фактом, что значения $C_{p,m}^{\circ}(\text{ТВ}, 298,15 \text{ К})$ трис-ацетилацетонатов металлов (10 соединений) оказались практически одинаковыми, указывает на отсутствие существенного

влияния центрального атома металла на теплоёмкость комплексов (таблица 1.2). По этой причине $C_{p,m}^{\circ}(\text{тв}, 298,15 \text{ К})$ комплекса индия мы приняли равной средневзвешенному значению $429 \pm 8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, полученному с использованием экспериментальных погрешностей в качестве весового коэффициента. Компиляция значений $C_{p,m}^{\circ}(\text{тв}, 298,15 \text{ К})$, $C_{p,m}^{\circ}(\text{ж}, 298,15 \text{ К})$ и рассчитанных из них значений $\Delta_{\text{тв,ж}}^{\circ} C_{p,m}^{\circ}$ представлена в таблице 3.3.

С помощью имеющихся данных по теплоёмкости твёрдой фазы, можно оценить значение $C_{p,m}^{\circ}(\text{тв}, 298,15 \text{ К})$ и других ацетилацетонатных комплексов металлов. Используя значение $C_{p,m}^{\circ}(\text{тв})$ ферроцена, равное $191,2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ [130], и применяя метод групповой аддитивности (значение вклада $[\text{C}_6\text{H}] = 17,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ [116]), можно рассчитать значение инкремента железа: $[\text{Fe}] = 191,2 - 10 \cdot [\text{C}_6\text{H}] = 16,2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. После этого с использованием экспериментального значения $C_{p,m}^{\circ}(\text{тв})$ ацетилацетоната железа(III) [36] мы рассчитали значение вклада ацетилацетонат-аниона: $[\text{acac}] = (429,9 - 16,2)/3 = 137,9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. С его помощью, имея надёжные значения $C_{p,m}^{\circ}(\text{тв})$ ацетилацетонатов металлов, можно оценить инкременты других металлов, например: $[\text{Sc}] = 425,1 - 3[\text{acac}] = 11,4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Аналогичные расчёты для других соединений показали, что значения $[\text{M}]$ колеблются в очень узком диапазоне от $-4,6$ до $28,8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ со средневзвешенным значением $11,8 \pm 8,2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, что значительно ниже значения инкремента $[\text{acac}]$. Это означает, что на теплоёмкость твёрдой фазы β -дикетонатных комплексов органическая составляющая (количество лигандов и природа заместителей в лиганде) влияет значительно сильнее, чем центральный атом металла. Таким образом, предполагая, что значения вкладов любого металла $[\text{M}]$ практически одинаковы, мы предлагаем следующее уравнение для оценки величины $C_{p,m}^{\circ}(\text{тв})$ ацетилацетонатных комплексов металлов при $298,15 \text{ К}$:

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{тв}, \text{M}(\text{acac})_n) = n_1 \cdot [\text{M}] + n_2 \cdot [\text{acac}] = 11,8 \cdot n_1 + 137,9 \cdot n_2, \quad (21)$$

где n_1 и n_2 – количество металлов и ацетилацетонатных лигандов, соответственно.

В работе [37] авторы уже выявляли зависимость теплоёмкости твёрдой фазы ацетилацетонатов металлов от их структуры: данная термодинамическая характеристика при $298,15 \text{ К}$ оказалась линейно зависима от эффективного объёма молекулы. Очевидно, что при использовании такой зависимости необходимо иметь структурные данные по рассматриваемым соединениям. В случае отсутствия экспериментальных данных по теплоёмкости и структуре комплексов, мы можем рекомендовать уравнение (21) для простой оценки величины $C_{p,m}^{\circ}(\text{тв})$ ацетилацетонатов других металлов различной валентности в пределах относительной стандартной погрешности, не превышающей 2%. Например, в литературе есть данные адиабатической калориметрии по твёрдофазной

теплоёмкости тетрамера ацетилацетоната кобальта(II) – $[\text{Co}(\text{acac})_2]_4$ [37]: $C_{p,m}^o(\text{ТВ}, 298,15 \text{ К}) = 1171,0 \pm 2,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Значение, рассчитанное по формуле (21): $C_{p,m}^o(\text{ТВ}, 298,15 \text{ К}) = 1150 \pm 23 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, хорошо согласуется с экспериментальным. Кроме того, с привлечением модифицированного метода групповой аддитивности, разработанного в [46, 130, 131] и продемонстрированного в рамках данной работы на ряде комплексов скандия(III), уравнение позволяет проводить оценку теплоёмкостей комплексов металлов с другими β -дикетонами. Например, значение инкремента $[\text{hfac}]$ можно оценить следующим образом: $[\text{hfac}] = [\text{acac}] - 2 \cdot [\text{CH}_3] + 2 \cdot [\text{CF}_3] = 198,9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Подставив эту величину в уравнение (21) вместо 137,9, можно проводить оценку теплоёмкости твёрдой фазы комплексов металлов(III) с гексафторацетилацетоном. Сравнение величины $608,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, вычисленной таким образом для $\text{M}(\text{hfac})_3$, с имеющимися экспериментальными данными по $\text{Al}(\text{hfac})_3$ и $\text{Fe}(\text{hfac})_3$ (таблица 1.2) показало, что значения совпадают в пределах 8%.

Таблица 3.3. Компиляция значений теплоёмкостей конденсированной фазы и рассчитанные из них значения $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\text{Г}} C_{p,m}^o$, использованные для отнесения энтальпий и энтропий парообразования к единой температуре (при 298,15 К).

Соединение	$C_{p,m}^o(\text{ТВ}),$ $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$-\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{Г}} C_{p,m}^o,$ $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$C_{p,m}^o(\text{Ж}),$ $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$-\Delta_{\text{Ж}}^{\text{Г}} C_{p,m}^o,$ $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
$\text{Sc}(\text{acac})_3$	425,1 [29]	64,5	456,1	129,2
$\text{Sc}(\text{tfac})_3$	516,6	78,3	548,1	153,1
$\text{Sc}(\text{hfac})_3$	608,1	92,0	639,1	176,7
$\text{Sc}(\text{ptac})_3$	794,3 (эта работа)	119,9	825,3	225,2
$\text{Sc}(\text{thd})_3$	927,8 (эта работа)	139,9	958,8	259,9
$\text{Sc}(\text{pac})_3$	629,7	95,2	660,7	182,4
$\text{Sc}(\text{tfhd})_3$	892,6	134,6	923,6	250,7
$\text{Sc}(\text{dfac})_3$	486,3	73,7	517,3	145,1
$\text{Sc}(\text{5Fac})_3$	645,9	97,6	676,9	186,6
$\text{Sc}(\text{btfac})_3$	694,8	105,0	725,8	199,3
$\text{Sc}(\text{Meacac})_3$	507,9	76,9	538,9	150,7
$\text{Sc}(\text{7Fac})_3$	775,2	117,0	806,2	220,2
$\text{Sc}(\text{5Htfac})_3$	597,3	90,3	628,3	173,9
$\text{Sc}(\text{7Htfac})_3$	653,4	98,8	684,4	188,5
$\text{Al}(\text{acac})_3$	429,6 [37]	65,2	460,6	130,3

Соединение	$C_{p,m}^o(\text{ТВ}),$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-\Delta_{\text{ТВ}}^{\Gamma} C_{p,m}^o,$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$C_{p,m}^o(\text{Ж}),$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-\Delta_{\text{Ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^o,$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
Cr(acac) ₃	430,3 [37]	65,3	461,3	130,5
Fe(acac) ₃	429,9 [36]	65,2	460,9	130,4
Ir(acac) ₃	423,3 [37]	64,2	454,3	128,7
V(acac) ₃	418,3 [29]	63,5	449,3	127,4
Mn(acac) ₃	424,5 [29]	64,4	455,5	129,0
Co(acac) ₃	409,0 [29]	62,1	440,0	125,0
Ru(acac) ₃	428,3 [37]	65,0	459,3	130,0
Rh(acac) ₃	442,0 [45]	67,1	473,0	133,6
In(acac) ₃	429,0	65,1	460,0	130,2
Ir(tfac) ₃	514,8	78,0	545,8	152,5
Ir(hfac) ₃	606,3	91,7	637,3	176,3
Ir(ptac) ₃	719,4	108,7	750,4	205,7
Ir(thd) ₃	832,5	125,6	863,5	235,1

Другим способом нахождения значений $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^o$ является обработка p - T данных по трёхпараметрическому уравнению Глю-Кларка (10). Условиям его применения (см. раздел 1.3.1) удовлетворяли данные p - T по трём соединениям: Sc(5Htfac)₃, Sc(7Htfac)₃ и Sc(7Fac)₃. В случае первых двух комплексов в обработку вошли только те точки, которые были получены методом потока (№ 1) в широком температурном интервале (таблица П2), в случае Sc(7Fac)₃ хорошая сходимостъ данных метода потока и статического метода согласно арочному представлению (рисунок П2) позволила провести совместную обработку (таблицы П2, П3). В результате после применения уравнения (10) получены значения $\Delta_{\text{Ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^o$, равные -190 ± 20 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, -180 ± 40 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ и -230 ± 20 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, соответственно.

С тем, чтобы оценить $\Delta_{\text{Ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^o$, к данным по Sc(7Fac)₃ также применили закон Кирхгоффа (13). В результате получено значение $\Delta_{\text{Ж}}^{\Gamma} C_{p,m}^o = -220 \pm 20$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Все вычисленные величины по теплоёмкостям трёх комплексов хорошо согласуются со значениями, рассчитанными по модифицированной методике Чикоса и Акри (таблица 3.3), что, во-первых, обосновывает правомерность использования эмпирических уравнений (8, 9), а, во-вторых, подтверждает справедливость допущения о независимости этой термодинамической функции от температуры.

3.4. Проверка термодинамических данных по β -дикетонатам металлов(III) на достоверность

При построении любой модели, основанной на взаимосвязи состава вещества и его термодинамическими свойствами, необходимо выполнение двух условий – целевые параметры должны быть достоверными и унифицированными. Это возможно только при отнесении термодинамических характеристик (энтальпия и энтропия) комплексов к единой температуре.

3.4.1. Энтальпии и энтропии плавления β -дикетонатов металлов(III) и их отнесение к 298,15 К

Информация о процессе плавления важна по нескольким причинам. Во-первых, температурные зависимости давления пара над твёрдыми и жидкими соединениями различны, что необходимо учитывать при подборе параметров осаждения. Во-вторых, энтальпия и энтропия плавления, являются одними из вкладов в фундаментальную зависимость между термодинамическими характеристиками фазовых переходов:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К}) = \Delta_{\text{тв}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К}) - \Delta_{\text{тв}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К}), \quad (22)$$

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} S_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К}) = \Delta_{\text{тв}}^{\text{г}} S_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К}) - \Delta_{\text{тв}}^{\text{ж}} S_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К}). \quad (23)$$

Данные уравнения можно использовать при проверке термодинамических данных по процессу парообразования на внутреннюю согласованность (при условии, что они отнесены к единой температуре). В таблице 3.4 приведены литературные и наши данные по рассматриваемым комплексам. Значения энтальпий и энтропий плавления отнесены к 298,15 К с помощью следующих уравнений [116]:

$$\Delta_{\text{тв}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^{\text{о}}(T_{\text{пл}}) - \Delta_{\text{тв}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К}) = (\Delta_{\text{тв}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}^{\text{о}} - \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}^{\text{о}}) \cdot (T_{\text{пл}} - 298,15 \text{ К}), \quad (24)$$

$$\Delta_{\text{тв}}^{\text{ж}} S_{\text{м}}^{\text{о}}(T_{\text{пл}}) - \Delta_{\text{тв}}^{\text{ж}} S_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К}) = (\Delta_{\text{тв}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}^{\text{о}} - \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}^{\text{о}}) \cdot \ln(T_{\text{пл}}/298,15 \text{ К}), \quad (25)$$

где $\Delta_{\text{тв}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}^{\text{о}}$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{\text{р,м}}^{\text{о}}$ взяты из таблицы 3.3. Вклад в погрешность от отнесения энтальпий плавления с $T_{\text{пл}}$ на эталонную температуру оценена как 30% от разницы $\Delta_{\text{тв}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^{\text{о}}(T_{\text{пл}}) - \Delta_{\text{тв}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ [189]. Полученные значения $\Delta_{\text{тв}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ и $\Delta_{\text{тв}}^{\text{ж}} S_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Компиляция имеющихся в литературе и полученных в этой работе температур и энтальпий плавления, $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}}H_{\text{м}}^{\circ}$, и рассчитанных из этих данных энтропий плавления, $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}}S_{\text{м}}^{\circ}$, *трис*-ацетилацетонатов металлов и *трис*- β -дикетонатов скандия при температуре плавления $T_{\text{пл}}$ и при 298,15 К.

Вещество	Температура плавления ($T_{\text{пл}}$)	$\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}}H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{пл}})$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}}S_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{пл}})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}}H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ К})$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}}S_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ К})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Ссылка
Al(acac) ₃	463,7	35,2±0,6	75,9±1,3	24,4±3,3	47,1±6,4	[26]
	469	35,0±2,0	74,6±4,3	23,9±3,9	45,1±7,4	[27]
	460	32,7±0,3	71,1±0,7	22,2±3,2	42,8±6,1	[27]
	466,7±0,2	32,7±0,3	71,1±0,7	22,2±3,2	42,8±6,1	[28]
	467,8	(28,7±1,3)	(61,4±2,8)	(17,6±3,6)	(32,0±6,5)	[5]
				23,2±1,7^a	44,4±3,3^a	эта работа
Cr(acac) ₃	488,9±0,5	34,0±0,3	69,5±0,6	21,6±3,7	37,3±6,5	[28]
	486	35,9±1,0	73,9±2,1	23,6±3,8	42,0±6,8	[26]
	494	35,2±0,2	71,3±0,4	22,4±3,8	38,3±6,6	[27]
	487	(28,1±1,3)	(57,7±2,7)	(15,8±3,9)	(25,7±6,4)	[9]
	489	(28,0±1,0)	(57,3±2,0)	(15,6±3,9)	(25,0±6,2)	[29]
				22,5±2,2^a	39,1±3,8^a	эта работа
Fe(acac) ₃	461	34,1±0,9	74,0±2,0	23,5±3,3	45,6±6,4	[27]
	458,8	30,1±0,5	65,6±1,1	19,6±3,2	37,5±6,1	[26]
	459,8	(25,3±1,0)	(55,0±2,2)	(14,9±3,3)	(26,8±6,0)	
	454	(25,9±0,5)	(57,0±1,1)	(15,9±3,1)	(29,6±5,8)	[29]

Вещество	Температура плавления ($T_{пл}$)	$\Delta_{ТВ}^{ж} H_m^0(T_{пл})$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{ТВ}^{ж} S_m^0(T_{пл})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta_{ТВ}^{ж} H_m^0(298,15 \text{ К})$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{ТВ}^{ж} S_m^0(298,15 \text{ К})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Ссылка
	461	(22,7±0,5)	(49,2±1,1)	(12,2±3,2)	(20,8±5,6)	[9]
				21,5±2,3^a	41,4±4,4^a	[46], эта работа
Mn(acac) ₃	421,9	27,7±1,0	65,7±2,4	19,7±2,6	43,2±5,7	[26]
Ru(acac) ₃	503,9	25,0±0,6	49,6±1,2	11,4±4,1	15,0±5,4	[31]
Sc(acac) ₃	460	28,8±1,0	62,6±2,2	18,3±3,3	34,6±6,2	[29]
	461,2±0,3	25,6±0,5	55,5±1,1	15,1±3,3	27,3±5,8	[30]
				16,7±2,3^a	30,7±4,2^a	эта работа
Sc(tfac) ₃	378,7±0,5	30,1±0,8	79,5±2,1	24,1±2,0	61,6±5,1	[30]
Sc(hfac) ₃	369,2±0,4	29,7±0,6	80,4±1,6	23,7±1,9	62,3±5,0	[30]
Sc(ptac) ₃	331,6±0,5	25,2±0,7	76,0±2,1	21,7±1,3	64,8±3,8	[32]
Sc(thd) ₃	425,6±0,5	26,7±0,2	62,7±0,5	11,4±4,6	20,3±8,1	[33]
	(454±1)	(32,5±1,0)	(71,6±2,2)	(13,8±5,7)	(21,1±8,7)	[34]
Sc(tfhd) ₃	423,0±0,3	21,6±1,3	51,1±3,1	7,3±4,5	11,0±6,8	[32]
Sc(Meacac) ₃	484,8±0,8	40,8±1,4	84,2±2,9	27,0±4,4	48,3±7,9	эта работа
Sc(btfac) ₃	399,1±0,5	36,8±1,3	92,2±3,3	27,3±3,1	64,7±7,4	эта работа
Sc(dfac) ₃	371,9±0,5	22,8±0,9	61,3±2,4	17,5±1,8	45,5±4,7	эта работа
Sc(5Fac) ₃	316,1±0,5	30,8±1,2	97,4±3,8	29,2±1,3	92,2±4,1	эта работа
Sc(5Htfac) ₃	309,1±0,5	36,0±1,4	116,5±4,5	35,1±1,4	113,5±4,6	эта работа
			69±1^a			

^a Средневзвешенное значение, погрешности указаны при 95% доверительном интервале.

В случае отсутствия данных по энтальпиям и энтропиям плавления каких-либо *трис*- β -дикетонатных комплексов мы воспользовались правилом Вальдена [190, 191]:

$$\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{пл}})/T_{\text{пл}} \approx \text{константа Вальдена (WC)} \approx 56,5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}. \quad (26)$$

В отличие от известного правила Трутона: $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{кип}})/T_{\text{кип}} = \text{константа}$ [192, 193], правило Вальдена: не привлекло широкого внимания. В 1908 году Пол Вальден изучил набор из 35 соединений (в основном замещённые бензолы, например дифениламин, ацетофенон, дифенилметан, нитробензол, анилин, диметиланилин, а также ангидриды, алифатические сложные эфиры и другие) и обнаружил, что соотношение (26) примерно постоянно для этих несвязанных в жидком состоянии соединений [190]. В недавних работах, посвящённых систематическому исследованию ряда органических молекул схожей структуры, авторы показали, что и чрезвычайно сильно связанные нуклеиновые основания (аденин, тимин, цитозин, гуанин и урацил) [191], и R-замещённые ацетанилиды [194] и бензамиды [160] (где R = алкил, F, Cl, Br, NO₂, NH₂, OH, OCH₃) также подчиняются эмпирическому правилу Вальдена с WC, отклоняющимися от первоначального, «классического», значения из уравнения (26) всего примерно на $\pm 10 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. С практической точки зрения это означает, что соотношение (26) можно легко адаптировать с тем, чтобы достаточно точно оценивать значения $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{пл}})$ для близких по строению молекул, при условии, что по некоторым представителям из этого ряда достоверно известны температуры и энтальпии плавления. Авторы [46] показали, что уравнение (26) выполняется и для *трис*- β -дикетонатов железа (Fe(acac)₃, Fe(tfac)₃, Fe(hfac)₃, Fe(thd)₃) с константой Вальдена WC = $69 \pm 2 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

Из таблицы 3.4 видно, что величины энтропий плавления комплексов скандия(III), которые, по сути, соответствуют обсуждаемой константе, за исключением низкоплавких соединений Sc(5Fac)₃ и Sc(5Htfac)₃ близки. Рассчитанная из представленных в таблице 3.4 (столбец 4, выделены курсивом) средневзвешенная константа Вальдена составила $69 \pm 1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Столь близкие значения констант Вальдена для этих двух рядов *трис*- β -дикетонатов различных металлов позволяет с уверенностью говорить об их применимости при оценке $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{пл}})$. Эта «уточнённая» константа Вальдена важна не только при оценке недостающих энтальпий плавления интересующих соединений с известными температурами плавления, но и может помочь при анализе на согласованность и уточнение экспериментальных данных по плавлению внутри ряда соединений со схожей структурой. Например, по двум соединениям скандия(III) – Sc(Meacac)₃ и Sc(dfac)₃ отсутствуют важные для построения корреляций энтальпии испарения (см. раздел 3.4.2). С использованием полученной константы мы оценили значения $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ К})$ комплексов Sc(Meacac)₃ и Sc(dfac)₃, которые составили $19,7 \pm 5,1$ и $20,4 \pm 3,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, соответственно,

и использовали их с целью уточнения энтальпий испарения этих соединений. Кроме того, такой подход помог нам оценить недостающие данные по энтальпиям и энтропиям испарения $\text{Ir}(\text{acac})_3$, $\text{In}(\text{acac})_3$ и $\text{Rh}(\text{acac})_3$ и сублимации $\text{Ir}(\text{ptac})_3$ и $\text{Ir}(\text{thd})_3$ (см. раздел 3.4.2).

3.4.2. Энтальпии и энтропии сублимации/испарения β -дикетонатов металлов(III) и их отнесение к 298,15 K

Имеющиеся в литературе и полученные в рамках этой работы термодинамические данные по *трис*-ацетилацетонатам металлов и *трис*- β -дикетонатам скандия представлены в таблице 3.5. Кроме того, в таблице 3.5 собраны немногочисленные термодинамические данные по *трис*- β -дикетонатам иридия, которые выбраны с целью тестирования разрабатываемой методики по ряду причин. Во-первых, летучие комплексы этого металла востребованы, так как покрытия на основе иридия широко применяются в различных областях, например, в медицине, катализе, оптике, аэрокосмической отрасли [178]. В то же время эти соединения синтетически труднодоступны, что затрудняет проведение дополнительных термодинамических исследований. Отдельный интерес представляет возможность проверки воспроизводимости выявленных корреляций на ряде комплексов с металлом со значительно большей молярной массой.

Все экспериментальные данные по термодинамическим характеристикам сублимации и испарения были получены на основе измерений различными методами в различных температурных интервалах, поэтому для их анализа необходимо привести энтальпии и энтропии к единой температуре, которая в данной работе была выбрана равной стандартной (298,15 K). Мы обработали наши и литературные данные единообразно: в случае доступа к первичным данным по давлению паров они были аппроксимированы согласно уравнениям (18–20), в остальных случаях мы пользовались законом Кирхгофа. Аргументом в пользу приоритета обработки первичных данных является тот факт, что в большинстве случаев авторы ограничивались указанием только энтальпии парообразования, в то время как она также позволяет получить энтропию парообразования. Рассчитанные таким образом термодинамические характеристики при стандартной температуре также представлены в таблице 3.5. Значения $\Delta_{\text{ТВ,ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ K})$ и $\Delta_{\text{ТВ,ж}}^{\text{г}} S_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ K})$ представлены вместе с комбинированными погрешностями, связанные с экспериментальными условиями измерения давления паров и с отнесением к 298,15 K [148]. В случае отсутствия необходимых сведений, в основном о погрешностях измерений, мы использовали неопределённость, которая, по нашему мнению, наиболее соответствует тому или иному экспериментальному методу. Единообразная обработка всех данных,

имеющихся в литературе и полученных нами, позволила провести тщательный анализ и оценку данных по парообразованию.

Таблица 3.5. Компиляция энтальпий и энтропий сублимации и испарения, $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} H_{\text{м}}^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} S_{\text{м}}^{\circ}$, *трис*-ацетилацетонатов металлов, *трис*- β -дикетонатов скандия и иридия, имеющих в литературе, при средней температуре эксперимента $T_{\text{ср}}$ и при 298,15 К.

Вещество, агрегатное состояние	Метод	Интервал T ($T_{\text{ср}}$), К ^a	$\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} H_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{ср}})$, кДж·моль ⁻¹ ^a	$\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} S_{\text{м}}^{\circ}(T_{\text{ср}})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^a	$\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ К})$, кДж·моль ⁻¹ ^b	$\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\Gamma} S_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ К})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^b	Ссылка
Al(асас) ₃ , тв.	И	422-493 (458)	19,14	–	(30±20)	–	[72, 73]
	К	374-414 (394)	104,74	–	111,0±7	203,2±13	[82]
	И	383-413 (398)	66,0	–	(74±20)	(122±40)	[74]
	К	353-368 (361)	120,0±3,0	–	128,4±5,2	247,9±9,8	[83]
	ГХ	403-473 (438)	24,2	52,7	(33±20)	(78±40)	[62]
	ГХ	323-458 (391)	19,2	42,2	(25±20)	(59±40)	[61]
	СФМ	388-413 (401)	105±2	–	111,2±7	206±13	[58]
	С	388-404 (396)	111±4	–	117,6±3,3	223,1±6,2	[58]
	Т	337-405 (371)	47,0±0,5	–	(52±20)	(80±40)	[35]
	С	426-471 (449)	108,05±0,36	196,54±0,86	117,9±1,9	223,1±4,0	[64]
	ДСК	383-443 (413)	125,6±3,2	–	(133,1±7,8)	–	[5]
	С	432-464 (448)	102,0±3,3	182,7±4,9	111,9±3,6	209,6±6,8	[65]
	К/МС	310-380 (345)	126,8±1,0	–	129,6±1,4	256,6±2,7	[84]
	ГХ	423-471 (447)	105,2±3,6	191,1±2,7	115±10	218±20	[63]
	ТГ	413-443 (428)	93	220	(102±10)	(198±20)	[6]
С	424-468 (446)	108,2±4,6	197,7±8,4	117,7±5,1	223,5±9,8	[66]	

Вещество, агрегатное состояние	Метод	Интервал T (T_{cp}), К ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^{\circ}(T_{cp})$, кДж·моль ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^{\circ}(T_{cp})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^{\circ}(298,15 \text{ К})$, кДж·моль ⁻¹ ^b	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^{\circ}(298,15 \text{ К})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^b	Ссылка
	МКО	376-467 (422)	106,0±2,4	191,9±4,3	113,8±2,8	214,2±5,4	[66]
	К	345-410 (378)	117,31±1,67	–	121,2±2,3	232,8±4,4	[3, 85]
	ТГ	433-463 (448)	107,1	–	114,0±5,3	216,7±9,8	[4]
	К/МС	382-434 (408)	124,5±2,1	232,0±3,9	131,6±2,6	252,5±4,9	[195]
	П	379-460 (419)	117,6±0,4	217,0±0,8	125,5±0,7	239,3±1,3	эта работа, серия 1
	П	378-455 (417)	115,3±0,5	211,1±1,0	123,0±0,8	232,9±1,4	эта работа, серия 2
					123,9±0,9	236,4±1,6	
Al(асас) ₃ , ж.	С	471-536 (504)	77,54±0,33	131,59±0,71	104,3±1,1	199,8±4,8	[64]
	С	468-515 (492)	78,7±1,1	133,6±1,1	104,0±1,2	198,7±4,7	[65]
	ГХ	471-538 (505)	78,5±3,6	133,8±2,7	105±10	202±20	[63]
	ТГ	471-513 (492)	80,2	–	104,2±4,4	200,1±8,7	[4]
	ДСК	460-548 (504)	94±6	–	(120,8±6,4)	–	[27]
					104,2±1,6	199,4±6,2	эта работа
	КР				100,7±1,9	192,0±3,7	эта работа
Cr(асас) ₃ , тв.	И	389-397 (393)	27,76±2,9	–	(31±20)	(14±40)	[75]
	К	374-414 (394)	91,46	–	(97,5±7,0)	(154±13)	[82]

Вещество, агрегатное состояние	Метод	Интервал T (T_{cp}), К ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^{\circ}(T_{cp})$, кДж·моль ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^{\circ}(T_{cp})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^{\circ}(298,15 \text{ К})$, кДж·моль ⁻¹ ^b	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^{\circ}(298,15 \text{ К})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^b	Ссылка
	П	365-421 (385)	112,1	291,2	118±8	206±16	[78]
	СФМ	390-403 (397)	110,8±0,8	185,2±1,6	117±10	205±20	[57]
	ТГ	335-356 (346)	85,9	–	(89±10)	–	[8]
	И	363-393 (378)	39,7	–	(45±20)	(60±40)	[74]
	К	374-398 (386)	123±3	–	129,5±4,4	234,2±7,9	[83]
	ГХ	443-493 (468)	28,8	62,3	(40±20)	(76±40)	[62]
	ГХ	323-463 (393)	28,8	62,3	(35±20)	(64±40)	[61]
	С	462-486 (474)	127,40±0,80	224,00±1,67	138,9±7,5	254±13	[64]
	ДСК	482-619 (551)	141,5±5,6	–	(158±20)	–	[9]
	К	325-375 (350)	126,8±2,1	–	130,1±2,4	265,0±5,0	[84]
	С	357-486 (422)	113,0±2,4	194,8±5,1	120,6±2,9	217,2±5,3	[28]
	К/МС	350-375 (363)	126,8±2,1	–	131,0±3,4	242,2±6,2	[86]
	ГХ	428-483 (456)	126,4±3,6	233,1±2,7	137±10	261±20	[63]
	ТГ	413-443 (428)	91	216	(99±10)	(239±20)	[6]
	К/МС	350-410 (380)	118,7±2,5	206,9±5,9	124,0±1,7	223,1±3,2	[87]
	ТГ	374-418 (396)	111,6±3,0	–	118±10	(194±20)	[10]
	К/МС	320-388 (354)	127,4±0,6	231,5±1,1	131,3±1,1	242,6±2,2	[52]
	МКО	384-476 (430)	127,4±0,5	230,5±0,9	135,8±1,3	254,1±2,9	[52]

Вещество, агрегатное состояние	Метод	Интервал T (T_{cp}), К ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^0(T_{cp})$, кДж·моль ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^0(T_{cp})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^0(298,15 \text{ К})$, кДж·моль ⁻¹ ^b	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^0(298,15 \text{ К})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^b	Ссылка
	К	356-411 (384)	128,20±1,60	–	130,3±3,3	239,4±6,0	[3, 85]
	ТГ	443-465 (454)	120,8	–	124,2±8,9	223±16	[4]
	П	395-477 (436)	118,6±0,5	206,0±0,9	127,6±0,8	230,8±1,3	эта работа, серия 1
	П	401-470 (434)	122,1±1,0	213,0±1,8	131,1±1,3	237,7±2,2	эта работа, серия 2
					129,6±0,9	236,2±1,7	эта работа
Cr(асас) ₃ , ж.	ГХ	483-553 (518)	84,2±3,6	136,8±2,7	113±10	209±20	[63]
	С	490-536 (513)	82,2±2,0	131,8±4,0	110,3±1,5	204,4±5,2	[28]
	ТГ	489-552 (521)	89,9	–	114,0±4,1	212,0±8,3	[4]
	С	491-563 (527)	81,84±0,27	131,21±0,53	111,5±1,4	205,3±5,4	[64]
	ДСК	490-595 (543)	90±3	–	(121,9±3,8)	–	[27]
					111,1±2,0	206,1±6,7	эта работа
In(асас) ₃ , тв.	ГХ	423-478 (451)	95,7±3,6	162,6±2,7	(105±10)	(190±20)	[63]
	П	384-436 (410)	126,7±1,2	229,7±2,1	134,0±2,9	250,4±5,2	эта работа
In(асас) ₃ , ж.	С	435-490 (463)	86,6±0,2	145,2±0,4	(107,9±1,1)	(202,2±4,2)	[67]
	ГХ	478-533 (506)	85,1±3,6	141,1±2,7	(112±10)	(210±20)	[63]

Вещество, агрегатное состояние	Метод	Интервал T (T_{cp}), К ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^{\circ}(T_{cp})$, кДж·моль ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^{\circ}(T_{cp})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^{\circ}(298,15 \text{ К})$, кДж·моль ⁻¹ ^b	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^{\circ}(298,15 \text{ К})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^b	Ссылка
	КР-УС				115,6±4,5	193,3±8,9	эта работа
Sc(acac) ₃ , тв.	И	376-388 (382)	49,8±2,5	–	(38,5±20)	(43,7±40)	[75]
	И	393-453 (423)	58,2±0,8	–	(66,3±20)	(92,9±40)	[76]
	СФМ	380-398 (389)	99,6±0,8	167,4±1,7	105,5±10	184,6±20	[57]
	ТГ	413-443 (428)	95	224	(103,4±10)	(247,3±20)	[6]
	К/МС	330-390 (360)	123,8±2,1	228,0±5,8	127,6±2,4	240,2±4,4	[87]
	ТГ	376-450 (413)	79±1	194±3	(86,9±2,1)	(120,1±3,0)	[19]
	ТГ	420-450 (424)	118±4	–	126,3±6,7	–	[93]
	К/МС	345-391 (386)	119,2±2,1	–	124,9±2,2	–	[88]
	К/МС	330-390 (360)	124,3±4,4	230,7±8,1	128,3±4,5	242,9±8,4	[30]
	С	422-460 (441)	103,2±2,7	179,9±4,7	112,5±5,1	205,5±8,9	[30]
	ТГ	403,2	119,2±0,8	–	126,1±1,1	–	[94]
	П	385-458 (422)	117,6±0,7	212,7±1,2	125,6±0,9	233,4±2,1	эта работа
	П	394-456 (425)	120,7±0,8	217,9±1,5	128,9±1,1	240,7±2,0	эта работа
					126,4±1,1	236,7±2,7	эта работа
Sc(acac) ₃ , ж.	ДСК	455-555 (505)	169±7	–	(196±20)	–	[27]
	ТГ	460-520 (490)	85±4	–	109,8±5,3	–	[93]
	С	463-490 (477)	87,9±1,7	146,4±1,2	111,7±2,8	208,5±4,3	[30]

Вещество, агрегатное состояние	Метод	Интервал T (T_{cp}), К ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^{\circ}(T_{cp})$, кДж·моль ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^{\circ}(T_{cp})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^{\circ}(298,15 \text{ К})$, кДж·моль ⁻¹ ^b	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^{\circ}(298,15 \text{ К})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^b	Ссылка
					111,3±5,0	208,5±8,6	эта работа
	КР				109,7±2,5	206,0±5,0	эта работа
Fe(acac) ₃ , тв.	СФМ	378-405 (392)	99,0±0,8	162,8±1,6	105±10	181±20	[57]
	П	363-423 (393)	114,2	296,6	120±8	215±16	[78]
	ТГ	335-356 (346)	114,9	–	118±10	–	[8]
	К	406-441 (424)	117±16	205±30	125±16	228±30	[46]
	СФМ	373-402 (388)	121±5	–	128,2±7	237,4±13	[58]
	И	381-402 (392)	112±6	–	118±10	246±21	[58]
	П	400-458 (429)	100	–	109±20	–	[46]
	ДСК	513-633 (573)	103,9±5,5		(122±20)		[9]
	МК	298	138±5	–	138±5	–	[196]
	К/МС	309-360 (335)	126,4±1,6	–	130,8±2,0	245,4±3,7	[86]
	Л	338-355 (347)	114,2±1,5	–	117±10	227±20	[92]
	ГХ	453-488 (471)	132,9±3,6	232,6±2,7	144±10	262±20	[63]
	Т	369-388 (379)	124,6±1,3	–	129,8±1,9	244,4±3,6	[89]
	К	369-388 (379)	124,7±1,2	–	129,7±1,8	240,1±3,3	[89]
	ТГ	430-450 (440)	118	–	127±10	–	[95]
ТГ	413-443 (428)	112	259	120±10	283±20	[6]	

Вещество, агрегатное состояние	Метод	Интервал T (T_{cp}), К ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^{\circ}(T_{cp})$, кДж·моль ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^{\circ}(T_{cp})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^{\circ}(298,15 \text{ К})$, кДж·моль ⁻¹ ^b	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^{\circ}(298,15 \text{ К})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^b	Ссылка
	К/МС	340-405 (373)	130,5±2,5	241,2±5,9	135,5±2,7	256,1±5,2	[87]
	П	400-458 (429)	124,1±1,2	223,7±2,7	132,2±2,0	246,4±4,0	[79]
					130,6±1,7	244,4±3,3	[46], эта работа
Fe(асас) ₃ , ж.	ДСК	452-535 (494)	82±1	–	108±5	–	[27]
	ГХ	488-548 (518)	93,3±3,6	154,1±2,7	122±10	226±20	[63]
					110,8±8,9	226±20	[46], эта работа
	КР				109,1±2,9	203,0±5,5	[46], эта работа
Mn(асас) ₃ , тв.	И	383-391 (387)	77,8±0,8	–	(83,5±20)	(174,1±40)	[75]
	П	355-445 (385)	113,0	293,3	118,6±8	309±16	[78]
	ТГ	335-356 (346)	117,3	–	120,4±10	–	[8]
	К/МС	320-380 (350)	124,7±1,9	–	128,0±2,2	238,1±4,0	[86]
	К/МС	340-400 (370)	132,2±2,5	246,4±9,6	137,0±2,4 ^c	259,4±4,4 ^c	[87]
					131,3±3,1	249,6±5,8	эта работа
Mn(асас) ₃ , ж.	КР				111,6±4,0	206,4±8,1	эта работа
Co(асас) ₃ , тв.	И	378-393 (386)	74,9±4,6	–	(81,8±20)	(159,2±40)	[75]
	П	350-430 (390)	107,1	274,5	112,8±8	291,2±16	[78]
	ТГ	335-361 (348)	86,3	–	(89,6±10)	–	[8]
	ДСК	405-477 (453)	142,6±6,9	–	(151,9±20)	–	[15]

Вещество, агрегатное состояние	Метод	Интервал T (T_{cp}), К ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^{\circ}(T_{cp})$, кДж·моль ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^{\circ}(T_{cp})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^{\circ}(298,15 \text{ К})$, кДж·моль ⁻¹ ^b	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^{\circ}(298,15 \text{ К})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^b	Ссылка
	К/МС	318-382 (350)	134,6±2,1	–	138,0±2,4	255,6±4,3	[86]
	ТГ	433-463 (448)	138	311	147,3±10	(336,3±20)	[6]
	К/МС	350-415 (383)	120,1±3,8	207,1±9,6	125,5±1,6 ^c	222,7±4,3 ^c	[87]
					129,2±2,6	241,0±6,0	эта работа
Ru(асас) ₃ , тв.	П	423-493 (458)	127,0±0,5	212,5±1,0	137,1±0,9	240,9±2,6	[80]
	К	398-413 (406)	139,7±2,5	–	150,0±6,7	270±12	[90]
	К	394-441 (418)	148,81±1,68	–	158,1±6,7	277±12	[14]
	К/МС	377-434 (406)	129,1±1,0	210,0±2,5	136,2±1,8	229,4±3,2	[91]
					137,4±1,6	238,3±3,9	эта работа
Ru(асас) ₃ , ж.	КР				126,0±4,4	223,3±6,7	эта работа
Rh(асас) ₃ , тв.	П	412-483 (448)	128,28±0,50	211,63±1,13	138,2±0,9	238,9±2,5	[68]
	К/МС	348-414 (381)	121,65±0,51	199,45±1,32	127,0±1,2	215,7±2,3	[68]
	С	473-498 (486)	100,8±1,9	156,1±2,2	(113±20)	(189±40)	[68]
	П	398-463 (431)	127,1±0,6	207,9±1,0	135,9±1,0	232,4±2,4	[45]
	С	458-521 (490)	127,0±1,0	208,0±1,6	139,8±1,2	241,1±3,1	[45]
					135,7±1,1	230,5±2,5	эта работа
Rh(асас) ₃ , ж.	КР-WC				114,5±5,8	200,9±8,3	эта работа
Ir(асас) ₃ , тв.	П	423-473 (448)	129,3±0,4	212,2±1,0	138,8±2,0	238,1±3,7	[68, 77]

Вещество, агрегатное состояние	Метод	Интервал T (T_{cp}), К ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^0(T_{cp})$, кДж·моль ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^0(T_{cp})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^0(298,15 \text{ К})$, кДж·моль ⁻¹ ^b	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^0(298,15 \text{ К})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^b	Ссылка
	К	383-433 (408)	130,5±1,7	224,4±4,1	137,7±3,3	244,6±5,8	[68, 77]
	МКО	387-513 (450)	101,6±0,9	156,7±2,0	(111,3±3,6)	(183,2±7,4)	[68, 77]
	МКО(1)	387-459 (423)	124,0±1,1	208,9±2,5	132,0±3,0	231,4±5,8	[68, 77]
	МКО(2)	469-513 (491)	75,6±1,1	103,7±2,2	(88,0±4,6)	(135,7±7,6)	[68, 77]
	С	468-518 (493)	86,6±0,9	130,0±2,1	(99,0±1,8)	(162,3±3,3)	[70, 197]
	П	425-463 (444)	127,0±1,2	206,7±2,0	136,4±1,9	232,3±3,5	эта работа
	П	454-533 (494)	123,7±0,8	199,9±1,3	136,2±1,5	232,3±3,0	эта работа
	П	418-515 (467)	126,4±0,5	204,9±0,8	137,2±1,1	233,6±2,5	эта работа
					136,8±1,4	234,3±2,8	
Ir(acac) ₃ , ж.	КР-УС				111,5±7,4	204±15	эта работа
<i>ос</i> -Ir(tfac) ₃ , ТВ.	С	423-453 (438)	116,2±1,7	218,6±3,8	127,4±5,0	248,8±9,8	[70, 197]
<i>гран</i> -Ir(tfac) ₃ , ТВ.	С	414-426 (420)	94,5±4,0	171,4±9,5	104,2±12	198,2±22	[69]
	С	408-424 (416)	88,7±4,5	159,1±8,1	97,7±5,9	185,2±11	[178]
					99±10	188±20	
Ir(tfac) ₃ , ж.	С	402-476 (439)	76,0±0,4	132,2±0,9	97,6±3,2	191,4±7,6	[198]
<i>ос</i> -Ir(tfac) ₃ , ж.	С	458-488 (473)	78,6±1,3	135,4±2,7	105,4±4,6	206±10	[70, 197]

Вещество, агрегатное состояние	Метод	Интервал T (T_{cp}), К ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^0(T_{cp})$, кДж·моль ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^0(T_{cp})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^0(298,15 \text{ К})$, кДж·моль ⁻¹ ^b	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^0(298,15 \text{ К})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^b	Ссылка
<i>гран</i> -Ir(tfac) ₃ , ж.	С	426-441 (434)	75,2±1,3	125,8±2,9	96±15	183±25	[69]
	С	429-448 (439)	59,0±3,5	90,7±5,4	80,4±4,5	149,5±7,5	[178]
					81,7±8,6	152±14	
Ir(hfac) ₃ , тв.	С	358-396 (377)	88,6±2,5	193,5±4,8	96,1±5,2	215±11	[70, 197]
Ir(hfac) ₃ , ж.	С	401-443 (422)	56,4±0,4	99,1±1,1	78,3±2,8	176,0±7,2	[70, 197]
Ir(ptac) ₃ , тв.	КР				122,3±5,2	260±14	эта работа
Ir(ptac) ₃ , ж.	С	416-518 (467)	68,6±0,4	115,4±0,9	103,4±3,2	207,8±8,0	[70, 197]
Ir(thd) ₃ , тв.	КР				130,8±6,8	258±17	эта работа
Ir(thd) ₃ , ж.	С	418-522 (470)	74,0±1,1	115,8±1,9	114,6±4,2	223,0±9,2	[70, 197]
Sc(Meacac) ₃ , тв.	П	414-472 (443)	132,8±0,9	226,1±2,2	144,0±2,4	256,5±5,3	эта работа
Sc(Meacac) ₃ , ж.	КР				117,0±5,0	228,4±7,3	эта работа
	КР-WC				124,3±5,6	223±10	эта работа
					120,2±3,7	226,5±5,9	
Sc(tfac) ₃ , тв.	И	343-366 (355)	28,5±1,3	–	(30,9±20)	(34,5±40)	[76]
	П	363-381 (372)	117,6±1,7	–	123,0±5,1	263±11	[81]
Sc(tfac) ₃ , ж.	И	366-413 (390)	53,1±1,0	–	(67,3±20)	(137,7±40)	[76]
	С	397-457 (427)	82,2±0,8	152,3±1,8	102,0±1,0	205,2±3,2	[64]

Вещество, агрегатное состояние	Метод	Интервал T (T_{cp}), К ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^0(T_{cp})$, кДж·моль ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^0(T_{cp})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^0(298,15 \text{ К})$, кДж·моль ⁻¹ ^b	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^0(298,15 \text{ К})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^b	Ссылка
	П	381-433 (407)	80,8±0,8	–	97,3±1,2	197,0±2,5	[81]
	ТГ	373-403 (388)	78	203	91,8±6,8	(243±17)	[6]
	С	386-464 (425)	82,7±0,3	155,9±0,7	101,9±1,2	208,1±2,6	[30]
					100,5±1,3	203,0±3,1	
	КР				98,9±5,5	201±12	эта работа
Sc(hfac) ₃ , тв.	И	313-348 (331)	60,2±1,3	–	(63,5±20)	(148,3±40)	[76]
	ТГ	333-363 (348)	55	159	(59,6±3,5)	(173±10)	[6]
	К/МС	296-319 (316)	113,4±3,8	–	115,1±3,2	–	[88]
	С	327-365 (347)	109,8±0,7	273,7±1,8	111,4±1,9	279,0±4,7	[30]
	П	304-338 (321)	108,5±1,1	262,9±3,8	110,6±1,3	269,4±4,3	эта работа
					111,3±2,0	273,8±6,3	
Sc(hfac) ₃ , ж.	КР				87,6±2,8	211,5±8,0	
Sc(ptac) ₃ , ж.	К/МС	317-354 (329)	105,4±2,1	–	112,4±3,0	–	[88]
	С	382-452 (417)	67,7±0,8	116,5±1,8	95,2±3,1	192,9±5,6	[32]
					104,1±4,3	193±11	
Sc(thd) ₃ , тв.	ТГ	413-443 (428)	90	218	(108,3±8,4)	(269±14)	[6]
	ТГ	375-424 (400)	97±1	–	119,5±4,0	(192,0±6,0)	[23]
	ТГ	356-414 (385)	98,2±3	–	(110,4±3,6)	–	[93]

Вещество, агрегатное состояние	Метод	Интервал T (T_{cp}), К ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^0(T_{cp})$, кДж·моль ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^0(T_{cp})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^0(298,15 \text{ К})$, кДж·моль ⁻¹ ^b	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^0(298,15 \text{ К})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ^b	Ссылка
	С	387-425 (426)	103,5±5,6	184,9±4,3	121,5±3,1	234,8±5,7	[33]
					120,7±4,8	235±11	
Sc(thd) ₃ , ж.	С	458-558 (508)	76,1±0,4	121,8±2,1	(131,2±2,4)	(259,9±4,2)	[71]
	ДСК	571	80,2±2,3	–	(151,1±3,3)	–	[34]
	ТГ	434-465 (450)	77±2	–	119,2±3,1	(194,2±3,8)	[23]
	ТГ	434-465 (450)	78,7±3	–	(118,3±6,2)	–	[93]
	С	426-492 (426)	76,8±5,8	122,2±4,9	110,2±3,0	214,9±5,0	[33]
					114,6±4,3	215±10	
	КР				109,3±6,6	215±13	эта работа
Sc(pac) ₃ , ж.	К/МС	336-383 (353)	105,0±4,6	–	115,0±5,6	–	[88]
Sc(tfhd) ₃ , ТВ.	С	374-421 (423)	95,1±2,1	167,1±1,6	111,7±5,1	212,7±9,4	[32]
Sc(tfhd) ₃ , ж.	С	427-512 (423)	73,5±2,1	116,0±1,6	104,4±3,4	201,1±6,0	[32]
	КР				104,4±6,8	202±12	эта работа
Sc(dfac) ₃ , ТВ.	П	334-366 (350)	127,3±1,2	252,9±2,3	131,1±3,1	264,7±6,2	эта работа
Sc(dfac) ₃ , ж.	КР				113,6±3,6	219,2±7,8	эта работа
	КР-WC				110,7±4,6	211±11	эта работа
					112,5±2,8	216,5±6,4	
Sc(btfac) ₃ , ж.	П	417-440 (429)	142,4±3,5	229,2±5,6	168±10	302±17	эта работа

Вещество, агрегатное состояние	Метод	Интервал T (T_{cp}), К ^a	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^{\circ}(T_{cp})$, кДж·моль ^{-1 a}	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^{\circ}(T_{cp})$, Дж·моль ^{-1·К^{-1 a}}	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^{\circ}(298,15 \text{ К})$, кДж·моль ^{-1 b}	$\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^{\circ}(298,15 \text{ К})$, Дж·моль ^{-1·К^{-1 b}}	Ссылка
Sc(5Fac) ₃ , ж.	П	327-378 (353)	91,4±0,9	180,4±1,3	101,1±1,8	210,6±3,8	эта работа
Sc(5Htfac) ₃ , ж.	П	343-418 (381)	86,2±0,2	159,8±0,4	100,2±0,7	201,7±1,5	эта работа
	П	413-433 (423)	74,7±4,2	133,9±7,5	96,2±5,6	195±10	эта работа
	С	410-475 (443)	68,4±0,6	119,5±1,0	93,3±2,7	187,8±4,8	эта работа
					99,7±1,3	200,3±2,8	
Sc(7Htfac) ₃ , ж.	П	333-418 (376)	82,3±0,3	150,0±0,5	96,6±0,6	193,2±1,4	эта работа
	С	419-472 (446)	58,9±0,7	97,0±1,2	86,5±3,3	172,6±5,5	эта работа
					96,3±1,2	191,9±2,7	
Sc(7Fac) ₃ , ж.	П	338-433 (386)	91,6±0,3	174,5±0,6	109,8±0,7	229,2±1,5	эта работа
	С	401-471 (436)	78,4±0,5	141,6±0,9	108,9±1,4	225,9±2,8	эта работа
					109,6±1,3	228,5±2,6	

^a Температурный интервал, энтальпии и энтропии парообразования указаны в том виде, как они приведены в литературном источнике.

^b Погрешности $\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^{\circ}(298,15 \text{ К})$ и $\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^{\circ}(298,15 \text{ К})$, включающие в себя неопределённость от определения давления паров и от отнесения к 298,15 К [148], указаны при 68% доверительном интервале, жирным шрифтом выделены значения $\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} H_m^{\circ}(298,15 \text{ К})$ и $\Delta_{ТВ,ж}^{\Gamma} S_m^{\circ}(298,15 \text{ К})$ с расширенными стандартными погрешностями, которые использовались в дальнейших расчётах.

^c Величины $\Delta_{ТВ}^{\Gamma} H_m^{\circ}(298,15 \text{ К})$ и $\Delta_{ТВ}^{\Gamma} S_m^{\circ}(298,15 \text{ К})$ получены путём обработки первичных данных, не опубликованных в [87] (таблица П5).

Несмотря на относительно большое количество опубликованных данных по давлению паров и энтальпиям сублимации и испарения $\text{Al}(\text{асас})_3$, $\text{Cr}(\text{асас})_3$, $\text{Fe}(\text{асас})_3$, $\text{Sc}(\text{асас})_3$, $\text{Sc}(\text{tfac})_3$, $\text{Sc}(\text{hfac})_3$ и $\text{Sc}(\text{thd})_3$, разница в полученных значениях $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\text{Г}} H_{\text{м}}^{\text{О}}(298,15 \text{ К})$ составляет порядка $100 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ по каждому соединению. Это может быть объяснено путём анализа используемых методов, деталей эксперимента и характеристики образцов.

Минимальные значения $\Delta_{\text{ТВ,Ж}}^{\text{Г}} H_{\text{м}}^{\text{О}}(298,15 \text{ К})$ получены изотенископным методом [72–76]. Точность этого метода и его применимость к измерениям β -дикетонатов металлов неоднократно ставили под сомнение из-за реакции ртутного наполнителя нуль-манометра с парами комплексов [64, 66] (см. раздел 1.2.1.2). Поэтому мы полностью пренебрегли его результатами, приведенными в таблице 3.5. Кроме того, заниженные значения энтальпии сублимации получены в работах [61, 62], в которых использовали газохроматографический метод. Анализ результатов показал, что те единичные давления, которые авторы приводят при конкретной температуре, не совпадают с давлениями, рассчитанными из приводимых в этих же работах величин энтальпий и энтропий сублимации. В работе [35] давления насыщенных паров $\text{Sc}(\text{асас})_3$, полученные торсионным методом, значительно завышены в низкотемпературной области и занижены в высокотемпературной. Вероятно, такие результаты вызваны наличием систематической погрешности. Термогравиметрический метод довольно часто используют для исследования летучести предшественников МOCVD [4, 6, 8, 10, 19, 23, 93–95]. Однако на скорость потери массы, используемую в качестве измеряемой величины в этом методе, могут влиять множество факторов, например, режим нагрева, размер образца, диапазон температур и скорость потока [54]. По этой причине результаты этого метода следует считать надёжными только при дополнительном подтверждении альтернативными экспериментальными или эмпирическими методами. Некоторые данные из работ [4, 6, 8, 19, 23, 93–95], согласованные с другими величинами в таблице 3.5, были включены в усреднение. Чтобы получить энтальпии сублимации и испарения из кинетического исследования $\text{Sc}(\text{асас})_3$ и $\text{Sc}(\text{thd})_3$ [93], мы добавили вклад RT [199] к энергии активации E_a , приведенной в [93] (T – температура, при которой был определен кинетический параметр). Так как в случае комплекса $\text{Sc}(\text{thd})_3$ величина $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{Г}} H_{\text{м}}^{\text{О}}(298,15 \text{ К})$ оказалась меньше значения $\Delta_{\text{Ж}}^{\text{Г}} H_{\text{м}}^{\text{О}}(298,15 \text{ К})$, они исключены из рассмотрения. Метод ДСК, используемый при определении энтальпий парообразования [5, 9, 15, 27, 34], также сопряжён с методическими трудностями – необходимо знать калибровочный коэффициент по теплоте. Авторы [5, 9, 15] вычислили его с помощью экспериментов с бензойной кислотой в интервале 328–398 К [59], однако измерения исследуемых комплексов проводили в более высоких интервалах температур и не учитывали зависимость коэффициента от температуры, что привело к наличию

систематической ошибки в результатах их измерений. В работах [27, 34] данные по калибровке отсутствуют, кроме того, в [34] не учитывали возможность сопряжённого процесса разложения. Ещё одно методическое несоответствие обнаружено в работах [6, 88] по $\text{Sc}(\text{tfac})_3$, $\text{Sc}(\text{ptac})_3$ и $\text{Sc}(\text{thd})_3$: давления паров измеряли в интервале температур, включающем в себя плавление. Это приводит к значительной систематической погрешности и существенно снижает достоверность результатов [6, 88]. Не зная температуры плавления, Белова и соавторы [88] ошибочно отнесли свои масс-спектрометрические эксперименты с $\text{Sc}(\text{pac})_3$ к процессу сублимации. Мы провели визуальное измерение температуры плавления этого комплекса на столике Кофлера, которая составила 332-334 К, поэтому результат [88] теперь корректно отнесен к процессу испарения.

Два набора данных по сублимации $\text{Ir}(\text{acac})_3$ сомнительны – результаты статического метода и метода калиброванных объёмов (МКО). Измерения этим методом проводили в очень широком диапазоне (от 0,5 до почти 700 Па) и обрабатывали в целом температурном интервале (МКО, таблица 3.5) и отдельно в низкотемпературном (МКО(1) из таблицы 3.5) и высокотемпературном интервалах (МКО(2) из таблицы 3.5) [68, 77]. Значения энтальпии и энтропии, рассчитанные по результатам низкотемпературных измерений до 70 Па (МКО(1)), находятся в хорошем согласии с данными, полученными другими методами, в то время как термодинамические характеристики, полученные при повышенных температурах (МКО(2)), имеют заниженные значения, как и в случае статического метода. В обоих методах пары образца находятся в замкнутом объёме. Одно из возможных объяснений, предложенных авторами, – обратимые термические превращения комплекса в замкнутом объёме при высоких концентрациях (давлениях) в газовой фазе. Это приводит к образованию ассоциатов с большей молекулярной массой и, как следствие, к снижению давления пара [68, 77]. Это означает, что моновариантное равновесие не соблюдается в условиях обсуждаемых методов, что заставляет отказаться от данных статического метода и МКО, полученных в области высоких температурах.

Анализ данных по $\text{Ir}(\text{tfac})_3$ показал расхождение термодинамических величин (таблица 3.5). Причина кроется в существовании геометрических *гран*- и *ос*-изомеров в случае комплексов с асимметричными лигандами. Известно, что трифторацетилацетонаты металлов после очистки сублимацией представляют собой смесь из 20% *гран*-формы и 80% *ос*-формы [69, 70, 197, 200, 201]. Изомеры обладают различными термическими свойствами [200, 201]. Авторам [70, 197] удалось выделить *ос*-изомер $\text{Ir}(\text{tfac})_3$ путём многократной сублимации и отбора каждый раз вещества, конденсирующегося в узкой высокотемпературной зоне, что позволило им измерить давление насыщенных паров

чистого *ос*-изомера. Однако этот способ оказался неэффективным при выделении *гран*-изомера – в нём всегда присутствовала 5-10% примесь *ос*-изомера [69]. Мы приняли данные [69], но при расчёте средневзвешенного значения процессов сублимации и испарения *гран*- $\text{Ir}(\text{tfac})_3$ увеличили их неопределённость. В дальнейшей работе по выявлению корреляций мы будем использовать данные [198], в которой исследовали стабильную смесь изомеров.

В случае трёх комплексов скандия: $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$, $\text{Sc}(\text{dfac})_3$ и $\text{Sc}(\text{hfac})_3$, провести эксперименты по измерению давления насыщенных паров над жидкими соединениями не удалось ввиду их разложения. Поэтому термодинамические характеристики их испарения рассчитывали косвенно. В работе [30] статическим методом показано, что $\text{Sc}(\text{hfac})_3$ остаётся стабильным в пределах 10 К после плавления. Хотя этого диапазона недостаточно для проведения тензиметрических измерений, он позволяет утверждать, что этот комплекс плавится без разложения, и, следовательно, можно использовать значение энтальпии его плавления как достоверное. Два других комплекса плавятся с разложением, весьма значительным в случае $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$ (см. кривые ДСК первого и второго нагрева образцов, рисунок П3). По этой причине мы воспользовались константой Вальдена (таблица 3.4) с целью получения дополнительного значения энтальпий плавления этих соединений и уточнения энтальпий их испарения. Значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}S_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$, определённые с помощью энтальпий и энтропий плавления, полученных методом ДСК (таблица 3.5, обозначение КР) и оценённых с использованием константы Вальдена (таблица 3.5, КР-WC), совпадали в пределах погрешностей. Следует отметить, что в случае менее термически стабильного комплекса $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$ разница значений $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К}, \text{КР})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К}, \text{КР-WC})$ была значительней ($7,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), чем таковая в случае $\text{Sc}(\text{dfac})_3$ ($2,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), что вполне согласуется с характером кривых ДСК по первому соединению (рисунок П3). При построении корреляций мы использовали средневзвешенные значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}S_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ этих комплексов, полученные двумя способами (см. таблицу 3.6).

В условиях тензиметрических экспериментов комплекс $\text{Ir}(\text{acac})_3$ начинает разлагаться до плавления, поэтому в этом случае применение константы Вальдена является единственным способом расчёта значений его $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}S_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$. Однако данные по энтальпиям плавления отсутствуют по всем β -дикетонатам иридия(III), поэтому мы воспользовались значениями $\Delta_{\text{тв}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ комплексов *ос*- $\text{Ir}(\text{tfac})_3$, *гран*- $\text{Ir}(\text{tfac})_3$ и $\text{Ir}(\text{hfac})_3$, чтобы рассчитать $\Delta_{\text{тв}}^{\text{ж}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ соединений. Затем полученные энтальпии плавления были отнесены к температурам плавления комплексов по уравнению (23) с последующим расчётом константы Вальдена (уравнение (26)). Средневзвешенное значение WC составило $69\pm 5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, она практически совпала с аналогичными

величинами для комплексов скандия(III) и железа(III) (см. раздел 3.4.1), несмотря на существенно большую молярную массу иридия. Необходимая для расчёта температура плавления $\text{Ir}(\text{acac})_3$ равна 543 К [13].

По комплексам $\text{In}(\text{acac})_3$ и $\text{Rh}(\text{acac})_3$ также отсутствуют надёжные термодинамические данные по процессам плавления и испарения. Так как величина WC равна $69 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ во всех трёх рядах *трис*-комплексов Sc, Fe и Ir, мы использовали её с целью оценки значений $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ и $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}S_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ этих соединений. Температура плавления $\text{In}(\text{acac})_3$, измеренная в данной работе, составила 459 К согласно визуальному измерению на столике Кофлера и данным ДТА, а значение $T_{\text{пл}} = 540 \text{ К}$ комплекса $\text{Rh}(\text{acac})_3$ взято из [17].

Критический анализ методов и условий эксперимента, используемых в собранной литературе, позволил исключить сомнительные данные (они приведены в скобках в таблице 3.5), остальные значения $\Delta_{\text{тв,ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ и $\Delta_{\text{тв,ж}}^{\text{г}}S_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ были использованы для расчёта средневзвешенного значения для каждого соединения с использованием в качестве весового коэффициента экспериментальных погрешностей. Такой расчёт позволяет учесть различную степень влияния значений на среднее, что обеспечивает более точное представление данных. Эти средние значения (с расширенной погрешностью для 95% доверительного интервала) выделены жирным шрифтом и использованы нами в дальнейших расчётах.

С использованием данных по энтальпиям и энтропиям плавления из таблицы 3.4 и фундаментальных соотношений (22, 23) полученные средневзвешенные значения были проверены на внутреннюю согласованность. Согласующиеся величины энтальпий и энтропий испарения, рассчитанные по уравнениям (22, 23) (таблица 3.5, обозначение КР) и полученные из экспериментальных данных, были объединены; итоговые средневзвешенные значения собраны в таблице 3.6. В дальнейшем мы будем использовать их при построении методики проверки термодинамических данных на достоверность.

Таблица 3.6. Итоговые значения энтальпий, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}$, и энтропий, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}S_{\text{м}}^{\text{о}}$, испарения *трис*-ацетилацетонатов металлов и *трис*- β -дикетонатов скандия и иридия при 298,15 К, используемые при построении методики проверки термодинамических данных на достоверность.

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К}), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}S_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К}), \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
$\text{Al}(\text{acac})_3$	102,7±1,2	193,9±3,2
$\text{Cr}(\text{acac})_3$	109,5±1,5	199,6±3,6

Соединение	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ K}), \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}S_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ K}), \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
In(acac) ₃	115,6±4,5	193,3±8,9
Sc(acac) ₃	110,0±2,2	206,6±4,3
Fe(acac) ₃	109,3±2,8	204,6±5,3
Mn(acac) ₃	111,6±4,0	206,4±8,1
Ru(acac) ₃	126,0±4,4	223,3±6,7
Rh(acac) ₃	114,5±5,8	200,9±8,3
Sc(Meacac) ₃	120,2±3,7	226,5±5,9
Sc(tfac) ₃	100,4±1,3	202,9±3,0
Sc(hfac) ₃	87,6±2,8	211,5±8,0
Sc(ptac) ₃	104,1±4,3	193±11
Sc(pac) ₃	115,0±5,6	–
Sc(thd) ₃	113,0±3,6	215,0±8,3
Sc(tfhd) ₃	104,4±3,0	201,3±5,4
Sc(dfac) ₃	112,5±2,8	216,5±6,4
Sc(btfac) ₃	168±10	302±17
Sc(5Fac) ₃	101,1±1,8	210,6±3,8
Sc(5Htfac) ₃	99,7±1,3	200,3±2,8
Sc(7Htfac) ₃	96,3±1,2	191,9±2,7
Sc(7Fac) ₃	109,6±1,3	228,5±2,6
Ir(acac) ₃	115,1±7,4	204±15
Ir(tfac) ₃	97,6±3,2	191,4±7,6
Ir(hfac) ₃	78,3±2,8	176,0±7,2
Ir(ptac) ₃	103,4±3,2	207,8±8,0
Ir(thd) ₃	114,6±4,2	223,0±9,2

С помощью проверенных термодинамических характеристик парообразования (отмечены жирным шрифтом в таблице 3.5) были рассчитаны уравнения зависимости давления насыщенных паров комплексов от температуры (таблица 3.7), которые могут использоваться в качестве рабочих при проведении экспериментов MOCVD. В связи с тем, что опыты по осаждению покрытий, как правило, проводят при температурах испарителя 50-180°C, целесообразно привести рабочие уравнения, описывающие зависимости именно в этом интервале температур.

Таблица 3.7. Уравнения зависимости давления насыщенных паров комплексов от температуры.

Соединение, агрегатное состояние	Уравнение
Al(acac) ₃ , тв.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{397,4}{R} - \frac{143339,4}{RT} - \frac{65,2}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Cr(acac) ₃ , тв.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{397,3}{R} - \frac{149069,2}{RT} - \frac{65,3}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Fe(acac) ₃ , тв.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{405,4}{R} - \frac{150039,4}{RT} - \frac{65,2}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
In(acac) ₃ , тв.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{411,3}{R} - \frac{153409,6}{RT} - \frac{65,1}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Mn(acac) ₃ , тв.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{409,8}{R} - \frac{150500,9}{RT} - \frac{64,4}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Co(acac) ₃ , тв.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{398,9}{R} - \frac{147715,1}{RT} - \frac{62,1}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Ru(acac) ₃ , тв.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{399,1}{R} - \frac{156779,8}{RT} - \frac{65,0}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Rh(acac) ₃ , тв.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{393,4}{R} - \frac{155705,9}{RT} - \frac{67,1}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Ir(acac) ₃ , тв.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{394,3}{R} - \frac{155941,2}{RT} - \frac{64,2}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Ir(tfac) ₃ , ж.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{439,7}{R} - \frac{143067,9}{RT} - \frac{152,5}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Ir(hfac) ₃ , тв.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{403,0}{R} - \frac{123440,3}{RT} - \frac{91,7}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Ir(hfac) ₃ , ж.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{448,1}{R} - \frac{130863,9}{RT} - \frac{176,3}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Ir(ptac) ₃ , тв.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{464,0}{R} - \frac{154708,9}{RT} - \frac{108,7}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Ir(ptac) ₃ , ж.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{509,3}{R} - \frac{164729,4}{RT} - \frac{205,7}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Ir(thd) ₃ , тв.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{479,5}{R} - \frac{168247,6}{RT} - \frac{125,6}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Ir(thd) ₃ , ж.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{553,9}{R} - \frac{184695,1}{RT} - \frac{235,1}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Sc(acac) ₃ , тв.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{397,0}{R} - \frac{145630,7}{RT} - \frac{64,5}{R} \ln \frac{T}{298,15}$

Соединение, агрегатное состояние	Уравнение
Sc(Meасас) ₃ , ТВ.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{429,2}{R} - \frac{166927,7}{RT} - \frac{76,9}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Sc(tfac) ₃ , ТВ.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{437,1}{R} - \frac{146345,2}{RT} - \frac{78,3}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Sc(tfac) ₃ , ж.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{451,8}{R} - \frac{146046,8}{RT} - \frac{153,1}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Sc(hfac) ₃ , ТВ.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{461,6}{R} - \frac{138729,8}{RT} - \frac{92,0}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Sc(ptac) ₃ , ж.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{514,0}{R} - \frac{171243,4}{RT} - \frac{225,2}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Sc(thd) ₃ , ТВ.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{470,7}{R} - \frac{162411,2}{RT} - \frac{139,9}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Sc(thd) ₃ , ж.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{570,7}{R} - \frac{190489,2}{RT} - \frac{259,9}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Sc(tfhd) ₃ , ТВ.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{443,1}{R} - \frac{151831,0}{RT} - \frac{134,6}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Sc(tfhd) ₃ , ж.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{547,8}{R} - \frac{179146,2}{RT} - \frac{250,7}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Sc(dfac) ₃ , ТВ.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{434,2}{R} - \frac{153073,7}{RT} - \frac{73,7}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Sc(btfac) ₃ , ж.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{597,1}{R} - \frac{227421,3}{RT} - \frac{199,3}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Sc(5Fac) ₃ , ж.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{493,0}{R} - \frac{156684,8}{RT} - \frac{186,6}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Sc(5Htfac) ₃ , ж.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{470,0}{R} - \frac{151548,3}{RT} - \frac{173,9}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Sc(7Htfac) ₃ , ж.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{476,2}{R} - \frac{152501,3}{RT} - \frac{188,5}{R} \ln \frac{T}{298,15}$
Sc(7Fac) ₃ , ж.	$\ln(p/p_{\text{ref}}) = \frac{544,5}{R} - \frac{175252,6}{RT} - \frac{220,2}{R} \ln \frac{T}{298,15}$

3.4.3. Корреляции между энтальпиями испарения β-дикетонатов металлов(III) и соответствующих β-дикетонов

Широкое обсуждение недостатков экспериментальных методов и качества получаемых энтальпий сублимации и испарения комплексов побудило нас к поиску способа дополнительного подтверждения достоверности термодинамических характеристик, рекомендуемых в таблице 3.5. Для этого мы воспользовались

взаимосвязями между составом соединения и его термодинамическими свойствами, которые должны существовать среди структурно близких соединений – *трис*-комплексов металлов, $M(L)_3$, и соответствующих β -дикетонов, HL. В качестве наиболее подходящего целевого свойства мы рассмотрели энтальпии испарения, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H_{\text{м}}^{\text{o}}(298,15 \text{ K})$, которые сравнили в парах молекул комплекса и лигандов, из которых он состоит (рисунок 3.5). Необходимые для построения корреляций значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H_{\text{м}}^{\text{o}}(298,15 \text{ K})$ β -дикетонов собраны в таблице П6. Они взяты из литературных источников [202, 203] или рассчитаны с помощью метода групповой аддитивности [144, 145, 204] или по эмпирическому уравнению (14) с помощью температуры кипения, предложенному в [164] (таблица П6).

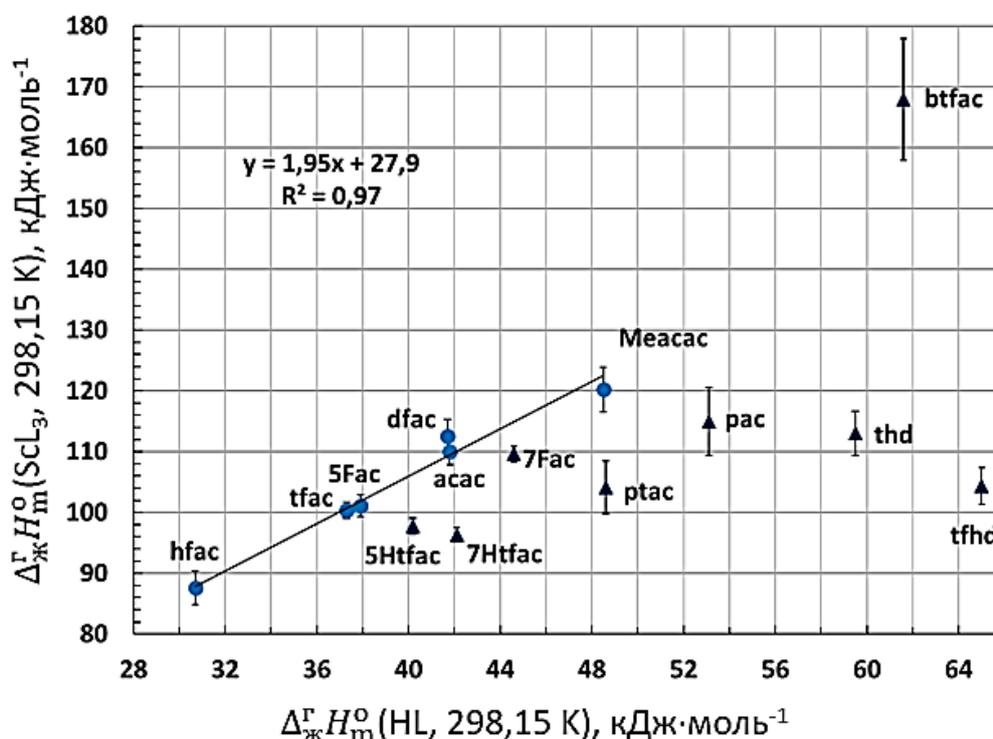


Рисунок 3.5. Зависимость энтальпий испарения, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H_{\text{м}}^{\text{o}}(298,15 \text{ K})$, *трис*- β -дикетонатов скандия (в кДж·моль⁻¹) от энтальпий испарения, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H_{\text{м}}^{\text{o}}(298,15 \text{ K})$, соответствующих β -дикетонов (в кДж·моль⁻¹).

Энтальпии испарения комплексов скандия с β -дикетонами, имеющими небольшие терминальные группы (CH_3 , CF_3 , CHF_2 , C_2F_5), формируют хорошую линейную корреляцию с соответствующими энтальпиями испарения их лигандов (рисунок 3.5):

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H_{\text{м}}^{\text{o}}(\text{Sc}(\text{L})_3, 298,15 \text{ K}) = 1,95 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{r}}H_{\text{м}}^{\text{o}}(\text{HL}, 298,15 \text{ K}) + 27,9 \quad (r^2 = 0,97), \quad (27)$$

что позволяет нам быть уверенными в высоком качестве данных по $\text{Sc}(\text{acac})_3$, $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$, $\text{Sc}(\text{tfac})_3$, $\text{Sc}(\text{hfac})_3$, $\text{Sc}(\text{dfac})_3$ и $\text{Sc}(\text{5Fac})_3$. В то же время величины для остальных соединений

с более объёмными заместителями отклоняются от прямой линии, что особенно явно проявляется в случае комплексов $\text{Sc}(\text{ptac})_3$, $\text{Sc}(\text{thd})_3$, $\text{Sc}(\text{pac})_3$, $\text{Sc}(\text{tfhd})_3$ и $\text{Sc}(\text{btfac})_3$, которые содержат *трет*-бутильные или фенильный заместители. Однако столь сильное отклонение вряд ли можно связать с неверными экспериментальными данными, которые мы отобрали, и методикой, применённой к этому отбору, так как этот феномен наблюдается и в рядах *трис*-комплексов других металлов. Коррелирование энтальпий испарения *трис*- β -дикетонатов иридия с энтальпиями испарения соответствующих β -дикетонов (рисунок 3.6) также хорошо аппроксимируется линейной функцией в случае комплексов $\text{Ir}(\text{acac})_3$, $\text{Ir}(\text{tfac})_3$ и $\text{Ir}(\text{hfac})_3$:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(\text{Ir}(\text{L})_3, 298,15 \text{ K}) = 3,20 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(\text{HL}, 298,15 \text{ K}) - 20,3 \quad (r^2 = 0,99), \quad (28)$$

а значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ K})$ для комплексов с *трет*-бутильными заместителями также отклоняются от неё.

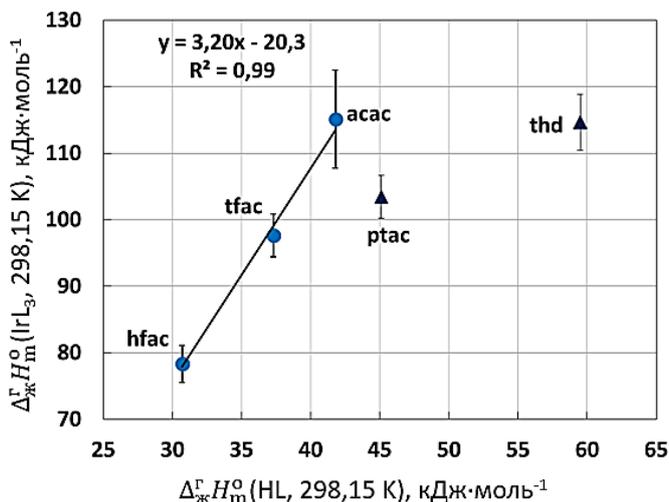


Рисунок 3.6. Зависимость энтальпий испарения, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ K})$, *трис*- β -дикетонатов иридия (в кДж·моль⁻¹) от энтальпий испарения, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ K})$, соответствующих β -дикетонов (в кДж·моль⁻¹).

Это явление отмечали авторы [46] и для ряда комплексов *трис*- β -дикетонатов железа (рисунок 3.7):

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(\text{Fe}(\text{L})_3, 298,15 \text{ K}) = 3,16 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(\text{HL}, 298,15 \text{ K}) - 19,2 \quad (r^2 = 0,99). \quad (29)$$

На рисунок 3.7 нанесены значения энтальпий испарения β -дикетонатов железа(III) из [46], кроме $\text{Fe}(\text{Meacac})_3$. Значение $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ K})$ этого комплекса уточнено с привлечением данных по энтальпиям его образования в твёрдой и газовой фазах [175] в рамках этой работы (таблица П7).

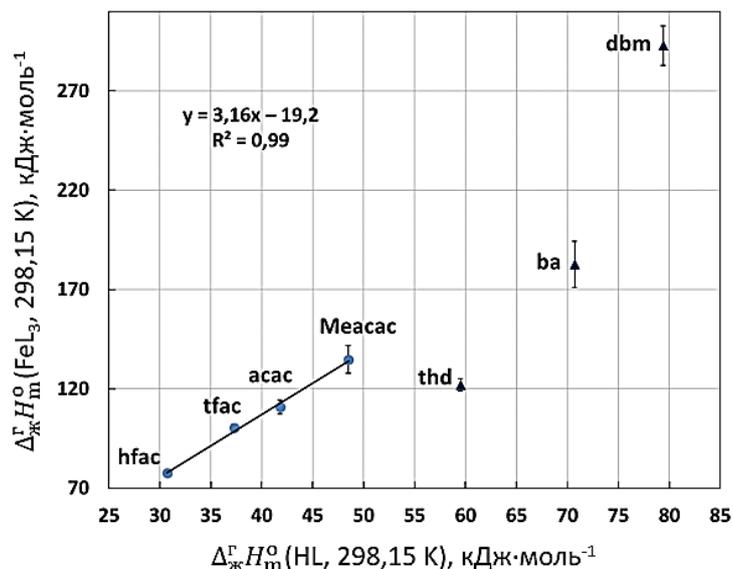


Рисунок 3.7. Зависимость энтальпий испарения, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ K})$, *трис*- β -дикетонатов железа (в кДж·моль⁻¹) от энтальпий испарения, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ K})$, соответствующих β -дикетонов (в кДж·моль⁻¹).

Таким образом, независимо от центрального атома, значения энтальпий испарения укладываются в прямую линию в случае соединений с CH_3 - и CF_3 -группами и отклоняются от неё в случае комплексов с разветвлёнными и ароматическими заместителями. Причина этого явления связана со строением комплексов, в которых наиболее ярко выражены дисперсионные взаимодействия, приводящие к дополнительному снижению (в присутствии *трет*-бутильных групп) или повышению (в присутствии фенильных групп) энтальпии испарения (или сублимации) [205]. Очевидно, что это явление необходимо учитывать при проверке термодинамических данных по $\text{Sc}(\text{L})_3$ или другим комплексам металлов.

3.4.4. Корреляции энтальпий испарения между рядами β -дикетонатов металлов(III)

Одним из способов, который позволит учесть неаддитивные эффекты типа дисперсионных взаимодействий, является построение зависимостей энтальпий испарения между рядами *трис*- β -дикетонатов металлов. Предполагая, что в ряду *трис*- β -дикетонатов одного металла сохраняется общая пропорциональность свойств, различия между их энтальпиями испарения могут быть перенесены на *трис*- β -дикетонатные комплексы других металлов. Это позволит проверить термодинамические данные рассматриваемого ряда соединений на достоверность при условии наличия в нём хорошо определённого набора данных хотя бы по одному хелату, может быть назначен в качестве «базовой» молекулы.

Для демонстрации этого принципа мы скоррелировали энтальпии испарения комплексов скандия (таблица 3.6) и железа [46] (рисунок 3.8). Полученная линейная зависимость указывает на высокую степень достоверности данных по соединениям скандия и железа:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(\text{Sc(L)}_3, 298,15 \text{ K}) = 0,59 \cdot \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(\text{Fe(L)}_3, 298,15 \text{ K}) + 42,6 \quad (r^2 = 0,98). \quad (30)$$

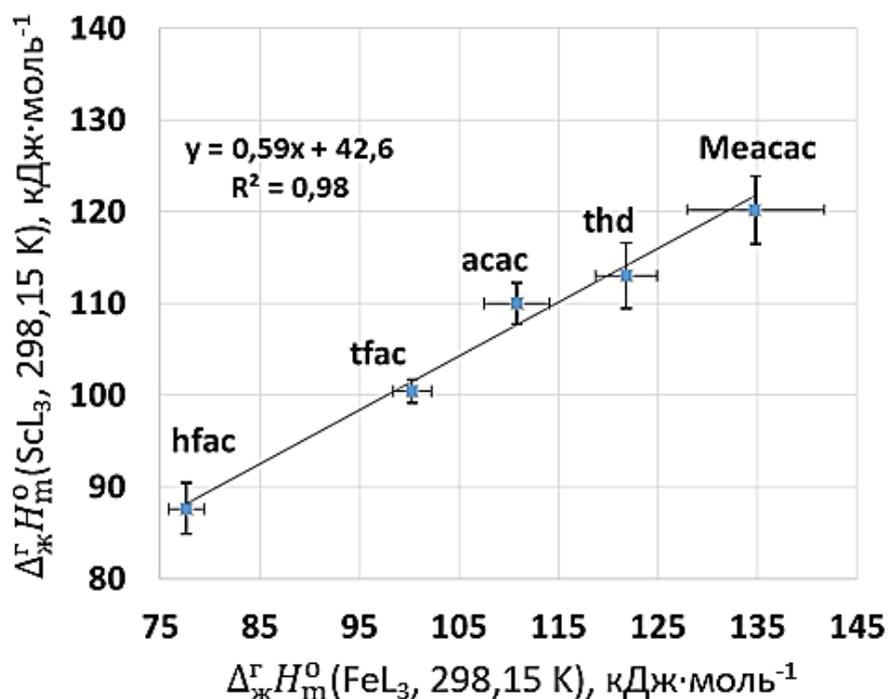


Рисунок 3.8. Зависимость энтальпий испарения, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ K})$, *трис*- β -дикетонатов скандия (в кДж·моль⁻¹) от энтальпий испарения, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ K})$, *трис*- β -дикетонатов железа (в кДж·моль⁻¹).

Таким образом, величины энтальпий испарения комплексов Sc(III) и Fe(III) создают основу для методики, которая позволит проверять на достоверность термодинамические свойства металлсодержащих комплексов с органическими лигандами, ценных в качестве предшественников MOCVD.

Возможности этой методики мы продемонстрировали на примере комплексов иридия(III). Энтальпии их испарения из таблицы 3.6 были соотнесены с соответствующими значениями комплексов скандия (рисунок 3.9.a) и железа (рисунок 3.9.b). В пределах погрешностей данные по иридию удовлетворительны и могут использоваться при оценке давлений паров этих комплексов в условиях процесса MOCVD.

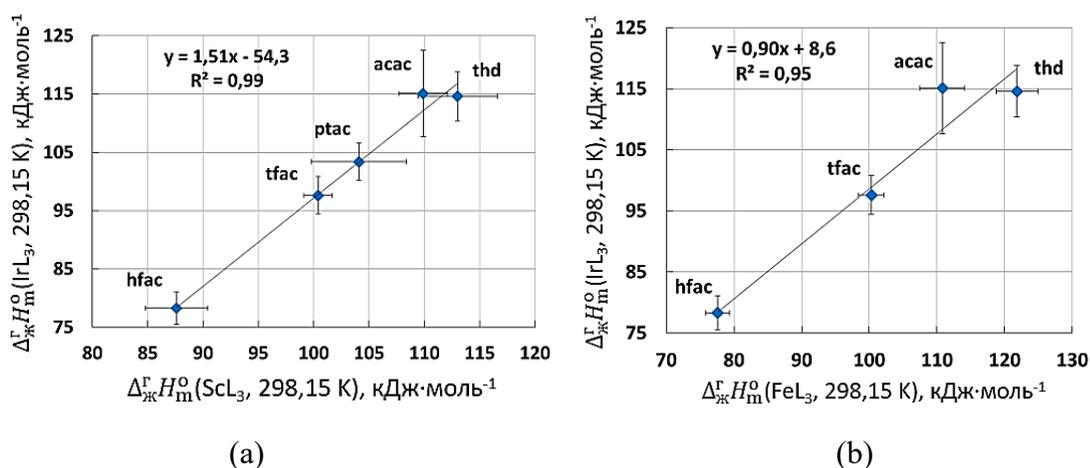


Рисунок 3.9. Зависимость энтальпий испарения, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$, *трис*- β -дикетонатов иридия (в $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) от энтальпий испарения, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$, *трис*- β -дикетонатов скандия (а) (в $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и железа (б) (в $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$).

3.4.5. Влияние центрального атома ацетилацетонатов металлов(III) на энтальпии парообразования

Необходимым условием применения предложенной методики проверки термодинамических данных на достоверность является наличие в анализируемом ряду *трис*- β -дикетонатов металлов хотя бы одной базовой молекулы (см. раздел 3.4.4). Как правило, таковыми являются комплексы с ацетилацетоном. В рамках данной работы мы собрали и проанализировали доступную термодинамическую информацию о парообразовании всех *трис*-ацетилацетонатов металлов, проведя дополнительные тензиметрические эксперименты (см. раздел 3.3) и применив полуэмпирические подходы (см. раздел 3.4.1). В результате был получен массив проверенных величин термодинамических характеристик по процессам сублимации, испарения и плавления *трис*-ацетилацетонатов Al, Cr, In, Sc, Fe, Ir, Mn, Co, Ru и Rh, которые могут использоваться в качестве базовых. Кроме того, мы попытались определить, существуют ли корреляции в ряду соединений, имеющих один и тот же органический компонент, но разный металлический центр.

При рассмотрении ряда ацетилацетонатов металлов было бы разумно построить корреляции между термодинамическими характеристиками *трис*- β -дикетонатов металлов и соответствующих металлоценов, однако термодинамические данные по последним крайне скудны. По этой причине при изучении влияния центрального атома мы использовали простейшую корреляцию от молярной массы, M , *трис*-ацетилацетонатных комплексов (рисунок 3.10), начав со значений $\Delta_{\text{тв}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ из таблицы 3.5. Энтальпия сублимации содержит два независимых вклада: аддитивный вклад от энтальпии испарения

и неаддитивный – от энтальпии плавления (уравнение (22)), поэтому любые корреляции энтальпий сублимации соединений от их состава соединений обычно ограничивают молекулами комплексов одного металла или металлов одной группы, где неаддитивные вклады могут не сильно отличаться. Несмотря на то, что металлы рассматриваемых комплексов принадлежали к разным группам периодической таблицы, мы наблюдали линейную зависимость с удовлетворительным коэффициентом корреляции для комплексов с металлом от алюминия до рутения ($101,07 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$) (рисунок 3.10):

$$\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(\text{M}(\text{асас})_3, 298,15 \text{ К}) = 0,19 \cdot M + 62,3 \quad (r^2 = 0,94) \quad (31)$$

Это означает, что в хелатах, содержащих металлы с атомными массами, сравнимыми с молярной массой β -дикетонатного лиганда ($M(\text{асас}^-) = 99,11 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$), наблюдается равномерный вклад металла в энтальпию сублимации. Начиная с комплекса рутения, кривая выходит на плато.

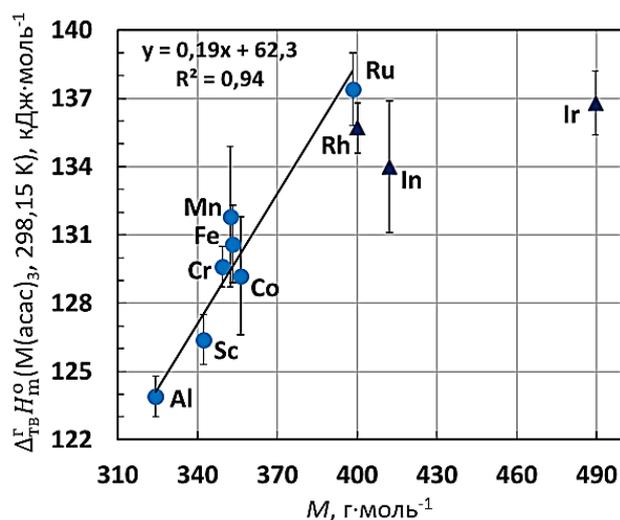


Рисунок 3.10. Зависимость энтальпий сублимации, $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ К})$, трис-ацетилацетонатов металлов (в $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) от молярной массы комплексов (в $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$).

В отличие от энтальпии сублимации, энтальпия испарения молекул, как правило, подчиняется правилам аддитивности [46, 145]. К сожалению, данные по энтальпиям испарения и плавления трис-ацетилацетонатов металлов ограничены, а погрешности в получаемых значениях $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ К})$ велики, так как они обладают относительно низкой термической стабильностью и часто в условиях тензиметрического эксперимента начинают разлагаться уже при плавлении (например, $\text{In}(\text{асас})_3$, $\text{Rh}(\text{асас})_3$ и $\text{Ir}(\text{асас})_3$). Тем не менее, применив полуэмпирические подходы (см. раздел 3.4.1), мы оценили недостающие значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\circ}(298,15 \text{ К})$ упомянутых комплексов (таблица 3.6) и использовали их при построении зависимости от молярной массы. Оказалось, что тенденция в случае жидких

соединений сохраняется (рисунок 3.11). В ряду хелатов с центральным атомом от Al до Ru происходит линейное увеличение энтальпии испарения:

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\text{о}}(\text{M}(\text{асас})_3, 298,15 \text{ К}) = 0,31 \cdot M + 3,2 \quad (r^2 = 0,98), \quad (32)$$

в то время как дальнейшее увеличение атомной массы металла приводит к понижению энтальпии парообразования.

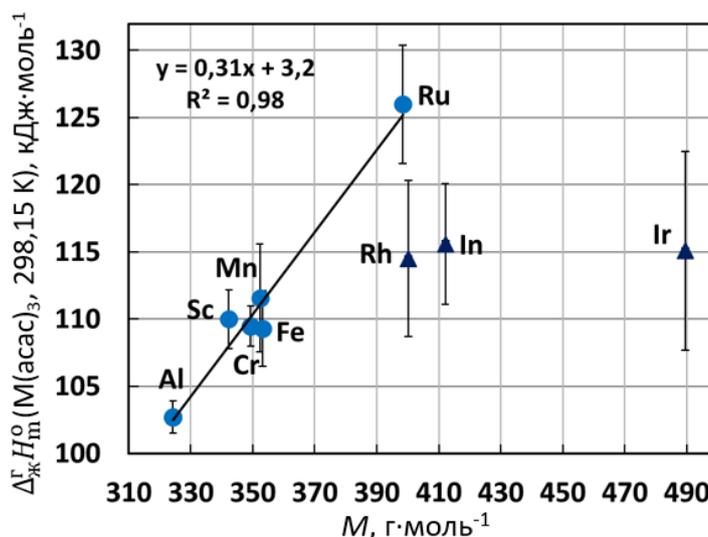


Рисунок 3.11. Зависимость энтальпий испарения, $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$, *трис*-ацетилацетонатов металлов (в кДж·моль⁻¹) от молярной массы комплексов (в г·моль⁻¹).

Предложенный подход к поиску обсуждаемых корреляций может быть развит путём анализа данных по сериям изолигандных *трис*-комплексов с другими β -дикетонами, по которым также имеется достаточное количество термодинамических данных, например, с дипивалоилметаном.

3.4.6. Корреляции энтропий сублимации и испарения β -дикетонатов металлов(III)

Летучесть предшественников зависит от двух параметров – энтальпии и энтропии парообразования. В отличие от энтальпий испарения, энтропия испарения не является аддитивной величиной. По этой причине выявление каких-либо корреляций на её основе крайне проблематично. Однако анализ полученных в рамках работы данных показывает, что при 298,15 К значения этой термодинамической характеристики *трис*-комплексов металлов с различными β -дикетонами варьируют в узком интервале (таблица 3.5): 192-229 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ для соединений скандия и 176-223 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ для соединений иридия. Исключением является только комплекс Sc(btfac)₃ с экспериментальной величиной $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} S_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К}) = 302 \pm 17 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Значительно более высокие величины

$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}S_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ фенилсодержащих комплексов, по-видимому, являются характерной особенностью таких соединений. Из p - T данных [175] мы вычислили значение $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{г}}S_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ комплекса $\text{Fe}(\text{dbm})_3$, которое составило $430,6 \pm 5,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, затем из данных [46] рассчитали $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}}S_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К}) = 7,4 \pm 4,9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, после чего с помощью уравнения (23) получили $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}S_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К}) = 423 \pm 7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Воспользовавшись столь малым различием, мы рассчитали средние значения $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}S_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ комплексов $\text{Sc}(\text{III})$ и $\text{Ir}(\text{III})$, которые равны $210 \pm 20 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и $200 \pm 40 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, соответственно. Более того, аналогичную тенденцию мы наблюдали и на энтропиях сублимации при 298,15 К (таблица 3.5): диапазон этих величин и среднее значение составили 213-274 $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и $250 \pm 40 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ для соединений $\text{Sc}(\text{III})$ и 225-260 $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и $240 \pm 30 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ для соединений $\text{Ir}(\text{III})$.

В ряду *трис*-ацетилацетонатов металлов величины энтропий их сублимации и испарения при 298,15 К практически не зависят от центрального атома (таблица 3.5): интервал сокращается до 230-250 $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ для $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{г}}S_{\text{м}}^{\text{о}}$, среднее значение составило $240 \pm 10 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и 193-223 $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ для $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}S_{\text{м}}^{\text{о}}$, среднее значение равно $200 \pm 20 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Таким образом, и варьирование органической составляющей, и замена центрального атома металла изменяют энтропию парообразования при 298,15 К незначительно. С учётом размерности этой характеристики в $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и погрешностей эксперимента и обработки, очевидно, что основным фактором, влияющим на летучесть соединений, является энтальпия их парообразования. По этой причине в случае отсутствия данных по энтропии сублимации и испарения полученные средние значения при 298,15 К в сочетании с рассчитанной величиной $\Delta_{\text{ТВ,ж}}^{\text{г}}C_{\text{р,м}}^{\text{о}}$ можно использовать для оценки давления насыщенных паров *трис*- β -дикетонатов скандия и иридия, не содержащих фенильные заместители, и *трис*-ацетилацетонатов металлов.

3.5. Нанесение высокоэмиссионных плёнок системы Mg-Sc-O

Основой множества высокочувствительных устройств (приборы ночного видения, масс-спектрометры, передатчики космического излучения, тепловизоры, и другие) являются электронно-оптические преобразователи, в основе принципа действия которых лежит вторичная электронная эмиссия.

В настоящее время в промышленности стеклянные микроканальные пластины (МКП) (рисунок 3.12) широко применяют в качестве вторичных усилителей сигнала в электронно-оптических преобразователях. Эмиссионным слоем в МКП является диоксид

кремния, при энергиях первичных электронов от 200 до 800 эВ он обладает коэффициентом вторичной электронной эмиссии (КВЭЭ) в диапазоне 2,5-3.

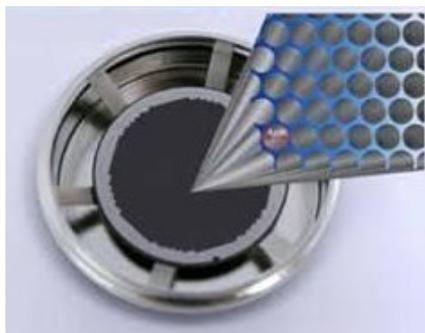


Рисунок 3.12. Микроканальная пластина (МКП).

Нанесение функциональных покрытий на внутреннюю поверхность существующих МКП является одним из эффективных способов создания усилителей сигнала нового поколения (рисунок 3.13).

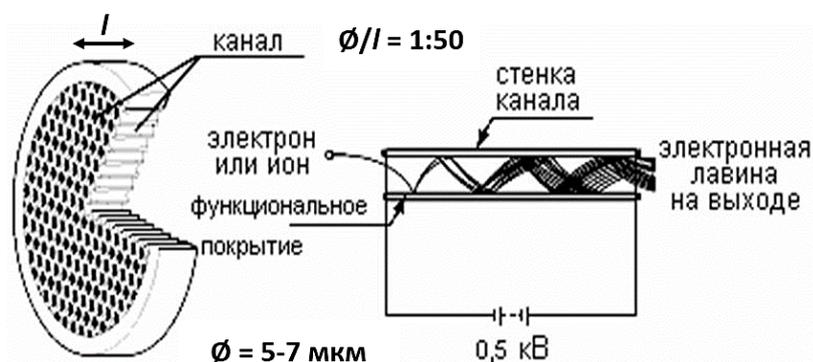


Рисунок 3.13. Предлагаемый подход к совершенствованию современных МКП.

Среди материалов таких покрытий одним из наиболее перспективных эмиттеров вторичных электронов является оксид магния, так как это относительно стабильное вещество, обеспечивающее необходимую степень электронного усиления (КВЭЭ = 4-24 при энергиях первичных электронов 600-2000 эВ) [206–214].

Анализ современной литературы по эмиссионным покрытиям на основе оксида магния показал два ключевых момента. Во-первых, вторичная электронная эмиссия является свойством поверхности (глубина «выбивания» электронов для диэлектриков – от 30 нм до 120 нм), поэтому технология формирования таких материалов имеет принципиальное значение, так как оказывает значительное влияние на состав, микроструктуру и морфологию получаемого слоя [209, 210, 213, 215–217]. В недавних

исследованиях, проведённых в ИНХ СО РАН, показано, что применение MOCVD позволяет формировать слои как чистого MgO, так и композиционные с KBЭЭ, существенно превышающими таковые для покрытий, полученных иными, как правило физическими [197–199, 201–203, 205, 206, 208–219], методами [213]. Кроме того, учитывая сложную конфигурацию 3D изделия МКП, химические газофазные процессы оказываются наиболее подходящими способами получения плёнок данного типа [213, 229, 230]. Несмотря на все вышеобозначенные преимущества работ, в которых использовали MOCVD, крайне мало [213, 229, 230].

Во-вторых, из-за диэлектрической природы покрытия MgO не поддерживают высокий уровень излучения в течение длительного эксплуатационного периода ввиду постепенной поляризации поверхности, что приводит к понижению эффективности вторичной электронной эмиссии и появлению «эффекта памяти» [213, 215, 218, 223, 231]. Для уменьшения поляризации поверхностного слоя, а также дополнительного улучшения рабочих характеристик МКП (уменьшение рабочего напряжения, повышение стабильности и дополнительное увеличение KBЭЭ) применяют принцип легирования. В качестве добавок тестировали различные оксиды и металлы: ZrO₂, RuO₂, CeO₂, Al₂O₃, TiO₂, Y₂O₃, Ru, Au и другие [210, 211, 213, 229, 230]. При этом исследователи отмечали наиболее выраженное улучшение рабочих характеристик материала при очень малых содержаниях легирующей добавки (< 0,1 % ат.) [213]. Столь критический в данном случае параметр как концентрация компонентов в композиционном покрытии можно регулировать путём введения в реакционную зону предшественников в строго определённом соотношении, что может быть реализовано лишь при использовании данных по температурной зависимости давления их насыщенных паров с возможностью экстраполяции в широком интервале давлений (и температур). Знание термодинамики процессов парообразования предшественников с целью контроля их массопереноса необходимо независимо от того, проводят ли эксперимент в равновесных условиях или в кинетическом режиме, так как одним из параметров, влияющих на массоперенос предшественника(ов), является энтальпия при температуре испарителя [232]. Тем не менее, на практике при осаждении высокоэмиссионных покрытий в газофазных процессах пренебрегают термодинамической информацией о парообразовании предшественника(ов), подбирая условия экспериментов эмпирически.

Влияние термодинамики процессов парообразования предшественников на функциональный отклик материала, получаемого с помощью процесса MOCVD, продемонстрировано на примере нанесения высокоэмиссионных плёнок оксида магния, легированного оксидом скандия.

В качестве источника оксида магния использовали комплекс $Mg(tmeda)(thd)_2$, источника оксида скандия – комплементарные со-предшественники $Sc(acac)_3$ или $Sc(thd)_3$. Технологии осаждения монометаллических слоёв оксида магния и оксида скандия в используемом реакторе LP-MOCVD проточного типа (рисунок 3.14), были разработаны ранее [229, 233].



Рисунок 3.14. Реактор проточного типа низкого давления LP-MOCVD.

Эксперименты по осаждению смешанных оксидных систем проводили в присутствии O_2 в качестве газа-реагента при температуре подложки $450^\circ C$, что обусловлено технологическими требованиями к МКП. В качестве подложки использовали кремниевые пластины (100), поскольку ими легко манипулировать при дальнейшем изучении полученных плёнок физико-химическими методами. Парообразование предшественников проводили в двух независимых испарителях. Для получения плёнок с переменным мольным соотношением Mg/Sc изменяли температуру соответствующего испарителя и скорости потоков газа-носителя (Ar), которые определяли на основании данных по летучести предшественников. Для этого использовали зависимости давления насыщенных паров от температуры (трёхпараметрические уравнения из таблицы 3.7 для скандиевых соединений и $\ln(p/p_{ref}) = \frac{459,8}{R} - \frac{160487,9}{RT} - \frac{126,4}{R} \ln \frac{T}{298,15}$ для $Mg(tmeda)(thd)_2$ [180]). Все эксперименты по осаждению покрытий проведены в квазиравновесных условиях парообразования предшественников с контролем их массопереноса. Расчёт теоретической потери массы соединений проведён по следующей формуле:

$$m_{\text{теор}} = \frac{v \cdot t \cdot M_i \cdot p_i}{p_{\text{общ}} \cdot V_m}, \quad (34)$$

где v – скорость потока газа при 273,15 К; t – время эксперимента; M_i – молярная масса соединения; p_i – давление насыщенного пара соединения при заданной температуре испарителя, которое рассчитывали из вышеупомянутых соответствующих трёхпараметрических уравнений; $p_{общ}$ – общее давление в реакторе; V_m – молярный объём газа (22,4 л·моль⁻¹ при 273,15 К).

Следует отметить, что потеря массы всех предшественников, $m_{эксп}$, перешедших в газовую фазу, которую определяли путём взвешивания лодочки с веществом до и после эксперимента, соответствовала теоретической, $m_{теор}$. С тем чтобы проследить влияние на значение КВЭЭ покрытия, использовали соотношение давления насыщенных паров предшественников магния и скандия (p_{Mg}/p_{Sc}). Характеризация плёнок представлена в таблице 3.8, на рисунке 3.15 показана зависимость их КВЭЭ от энергии первичных электронов, на рисунке 3.16 – изображения СЭМ их поверхности и среза.

По данным ЭДС, во всех образцах обнаружены целевые элементы – магний, скандий и кислород, а также примесь углерода (2-4 ат. %). Атомное соотношение Mg/Sc приведено в таблице 3.8 для образцов 1-3, рассчитать его в остальных плёнках не удалось, так как концентрация скандия в них ниже предела обнаружения метода (< 1%). Введение Sc₂O₃ приводит к образованию плёнок с равномерно распределёнными плохо огранёнными частицами, размер которых составляет 40-80 нм по данным СЭМ (в качестве сравнения приведены фотографии плёнок MgO [229]) (рисунок 3.16). Исследование эмиссионных свойств образцов показало, что КВЭЭ повышается при уменьшении вводимого количества источника легирующей добавки. Так, например, в случае использования триацетилацетоната скандия в качестве предшественника (таблица 3.8, образцы 1-5) при соотношении давления паров комплексов p_{Mg}/p_{Sc} вплоть до (5:1) получаемые материалы обладают невысокими эмиссионными характеристиками (< 3,0), профили кривых КВЭЭ близки (рисунок 3.15). Увеличение значений КВЭЭ становится заметным при дальнейшем понижении концентрации паров источника добавки (16:1), причём при соотношении давления паров (29:1) эмиссионные характеристики полученной плёнки превышают таковые плёнок чистого оксида магния, полученных в аналогичных условиях (толщина 100-150 нм): максимальные значения КВЭЭ образца 5 больше на ~20% (рисунок 3.15). При использовании Sc(thd)₃ динамика изменения свойств аналогична.

Таким образом, исследование эмиссионных свойств плёнок показало, что они значительно зависят от соотношения давления насыщенных паров предшественников, что подчёркивает важность контроля их парообразования. На примере системы Mg-Sc-O продемонстрирована важность термодинамически обоснованного подхода к осаждению функциональных покрытий в процессах MOCVD. Наибольшее значение КВЭЭ

соответствует плёнке с наименьшей концентрацией паров легирующей добавки, превышая таковые для плёнок чистого оксида магния.

Таблица 3.8. Характеризация плёнок системы Mg-Sc-O.

Образец	Толщина (по данным СЭМ), нм	p_{Mg}/p_{Sc}	Состав (ЭДС, Mg/Sc)	Максимальное значение КВЭЭ
1	170	1,4	0,6	2,8
2	125	2,2	1,2	2,7
3	105	5	7	2,8
4	125	16	–	4,0
5	125	29	–	6,8
6	390	2,3	–	3,9
7	210	5	–	4,7

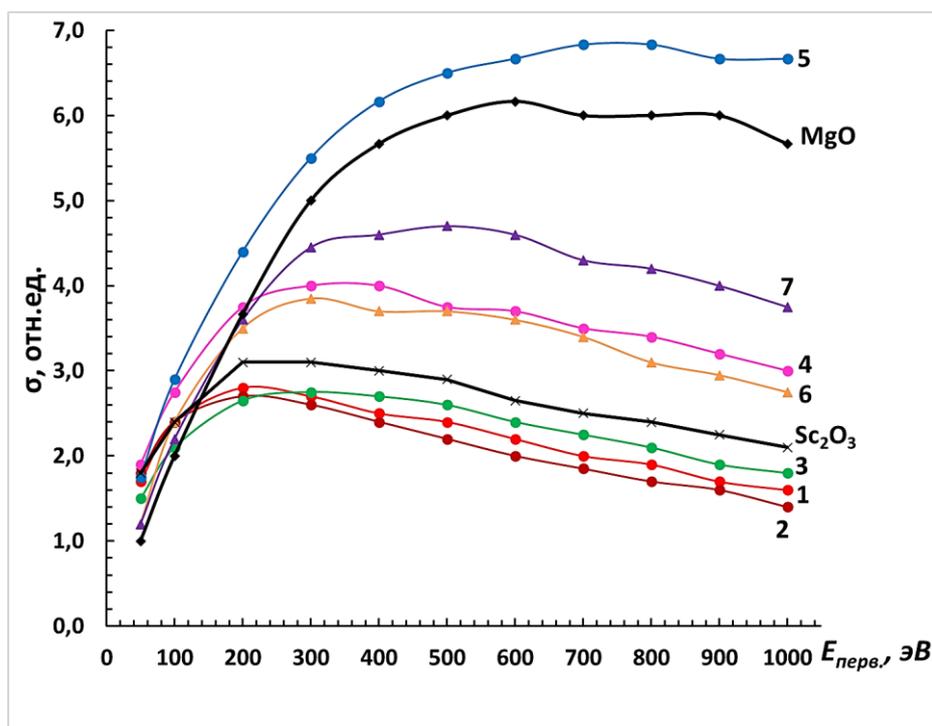
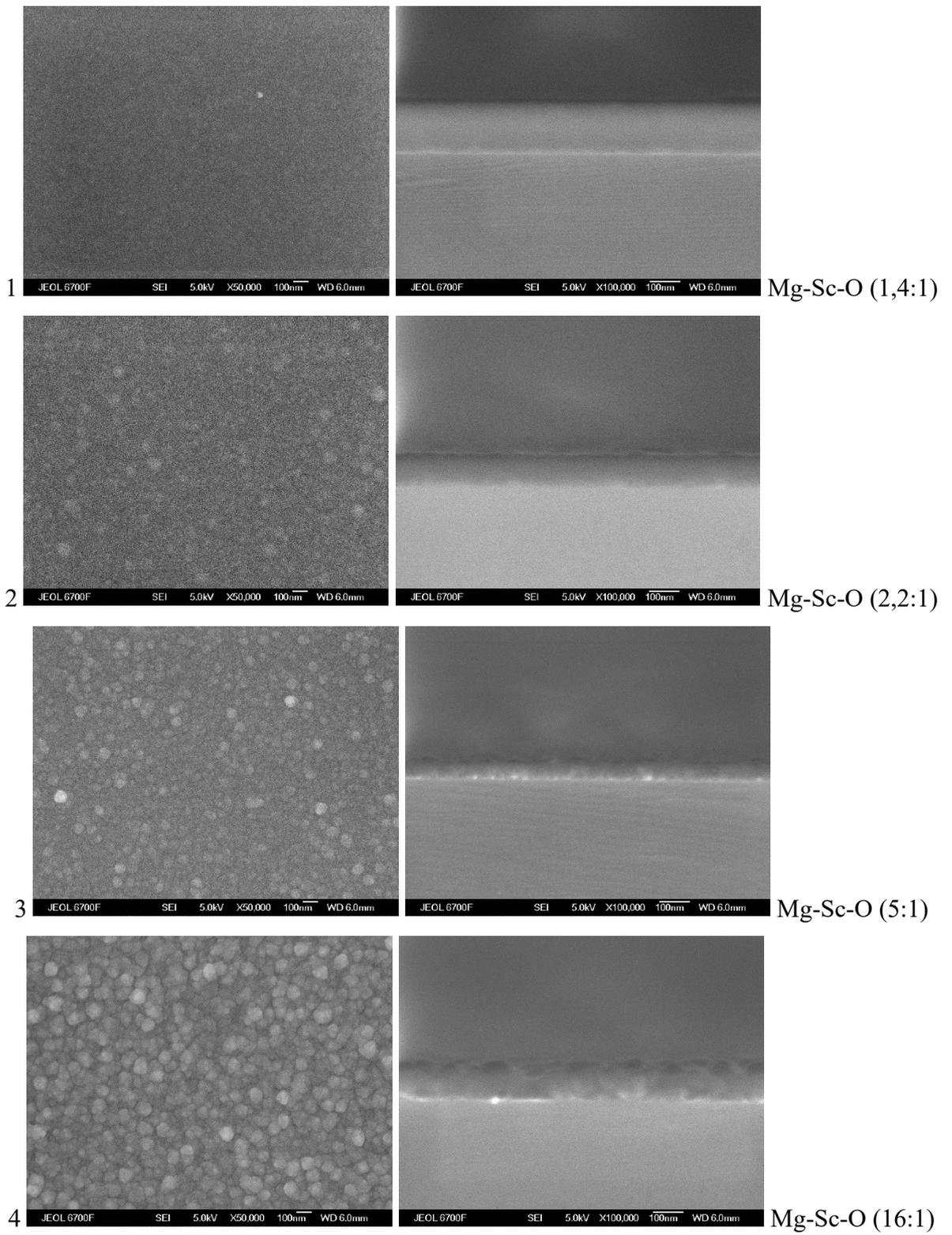


Рисунок 3.15. Зависимость КВЭЭ плёнок системы Mg-Sc-O от энергии первичных электронов.



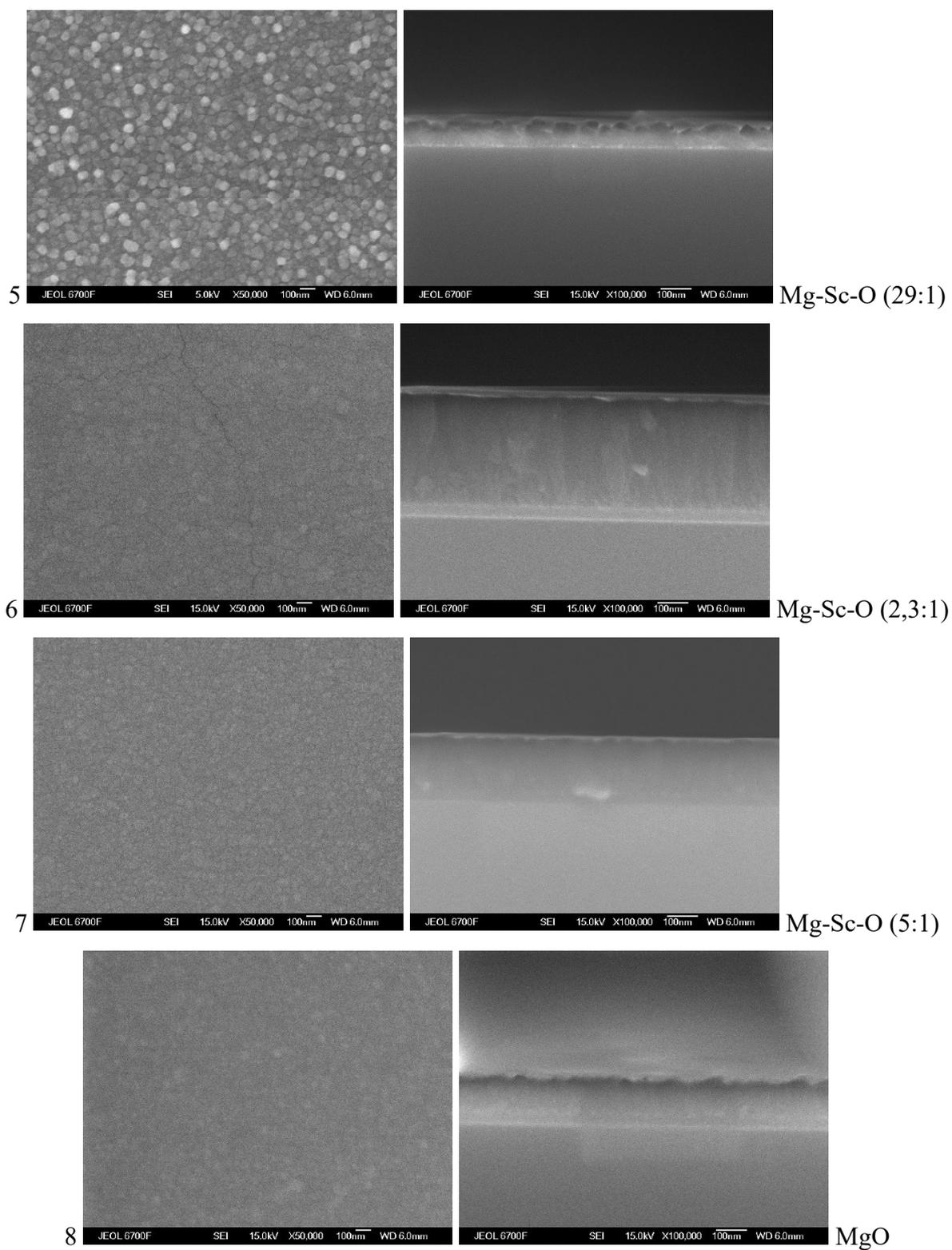


Рисунок 3.16. Электронное микроизображение верхнего слоя и вертикального среза плёнок (в скобках указано задаваемое соотношение паров предшественников).

Заключение

В ходе представленной работы собраны и проанализированы термодинамические данные и результаты по термическому поведению 27 соединений. Для выявления влияния состава лигандов на термические свойства синтезированы 11 β -дикетонатов скандия(III) с различными заместителями в лигандах (CH_3 , CF_3 , CHF_2 , C_2H_5 , C_2F_5 , C_3F_7 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, C_6H_5), включая 5 новых. Все комплексы охарактеризованы современными физико-химическими методами (элементный анализ, ^1H ЯМР-спектроскопия, РФА, МС).

Проведено исследование термического поведения соединений $\text{Sc}(\text{III})$ в конденсированной фазе с помощью методов ТГ/ДТА и ДСК. Исследовано влияние состава лигандов на термическую устойчивость, относительную летучесть, наличие фазовых переходов. Установлен качественный ряд летучести (температура при 50% потере массы): $\text{Sc}(\text{hfac})_3$ (95°C) \gg $\text{Sc}(\text{5Fac})_3$ (147°C) \geq $\text{Sc}(\text{tfac})_3$ (159°C) \approx $\text{Sc}(\text{7Htfac})_3$ (160°C) \approx $\text{Sc}(\text{5Htfac})_3$ (160°C) \approx $\text{Sc}(\text{dfac})_3$ (163°C) \approx $\text{Sc}(\text{ptac})_3$ (163°C) \geq $\text{Sc}(\text{7Fac})_3$ (170°C) $>$ $\text{Sc}(\text{pac})_3$ (198°C) \approx $\text{Sc}(\text{thd})_3$ (203°C) \approx $\text{Sc}(\text{acac})_3$ (206°C) $>$ $\text{Sc}(\text{Meacac})_3$ (239°C) \gg $\text{Sc}(\text{btfac})_3$ (279°C). Получены новые данные по температурам плавления, энтальпиям и энтропиям плавления 8 соединений, а также измерены температурные зависимости теплоёмкости твёрдой фазы 3 комплексов. Получены новые данные по процессам парообразования 9 соединений $\text{Sc}(\text{III})$ и ацетилацетонатов $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{In}(\text{III})$, $\text{Sc}(\text{III})$ и $\text{Ir}(\text{III})$: измерены температурные зависимости давления их насыщенных паров, рассчитаны термодинамические характеристики их сублимации и испарения.

Оценены величины $\Delta_{\text{тв,ж}}^{\text{r}} C_{p,m}^{\text{o}}$ β -дикетонатов скандия(III), иридия(III) и ряда ацетилацетонатов металлов(III) с привлечением эмпирических методик. С помощью этих значений литературные и полученные в этой работе термодинамические характеристики сублимации, испарения и плавления отнесены к единой температуре. Критический анализ стандартизованных литературных данных в совокупности с нашими позволил получить набор взаимосогласованных величин энтальпий и энтропий этих процессов, которые послужили базой при выявлении их зависимостей от центрального атома и лигандного окружения.

Предложены 2 подхода к проверке качества термодинамических данных с помощью значений $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ ($298,15\text{ K}$). Первый способ состоит в линейном коррелировании $\Delta_{\text{ж}}^{\text{r}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ ($298,15\text{ K}$) комплексов и соответствующих β -дикетонатов. Он эффективен в случае соединений с малыми заместителями (CH_3 , CF_3 , CHF_2 , C_2F_5), но не является универсальным в случае присутствия объёмных и разветвлённых заместителей (C_6H_5 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, C_2H_5 , C_3F_7 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) в лигандах. Второй способ базируется на идее сохранения общей пропорциональности свойств в рядах β -дикетонатов разных металлов(III), что

описывается линейной корреляцией величин $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ изолигандных комплексов. Такие зависимости легли в основу методики проверки термодинамических данных на достоверность. Продемонстрирована возможность её применения на примере комплексов иридия(III): $\text{Ir}(\text{acac})_3$, $\text{Ir}(\text{tfac})_3$, $\text{Ir}(\text{hfac})_3$, $\text{Ir}(\text{ptac})_3$ и $\text{Ir}(\text{thd})_3$.

Данная модель подразумевает наличие в ряде проверяемых комплексов базовой молекулы, поэтому в рамках её развития собраны и верифицированы термодинамические данные по ацетилацетонатам $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{In}(\text{III})$, $\text{Sc}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Ir}(\text{III})$, $\text{Mn}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Ru}(\text{III})$, $\text{Rh}(\text{III})$. Установлены линейные корреляции $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ комплексов от их молярной массы. В случае $\Delta_{\text{тв}}^{\text{г}}H_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ подобная зависимость присутствует для комплексов металлов с атомными массами, вплоть до сравнимых с атомной массой ацетилацетонатного лиганда.

С использованием массива термодинамических данных по β -дикетонатам скандия(III) и иридия(III) и ацетилацетонатам металлов(III) показано, что вклад энтропии парообразования в летучесть комплексов менее выражен, чем вклад от энтальпии процесса, и $\Delta_{\text{тв.ж}}^{\text{г}}S_{\text{м}}^{\text{о}}(298,15 \text{ К})$ соединений практически не зависит от центрального атома и лигандного окружения.

С использованием проверенных термодинамических данных проведено осаждение плёнок системы Mg-Sc-O при различных соотношениях давлений паров предшественников в реакторе. В качестве источника оксида магния использовали $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2$, а оксида скандия – $\text{Sc}(\text{acac})_3$ или $\text{Sc}(\text{thd})_3$. Установлена зависимость эмиссионных свойств покрытий от входного соотношения компонентов. Показано, что при соотношении $p_{\text{Mg}}/p_{\text{Sc}}$ 29:1 полученная плёнка обладает лучшими эмиссионными характеристиками по сравнению с чистым оксидом магния. Тестовые MOCVD эксперименты продемонстрировали значимость созданного в рамках данной работы термодинамического подхода к получению надёжных данных о процессах парообразования предшественников при создании функциональных материалов новых составов с помощью процессов MOCVD.

Таким образом, полученные в этой работе данные по синтезу и термическим свойствам β -дикетонатных комплексов скандия(III) важны с точки зрения развития фундаментальных представлений о физикохимии β -дикетонатов металлов. Разработанный термодинамический подход поможет существенно упростить контроль условий парообразования предшественников в процессах MOCVD. Предложенный алгоритм также может быть перенесён как на β -дикетонатные комплексы металлов других степеней окисления, так и на другие классы металлосодержащих соединений.

Результаты работы опубликованы в 6 статьях [94, 178, 195, 234–236].

Основные результаты и выводы

1. Синтезированы 14 β -дикетонатных комплексов с чистотой не менее 99%, 5 из них получены впервые.
2. Проведено исследование термического поведения β -дикетонатов скандия(III) в конденсированной фазе в зависимости от состава лигандов методами ТГ/ДТА и ДСК (14 соединений, из них 8 – впервые). Установлено, что в условиях ТГ эксперимента все соединения переходят в газовую фазу количественно. Построен качественный ряд летучести. Установлено, что соединения с ассиметричными лигандами, имеющие в своём составе удлинённые или разветвлённые алкильные терминальные заместители, являются низкоплавкими. Методом ДСК впервые определены энтальпии и энтропии плавления 5 соединений и получены температурные зависимости теплоёмкости твёрдой фазы комплексов $\text{Sc}(\text{acac})_3$, $\text{Sc}(\text{ptac})_3$ и $\text{Sc}(\text{thd})_3$.
3. Методом потока и статическим методом с мембранным нуль-манометром измерены температурные зависимости давления насыщенных паров и рассчитаны термодинамические характеристики процессов парообразования ряда β -дикетонатов скандия(III) (9 соединений, из них 7 – впервые) и ацетилацетонатов $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{In}(\text{III})$, $\text{Sc}(\text{III})$ и $\text{Ir}(\text{III})$. Количественный ряд летучести соединений скандия(III) подтверждает качественный по данным ТГ; введение различных заместителей приводит к изменению давления насыщенных паров соединений в пределах 5 порядков.
4. Собраны и стандартизованы литературные термодинамические данные по 7 комплексам скандия(III), 5 комплексам иридия(III) и 10 ацетилацетонатам металлов(III). В результате анализа всего массива данных, новых и литературных, получен набор взаимосогласованных значений энтальпий и энтропий сублимации, испарения и плавления при 298,15 К по обширному спектру β -дикетонатов металлов (27 соединений). Этот набор составил базу для разработки методики проверки термодинамических данных на достоверность.
5. Обнаружены линейные корреляции энтальпий испарения при 298,15 К β -дикетонатов $\text{Sc}(\text{III})$ в зависимости от лигандов, не содержащих удлинённых, разветвлённых и ароматических терминальных заместителей. Установлены линейные корреляции энтальпий испарения при 298,15 К в паре β -дикетонатов $\text{Sc}(\text{III})$ и $\text{Fe}(\text{III})$. Исследовано влияние центрального атома на энтальпию и энтропию парообразования при 298,15 К ацетилацетонатных комплексов металлов(III): обнаружена тенденция к линейному повышению значений энтальпии процесса при повышении атомной массы металла от Al до Ru, при этом замена центрального атома металла практически не изменяет величину энтропии парообразования соединений.

6. Разработана методика проверки термодинамических данных по энтальпиям сублимации, испарения и плавления β -дикетонатов металлов(III) на достоверность на основе линейных взаимосвязей свойств между рядами *трис*-комплексов. Эффективность методики продемонстрирована на примере комплексов иридия(III).
7. С использованием проверенных термодинамических данных проведено осаждение плёнок системы Mg-Sc-O методом MOCVD при различных соотношениях давлений паров предшественников в реакторе. Показано, что это соотношение оказывает существенное влияние на эмиссионные свойства плёнок: коэффициент вторичной электронной эмиссии повышается с понижением концентрации паров предшественника легирующей добавки. Таким образом, продемонстрирована важность контроля парообразования предшественников при получении многокомпонентных покрытий.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Жериковой К. В. за помощь в постановке целей и задач исследования и подготовке результатов к публикациям. Отдельную признательность диссертант выражает проф. Веревкину С. П. за предоставленный доступ к оборудованию университета Ростока и ценные советы, к.х.н. Сысоеву С. В. и Сартаковой А. В. за проведение тензиметрических экспериментов и к.х.н. Викуловой Е. С. и Стручевской А. Ю. за помощь в проведении экспериментов по осаждению на реакторе МОСVD. Автор благодарит к.х.н. Зубареву А. П. и Комардину Н. Н. за выполнение элементного анализа, Ткачева С. В. и Компанькова Н. Б. за запись спектров ЯМР, к.х.н. Королькова И. В. за запись порошковых дифрактограмм, к.ф.-м.н. Пищура Д. П. и к.х.н. Зайцева Д. Г. за проведение ДСК экспериментов, к.х.н. Максимовского Е. А. за исследования плёнок СЭМ и ЭДС, Рихтера Э. А. и Забуслаева С. В. за измерения КВЭЭ.

Список литературы

1. Eisentrut, K. J., Sievers, R. E. Volatile rare-earth chelates of 2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dione. // *Inorg. Synth.* – 1968. – Vol. 11. – P. 94–98.
2. Sodhi, R. K., Paul, S. An overview of metal acetylacetonates: developing areas/routes to new materials and applications in organic syntheses. // *Catal. Surv. from Asia.* – 2018. – Vol. 22. – P. 31–62.
3. Siddiqi, M. A., Siddiqui, R. A., Atakan, B. Thermal stability, sublimation pressures and diffusion coefficients of some metal acetylacetonates. // *Surf. Coatings Technol.* – 2007. – Vol. 201. – P. 9055–9059.
4. Gairola, A., Kunte, G. V., Umarji, A. M., Shivashankar, S. A. Determination of the enthalpies of sublimation and evaporation from thermogravimetric data: Application to metalorganic complexes of Al and Cr. // *Thermochim. Acta.* – 2009. – Vol. 488. – P. 17–20.
5. Murray, J. P., Hill, J. O. DSC determination of the fusion and sublimation enthalpy of bis(2,4-pentanedionato)beryllium(II) and tris(2,4-pentanedionato)aluminium(III). // *Thermochim. Acta.* – 1983. – Vol. 63. – P. 211–218.
6. Fahlman, B. D., Barron, A. R. Substituent effects on the volatility of metal β -diketonates. // *Adv. Mater. Opt. Electron.* – 2000. – Vol. 10. – P. 223–232.
7. Yoshida, I., Kobayashi, H., Ueno, K. Differential thermal analysis of some trivalent metal chelates of 1,5-dialkylpentane-2,4-dionates. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1974. – Vol. 47. – N. 9. – P. 2203–2207.
8. Ashcroft, S. J. The measurement of enthalpies of sublimation by thermogravimetry. // *Thermochim. Acta.* – 1971. – Vol. 2. – P. 512–514.
9. Murray, J. P., Hill, J. O. DSC determination of the fusion and sublimation enthalpy of tris(2,4-pentanedionato)Cr(III) and Fe(III). // *Thermochim. Acta.* – 1984. – Vol. 72. – P. 341–347.
10. Pankajavalli, R., Mallika, C., Sreedharan, O. M., Raghunathan, V. S., Antony Premkumar, P., Nagaraja, K. S. Thermal stability of organo-chromium or chromium organic complexes and vapor pressure measurements on tris(2,4-pentanedionato)chromium(III) and hexacarbonyl chromium(0) by TG-based transpiration method. // *Chem. Eng. Sci.* – 2002. – Vol. 57. – P. 3603–3610.
11. Eisentrut, K. J., Sievers, R. E. Thermogravimetric studies of metal β -diketonates. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1967. – Vol. 29. – P. 1931–1936.
12. Isakova, V. G., Baidina, I. A., Morozova, N. B., Igumenov, I. K. γ -Halogenated iridium(III) acetylacetonates. // *Polyhedron.* – 2000. – Vol. 19. – P. 1097–1103.
13. Исакова, В. Г., Семянников, П. П., Гранкин, В. М., Игуменов, И. К. Термическая

- устойчивость β -дикетонатов родия(III) и иридия(III). // Координационная химия. – 1988. – Vol. 14. – N. 1. – P. 57–62.
14. Siddiqi, M. A., Siddiqui, R. A., Atakan, B. Thermal stability, sublimation pressures, and diffusion coefficients of anthracene, pyrene, and some metal β -diketonates. // J. Chem. Eng. Data. – 2009. – Vol. 54. – P. 2795–2802.
15. Murray, J. P., Hill, J. O. DSC determination of the sublimation enthalpy of tris(2,4-pentanedionato)cobalt(III) and bis(2,4-pentanedionato) nickel(II) and -copper(II). // Thermochim. Acta. – 1987. – Vol. 109. – P. 383–390.
16. Морозова, Н. Б., Митькин, В. Н., Игуменов, И. К., Земсков, С. В., Потапова, О. Г. β -Дикетонаты рутения(III). // Координационная химия. – 1989. – Vol. 15. – N. 1. – P. 110–115.
17. Poston, S., Reisman, A. Physical, Thermal and Optical Characterization of Rhodium(III) Acetylacetonate. // J. Electron. Mater. – 1988. – Vol. 17. – N. 1. – P. 57–61.
18. Xie, Y., Wang, D., Fong, H. H. High-Performance Solution-Processed Amorphous InGaZnO Thin Film Transistors with a Metal-Organic Decomposition Method. // J. Nanomater. – 2018. – Vol. 2018. – P. 1–7.
19. Selvakumar, J., Raghunathan, V. S., Nagaraja, K. S. Tris(2,4-pentanedionato)scandium(III) as a precursor for plasmaassisted liquid injection CVD to deposit nanocrystalline scandia thin films. // Chem. Vapor. Depos. – 2009. – Vol. 15. – P. 262–268.
20. Гуревич, М. З., Степин, Б. Д., Комиссарова, Л. Н., Лебедева, Н. Е., Сас, Т. С. Соединения щелочных элементов и скандия с β -дикетонами. // Журнал неорганической химии. – 1971. – Vol. 16. – N. 1. – P. 93–98.
21. Matsubara, N., Kuwamoto, T. Thermogravimetry of metal chelates of 1,1,1-trifluoropentane-2,4-dione in a flow of helium and helium containing ligand vapor. // Anal. Chim. Acta. – 1984. – Vol. 161. – P. 101–108.
22. Жерикова, К. В., Куратьева, Н. В. Кристаллохимическое исследование двух комплексов скандия(III) с пивалоилтрифторацетоном. // Журнал структурной химии. – 2019. – Vol. 60. – N. 10. – P. 1688–1695.
23. Selvakumar, J., Raghunathan, V. S., Nagaraja, K. S. Vapor pressure measurements of Sc(tmhd)₃ and synthesis of stabilized zirconia thin films by hybrid CVD technique using Sc(tmhd)₃, Zr(tmhd)₄, and Al(acac)₃ [tmhd, 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione; acac, 2,4-pentanedione] as precursors. // J. Phys. Chem. C. – 2009. – Vol. 113. – P. 19011–19020.
24. Fleeting, K. A., Davies, H. O., Jones, A. C., O'Brien, P., Leedham, T. J., Crosbie, M. J., Wright, P. J., Williams, D. J. Developing the Chemistry of Novel Scandium β -Diketonates for the MOCVD of Scandium-Containing Oxides. // Chem. Vapor. Depos. – 1999. – Vol. 5. – N. 6. –

P. 261–264.

25. Mészáros-Szécsényi, K., Päiväsaari, J., Putkonen, M., Niinistö, L., Pokol, G. Scandium dipivaloyl methanate as a volatile precursor for thin film deposition. Coupling of mass spectrometer to thermobalance. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2002. – Vol. 69. – P. 65–75.
26. Sabolović, J., Mrak, Ž., Koštrun, S., Janeković, A. Is the enthalpy of fusion of tris(acetylacetonato)metal(III) complexes affected by their potential energy in the crystal state? // *Inorg. Chem.* – 2004. – Vol. 43. – N. 26. – P. 8479–8489.
27. Beech, G., Lintonbon, R. M. Thermal and kinetic studies of some metal complexes of 2,4-pentanedione. // *Thermochim. Acta.* – 1971. – Vol. 3. – P. 97–105.
28. Lazarev, V. B., Greenberg, J. H., Ozerova, Z. P., Sharpataya, G. A. DSC and vapour pressure investigation of some β -diketonates. // *J. Therm. Anal.* – 1988. – Vol. 33. – P. 797–799.
29. Melia, T. P., Merrifield, R. Thermal properties of transition metal compounds. Heat capacity, entropy, enthalpy, free energy and heat of fusion of the tris(acetylacetonato) complexes of scandium(III), vanadium(III), manganese(III), iron(III) and cobalt(III) and the vapour pressure of tris(acetylacetonato) iron(III)–IV. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1970. – Vol. 32. – N. 8. – P. 2573–2579.
30. Zelenina, L. N., Zherikova, K. V., Chusova, T. P., Trubin, S. V., Bredikhin, R. A., Gelfond, N. V., Morozova, N. B. Comprehensive thermochemical study of sublimation, melting and vaporization of scandium(III) beta-diketonates. // *Thermochim. Acta.* – 2020. – Vol. 689. – P. 178639.
31. Zherikova, K. V., Zelenina, L. N., Morozova, N. B., Chusova, T. P. Thermal properties of volatile ruthenium(III) complexes. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2011. – Vol. 108. – P. 1325–1329.
32. Zherikova, K. V., Zelenina, L. N., Chusova, T. P., Gelfond, N. V., Morozova, N. B. Thermodynamic study of sublimation, melting and vaporization of scandium(III) dipivaloylmethanate derivatives. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2016. – Vol. 101. – P. 162–167.
33. Titov, A. A., Titova, E. F., Zelenina, L. N., Chusova, T. P. Joint processing of experimental data on melting, evaporation, and sublimation processes. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2014. – Vol. 88. – N. 6. – P. 1078–1079.
34. Santos, L. S., Roca, S., Airoidi, C. Thermochemical studies of 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione chelates of scandium group elements. // *J. Chem. Thermodyn.* – 1997. – Vol. 29. – N. 6. – P. 661–668.
35. Teghil, R., Ferro, D., Bencivenni, L., Pelino, M. A thermodynamic study of the sublimation processes of aluminium and copper acetylacetonates. // *Thermochim. Acta.* – 1981. – Vol. 44. – P. 213–222.

36. Жилина, М. Н., Карякин, Н. В., Маслова, В. А., Швецова, К. Г., Бусыгина, Г. И., Николаев, П. Н. Теплоёмкость и термодинамические функции ацетилацетоната железа (III). // Журнал физической химии. – 1987. – Vol. 61. – N. 11. – P. 3098–3100.
37. Bespyatov, M. A. Low-Temperature Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Tetrameric Cobalt(II) Acetylacetonate. // J. Chem. Eng. Data. – 2020. – Vol. 65. – N. 11. – P. 5218–5225.
38. Bespyatov, M. A., Kuzin, T. M. Low-temperature thermodynamic properties of $\text{Al}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_3$. // J. Chem. Thermodyn. – 2019. – Vol. 138. – P. 98–103.
39. Naumov, V. N., Frolova, G. I., Bespyatov, M. A., Nemov, N. A., Stabnikov, P. A., Igumenov, I. K. The heat capacity and vibration spectra of tris(1,1,1,5,5,5-hexafluoro 2,4-pentanodionate) iron(III). // Thermochim. Acta. – 2005. – Vol. 436. – N. 1–2. – P. 135–139.
40. Bespyatov, M. A., Chernyaikin, I. S., Naumov, V. N., Stabnikov, P. A., Gelfond, N. V. Low-temperature heat capacity of $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$. // Thermochim. Acta. – 2014. – Vol. 596. – P. 40–41.
41. Bespyatov, M. A., Naumov, V. N. Bespyatov, M. A., Naumov, V. N. Phase transition in $\text{Fe}(\text{C}_{11}\text{O}_2\text{H}_{19})_3$ at 115.25 K. // Thermochim. Acta. – 2007. – Vol. 463. – N. 1–2. – P. 90–92.
42. Chernyaikin, I. S., Bespyatov, M. A., Dorovskikh, S. I., Kuzin, T. M., Gel'fond, N. V., Morozova, N. B. Low-Temperature Thermodynamic Properties of Cobalt Trisdipivaloyl Methanate. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2020. – Vol. 65. – N. 5. – P. 650–654.
43. Bespyatov, M. A., Chernyaikin, I. S., Stabnikov, P. A., Tsygankova, A. R., Kuzin, T. M., Gelfond, N. V. Low-temperature thermodynamic properties of dimeric tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) europium. // J. Chem. Thermodyn. – 2020. – Vol. 140. – P. 105904.
44. Bespyatov, M. A. Low-temperature thermodynamic properties of dimeric tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) terbium. // J. Chem. Thermodyn. – 2020. – Vol. 147. – P. 106123.
45. Zherikova, K. V., Zelenina, L. N., Pishchur, D. P., Emel'yanenko, V. N., Shoifet, E., Schick, C., Verevkin, S. P., Gelfond, N. V., Morozova, N. B. Thermochemical study of rhodium(III) acetylacetonate. // J. Chem. Thermodyn. – 2016. – Vol. 102. – P. 442–450.
46. Zherikova, K. V., Verevkin, S. P. Error or exemption to the rule? Development of a diagnostic check for thermochemistry of metal-organic compounds. // RSC Adv. – 2020. – Vol. 10. – P. 38158–38173.
47. Verevkin, S. P., Zaitsau, D. H., Schick, C., Heym, F. Development of Direct and Indirect Methods for the Determination of Vaporization Enthalpies of Extremely Low-Volatile Compounds. / S. P. Verevkin, D. H. Zaitsau, C. Schick, F. Heym // Handbook of thermal analysis and calorimetry / S. Vyazovkin, N. Koga, C. Schick. – Amsterdam, – 2018. – Vol. 6. –

Р. 1–46.

48. Зеленина, Л. Н. Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика. Методы тензиметрии для исследования свойств летучих координационных соединений : метод. пособие / Л. Н. Зеленина ; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск : РИЦ НГУ, 2015. – 49 с.
49. Суворов, А. В. Термодинамическая химия парообразного состояния / А. В. Суворов – Л. : Изд-во Наука, 1970. – 208 с.
50. Davydova, E. I., Sevastianova, T. N., Suvorov, A. V, Timoshkin, A. Y. Molecular complexes formed by halides of group 4,5,13–15 elements and the thermodynamic characteristics of their vaporization and dissociation found by the static tensimetric method. // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 254. – N. 17. – P. 2031–2077.
51. Verevkin, S. P. 2 Phase Changes in Pure Component Systems: Liquids and Gases. / S. P. Verevkin // *Measurements of the thermodynamic properties of multiple phase. Experimental Thermodynamics* / R. D. Weir, T. W. D. Loos. – Amsterdam, 2005. – P. 5–30.
52. Semyannikov, P. P., Igumenov, I. K., Trubin, S. V., Chusova, T. P., Semenova, Z. I. Thermodynamics of chromium acetylacetonate sublimation. // *Thermochim. Acta.* – 2005. – Vol. 432. – P. 91–98.
53. Nagrimanov, R. N., Samatov, A. A., Nasyrova, T. M., Buzyurov, A. V., Mukhametzyanov, T. A., Schick, C., Solomonov, B. N., Verevkin, S. P. Long-chain linear alcohols: Reconciliation of phase transition enthalpies. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2020. – Vol. 146. – P. 106103.
54. Verevkin, S. P., Ralys, R. V., Zaitsau, D. H., Emel'yanenko, V. N., Schick, C. Express thermo-gravimetric method for the vaporization enthalpies appraisal for very low volatile molecular and ionic compounds. // *Thermochim. Acta.* – 2012. – Vol. 538. – P. 55–62.
55. Eames, I. W., Marr, N. J., Sabir, H. The evaporation coefficient of water: a review. // *Int. J. Heat Mass Transf.* – 1997. – Vol. 40. – N. 12. – P. 2963–2973.
56. Pound, G. M. Selected Values of Evaporation and Condensation Coefficients for Simple Substances. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1972. – Vol. 1. – N. 1. – P. 135–146.
57. Melia, T. P., Merrifield, R. Vapour pressures of the tris(acetylacetonato) complexes of scandium(III), vanadium(III) and chromium(III). // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1970. – Vol. 32. – P. 1489–1493.
58. Sachinidis, J., Hill, J. O. A re-evaluation of the enthalpy of sublimation of some metal acetylacetonate complexes. // *Thermochim. Acta.* – 1980. – Vol. 35. – P. 59–66.
59. Murray, J. P., Cavell, K. J., Hill, J. O. A DSC study of benzoic acid: a suggested calibrant compound. // *Thermochim. Acta.* – 1980. – Vol. 36. – P. 97–101.
60. Емелина, А. Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия : учеб.-метод. пособие

- / МГУ; лаб. хим. фак.; сост. : А. Л. Емелина. – М. : Изд-во МГУ, 2009. – 42 с.
61. Волков, С. В., Мазуренко, Е. А., Бублик, Ж. Н. Газохроматографическое определение термодинамических характеристик ряда β -дикетонатных комплексов металлов в газовой фазе. // Украинский химический журнал. – 1978. – Vol. 44. – N. 6. – P. 570–573.
62. Волков, С. В., Мазуренко, Е. А., Бублик, Ж. Н. Влияние природы заместителей в β -дикетонатах на их термодинамические характеристики. / С. В. Волков, Е. А. Мазуренко, Ж. Н. Бублик // Структура, свойства и применение β -дикетонатов металлов : Сб. / отв. ред. В. И. Спицын – М. : Изд-во Наука, 1978. – P. 119–122.
63. Мазуренко, Е. А., Герасимчук, А. И. Координационные соединения металлов в газовой фазе. // Украинский химический журнал. – 1993. – Vol. 59. – N. 5. – P. 526–536.
64. Игуменов, И. К., Чумаченко, Ю. В., Земсков, С. В. Тензиметрическое изучение летучих β -дикетонатов металлов / И. К. Игуменов, Ю. В. Чумаченко, С. В. Земсков // Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов : Сб. / отв. ред. В. И. Спицын – М. : Изд-во Наука, 1982. – P. 100–120.
65. Гринберг, Я. Х., Лазарев, В. Б., Заверняев, А. Ю., Шрейдер, В. А., Чепик, С. Д. Термодинамические свойства трис-ацетилацетоната алюминия. // Журнал физической химии. – 1986. – Vol. 60. – P. 1386–1389.
66. Semyannikov, P. P., Igumenov, I. K., Trubin, S. V., Chusova, T. P., Semenova, Z. I. Thermodynamics of sublimation of aluminium triacetylacetonate. // Thermochim. Acta. – 2006. – Vol. 451. – P. 80–83.
67. Игуменов, И. К., Герасименко, Т. Ю., Исакова, В. Г. Давление насыщенного пара некоторых β -дикетонатов алюминия, галлия, индия. // Известия СО АН СССР. – 1985. – Vol. 1. – P. 42–44.
68. Morozova, N. B., Zharkova, G. I., Semyannikov, P. P., Sysoev, S. V., Igumenov, I. K., Fedotova, N. E., Gelfond, N. V. Vapor pressure of precursors for CVD on the base of platinum group metals. // J. Phys. IV. – 2001. – Vol. 11. – P. 609–616.
69. Исакова, В. Г. Летучие бета-дикетонаты иридия(III) и родия(III). : Дис. ... канд. хим. наук. / В. Г. Исакова ; Новосибирск, ИНХ СО РАН – 1985.
70. Игуменов, И. К., Жаркова, Г. И., Исакова, В. Г., Земсков, С. В. β -Дикетонаты благородных металлов / И. К. Игуменов, Г. И. Жаркова, В. Г. Исакова, С. В. Земсков // Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов : Сб. / отв. ред. В. И. Спицын, Л. И. Мартыненко – М. : Изд-во Наука, 1985. – P. 36–51.
71. Константинов, С., Дудчик, Д., Поляченко, О. Изменение летучести β -дикетонатов в ряду редкоземельных элементов / С. Константинов, Д. Дудчик, О. Поляченко // Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов : Сб. / отв. ред. В. И. Спицын – М. : Изд-во

- Наука, 1985. – P. 148-160.
72. Berg, E. W., Truemper, J. T. A study of the volatile characteristics of various metal β -diketone chelates. // *J. Phys. Chem.* – 1960. – Vol. 64. – N. 4. – P. 487–490.
73. Berg, E. W., Truemper, J. T. Vapor pressure-temperature data for various metal β -diketone chelates. // *Anal. Chim. Acta.* – 1965. – Vol. 32. – P. 245–252.
74. Fontaine, R., Pommier, C., Guiochon, G. Vapor pressure and thermal stability of chromium and aluminum chelates. // *Bull. Soc. Chim. Fr.* – 1972. – N. 8. – P. 3011–3015.
75. Wood, J. L., Jones, M. M. Coordinate Bond Energies and Inner Orbital Splitting in Some Tervalent Transition Metal Acetylacetonates. // *Inorg. Chem.* – 1964. – Vol. 3. – N. 11. – P. 1553–1556.
76. Комиссарова, Л. Н., Гуревич, М. З., Сас, Т. С., Степин, Б. Д. Давление пара β -дикетонатов скандия. // *Журнал неорганической химии.* – 1978. – Vol. 23. – P. 3145–3147.
77. Morozova, N. B., Semyannikov, P. P., Sysoev, S. V., Grankin, V. M., Igumenov, I. K. Saturated vapor pressure of iridium(III) acetylacetonate. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2000. – Vol. 60. – P. 489–495.
78. Gotze, H. J., Bloss, K., Molketin, H. Vapor pressure determination of acetylacetonates. // *Z. Phys. Chem.* – 1970. – Vol. 73. – P. 314–320.
79. Стабников, П. А., Сысоев, С. В., Ванина, Н. С., Трубин, С. В., Семянников, П. П., Игуменов, И. К. Давления паров бета-дикетонатов железа(III). // *Эл. Журнал “Исследовано в России.”* – 2001. – P. 237–244.
80. Вуков, А. Ф., Морозова, Н. В., Игуменов, И. К., Сысоев, С. В. Investigation of thermal properties of ruthenium(III) β -diketonate precursors for preparation of RuO₂ films by CVD. // *J. Therm. Anal.* – 1996. – Vol. 46. – P. 1551–1565.
81. Matsubara, N., Kuwamoto, T. Vapor Pressures and Enthalpies of Sublimation and Evaporation of Trifluoroacetylacetonates in Helium and Helium Containing the Ligand Vapor. // *Inorg. Chem.* – 1985. – Vol. 24. – P. 2697–2701.
82. Frankhauser, W. A. Vapor pressure studies on metal chelates. : Master’s Thesis / W. A. Frankhauser ; Air Force Inst. of Tech., School of Engineering – 1965.
83. Naghibi-Bidokhti, H. Thermochemical studies of sublimation and solvation of some metal β -diketonate complexes. : Ph.D. Thesis / H. Naghibi-Bidokhti ; University of Surrey – 1977.
84. Алиханян, А. С., Малкерова, И. П., Гринберг, Я. Х., Лазарев, В. Б., Богданов, В. А., Горгороаки, В. И., Шрейдер, В. А. Термодинамика сублимации ацетилацетонатов Al, Cr, Y, Zr. // *Доклады Академии наук СССР.* – 1987. – Vol. 292. – N. 2. – P. 376–379.
85. Siddiqui, R. A. Experimental investigations of thermodynamic properties of organometallic compounds. : Ph.D. Thesis / R. A. Siddiqui ; The University of Duisburg-Essen – 2009.

86. Малкерова, И. П., Алиханян, А. С., Севастьянов, В. Г., Гринберг, Я. Х., Горгораки, В. И. Особенности термического поведения ацетилацетанатов 3*d*-переходных металлов. // Журнал неорганической химии. – 1990. – Vol. 35. – P. 413–418.
87. Semyannikov, P. P., Igumenov, I. K., Trubin, S. V., Asanov, I. P. *In situ* mass spectrometry during thermal CVD of the tris-acetylacetonates of 3-d transition metals. // J. Phys. IV. – 2001. – Vol. 11. – P. 995–1003.
88. Белова, Н. В., Гиричев, Г. В., Гиричева, Н. И., Зайцева, И. Г., Зябко, И. О., Краснов, А. В., Кузьмина, Н. П., Шлыков, С. А. Масс-спектрометрическое изучение процессов парообразования некоторых β-дикетонатов скандия. // Химия и химическая технология. – 2012. – Vol. 55. – N. 3. – P. 50–54.
89. Ribeiro da Silva, M. A. V., Monte, M. J. S., Huinink, J. Vapour pressures and standard molar enthalpies of sublimation of two crystalline iron(III) β-diketonates. The mean molar (Fe-O) bond-dissociation enthalpies. // J. Chem. Thermodyn. – 1996. – Vol. 28. – P. 413–419.
90. Ribeiro da Silva, M. A. V., Giera, E., Monte, M. J. S. Vapour pressures and standard molar enthalpy of sublimation of crystalline tris(pentane-2,4-dionato)ruthenium(III). // J. Alloys Compd. – 1993. – Vol. 197. – P. 105–107.
91. Morozova, N. B., Zherikova, K. V., Semyannikov, P. P., Trubin, S. V., Igumenov, I. K. Study of temperature dependencies of saturated vapor pressure of ruthenium(III) beta-diketonate derivatives. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2009. – Vol. 98. – P. 395–399.
92. Федотова, Н. Е., Морозова, Н. Б., Игуменов, И. К., Герасимов, П. А., Герасимова, А. И. Термодинамическое исследование *трис*-β-дикетонатов железа(III). // Координационная химия. – 1993. – Vol. 19. – N. 8. – P. 622–629.
93. Selvakumar, J., Raghunathan, V. S., Nagaraja, K. S. Sublimation kinetics of scandium β-diketonates. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2010. – Vol. 100. – P. 155–161.
94. Makarenko, A. M., Zaitsau, D. H., Zherikova, K. V. Metal-Organic Chemical Vapor Deposition Precursors: Diagnostic Check for Volatilization Thermodynamics of Scandium(III) β-Diketonates. // Coatings. – 2023. – Vol. 13. – N. 3. – P. 535.
95. Gillan, E. G., Bott, S. G., Barron, A. R. Volatility Studies on Gallium Chalcogenide Cubanes: Thermal Analysis and Determination of Sublimation Enthalpies. // Chem. Mater. – 1997. – Vol. 9. – N. 3. – P. 796–806.
96. Sidgwick, N. V. *The Covalent Link in Chemistry* / Cornell University Press – NY, 1933.
97. Shaw, R. Heat Capacities of Liquids: Estimation of Heat Capacity at Constant Pressure and 25°C., Using Additivity Rules. // J. Chem. Eng. Data. – 1969. – Vol. 14. – N. 4. – P. 461–465.
98. Sandman, D. J., Epstein, A. J., Chickos, J. S., Ketchum, J., Fu, J. S., Scheraga, H. A. Crystal lattice and polarization energy of tetrathiafulvalene. // J. Chem. Phys. – 1979. – Vol. 70. – N. 1. –

P. 305–313.

99. Burkinshaw, P. M., Mortimer, C. T. Enthalpies of sublimation of transition metal complexes. // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 1984. – Vol. 75. – N. 1. – P. 75–77.

100. Sabbah, R., Chastelet, R., Laffitte, M. Thermodynamique de composés azotés. I. Etude calorimétrique des enthalpies de sublimation des trois acides aminobenzoyliques. // 1974. – Vol. 52. – N. 12. – P. 2201–2205.

101. de Kruif, C. G., Voogd, J., Offringa, J. C. A. Enthalpies of sublimation and vapour pressures of 14 amino acids and peptides. // *J. Chem. Thermodyn.* – 1979. – Vol. 11. – N. 7. – P. 651–656.

102. Domalski, E. S., Hearing, E. D. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Volume III. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1996. – Vol. 25. – N. 1. – P. 1–523.

103. Zábranský, M., Růžička, V., Majer, V., Domalski, E. S. Heat Capacity of Liquids. Critical Review and Recommended Values. // *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monogr.* – 1996. – Vol. 6. – P. 1–1596.

104. Zábranský, M., Růžička Jr., V., Domalski, E. S. Heat Capacity of Liquids: Critical Review and Recommended Values. Supplement I. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2001. – Vol. 30. – N. 5. – P. 1199–1689.

105. Zábranský, M., Kolská, Z., Růžička, V., Domalski, E. S. Heat capacity of liquids: Critical review and recommended values. Supplement II. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2010. – Vol. 39. – N. 1. – P. 1–404.

106. Khursan, S. L. Heat Capacity Estimation Using a Complete Set of Homodesmotic Reactions for Organic Compounds. // *Molecules.* – 2022. – Vol. 27. – P. 7814.

107. Chueh, C. F., Swanson, A. C. Estimation of liquid heat capacity. // *Can. J. Chem. Eng.* – 1973. – Vol. 51. – P. 596–600.

108. Acree, W., Chickos, J. S. Phase Transition Enthalpy Measurements of Organic and Organometallic Compounds. Sublimation, Vaporization and Fusion Enthalpies From 1880 to 2015. Part 1. C1-C10. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2016. – Vol. 45. – N. 3. – P. 033101.

109. Acree, W., Chickos, J. S. Phase transition enthalpy measurements of organic and organometallic compounds and ionic liquids. Sublimation, vaporization, and fusion enthalpies from 1880 to 2015. part 2. C11-C192. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2017. – Vol. 46. – N. 1. – P. 013104.

110. Красных, Е. Л., Портнова, С. В. Прогнозирование изменения теплоемкости фазового перехода жидкость-пар на основе модифицированных индексов Рандича. Алканы и кислородсодержащие соединения. // *Журнал Структурной Химии.* – 2017. – Vol. 58. – N. 4.

– P. 739–744.

111. Domalski, E. S., Hearing, E. D. Estimation of the Thermodynamic Properties of Hydrocarbons at 298.15 K. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1988. – Vol. 17. – N. 4. – P. 1637–1678.
112. Benson, S. W. Thermochemical kinetics : methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters / S. W. Benson. – New York, 1976.
113. Benson, S. W., Cruickshank, F. R., Golden, D. M., Haugen, G. R., O’Neal, H. E., Rodgers, A. S., Shaw, R., Walsh, R. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. // *Chem. Rev.* – 1969. – Vol. 69. – P. 279–324.
114. Rihani, D. N., Doraiswamy, L. K. Estimation of heat capacity of organic compounds from group contributions. // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* – 1965. – Vol. 4. – N. 1. – P. 17–21.
115. Thinh, T.-P., Duran, J.-L., Ramalho, R. S. Estimation of Ideal Gas Heat Capacities of Hydrocarbons from Group Contribution Techniques. New and Accurate Approach. // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1971. – Vol. 10. – N. 4. – P. 576–582.
116. Dobratz, C. J. Heat Capacities of Organic Vapors. // *Ind. Eng. Chem.* – 1941. – Vol. 33. – N. 6. – P. 759–762.
117. Meghreblian, R. V. Approximate Calculations of Specific Heats for Polyatomic Gases. // *J. Am. Rocket Soc.* – 1951. – Vol. 21. – P. 127–131.
118. Chickos, J. S., Hesse, D. G., Liebman, J. F. A Group Additivity Approach for the Estimation of Heat Capacities of Organic Liquids and Solids at 298 K. // *Struct. Chem.* – 1993. – Vol. 4. – N. 4. – P. 261–269.
119. Chickos, J. S., Hosseini, S., Hesse, D. G., Liebman, J. F. Heat capacity corrections to a standard state: a comparison of new and some literature methods for organic liquids and solids. // *Struct. Chem.* – 1993. – Vol. 4. – N. 4. – P. 271–278.
120. Рид, Р., Праусниц, Д., Шервуд, Т. Свойства газов и жидкостей. / пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова – Л. : Изд-во Наука, 1982.
121. Handbook of Chemical Engineering Calculations / T. Hicks, N. Chokey – McGraw-Hill Education : New York, 2012.
122. Сталл, Д., Вестрам, Э., Зинке, Г. Химическая термодинамика органических соединений. / пер. с англ. под ред. В. А. Левицкого – М. : Изд-во Мир, 1971.
123. Clarke, E. C. W., Glew, D. N. Evaluation of thermodynamic functions from equilibrium constants. // *Trans. Faraday Soc.* – 1966. – Vol. 62. – N. 134. – P. 539–547.
124. Zaitsau, D. H., Pimerzin, A. A., Verevkin, S. P. Fatty acids methyl esters: Complementary measurements and comprehensive analysis of vaporization thermodynamics. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2019. – Vol. 132. – P. 322–340.

125. Oonk, H. A. J., van der Linde, P. R., Huinink, J., Blok, J. G. Representation and assessment of vapour pressure data; a novel approach applied to crystalline 1-bromo-4-chlorobenzene, 1-chloro-4-iodobenzene, and 1-bromo-4-iodobenzene. // *J. Chem. Thermodyn.* – 1998. – Vol. 30. – N. 7. – P. 897–907.
126. van der Linde, P. R., Blok, J. G., Oonk, H. A. J. Naphthalene as a reference substance for vapour pressure measurements looked upon from an unconventional point of view. // *J. Chem. Thermodyn.* – 1998. – Vol. 30. – N. 7. – P. 909–917.
127. van Genderen, A. C. G., Oonk, H. A. J. The (solid + vapor) equilibrium. A view from the arc. // *Colloids Surfaces A Physicochem.* – 2003. – Vol. 213. – P. 107–115.
128. Chellappa, R., Chandra, D. Assessment of vapor pressure data of solid metal carbonyls. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2005. – Vol. 37. – N. 4. – P. 377–387.
129. Fulem, M., Růžička, K., Červinka, C., Rocha, M. A. A., Santos, L. M. N. B. F., Berg, R. F. Recommended vapor pressure and thermophysical data for ferrocene. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2013. – Vol. 57. – P. 530–540.
130. Zherikova, K. V., Verevkin, S. P. Ferrocene: Temperature adjustments of sublimation and vaporization enthalpies. // *Fluid Phase Equilib.* – 2018. – Vol. 472. – P. 196–203.
131. Verevkin, S. P., Emel'yanenko, V. N., Zherikova, K. V., Zelenina, L. N., Zaitsau, D. H., Pimerzin, A. A. Thermochemistry of organometallic compounds: Structure-property relationships in alkylferrocenes. // *Chem. Phys. Lett.* – 2020. – Vol. 739. – P. 136911.
132. Paulechka, Y. U., Kabo, G. J., Blokhin, A. V., Shaplov, A. S., Lozinskaya, E. I., Vygodskii, Y. S. Thermodynamic properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2007. – Vol. 39. – P. 158–166.
133. Štejfa, V., Rohlíček, J., Červinka, C. Phase behaviour and heat capacities of selected 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2020. – Vol. 142.
134. Kharasch, M. S. Heats of Combustion of Organic Compounds. // *Bur. Stand. J. Res.* – 1929. – Vol. 2. – P. 359–430.
135. Pilcher, G., Cox, J. D. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds – 1970.
136. Domalski, E. S., Hearing, E. D. Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H-N-O-S-Halogen Compounds at 298.15 K. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1993. – Vol. 22. – N. 4. – P. 805–1159.
137. Cohen, N. Revised group additivity values for enthalpies of formation (at 298 K) of carbon-hydrogen and carbon-hydrogen-oxygen compounds. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1996. – Vol. 25. – P. 1411–1481.
138. Verevkin, S. P., Beckhaus, H.-D., Belen'kaja, R. S., Rakus, K., Rūchardt, C. Geminal

- substituent effects Part 9. Standard enthalpies of formation and strain free increments of branched esters and ethers. // *Thermochim. Acta.* – 1996. – Vol. 279. – P. 47–64.
139. Verevkin, S. P. Thermochemistry of amines: experimental standard molar enthalpies of formation of some aliphatic and aromatic amines. // *J. Chem. Thermodyn.* – 1997. – Vol. 29. – N. 8. – P. 891–899.
140. Rakus, K., Verevkin, S. P., Beckhaus, H. D., Rüchardt, C. Thermochemistry and thermal decomposition of alkyl-substituted tricyanomethyl compounds. // *Chem. Ber.* – 1994. – Vol. 127. – P. 2225–2234.
141. Verevkin, S. P. Thermochemistry of Alcohols: Experimental Standard Molar Enthalpies of Formation and Strain of Some Alkyl and Phenyl Congested Alcohols. // *Struct. Chem.* – 1998. – Vol. 9. – N. 5. – P. 375–382.
142. Nölke, M., Verevkin, S. P., Beckhaus, H.-D., Rüchardt, C. Substituenteneffekte auf die C-C-Bindungsstärke, 16. Thermische Stabilität und Bildungsenthalpie von β -Dicarbonylverbindungen. — Stabilisierung von α,α' -Diketoalkyl-Radikalen. // *Liebigs Ann.* – 1995. – Vol. 1995. – N. 1. – P. 41–51.
143. Verevkin, S. P., Morgenthaler, J., Rüchardt, C. Thermochemistry of imines: experimental standard molar enthalpies of formation. // *J. Chem. Thermodyn.* – 1997. – Vol. 29. – N. 10. – P. 1175–1183.
144. Schaffer, F., Verevkin, S. P., Rieger, H.-J., Beckhaus, H.-D., Rüchardt, C. Geminal Substituent Effects, 15. Enthalpies of Formation of a Series of Fluorinated Hydrocarbons and Strain-Free Group Increments to Assess Polar and Anomeric Stabilization and Strain. // *Liebigs Ann.* – 1997. – Vol. 1997. – N. 7. – P. 1333–1344.
145. Verevkin, S. P. Improved Benson increments for the estimation of standard enthalpies of formation and enthalpies of vaporization of alkyl ethers, acetals, ketals, and ortho esters. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2002. – Vol. 47. – P. 1071–1097.
146. Verevkin, S. P., Emel'yanenko, V. N., Diky, V., Muzny, C. D., Chirico, R. D., Frenkel, M. New group-contribution approach to thermochemical properties of organic compounds: Hydrocarbons and oxygen-containing compounds. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2013. – Vol. 42. – N. 3. – P. 033102.
147. Лебедев, Ю. А., Мирошниченко, Е. А. Термохимия парообразования органических веществ. / Ю. А. Лебедев, Е. А. Мирошниченко. – М. : Изд-во Наука, 1981. – 216 с.
148. Verevkin, S. P., Sazonova, A. Y., Emel'yanenko, V. N., Zaitsau, D. H., Varfolomeev, M. A., Solomonov, B. N., Zherikova, K. V. Thermochemistry of Halogen-Substituted Methylbenzenes. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2015. – Vol. 60. – P. 89–103.
149. Hasty, D., Drapekin, J., Subramanian, T., Winter, T. C., Chickos, J. S., Samarov, A. A.,

- Yermalayeu, A. V., Verevkin, S. P. Applications of correlation gas chromatography and transpiration studies for the evaluation of the vaporization and sublimation enthalpies of some perfluorinated hydrocarbons. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2012. – Vol. 57. – P. 2350–2359.
150. Safronov, S. P., Nagrimanov, R. N., Samatov, A. A., Emel'yanenko, V. N., Zaitsau, D. H., Pimerzin, A. A., Skrzypczak, A., Verevkin, S. P. Benchmark properties of pyrazole derivatives as a potential liquid organic hydrogen carrier: evaluation of thermochemical data with complementary experimental and computational methods. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2019. – Vol. 128. – P. 173–186.
151. Verevkin, S. P. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the linear n-alkyl-benzenes. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2006. – Vol. 38. – P. 1111–1123.
152. Krasnykh, E. L., Verevkin, S. P., Koutek, B., Doubsky, J. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the linear n-alkyl acetates. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2006. – Vol. 38. – P. 717–723.
153. Emel'yanenko, V. N., Verevkin, S. P., Koutek, B., Doubsky, J. Vapour pressures and enthalpies of vapourization of a series of the linear aliphatic nitriles. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2005. – Vol. 37. – P. 73–81.
154. Verevkin, S. P., Andreeva, I. V., Konnova, M. E., Portnova, S. V., Zherikova, K. V., Pimerzin, A. A. Paving the way to the sustainable hydrogen storage: Thermochemistry of amino-alcohols as precursors for liquid organic hydrogen carriers. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2021. – Vol. 163. – P. 106610.
155. Verevkin, S. P., Krasnykh, E. L., Vasil'tsova, T. V., Koutek, B., Doubsky, J., Heintz, A. Vapor pressures and enthalpies of vaporization of a series of the linear aliphatic aldehydes. // *Fluid Phase Equilib.* – 2003. – Vol. 206. – N. 1–2. – P. 331–339.
156. Verevkin, S. P. Thermochemistry of phenols: Buttress effects in sterically hindered phenols. // *J. Chem. Thermodyn.* – 1999. – Vol. 31. – P. 1397–1416.
157. Salmon, A., Dalmazzone, D. Prediction of enthalpy of formation in the solid state (at 298.15 K) using second-order group contributions. Part 1. Carbon-hydrogen and carbon-hydrogen-oxygen compounds. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2006. – Vol. 35. – N. 3. – P. 1443–1457.
158. Verevkin, S. P., Zaitsau, D. H., Emel'yanenko, V. N., Stepurko, E. N., Zherikova, K. V. Benzoic acid derivatives: Evaluation of thermochemical properties with complementary experimental and computational methods. // *Thermochim. Acta.* – 2015.
159. Verevkin, S. P., Andreeva, I. V., Pimerzin, A. A. Evaluation of vaporization thermodynamics of pure amino-alcohols. // *J. Mol. Liq.* – 2021. – Vol. 335. – P. 116568.
160. Verevkin, S. P., Emel'yanenko, V. N., Zaitsau, D. H. Thermochemistry of Substituted

- Benzamides and Substituted Benzoic Acids: Like Tree, Like Fruit? // *ChemPhysChem*. – 2018. – Vol. 19. – N. 5. – P. 619–630.
161. Verevkin, S. P., Zaitsau, D. H., Zherikova, K. V. Molecular liquids versus ionic liquids: Thermodynamic insights into the interplay between inter-molecular and intra-molecular hydrogen bonding. // *J. Mol. Liq.* – 2023. – Vol. 382. – P. 121938.
162. Verevkin, S. P., Zherikova, K. V., Martynenko, E. A. Molecular versus ionic liquids: Development of a thermodynamic framework for predicting vaporization thermodynamics. // *J. Mol. Liq.* – 2022. – Vol. 350. – P. 118576.
163. Verevkin, S. P., Nagrimanov, R. N., Turovtsev, V. V. Structure-property relationships in alkoxy substituted benzoates from experimental and computational thermochemistry. // *Chem. Thermodyn. Therm. Anal.* – 2023. – Vol. 12. – P. 100123.
164. Ribeiro da Silva, M. A. V., Gonçalves, J. M., Pilcher, G. Standard molar enthalpies of formation of nine fluorinated β -diketones by rotating bomb calorimetry. // *J. Chem. Thermodyn.* – 1997. – Vol. 29. – P. 253–260.
165. Dalmazzone, D., Salmon, A., Guella, S. A second order group contribution method for the prediction of critical temperatures and enthalpies of vaporization of organic compounds. // *Fluid Phase Equilib.* – 2006. – Vol. 242. – N. 1. – P. 29–42.
166. Marrero, J., Gani, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. // *Fluid Phase Equilib.* – 2001. – Vol. 183–184. – P. 183–208.
167. Красных, Е. Л. Прогнозирование энтальпий испарения на основе модифицированных индексов Рандича. Альдегиды и кетоны. // *Журнал структурной химии*. – 2013. – Vol. 54. – N. 4. – P. 746–750.
168. Красных, Е. Л., Портнова, С. В. Прогнозирование энтальпий испарения на основе модифицированных индексов Рандича. Сложные эфиры. // *Журнал Структурной Химии*. – 2016. – Vol. 57. – N. 3. – P. 466–474.
169. Sevast'yanov, V. G., Simonenko, E. P., Sevast'yanov, D. V., Kuznetsov, N. T. Vaporization of Molecular Strontium and Barium β -Diketonates [$\text{Sr}(\text{15C5})(\text{C}_5\text{O}_2\text{F}_6\text{H})_2$] and [$\text{Ba}(\text{18C6})(\text{C}_5\text{O}_2\text{F}_6\text{H})_2$]. Structure-Thermochemical Approach. // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2004. – Vol. 30. – N. 11. – P. 755–758.
170. Sevastyanyanov, V. G., Sevastyanyanov, D. V., Peresyphkina, E. V., Blatov, V. A., Kuznetsov, N. T. Vaporization of molecular coordination organotitanium compounds: Development of the structure-thermochemical approach with programmed use of the Cambridge structural database. // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2004. – Vol. 30. – N. 10. – P. 679–684.
171. Ribeiro da Silva, M. A. V., Santos, L. M. N. B. F., Faria, A. C. P., Sistelo, F. S. A. Energetics of lead(II), cadmium(II) and zinc(II) complexes with amino acids. // *J. Therm. Anal.*

- Calorim. – 2010. – Vol. 100. – P. 475–482.
172. Ribeiro da Silva, M. A. V., Ribeiro da Silva, M. D. M. C., Bernardo, M. M. C., Santos, L. M. N. B. F. Thermochemistry of some metallic amino acid complexes: Part 1. Copper(II) complexes. // *Thermochim. Acta.* – 1992. – Vol. 205. – P. 99–113.
173. Ribeiro da Silva, M. A. V., Ribeiro da Silva, M. D. M. C., Tuna, J. A. B. A., Santos, L. M. N. B. F. Thermochemistry of some metallic amino acid complexes: Part 2. Nickel(II) complexes. // *Thermochim. Acta.* – 1992. – Vol. 205. – P. 115–125.
174. Pilcher, G. Systematics of metal-ligand binding energies. // *Pure Appl. Chem.* – 1989. – Vol. 61. – N. 5. – P. 855–860.
175. Otyotov, A. A., Minenkov, Y., Zaitsau, D. H., Zherikova, K. V., Verevkin, S. P. “In Vitro” and “In Vivo” Diagnostic Check for the Thermochemistry of Metal–Organic Compounds. // *Inorg. Chem.* – 2022. – Vol. 61. – N. 28. – P. 10743–10755.
176. Ribeiro da Silva, M. A. V., Reis, A. M. M. V. The standard molar enthalpies of formation of bis(benzoylacetato)-beryllium(II) and tris(benzoylacetato)-aluminium(III) and the mean molar metal-oxygen bond-dissociation enthalpies. // *J. Chem. Thermodyn.* – 1983. – Vol. 15. – N. 10. – P. 957–963.
177. Ribeiro da Silva, M. A. V., Ferrão, M. L. C. C. H. Standard enthalpies of formation of tris(β -diketonate)chromium(III) complexes: the mean (Cr-O) bond-dissociation enthalpies. // *J. Chem. Thermodyn.* – 1987. – Vol. 19. – N. 6. – P. 645–652.
178. Zherikova, K. V., Makarenko, A. M., Morozova, N. B. Evaluating precursors for the sustainable gas-phase deposition: phase transition thermodynamics of volatile iridium(III) β -diketonates. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2022. – Vol. 147. – P. 14987–14998.
179. Zherikova, K. V., Vikulova, E. S., Makarenko, A. M., Rikhter, E. A., Zelenina, L. N. Thermochemical study of volatile heteroligand magnesium complexes with 2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dione and aromatic diamines. // *Thermochim. Acta.* – 2020. – Vol. 689. – P. 178643.
180. Vikulova, E. S., Zherikova, K. V., Korolkov, I. V., Zelenina, L. N., Chusova, T. P., Sysoev, S. V., Alferova, N. I., Morozova, N. B., Igumenov, I. K. Thermal properties of mixed-ligand magnesium complexes with beta-diketonates and diamimes as potential MOCVD precursors. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2014. – Vol. 118. – P. 849–856.
181. Забуслаев, С. В., Габдуллин, П. Г., Шевцов, Ю. В., Кучумов, Б. М., Игуменов, И. К. Измерение вторично-эмиссионных свойств пленочных материалов. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2013. – Vol. 79. – N. 3. – P. 38–42.
182. Smolentsev, A. I., Zherikova, K. V., Trusov, M. S., Stabnikov, P. A., Naumov, D. Y., Borisov, S. V. Crystal structures of *tris*-hexafluoro-acetylacetonates of aluminum and scandium.

- // *J. Struct. Chem.* – 2011. – Vol. 52. – N. 6. – P. 1070–1077.
183. Bott, S. G., Fahlman, B. D., Pierson, M. L., Barron, A. R. An accuracy assessment of the refinement of partial metal disorder in solid solutions of $\text{Al}(\text{acac})_3$ and $\text{Cr}(\text{acac})_3$. // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 2001. – N. 14. – P. 2147–2148.
184. Rahman, A., Ahmed, S. N., Khair, M. A., Zangrando, E., Randaccio, L. The crystal structure of tris (acetylacetonato) aluminum (III). // *J. Bangladesh Acad. Sci.* – 1990. – Vol. 14. – P. 161–166.
185. Anderson, T. J., Neuman, M. A., Melson, G. A. Coordination chemistry of scandium. V. Crystal and molecular structure of tris (acetylacetonato)scandium(III). // *Inorg. Chem.* – 1973. – Vol. 12. – N. 4. – P. 927–930.
186. Palenik, G. J., Dymock, K. R. The structure of tris(2,4-pentanedionato)indium(III). // *Acta Crystallogr. Sect. B.* – 1980. – Vol. 36. – N. 9. – P. 2059–2063.
187. Das, M. Mass spectra of scandium(III) and yttrium(III) complexes of trifluoromethyl- β -diketones. // *Inorganica Chim. Acta.* – 1984. – Vol. 83. – N. 1. – P. L1–L3.
188. Kulikov, D., Verevkin, S. P., Heintz, A. Determination of vapor pressures and vaporization enthalpies of the aliphatic branched C_5 and C_6 alcohols. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2001. – Vol. 46. – N. 6. – P. 1593–1600.
189. Gobble, C., Chickos, J., Verevkin, S. P. Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of a Series of Dialkyl Phthalates by Correlation Gas Chromatography. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2014. – Vol. 59. – N. 4. – P. 1353–1365.
190. Walden, P. Über die Schmelzwärme, spezifische Kohäsion und Molekulargröße bei der Schmelztemperatur. // *Zeitschrift für Elektrochemie und Angew. Phys. Chemie.* – 1908. – Vol. 14. – N. 43. – P. 713–724.
191. Abdelaziz, A., Zaitsau, D. H., Kuratieva, N. V., Verevkin, S. P., Schick, C. Melting of nucleobases. Getting the cutting edge of “walden’s Rule.” // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – Vol. 21. – N. 24. – P. 12787–12797.
192. Krimizis-Tsatsoulis, C. Trouton’s rule mysteries: An attempt to a better understanding. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2021. – Vol. 152. – P. 106256.
193. Zhao, L., Ni, N., Yalkowsky, S. H. A modification of Trouton’s rule by simple molecular parameters for hydrocarbon compounds. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1999. – Vol. 38. – N. 1. – P. 324–327.
194. Held, C., Brinkmann, J., Schröder, A.-D., Yagofarov, M. I., Verevkin, S. P. Solubility predictions of acetanilide derivatives in water: Combining thermochemistry and thermodynamic modeling. // *Fluid Phase Equilib.* – 2018. – Vol. 455. – P. 43–53.
195. Makarenko, A. M., Trubin, S. V., Zherikova, K. V. Breaking through the Thermodynamics

- “Wilds” of Metal–Organic Chemical Vapor Deposition Precursors: Metal tris-Acetylacetonates. // *Coatings*. – 2023. – Vol. 13. – P. 1458.
196. Murata, S., Sakiyama, M., Seki, S. Sublimation calorimetric studies using a calvet microcalorimeter. // *Thermochim. Acta*. – 1985. – Vol. 88. – P. 121–126.
197. Исакова, В. Г., Игуменов, И. К., Земсков, С. В. Давление насыщенного пара β -дикетонатов иридия(III) и родия(III). // *Координационная химия*. – 1985. – Vol. 11. – N. 10. – P. 1377–1380.
198. Игуменов, И. К., Чумаченко, Ю. В., Исакова, В. Г., Земсков, С. В. Давление насыщенных паров трис-трифторацетилацетонатов Co(III), Rh(III), Ir(III). // *Журнал физической химии*. – 1979. – Vol. 53. – N. 6. – P. 1612–1613.
199. Armstrong, J. P., Hurst, C., Jones, R. G., Licence, P., Lovelock, K. R. J., Satterley, C. J., Villar-Garcia, I. J. Vapourisation of ionic liquids. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 9. – N. 8. – P. 982–990.
200. Sysoev, S. V., Cheremisina, T. N., Zelenina, L. N., Tkachev, S. V., Zherikova, K. V., Morozova, N. B., Kuratieva, N. V. Thermodynamic characteristics of phase conversion of structural isomers for volatile complex of ruthenium (III) trifluoroacetylacetonate. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2010. – Vol. 101. – P. 41–44.
201. Morozova, N. B., Kuratieva, N. V., Zherikova, K. V., Cheremisina, T. N. Crystal structures of ruthenium(III) cis- and trans-trifluoroacetylacetonate. // *J. Struct. Chem.* – 2010. – Vol. 51. – N. 3. – P. 589–593.
202. Majer, V., Svoboda, V. Enthalpies of vaporization of organic compounds: a critical review and data compilation / V. Majer. – Blackwell Scientific Publications : Oxford, 1985.
203. Ribeiro da Silva, M. A. V., Ferrao, M. L. C. C. H., Esteves da Silva, R. M. G. Standard molar enthalpy of formation of tris(3-methylpentane-2,4-dionato)iron(III): the mean (Fe-O) bond-dissociation enthalpy. // *J. Chem. Thermodyn.* – 1992. – Vol. 24. – P. 1293–1298.
204. Stephenson, R. M., Malanowski, S. Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds / R. M. Stephenson, S. Malanowski. – Springer Dordrecht : Dordrecht, 1987.
205. Verevkin, S. P., Turovtsev, V. V., Andreeva, I. V., Orlov, Y. D., Pimerzin, A. A. Webbing a network of reliable thermochemistry around lignin building blocks: tri-methoxy-benzenes. // *RSC Adv.* – 2021. – Vol. 11. – P. 10727–10737.
206. Cho, J., Park, J.-W. Effect of CaO addition on properties of ion-induced secondary electron emission of MgO films. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2000. – Vol. 18. – N. 2. – P. 329–333.
207. Gao, B., Li, J., Hu, W., Hao, L., Wu, S., Li, Y., Fan, H. Analysis of secondary electron emission properties of MgO/Au composite film with an Al-doped MgO surface layer. // *AIP Adv.* – 2018. – Vol. 8. – N. 11. – P. 115031.

208. Guo, B., Liu, C., Song, Z., Liu, L., Fan, Y., Xia, X., Fan, D. Influence of ZrO₂ addition on the microstructure and discharge properties of Mg–Zr–O protective layers in alternating current plasma display panels. // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 98. – N. 4. – P. 43304.
209. Jokela, S. J., Veryovkin, I. V., Zinovev, A. V., Elam, J. W., Mane, A. U., Peng, Q., Insepov, Z. Secondary Electron Yield of Emissive Materials for Large-Area Micro-Channel Plate Detectors: Surface Composition and Film Thickness Dependencies. // *Phys. Procedia.* – 2012. – Vol. 37. – P. 740–747.
210. Maiti, P., Das, P. S., Bhattacharya, M., Mukherjee, S., Saha, B., Mullick, A. K., Mukhopadhyay, A. K. Transparent Al⁺³ doped MgO thin films for functional applications. // *Mater. Res. Express.* – 2017. – Vol. 4. – N. 8. – P. 86405.
211. Ok, J.-W., Lee, D.-K., Kim, D.-H., Lee, H. J., Lee, H.-J., Park, C.-H. The effect of Fe-doped magnesium oxide thin film in alternative current plasma display panel. // *Thin Solid Films.* – 2009. – Vol. 517. – N. 14. – P. 4152–4155.
212. Tao, S., Chan, H., van der Graaf, H. Secondary Electron Emission Materials for Transmission Dynodes in Novel Photomultipliers: A Review. // *Materials (Basel).* – 2016. – Vol. 9. – N. 12. – P. 1017.
213. Vasilyeva, I. G., Vikulova, E. S., Pochtar, A. A., Morozova, N. B. Mixed Films Based on MgO for Secondary Electron Emission Application: General Trends and MOCVD Prospects. // *Coatings.* – 2021. – Vol. 11. – N. 2.
214. Wang, J., Wu, H., Song, Z., Li, Y., Xu, K., Liu, C. Influence of oxygen partial pressure on microstructure and discharge properties of Mg–Zr–O protective films deposited by magnetron sputtering. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2009. – Vol. 28. – N. 1. – P. 88–93.
215. Wang, F., Zhou, F., Wang, J., Liu, W., Zhang, Q., Yin, Q. Characterization of MgO/Al₂O₃ Composite Film Prepared by DC Magnetron Sputtering and Its Secondary Electron Emission Properties. // *J. Electron. Mater.* – 2018. – Vol. 47. – N. 7. – P. 4116–4123.
216. Guo, J., Wang, D., Wen, K., Xu, Y., Zhu, X., Liu, L., Cao, W., Si, J., Lu, M., Guo, H. Theoretical and experimental investigation of secondary electron emission characteristics of MgO coating produced by atomic layer deposition. // *Ceram. Int.* – 2020. – Vol. 46. – N. 6. – P. 8352–8357.
217. Lee, J., Jeong, T., Yu, S., Jin, S., Heo, J., Yi, W., Jeon, D., Kim, J. M. Thickness effect on secondary electron emission of MgO layers. // *Appl. Surf. Sci.* – 2001. – Vol. 174. – N. 1. – P. 62–69.
218. Ahn, S. Il, Uchiike, H., Ahn, M. H., Kwon, S. J. The Analysis of Memory Margin of an Alternative Current-Plasma Display Panel with K-Ion-Doped MgO. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2009. – Vol. 499. – N. 1. – P. 290/[612]-297/[619].

219. Jung, E. Y., Park, C.-S., Hong, T. E., Sohn, S. H. Effects of Sc- and Zr-doped MgO layers on electron emission and discharge characteristics of alternating-current plasma display panels. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 53. – N. 3. – P. 36002.
220. Kim, D. H., Kim, S. H., Choi, I. S., Lee, J. Secondary Electron Emission Coefficient of Pure and Cs-doped MgO for Low Energy Noble Gas Ions. // *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* – 2006. – Vol. 37. – N. 1. – P. 1392–1394.
221. Kumar, A., Thota, S., Deva, D., Kumar, J. Ion-induced secondary electron emission, optical and hydration resistant behavior of MgO, Mg–Mo–O and Mg–Ce–O thin films. // *Thin Solid Films.* – 2014. – Vol. 556. – P. 260–269.
222. Li, J., Hu, W., Hao, L., Gao, B., Wu, S., Zhang, J., Li, Y., Fan, H. Electron-induced secondary electron emission of Zn-doped MgO/Au composite film. // *Mater. Lett.* – 2018. – Vol. 229. – P. 360–363.
223. Li, J., Hu, W., Wei, Q., Wu, S., Hua, X., Zhang, J. Electron-Induced Secondary Electron Emission Properties of MgO/Au Composite Thin Film Prepared by Magnetron Sputtering. // *J. Electron. Mater.* – 2017. – Vol. 46. – N. 3. – P. 1466–1475.
224. Song, Z., Wang, J., Li, Y., Xu, K., Liu, C. Effect of Aging on Microstructure and Discharging Property of Mg-Zr-O Protective Films for Alternating Current Plasma Display Panel. // *Phys. Procedia.* – 2012. – Vol. 32. – P. 814–821.
225. Ushio, Y., Banno, T., Matuda, N., Saito, Y., Baba, S., Kinbara, A. Secondary electron emission studies on MgO films. // *Thin Solid Films.* – 1988. – Vol. 167. – N. 1. – P. 299–308.
226. Yu, H. K. Secondary electron emission properties of Zn-doped MgO thin films grown via electron-beam evaporation. // *Thin Solid Films.* – 2018. – Vol. 653. – P. 57–61.
227. Yu, H. K., Kim, W.-K., Lee, J.-L., Kim, J. S., Ryu, J. H. P-90: The Effect of Doping to MgO Protection Layer on Secondary Electron Emission Property. // *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* – 2006. – Vol. 37. – N. 1. – P. 544–546.
228. Ahn, S. Il, Lee, S. E., Ryu, S. H., Choi, K. C., Kwon, S. J., Uchiike, H. A study on the secondary electron emission from Na-ion-doped MgO films in relation to the discharge characteristics of plasma display panels. // *Thin Solid Films.* – 2009. – Vol. 517. – N. 5. – P. 1706–1709.
229. Vasilyeva, I. G., Vikulova, E. S., Morozova, N. B., Pochtar, A. A., Igumenov, I. K. Invisible Surface Oxygen Vacancies in a Thin MgO Film: Impacts on the Chemical Activity and Secondary Electron Emission. // *Inorg. Chem.* – 2020. – Vol. 59. – N. 24. – P. 17999–18009.
230. Vikulova, E. S., Pochtar, A. A., Morozova, N. B., Vasilyeva, I. G. Features of the MOCVD Formation of MgO–RuO₂ Electron-Emitting Film Structures. // *J. Struct. Chem.* – 2019. – Vol. 60. – N. 8. – P. 1352–1360.

231. Li, J., Hu, W., Hao, L., Wu, S., Zhang, J. Influence of the substrate temperature on the microstructure and electron-induced secondary electron emission properties of MgO/Au composite film. // *Mater. Res. Bull.* – 2018. – Vol. 100. – P. 308–312.
232. Fedotova, N. E., Mikheev, A. N., Gelfond, N. V., Igumenov, I. K., Morozova, N. B., Tuffias, R. H. Modeling of mass-transportation of tris-(acetylacetonato)chromium(III) at atmospheric pressure. // *J. Phys. IV Fr.* – 1999. – Vol. 09. – N. PR8. – P. Pr8-251-Pr8-258.
233. Zherikova, K. V., Zelenina, L. N., Chusova, T. P., Morozova, N. B., Trubin, S. V., Vikulova, E. S. Scandium(III) beta-diketonate derivatives as precursors for oxide film deposition by CVD. // *Phys. Procedia.* – 2013. – Vol. 46. – P. 200–208.
234. Макаренко, А. М., Куратьева, Н. В., Пищур, Д. П., Жерикова, К. В. Комплексы скандия(III) и железа(III) с 3-метил-2,4-пентандионом – предшественники для химических газофазных процессов: синтез, структура, термические свойства. // *Журнал неорганической химии.* – 2023. – Vol. 68. – N. 2. – P. 221–228.
235. Сартакова, А. В., Макаренко, А. М., Куратьева, Н. В., Пищур, Д. П., Сысоев, С. В., Викулова, Е. С., Жерикова, К. В. Строение и термические свойства бензоилтрифторацетоната скандия(III). // *Журнал неорганической химии.* – 2023. – Vol. 68. – N. 9. – P. 1217–1225.
236. Zherikova, K. V., Makarenko, A. M., Sartakova, A. V., Pishchur, D. P. Towards the MOCVD's paradise: Thermodynamics of phase transitions of new scandium precursors. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2024. – Vol. 189. – P. 107184.

Приложение

Таблица П1. Основные металлсодержащие пики ионов в масс-спектрах комплексов
Sc(dfac)₃, Sc(hfac)₃, Sc(5Fac)₃, Sc(5Htfac)₃ и Sc(7Htfac)₃.

Фрагмент	<i>m/z</i>	Относительная интенсивность, %
Sc(dfac) ₃		
[Sc(dfac) ₃] ⁺	450,1	86
[Sc(dfac) ₃ -CHF ₂] ⁺	399,1	100
[Sc(dfac) ₂] ⁺	315,0	94
[Sc(dfac) ₂ -CO] ⁺	287,0	81
[Sc(dfac) ₂ -2CO] ⁺	259,0	7,7
[Sc(dfac)F] ⁺	199,0	6,9
[Sc(dfac)] ⁺	179,9	7,1
[Sc(dfac)F-CO] ⁺	170,9	68
Sc(hfac) ₃		
[Sc(hfac) ₃] ⁺	666,0	22
[Sc(hfac) ₃ -CF ₃] ⁺	597,0	54
[Sc(hfac) ₂] ⁺	458,9	48
[Sc(hfac) ₂ -F] ⁺	439,9	1,8
[Sc(hfac) ₂ -CF ₂] ⁺	408,9	100
[Sc(hfac) ₂ -CF ₃] ⁺	389,9	3,4
[Sc(hfac) ₂ -2CF ₂] ⁺	358,9	13
[Sc(hfac)F] ⁺	271,0	2,0
[Sc(hfac)F-CF ₂] ⁺	221,0	33
[Sc(hfac)-CF ₂] ⁺	202,0	6,2
Sc(5Fac) ₃		
[Sc(5Fac) ₃] ⁺	654,2	26
[Sc(5Fac) ₃ -F] ⁺	635,2	1,8
[Sc(5Fac) ₃ -C ₂ F ₅] ⁺	535,1	42
[Sc(5Fac) ₂] ⁺	451,0	100
[Sc(5Fac) ₂ -CO] ⁺	423,0	9,3
[Sc(5Fac) ₂ -2CF ₂] ⁺	351,0	17
[Sc(5Fac)F] ⁺	266,9	5,5

Фрагмент	<i>m/z</i>	Относительная интенсивность, %
[Sc(5Fac)F-CO] ⁺	238,9	9,1
[Sc(5Fac)F-2CF ₂] ⁺	166,9	58
Sc(5Htfac) ₃		
[Sc(5Htfac) ₃] ⁺	546,2	39
[Sc(5Htfac) ₃ -C ₂ H ₅] ⁺	517,1	13
[Sc(5Htfac) ₃ -CF ₃] ⁺	477,1	9,5
[Sc(5Htfac) ₂] ⁺	379,0	100
[Sc(5Htfac) ₂ -CO] ⁺	351,0	4,9
[Sc(5Htfac) ₂ -CF ₂] ⁺	329,0	52
[Sc(5Htfac) ₂ -CF ₂ -CO] ⁺	301,0	2,1
[Sc(5Htfac) ₂ -2CF ₂] ⁺	279,0	12
[Sc(5Htfac)F] ⁺	231,0	2,8
[Sc(5Htfac)] ⁺	212,0	2,3
[Sc(5Htfac)F-CF ₂] ⁺	180,9	26
Sc(7Htfac) ₃		
[Sc(7Htfac) ₃] ⁺	588,1	76
[Sc(7Htfac) ₃ -CH(CH ₃) ₂] ⁺	545,0	83
[Sc(7Htfac) ₃ -CF ₃] ⁺	519,1	5,1
[Sc(7Htfac) ₂] ⁺	407,0	100
[Sc(7Htfac) ₂ -CO] ⁺	379,0	22
[Sc(7Htfac) ₂ -CF ₂] ⁺	357,0	91
[Sc(7Htfac) ₂ -2CF ₂] ⁺	307,0	23
[Sc(7Htfac)F] ⁺	244,9	7,4
[Sc(7Htfac)] ⁺	225,9	12
[Sc(7Htfac)F-CO] ⁺	216,9	3,5
[Sc(7Htfac)F-CF ₂] ⁺	194,9	74

Таблица П2. Давления насыщенных паров соединений, измеренные методом потока: p_i – экспериментальные данные и $p_{расч.}$ – рассчитанные из соответствующих уравнений ($p_{ref} = 1$ Па).

T, K^a	P_a, Pa^b	$m, мг^c$	$v(Ar/He/N_2), л ч^{-1}^d$	$V(Ar/N_2), л^e$	T_a, K^c	p_i, Pa	$p_{расч.}, Pa$	$\Delta p, \%^f$
Al(асас) ₃								
серия 1, № 1								
$\ln(p/p_{ref}) = \frac{399,8}{R} - \frac{144677,5}{RT} - \frac{65,2}{R} \ln \frac{T}{298,15}$								
421,0	100500	7,38	3,733	0,933	295,2	59,8	56,8	4,97
425,3	100500	9,84	3,719	0,930	295,2	80,0	79,7	0,40
456,1	101300	25,73	1,040	0,260	295,2	743	730	1,75
460,0	101300	31,89	1,035	0,259	295,2	924	944	-2,17
422,5	101300	11,43	4,050	1,38	295,2	62,5	64,0	-2,46
440,0	101300	16,12	2,000	0,500	295,2	243	240	1,54
382,0	102800	16,44	4,063	71,1	295,7	1,75	1,79	-2,08
418,3	101300	11,98	4,005	2,00	295,2	45,3	45,8	-1,15
428,1	101300	12,67	4,004	1,00	295,2	95,7	98,9	-3,40
436,8	101300	12,97	2,134	0,534	295,2	184	190	-3,42
398,8	101000	10,72	4,004	9,01	295,2	9,00	8,70	3,35
405,3	100300	10,24	4,002	5,00	295,2	15,5	15,4	0,34
448,9	100300	30,59	2,021	0,505	295,2	456	449	1,62
379,2	101300	12,50	4,005	72,1	295,2	1,31	1,35	-3,18
386,7	100800	10,06	4,003	26,0	295,2	2,93	2,83	3,34
серия 2, № 3								
$\ln(p/p_{ref}) = \frac{393,4}{R} - \frac{142213,4}{RT} - \frac{65,2}{R} \ln \frac{T}{298,15}$								
411,9	99500	24,00	2,269	6,96	295,2	26,1	26,0	0,26
425,0	99500	14,42	2,269	1,51	296,2	72,4	73,0	-0,80

T, K^a	P_a, Pa^b	m, mg^c	$v(Ar/He/N_2),$ л ч ⁻¹ d	$V(Ar/N_2),$ л e	T_a, K^c	p_i, Pa	$p_{расч.},$ Па	$\Delta p, \%$ f
439,3	99500	14,30	1,872	0,499	296,2	218	210	3,45
381,6	100000	15,70	4,160	67,3	295,2	1,76	1,74	1,15
399,1	100000	19,00	4,255	17,1	295,2	8,41	8,82	-4,82
416,7	100000	15,50	4,119	3,02	296,2	39,0	38,5	1,25
434,9	102800	20,80	2,816	1,03	296,2	153	153	-0,20
394,0	103000	13,90	4,240	19,9	296,2	5,31	5,57	-4,72
444,6	103600	21,00	1,269	0,529	295,2	301	304	-1,10
454,9	103600	33,10	1,235	0,412	295,2	608	605	0,41
378,4	103600	14,60	5,162	82,0	294,2	1,34	1,28	4,70
Cr(асас) ₃								
серия 1, № 1								
$\ln(p/p_{ref}) = \frac{391,6}{R} - \frac{146931,9}{RT} - \frac{65,3}{R} \ln \frac{T}{298,15}$								
471,7	101500	31,51	2,021	0,505	296,2	438	417	4,69
458,1	101500	12,22	2,007	0,502	296,2	171	173	-0,70
465,0	101500	19,84	2,016	0,504	296,2	277	272	1,69
410,6	101500	12,40	4,010	18,0	295,2	4,83	4,70	2,69
407,7	101500	10,41	4,008	20,0	295,2	3,65	3,66	-0,19
420,4	101500	11,79	4,006	8,01	295,2	10,3	10,7	-3,00
444,2	101500	11,91	4,000	1,33	295,2	62,7	65,7	-4,80
455,1	101500	12,52	2,503	0,626	295,2	140	141	-0,39
477,0	101500	40,76	2,004	0,501	295,2	568	579	-1,96
395,0	101500	10,97	4,006	67,1	295,2	1,15	1,16	-1,26
400,9	101500	10,10	2,058	34,5	295,2	2,06	2,00	2,83
серия 2, № 3								

T, K^a	P_a, Pa^b	m, mg^c	$v(Ar/He/N_2),$ $л ч^{-1} d$	$V(Ar/N_2),$ $л e$	T_a, K^c	p_i, Pa	$p_{расч.},$ Pa	$\Delta p, \%$ f
$\ln(p/p_{ref}) = \frac{398,6}{R} - \frac{150436,4}{RT} - \frac{65,3}{R} \ln \frac{T}{298,15}$								
400,8	102000	16,30	3,974	73,8	295,2	1,55	1,61	-3,44
421,0	101700	21,30	4,769	14,9	295,2	10,0	9,53	4,87
440,4	101700	9,10	3,906	1,43	295,2	44,6	44,3	0,62
459,8	101700	12,10	1,600	0,482	295,2	176	179	-1,80
470,2	99500	13,50	1,059	0,265	293,2	356	357	-0,45
$\ln(acac)_3, \text{ № 1}$ $\ln(p/p_{ref}) = \frac{411,1}{R} - \frac{153285,7}{RT} - \frac{65,1}{R} \ln \frac{T}{298,15}$								
435,6	100000	13,24	3,934	1,31	294,2	59,9	63,3	-5,72
412,5	103100	14,15	3,214	9,11	296,2	9,28	9,06	2,39
429,2	102800	13,11	3,225	2,15	296,2	36,4	37,8	-3,83
407,9	103600	10,36	3,353	10,1	294,2	6,11	5,98	2,23
389,4	100000	10,33	1,286	59,3	295,2	1,04	1,00	3,30
384,2	100500	6,96	0,949	75,0	296,2	0,555	0,587	-5,87
395,4	100000	9,51	1,293	32,3	296,2	1,76	1,83	-3,68
399,4	100100	11,34	1,114	24,5	296,2	2,76	2,69	2,61
418,7	102000	10,44	3,091	3,86	295,2	16,1	15,6	2,85
423,6	102000	10,80	3,088	2,57	295,2	25,0	23,7	4,95
$\text{Ir}(acac)_3$ серия 1, № 1 $\ln(p/p_{ref}) = \frac{392,1}{R} - \frac{155487,2}{RT} - \frac{64,2}{R} \ln \frac{T}{298,15}$								
425,0	100300	10,41	4,590	34,4	294,2	1,51	1,52	-0,35
428,6	102800	9,52	4,259	23,4	294,2	2,03	2,06	-1,25

T, K^a	P_a, Pa^b	m, mg^c	$v(Ar/He/N_2),$ л ч ⁻¹ d	$V(Ar/N_2),$ л e	T_a, K^c	p_i, Pa	$p_{расч.},$ Па	$\Delta p, \%$ f
433,4	101500	10,40	4,259	17,0	295,2	3,06	3,06	0,05
437,4	101500	9,100	4,238	10,6	295,2	4,31	4,23	1,80
443,6	101500	9,080	4,226	6,34	295,2	7,18	6,90	3,98
448,3	101500	10,11	4,252	5,32	294,2	9,50	9,89	-4,07
457,5	102400	10,83	4,264	2,84	296,2	19,2	19,6	-2,10
463,2	102400	10,53	4,248	1,77	296,2	29,9	29,4	1,71
серия 2, № 1								
$\ln(p/p_{ref}) = \frac{392,0}{R} - \frac{155242,4}{RT} - \frac{64,2}{R} \ln \frac{T}{298,15}$								
453,5	100500	10,10	4,231	3,17	295,2	16,0	15,4	3,10
478,6	100500	10,26	2,417	0,604	294,7	84,9	88,4	-4,12
484,0	100500	10,13	1,647	0,412	294,7	123	125	-1,88
513,2	101500	39,87	1,094	0,274	294,7	724	716	1,16
503,9	103100	23,10	1,089	0,272	294,2	422	421	0,21
523,3	101900	64,38	1,001	0,250	294,2	1269	1243	2,05
532,6	101300	102,8	1,003	0,251	294,2	2009	2023	-0,70
серия 3, № 3								
$\ln(p/p_{ref}) = \frac{392,9}{R} - \frac{155910,0}{RT} - \frac{64,2}{R} \ln \frac{T}{298,15}$								
418,3	101700	13,60	4,856	86,4	295,2	0,790	0,829	-5,09
428,3	102300	11,60	4,319	30,8	295,2	1,89	1,97	-4,49
423,7	99500	18,00	3,821	66,4	295,2	1,36	1,33	2,32
440,5	99500	16,80	3,699	15,3	295,2	5,51	5,34	3,03
469,1	100800	16,60	3,608	1,86	295,2	44,6	43,8	1,82
420,2	102700	18,80	1,422	92,7	295,2	1,02	0,978	3,79
509,1	102700	87,80	1,395	0,791	295,2	554	540	2,42

T, K^a	P_a, Pa^b	m, mg^c	$v(Ar/He/N_2),$ л ч ⁻¹ d	$V(Ar/N_2),$ л e	T_a, K^c	p_i, Pa	$p_{расч.},$ Па	$\Delta p, \%$ f
515,2	102700	53,00	1,410	0,353	295,2	748	763	-1,91
482,7	102700	15,20	1,421	0,711	295,2	107	109	-1,61
462,5	100500	12,70	1,366	2,23	295,2	28,5	27,6	3,29
437,0	100500	20,80	1,385	25,9	295,2	4,02	4,02	0,05
454,1	102700	13,60	1,362	4,56	295,2	14,9	15,0	-0,62
469,4	102700	14,20	1,333	1,58	295,2	45,1	44,7	0,92
476,4	102700	12,00	1,342	0,872	295,2	68,9	72,0	-4,53
Sc(асас) ₃								
серия 1, № 1								
$\ln(p/p_{ref}) = \frac{393,6}{R} - \frac{144719,8}{RT} - \frac{64,5}{R} \ln \frac{T}{298,15}$								
410,8	100800	10,88	3,942	6,57	291,2	11,7	12,0	-2,16
416,8	100800	10,44	3,870	3,87	290,2	19,0	19,7	-3,51
421,8	100800	10,01	3,710	2,47	290,2	28,5	29,4	-3,21
443,0	100800	19,66	3,711	0,928	290,2	149	145	2,76
404,3	101900	12,08	3,880	12,6	290,2	6,75	6,85	-1,46
398,5	101600	10,46	3,877	17,4	291,7	4,25	4,09	3,60
436,0	101600	12,67	3,875	0,969	292,2	92,8	87,3	5,85
451,6	101600	19,23	2,119	0,533	290,2	254	264	-4,15
458,3	102100	29,90	2,043	0,511	292,2	415	414	-0,01
425,6	102100	11,00	3,870	1,935	290,2	40,1	39,7	0,91
393,4	102100	10,06	3,933	26,9	290,7	2,64	2,57	2,83
385,3	102100	10,40	3,934	62,9	290,7	1,17	1,19	-2,03
серия 2, № 3								
$\ln(p/p_{ref}) = \frac{400,9}{R} - \frac{148004,6}{RT} - \frac{64,5}{R} \ln \frac{T}{298,15}$								

T, K^a	P_a, Pa^b	m, mg^c	$v(Ar/He/N_2),$ $л ч^{-1} d$	$V(Ar/N_2),$ $л e$	T_a, K^c	p_i, Pa	$p_{расч.},$ Pa	$\Delta p, \%$ f
394,4	102800	18,90	3,272	52,5	295,2	2,58	2,48	3,86
405,4	102800	5,80	3,283	6,13	295,2	6,79	6,82	-0,52
415,0	102800	8,50	3,352	4,02	295,2	15,2	15,8	-4,32
426,0	103100	22,90	3,259	4,29	295,2	38,3	38,8	-1,50
436,3	102800	20,30	3,285	1,70	295,2	85,7	86,4	-0,81
445,7	102800	22,50	3,274	0,928	295,2	174	173	0,28
455,8	102800	30,20	1,620	0,594	295,2	363	353	2,79
Sc(Meacac) ₃ , № 1								
$\ln(p/p_{ref}) = \frac{429,1}{R} - \frac{166835,9}{RT} - \frac{76,9}{R} \ln \frac{T}{298,15}$								
436,1	98700	9,50	3,897	7,79	292,2	7,70	8,01	-3,99
431,3	98700	11,19	3,890	13,6	292,2	5,19	5,32	-2,37
441,2	98700	11,56	4,071	6,11	292,2	12,0	12,2	-2,37
448,0	98700	11,59	3,986	3,34	292,2	21,9	21,2	3,34
453,4	99200	9,33	4,150	1,87	292,2	31,6	32,4	-2,52
458,5	99200	10,22	4,148	1,38	292,2	46,7	47,7	-2,25
467,6	99200	11,05	3,068	0,767	292,2	91,0	93,3	-2,57
471,9	99200	10,77	2,173	0,543	292,2	125	127	-1,30
449,9	99200	11,03	3,949	2,76	294,2	25,4	24,6	2,94
454,7	99200	11,47	3,966	1,98	294,2	36,8	35,8	2,79
428,3	99200	10,69	3,772	16,3	294,2	4,16	4,09	1,62
439,3	99200	10,68	4,088	6,34	294,2	10,7	10,5	2,38
414,0	99200	10,18	2,761	60,7	294,2	1,07	1,11	-4,16
423,1	99200	10,48	3,856	25,1	295,2	2,67	2,58	3,47
444,1	99200	11,69	3,796	4,62	296,2	16,2	15,5	4,32
Sc(hfac) ₃ , № 1								

T, K^a	P_a, Pa^b	$m, m\Gamma^c$	$v(Ar/He/N_2),$ $л ч^{-1} d$	$V(Ar/N_2),$ $л^e$	T_a, K^c	p_i, Pa	$p_{расч.},$ Pa	$\Delta p, \%$ f
$\ln(p/p_{ref}) = \frac{457,0}{R} - \frac{137851,7}{RT} - \frac{92,0}{R} \ln \frac{T}{298,15}$								
333,6	98700	15,49	3,966	0,992	295,2	57,8	55,4	4,14
320,2	99200	11,68	3,985	3,985	295,2	11,1	10,9	1,48
338,1	99200	13,87	2,294	0,583	295,2	87,8	92,5	-5,38
311,5	99200	6,42	2,824	7,060	295,2	3,60	3,48	3,53
304,2	99200	7,18	1,559	27,6	294,2	1,21	1,26	-4,26
309,9	99200	9,69	2,008	14,1	294,2	2,77	2,80	-0,84
307,2	99200	13,65	1,865	29,9	296,2	1,94	1,92	0,92
$Sc(dfac)_3, \text{ № 1}$ $\ln(p/p_{ref}) = \frac{434,2}{R} - \frac{153058,3}{RT} - \frac{73,7}{R} \ln \frac{T}{298,15}$								
363,3	100100	3,46	1,003	24,1	295,2	0,784	0,811	-3,48
353,1	99900	6,24	1,335	134	295,2	0,255	0,241	5,29
348,0	99500	7,41	4,786	311	295,2	0,130	0,128	1,55
358,2	99700	8,95	4,856	114	295,2	0,425	0,447	-5,12
338,4	99700	3,12	4,744	461	295,2	0,0369	0,0365	0,99
366,2	99700	8,53	2,234	39,8	295,2	1,17	1,13	3,17
355,8	99100	6,83	4,805	113	295,2	0,327	0,335	-2,35
360,3	99200	9,44	4,797	88,9	295,2	0,579	0,572	1,15
344,6	99200	4,88	4,893	337	295,2	0,0788	0,0828	-5,08
351,2	100400	8,00	3,064	220	295,2	0,198	0,191	3,42
334,3	100500	3,17	4,946	830	295,2	0,0209	0,0208	-0,16
$Sc(5Fac)_3, \text{ № 1}$ $\ln(p/p_{ref}) = \frac{492,9}{R} - \frac{156683,0}{RT} - \frac{186,6}{R} \ln \frac{T}{298,15}$								
343,8	98700	85,83	4,845	90,4	295,2	3,57	3,55	0,62

T, K^a	P_a, Pa^b	m, mg^c	$v(Ar/He/N_2),$ л ч ⁻¹ d	$V(Ar/N_2),$ л e	T_a, K^c	p_i, Pa	$p_{расч.},$ Па	$\Delta p, \%$ f
338,6	100100	9,67	4,913	17,2	295,2	2,12	2,15	-1,45
328,1	98700	11,76	3,896	58,4	295,2	0,769	0,736	4,32
333,2	98700	10,54	4,772	32,9	295,2	1,21	1,25	-3,21
326,5	98700	10,28	3,586	61,0	295,2	0,647	0,619	4,18
353,1	98700	11,64	3,556	5,33	295,2	8,20	8,27	-0,83
363,0	99200	10,98	3,584	2,21	295,2	18,7	19,1	-2,22
368,4	99200	11,29	3,202	1,39	295,2	30,5	29,3	4,05
373,2	99200	10,10	2,975	0,94	295,2	40,2	42,3	-5,19
348,8	99200	10,78	3,014	7,44	295,2	5,45	5,64	-3,37
378,1	99200	11,98	1,448	0,70	295,2	64,2	60,7	5,37
330,1	99200	9,69	1,448	42,0	296,2	0,882	0,909	-3,01
Sc(btfac) ₃ , № 2								
$\ln(p/p_{ref}) = \frac{596,6}{R} - \frac{227802,1}{RT} - \frac{199,3}{R} \ln \frac{T}{298,15}$								
430,2	100800	5,10	2,015	40,3	295,2	0,450	0,482	-7,14
417,2	101700	7,20	2,015	187	295,2	0,137	0,138	-1,17
438,2	102500	11,00	2,015	39,7	295,2	0,985	0,991	-0,65
433,2	103900	8,00	2,015	44,3	295,2	0,641	0,634	1,13
422,8	101900	6,10	0,923	86,0	295,2	0,252	0,240	4,95
440,2	103900	15,10	2,015	44,3	295,2	1,21	1,18	2,46
Sc(5Htfac) ₃								
серия 1, № 1								
$\ln(p/p_{ref}) = \frac{471,3}{R} - \frac{152060,7}{RT} - \frac{173,9}{R} \ln \frac{T}{298,15}$								
363,2	101700	10,29	3,914	5,22	295,2	8,87	9,05	-2,11
368,3	101700	11,06	3,993	3,66	295,2	13,6	13,6	-0,02

T, K^a	P_a, Pa^b	m, mg^c	$v(Ar/He/N_2),$ л ч ⁻¹ d	$V(Ar/N_2),$ л e	T_a, K^c	p_i, Pa	$p_{расч.},$ Па	$\Delta p, \%$ f
373,4	98700	11,09	3,997	2,47	295,2	20,2	20,1	0,69
378,3	98700	11,64	3,999	1,83	295,2	28,5	28,8	-1,06
383,2	98700	11,35	3,998	1,20	295,2	42,5	40,9	3,81
393,1	98700	11,08	2,097	0,63	295,2	79,1	79,8	-0,91
398,5	99200	10,83	1,459	0,438	295,2	111	113	-1,48
363,5	99200	10,31	3,221	4,89	295,2	9,49	9,28	2,25
403,2	99200	11,72	1,378	0,356	295,2	148	151	-1,95
408,2	99200	15,65	1,370	0,343	295,2	205	203	0,99
412,8	99200	20,35	1,378	0,345	295,2	265	264	0,11
418,3	99200	27,82	1,378	0,346	295,2	360	360	0,15
348,4	100100	9,31	2,640	16,4	295,2	2,56	2,54	0,81
343,3	100100	9,73	1,557	28,0	295,2	1,57	1,59	-1,16
353,5	99200	10,18	3,121	11,4	295,2	4,01	4,00	0,04
358,3	99200	10,59	3,406	7,95	295,2	6,00	6,04	-0,75
388,2	99200	11,46	1,368	0,889	295,2	57,9	57,6	0,39
серия 2, № 2								
$\ln(p/p_{ref}) = \frac{464,1}{R} - \frac{148086,4}{RT} - \frac{173,9}{R} \ln \frac{T}{298,15}$								
413,2	100100	79,20	2,015	1,008	295,2	352	361	-2,44
419,6	100100	27,80	0,923	0,231	295,2	538	505	6,28
423,2	100100	37,20	0,884	0,265	295,2	626	606	3,31
413,2	100100	27,90	0,884	0,354	295,2	353	361	-2,07
428,2	100100	29,70	0,911	0,182	295,2	727	774	-6,53
433,2	100100	40,60	0,911	0,182	295,2	991	982	0,93
Sc(7Htfac) ₃								

T, K^a	P_a, Pa^b	m, mg^c	$v(Ar/He/N_2),$ $л ч^{-1} d$	$V(Ar/N_2),$ $л^e$	T_a, K^c	p_i, Pa	$p_{расч.},$ Pa	$\Delta p, \%$ f
$\ln(p/p_{ref}) = \frac{477,4}{R} - \frac{152810,5}{RT} - \frac{188,5}{R} \ln \frac{T}{298,15}$								
363,1	98800	12,33	3,997	5,03	294,2	10,2	10,3	-0,88
368,3	98800	10,79	4,002	2,87	294,2	15,7	15,2	2,62
373,2	98800	9,11	4,026	1,75	294,2	21,7	21,8	-0,16
378,3	98800	10,87	4,004	1,47	294,2	30,8	31,1	-0,91
383,2	98400	10,38	4,010	1,00	294,2	43,0	43,2	-0,36
388,3	98400	11,17	3,014	0,754	294,2	61,6	60,1	2,44
398,2	98700	9,05	1,407	0,352	294,2	107	110	-3,12
398,4	98700	10,39	1,486	0,372	294,2	116	111	4,00
402,9	99200	9,64	1,412	0,282	294,2	142	145	-2,11
407,8	99200	11,47	1,331	0,244	294,2	195	190	2,41
413,2	99200	14,11	1,352	0,225	294,2	260	255	1,94
418,0	99200	13,87	1,359	0,181	294,2	317	327	-2,96
343,7	99200	5,31	2,941	10,3	293,2	2,15	2,05	4,65
353,4	99200	10,21	3,603	9,01	293,2	4,71	4,74	-0,61
393,2	99200	11,85	2,475	0,619	293,2	79,3	81,6	-2,89
333,4	99600	4,64	1,341	25,5	293,2	0,769	0,784	-1,86
358,3	98400	11,29	2,616	6,54	293,2	7,17	7,06	1,42
348,0	99200	17,08	1,306	24,7	293,2	2,88	3,00	-4,21
$Sc(7Fac)_3$ $\ln(p/p_{ref}) = \frac{477,4}{R} - \frac{152810,5}{RT} - \frac{188,5}{R} \ln \frac{T}{298,15}$								
363,2	101300	12,80	2,015	4,23	295,2	9,24	9,43	-2,08
343,2	101500	19,60	2,015	41,9	295,2	1,43	1,43	0,22
393,2	100700	29,30	0,923	0,923	295,2	96,8	97,0	-0,24

T, K^a	P_a, Pa^b	m, mg^c	$v(Ar/He/N_2),$ л ч ⁻¹ d	$V(Ar/N_2),$ л e	T_a, K^c	p_i, Pa	$p_{расч.},$ Па	$\Delta p, \%$ f
403,4	98700	28,20	0,923	0,462	295,2	186	191	-2,75
373,2	100500	22,40	2,015	3,02	295,2	22,6	21,8	3,67
338,3	100500	11,10	2,015	40,5	295,2	0,843	0,859	-1,94
347,7	100500	15,50	0,923	20,5	295,2	2,31	2,25	3,01
413,2	100400	50,70	0,845	0,423	295,2	365	350	4,02
358,2	100400	8,04	2,015	4,23	295,2	5,80	6,05	-4,21
353,2	100800	7,70	2,015	6,05	295,2	3,89	3,81	2,09
417,2	100700	36,60	0,845	0,254	295,2	439	443	-0,93
423,2	101300	68,70	0,845	0,338	295,2	616	621	-0,80
433,2	101300	88,20	0,845	0,254	296,2	1050	1060	-0,39
388,2	101600	32,90	0,923	1,48	296,2	68,2	68,2	-0,05

^a Температура сатуратора

^b Атмосферное давление

^c Масса перенесённого вещества, охлаждённого при комнатной температуре T_a

^d Скорость газа-носителя

^e Объём перенесённого газа-носителя при комнатной температуре T_a и атмосферном давлении P_a в течение эксперимента

$$f \Delta p = \frac{p_i - p_{расч.}}{p_i} \cdot 100\%$$

Таблица ПЗ. Давления насыщенных паров соединений, измеренные статическим методом с мембранным нуль-манометром: p_i – экспериментальные данные и $p_{расч.}$ – рассчитанные из соответствующих уравнений ($p_{ref} = 1$ Па)

T, K	p_i, Pa	$p_{расч.}, Pa$	$\Delta p, Pa^a$
Sc(5Htfac) ₃ серия 3			
$\ln(p/p_{ref}) = \frac{457,4}{R} - \frac{145129,5}{RT} - \frac{173,9}{R} \ln \frac{T}{298,15}$			
409,5	309	313	-4
430,8	841	892	-50

T, K	p_i, Pa	$p_{расч.}, Pa$	$\Delta p, Pa^a$
440,7	1356	1378	-22
430,3	901	871	30
421,3	591	570	21
410,5	332	330	2
420,7	528	554	-26
435,7	1065	1110	-45
445,3	1640	1669	-30
455,2	2554	2472	82
460,7	3184	3040	144
466,7	3705	3775	-70
469,9	4304	4222	82
475,3	4966	5070	-104
470,7	4304	4340	-36
456,2	2566	2569	-2
446,2	1734	1732	2
421,6	609	578	31
450,1	1993	2026	-33
440,2	1376	1349	27
430,3	880	871	8
Sc(7Htfac) ₃			
серия 2			
$\ln(p/p_{ref}) = \frac{456,8}{R} - \frac{142732,1}{RT} - \frac{188,5}{R} \ln \frac{T}{298,15}$			
471,5	3406	3427	-21
463,6	2712	2695	17
451,9	1897	1844	53
437,0	1103	1084	19
427,0	711	730	-19
419,1	520	520	0
466,1	2814	2910	-95
456,1	2150	2121	29
436,3	1053	1051	2

T, K	p_i, Pa	$p_{расч.}, Pa$	$\Delta p, Pa^a$
Sc(7Fас) ₃			
серия 2			
$\ln(p/p_{ref}) = \frac{541,8}{R} - \frac{174536,7}{RT} - \frac{220,2}{R} \ln \frac{T}{298,15}$			
409,6	243	246	-3
420,7	511	466	45
431,0	813	809	4
440,5	1293	1305	-11
417,7	417	396	22
400,5	136	138	-2
426,2	620	629	-9
405,2	189	187	3
425,7	583	615	-33
435,8	1001	1037	-36
445,7	1621	1659	-38
450,6	2089	2082	7
456,0	2649	2626	23
465,5	3941	3907	33
470,8	4857	4810	47
461,1	3264	3255	9
441,2	1296	1343	-47
420,7	465	466	0
470,2	4824	4700	124
470,8	4860	4810	50

^a $\Delta p = p_i - p_{расч.}$

Таблица П4. Значения вкладов групп, используемые при оценке $\Delta_{ТВ,Ж}^{\Gamma} C_{p,m}^{\circ}$ соединений [116].

Группа	$C_{p,m}^{\circ}(ТВ, 298,15 K), Дж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1}$
[CH ₃]	36,6
[C _n H]	17,5
[C _n C]	8,5

[F]	24,0
[CHF ₂]	57,0
[CF ₃]	67,1
[CF ₂ CF ₃]	110,2
[CF ₂ CF ₂ CF ₃]	153,3
[CH ₂ CH ₃]	63,5
[CH(CH ₃) ₂]	82,2
[C(CH ₃) ₃]	104,8
[C ₆ H ₅]	96,0

Таблица П5. Первичные данные по давлению насыщенных паров соединений, полученные эффузионным методом Кнудсена, но не опубликованные в [87]: p_i – экспериментальные данные и $p_{расч.}$ – рассчитанные из соответствующих уравнений ($p_{ref} = 1$ Па)

T , К	p_i , Па	$p_{расч.}$, Па
Co(acac) ₃		
$\ln(p/p_{ref}) = \frac{379,0}{R} - \frac{143345,9}{RT} - \frac{62,1}{R} \ln \frac{T}{298,15}$		
350,0	0,008	0,008
356,0	0,015	0,015
362,0	0,031	0,030
379,0	0,179	0,183
388,0	0,433	0,442
392,0	0,634	0,644
408,0	2,61	2,68
415,0	5,11	4,82
Mn(acac) ₃		
$\ln(p/p_{ref}) = \frac{418,8}{R} - \frac{155861,2}{RT} - \frac{64,4}{R} \ln \frac{T}{298,15}$		
340,0	0,003	0,003
347,0	0,009	0,008
351,0	0,013	0,014
359,0	0,033	0,038
364,0	0,075	0,069
372,0	0,160	0,177

T, K	p_i, Pa	$p_{расч.}, Pa$
376,0	0,304	0,279
386,0	0,946	0,828
396,0	2,27	2,32
400,0	3,18	3,44

Таблица П6. Энтальпии испарения β -дикетонов, взятых для корреляций с соответствующими *трис*- β -дикетонатами скандия, железа и иридия.

Вещество	$\Delta_{ж}^r H_m^o(298,15 K), kJ \text{ моль}^{-1}$
Ацетилацетон	41,8±0,2 [202]
Трифторацетилацетон	37,3±0,2 [202]
1,1-Дифторацетилацетон	41,7±5,0 ^b
Гексафторацетилацетон	30,7±0,2 [202]
3-Метил-2,4-пентандион	48,5±5,0 [203]
2,2,6,6-Тетраметил-3,5-гептандион	59,5±0,2 [202]
2,2,6,6-Тетраметил-4-фтор-3,5-гептандион	65,0±1,0 ^a
5,5-Диметил-2,4-гександион	53,1±1,0 ^a
1,1,1-Трифтор-5,5-диметил-2,4-гександион	48,6±1,0 ^a
Бензоилтрифторацетон	61,6±5,0 ^b
5,5,6,6,6-Пентафторгексан-2,4-дион	37,9±5,0 ^b
5,5,6,6,7,7,7-Гептафторгептан-2,4-дион	44,6±5,0 ^b
1,1,1-Трифторгексан-2,4-дион	41,7±5,0 ^b
1,1,1-Трифтор-5-метилгексан-2,4-дион	42,1±5,0 ^b

^a Рассчитаны методом групповой аддитивности с вкладками, представленными в [145], и с использованием данных по необходимым органическим молекулам [204].

^b Рассчитаны с использованием температур кипения и эмпирического уравнения, предложенного в [164].

При построении зависимостей, описанных в разделе 3.4.3, необходимо знать значения энтальпий испарения β -дикетонов, однако по большинству соединений такие данные отсутствуют. Величины $\Delta_{ж}^r H_m^o(298,15 K)$ $H_{рас}$, $H_{ртас}$ и $H_{тфhd}$ рассчитаны методом аддитивности групп:

$$\Delta_{ж}^r H_m^o(H_{рас}, 298,15 K) = [H_{асас}] - [C-(C)(H)_3] + [C-(C)_4] + 3[C-(C)(H)_3] = 53,1 \text{ кДж моль}^{-1},$$

$$\Delta_{ж}^r H_m^o(H_{ртас}, 298,15 K) = [H_{тфас}] - [C-(C)(H)_3] + [C-(C)_4] + 3[C-(C)(H)_3] = 48,6 \text{ кДж моль}^{-1},$$

$$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_m^{\text{о}}(\text{Htfhd}, 298,15 \text{ K}) = [\text{Hthd}] - [\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2] + [\text{F}-(\text{C})_2(\text{H})] = 65,0 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Численные вклады групп $[\text{C}-(\text{C})(\text{H})_3]$, $[\text{C}-(\text{C})_4]$, $[\text{C}-(\text{C})(\text{H})_3]$ и $[\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2]$ взяты из [145]. Значение инкремента $[\text{F}-(\text{C})_2(\text{H})]$ оценено с помощью данных по 2-фторпропану и 2-фторбутану [204], для этого с помощью представленных в [204] коэффициентов уравнения Антуана и полученной методом групповой аддитивности [116] величиной $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_{p,m}^{\text{о}}$ рассчитаны $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_m^{\text{о}}(298,15 \text{ K})$ этих соединений, которые составили 21,6 кДж моль⁻¹ и 27,1 кДж моль⁻¹, соответственно. Это позволило выделить численный вклад $[\text{F}-(\text{C})_2(\text{H})]$ группы:

$$[\text{F}-(\text{C})_2(\text{H})] = \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_m^{\text{о}}(\text{2-фторпропан}, 298,15 \text{ K}) - 2[\text{C}-(\text{C})(\text{H})_3] = 10,3 \text{ кДж моль}^{-1},$$

$$[\text{F}-(\text{C})_2(\text{H})] = \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_m^{\text{о}}(\text{2-фторбутан}, 298,15 \text{ K}) - 2[\text{C}-(\text{C})(\text{H})_3] - [\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2] = 10,8 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

В расчёте использовали среднее значение $[\text{F}-(\text{C})_2(\text{H})] = 10,6 \text{ кДж моль}^{-1}$.

Величины $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_m^{\text{о}}(298,15 \text{ K})$ Hdfac , Hbtfac , H(5Fac) , H(7Fac) , H(5Htfac) , H(7Htfac) оценены с помощью корреляционного уравнения (14) [164] с использованием температур кипения этих соединений, указанными производителями.

Таблица П7. Пересчёт энтальпии испарения комплекса $\text{Fe}(\text{Meacac})_3$ при 298,15 K, используемой при выявлении корреляций.^a

$\Delta_f H_m^{\text{о}}(\text{ТВ}),$ кДж моль ⁻¹	$\Delta_f H_m^{\text{о}}(\text{Г}),$ кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{г}} H_m^{\text{о}}(298,15 \text{ K}),$ кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{ж}} H_m^{\text{о}}(298,15 \text{ K}),$ кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} H_m^{\text{о}}(298,15 \text{ K}),$ кДж моль ⁻¹
1	2	3	4	5
-1360,3±5,8 [203]	-1212,3±4,9 [175]	148,0±7,6 ^b	19,7±4,7 [46]	128,3±8,9 ^c
				144,8±11,0 [46]
				134,8±6,9^d

^a Погрешности приведены при 95% доверительном интервале.

^b Разница значений столбцов 2 и 1.

^c Разница значений столбцов 3 и 4.

^d Средневзвешенное значение, погрешность использована в качестве весового фактора.

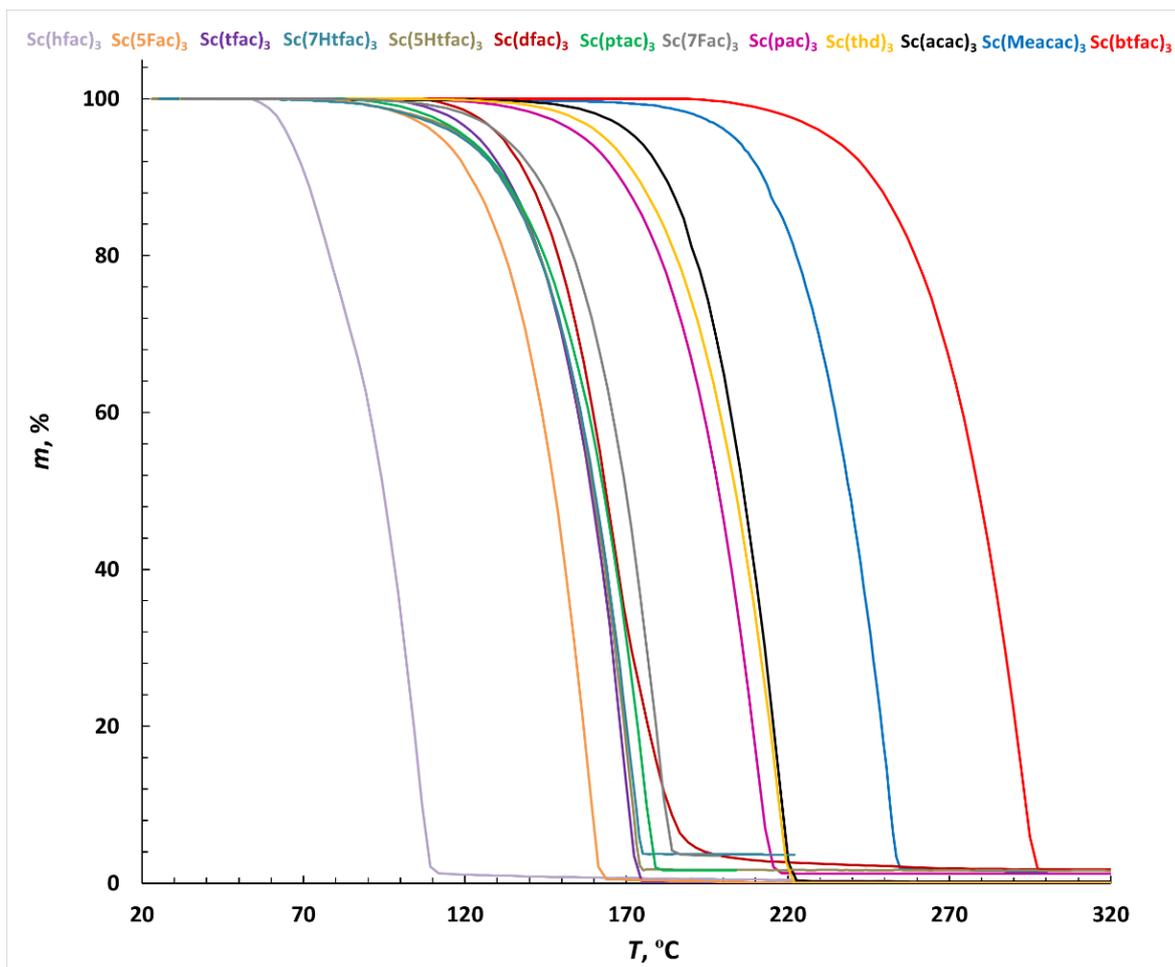


Рисунок П1. Кривые потери массы *трис*- β -дикетонатов скандия.

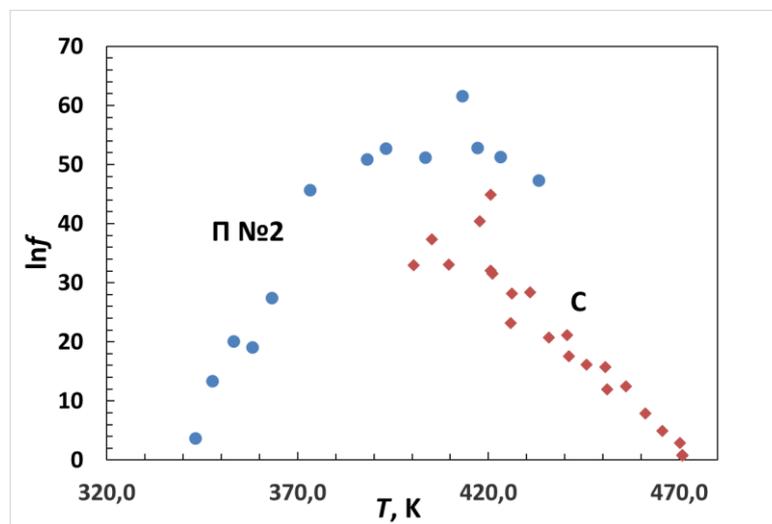


Рисунок П2. Арочное представление давления насыщенных паров $\text{Sc}(7\text{Fac})_3$.

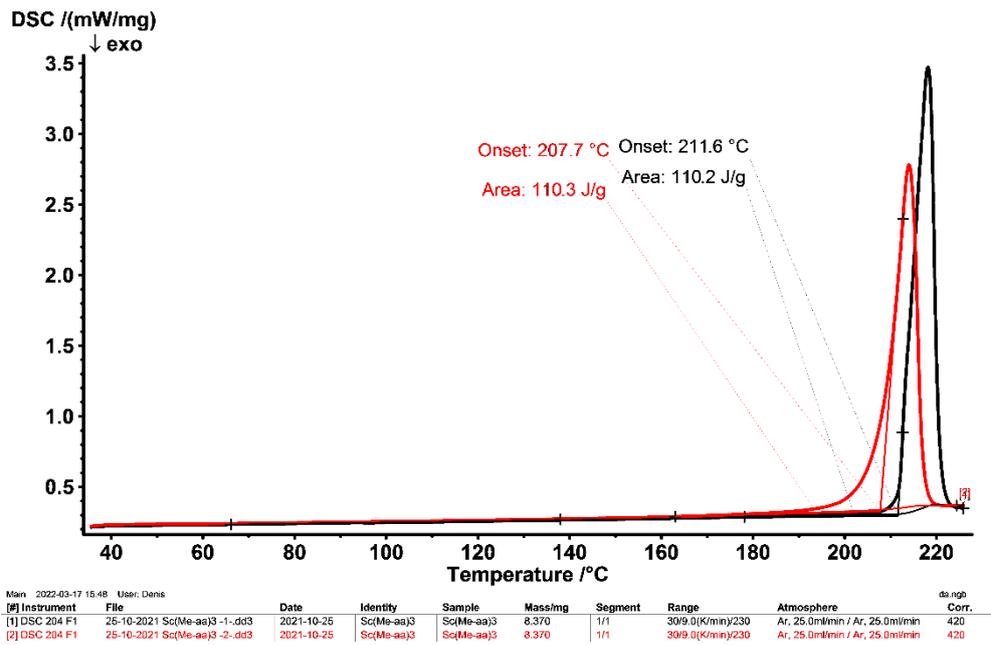


Рисунок ПЗ. Кривые ДСК Sc(Meасас)₃.