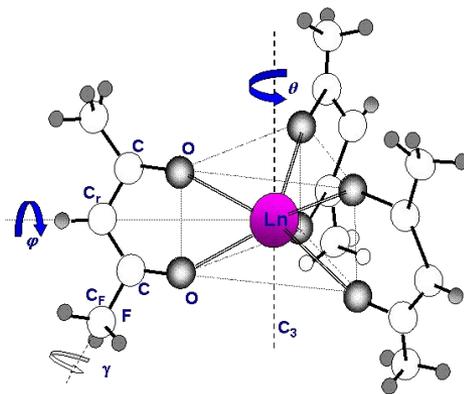


Состав пара и структура мономерных форм трис-гексафторацетилацетонатов лантанидов

В.В. Рыбкин

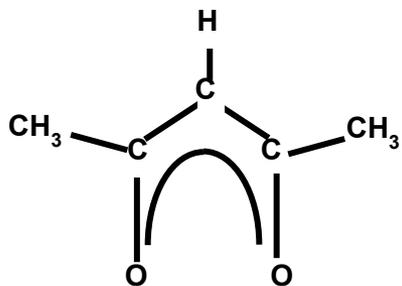
Руководитель: д.х.н. проф. **Г.В. Гиричев**



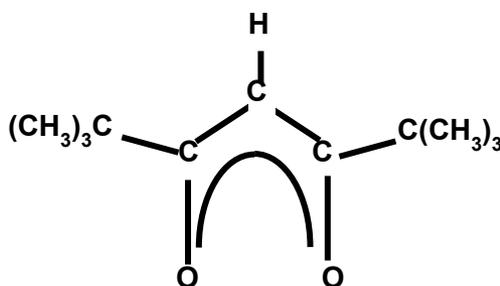
Ивановский государственный химико-технологический университет
Кафедра физики

Объекты исследования

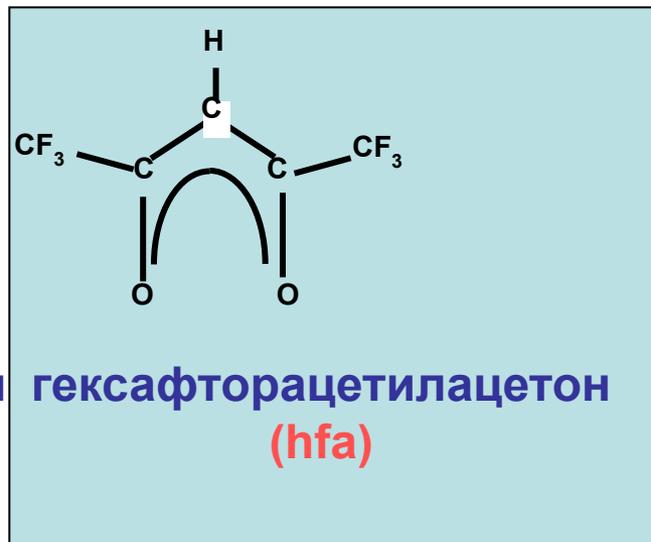
1



ацетилацетон
(acac)

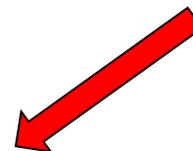
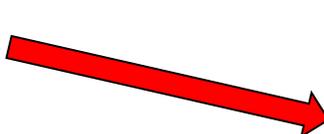


дипивалоилметан
(dpm)



гексафторацетилацетон
(hfa)

лантаниды



МО CVD –
технологии

Неорганическая
стереохимия
Координационная химия

Задачи исследования

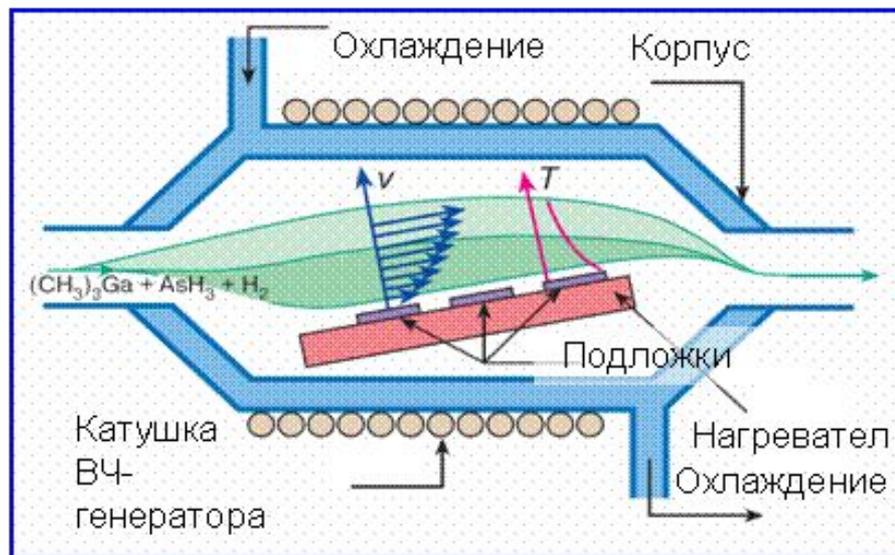
2

Состав пара:
масс-
спектрометрия

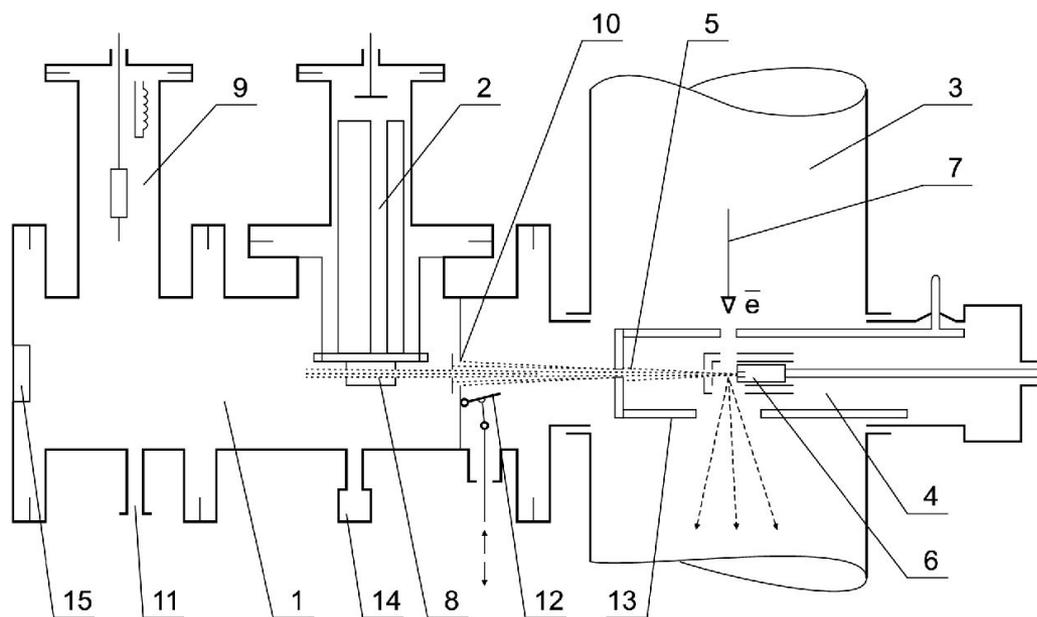
**Термодинамика
сублимации:**
высокотемпературная
масс-спектрометрия

Строение молекул:
электронография
квантовая химия

MO CVD



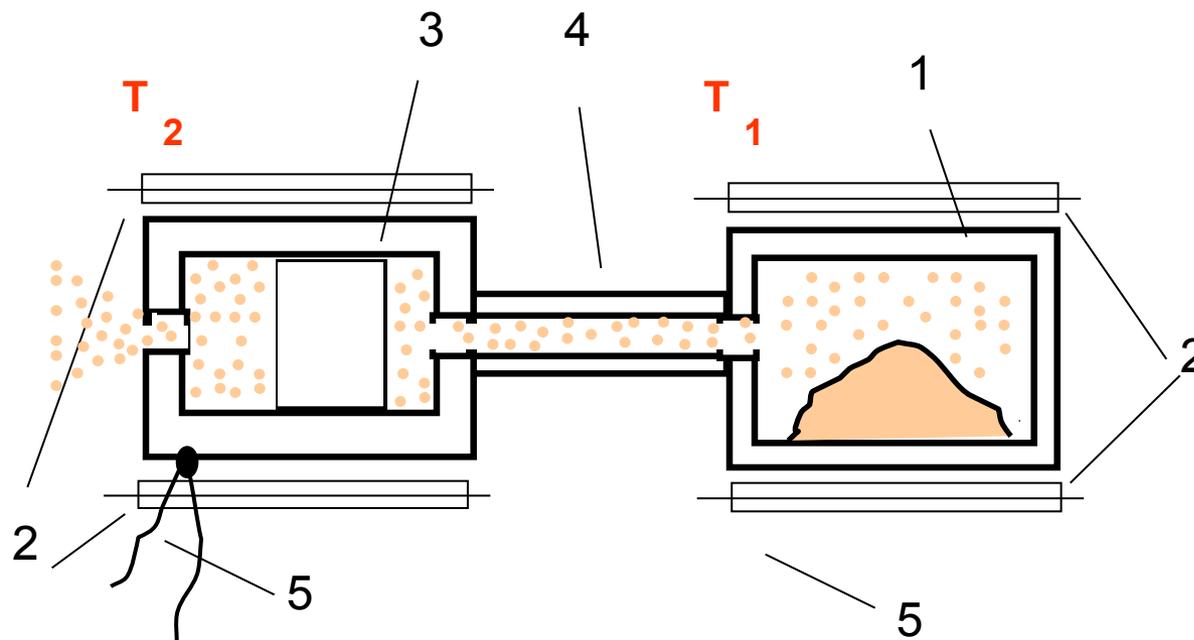
Комплекс аппаратуры «электронограф – масс - спектрометр»



1 – масс-спектральный блок – монопольный датчик ММС - 2А масс-спектрометра АНДМ - 1, **2** – дифракционная камера электронографа ЭМ - 100, **3** – реактор, **4** – испаритель, **5** – молекулярный пучок, **6** – ампула, **7** – пучок быстрых электронов, **8** – ионизационная камера, **9** – орбитронный ионн - геттерный насос, **10** – отверстие 9 мм, **11** – штуцер форвакуумной откачки, **12** – шибер, **13** – ловушка, **14** – датчик ПМИ - 2, **15** – стекло

Двойная двухтемпературная эффузионная ячейка

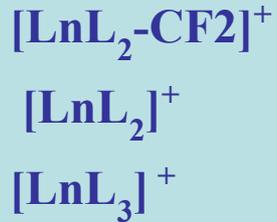
4



1 - первая эффузионная ячейка (температура постоянна), **2** - нагреватели, **3** - вторая эффузионная ячейка (температура повышается), **4** - капилляр, **5** - термопары

Состав пара. Зарегистрированные ионы

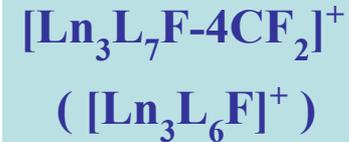
Мономерная группа:



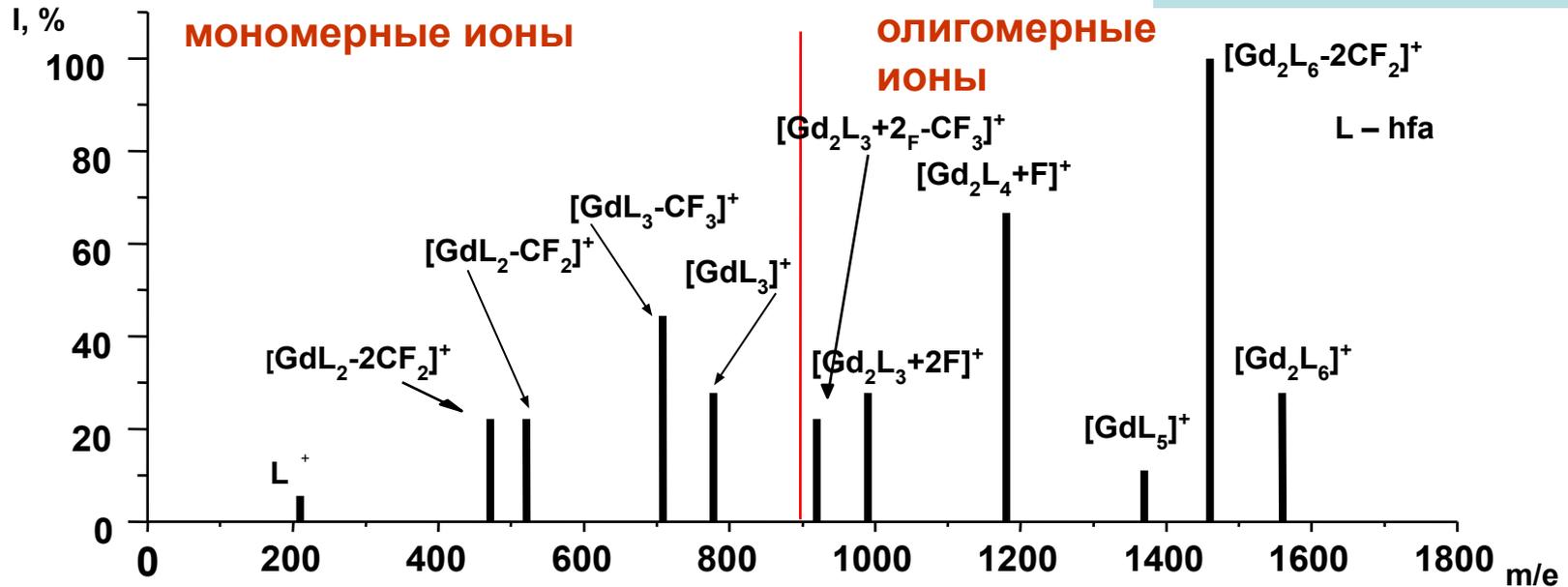
Димерная группа:



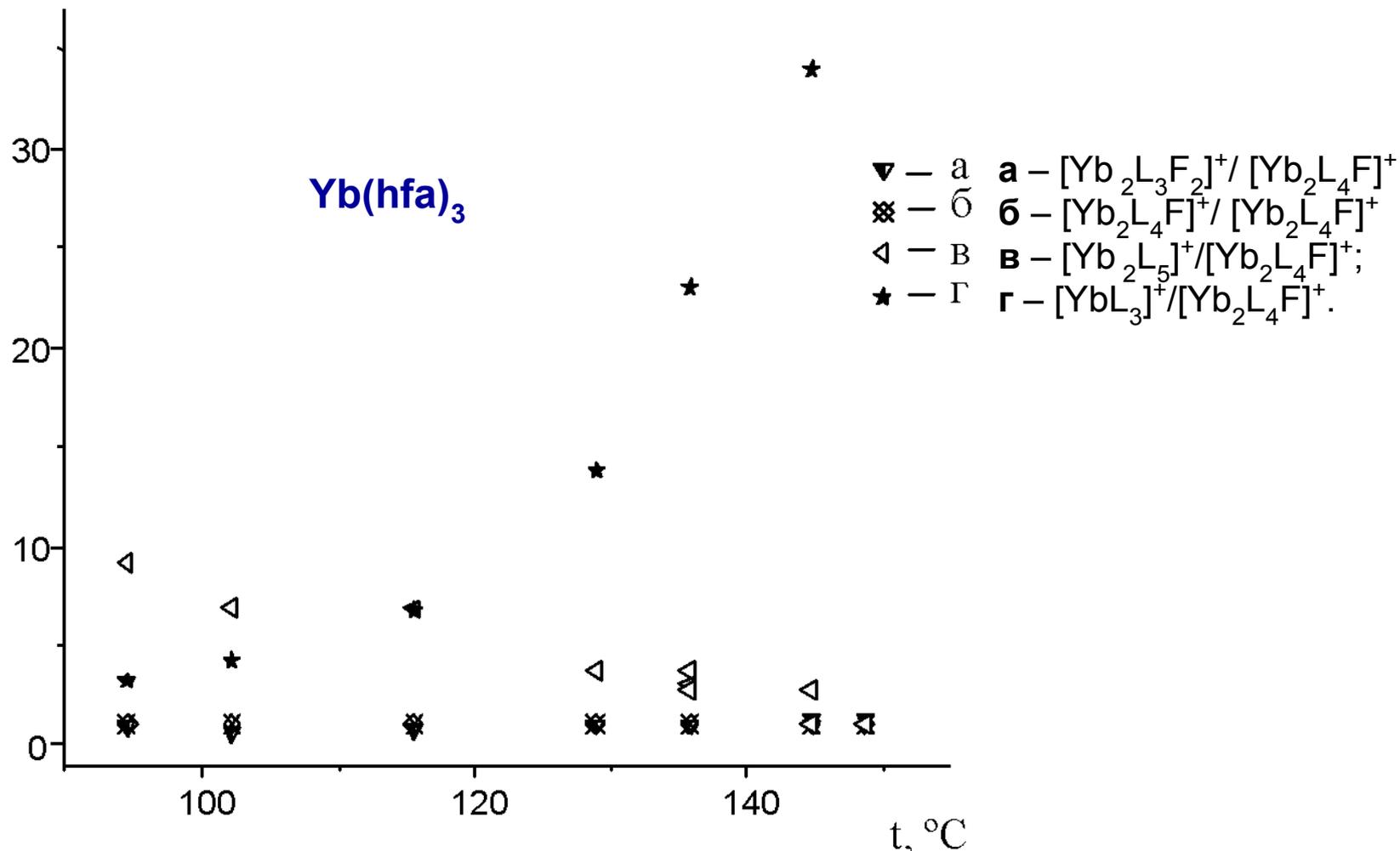
Тримерная группа:



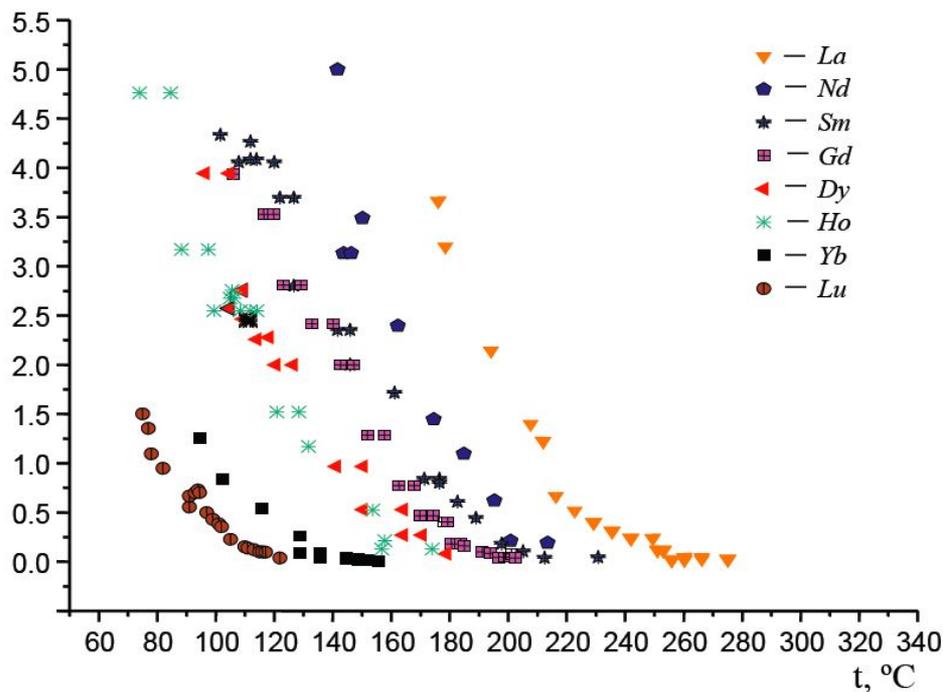
$\text{Gd}(\text{hfa})_3$ 124 °C.



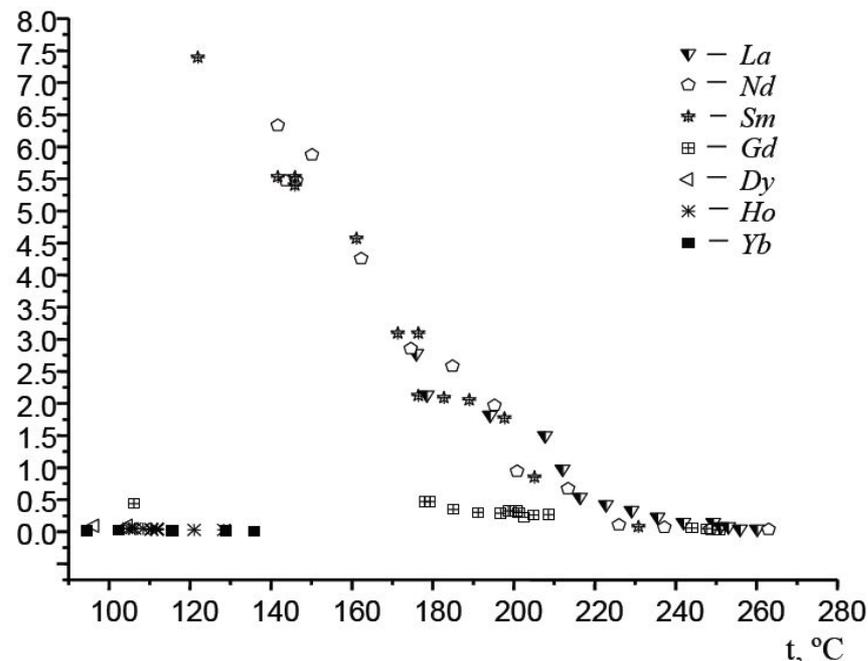
Температурная зависимость масс-спектров



$$I[\text{Ln}_2\text{L}_5]^+ / I[\text{LnL}_2\text{-CF}_2]^+$$



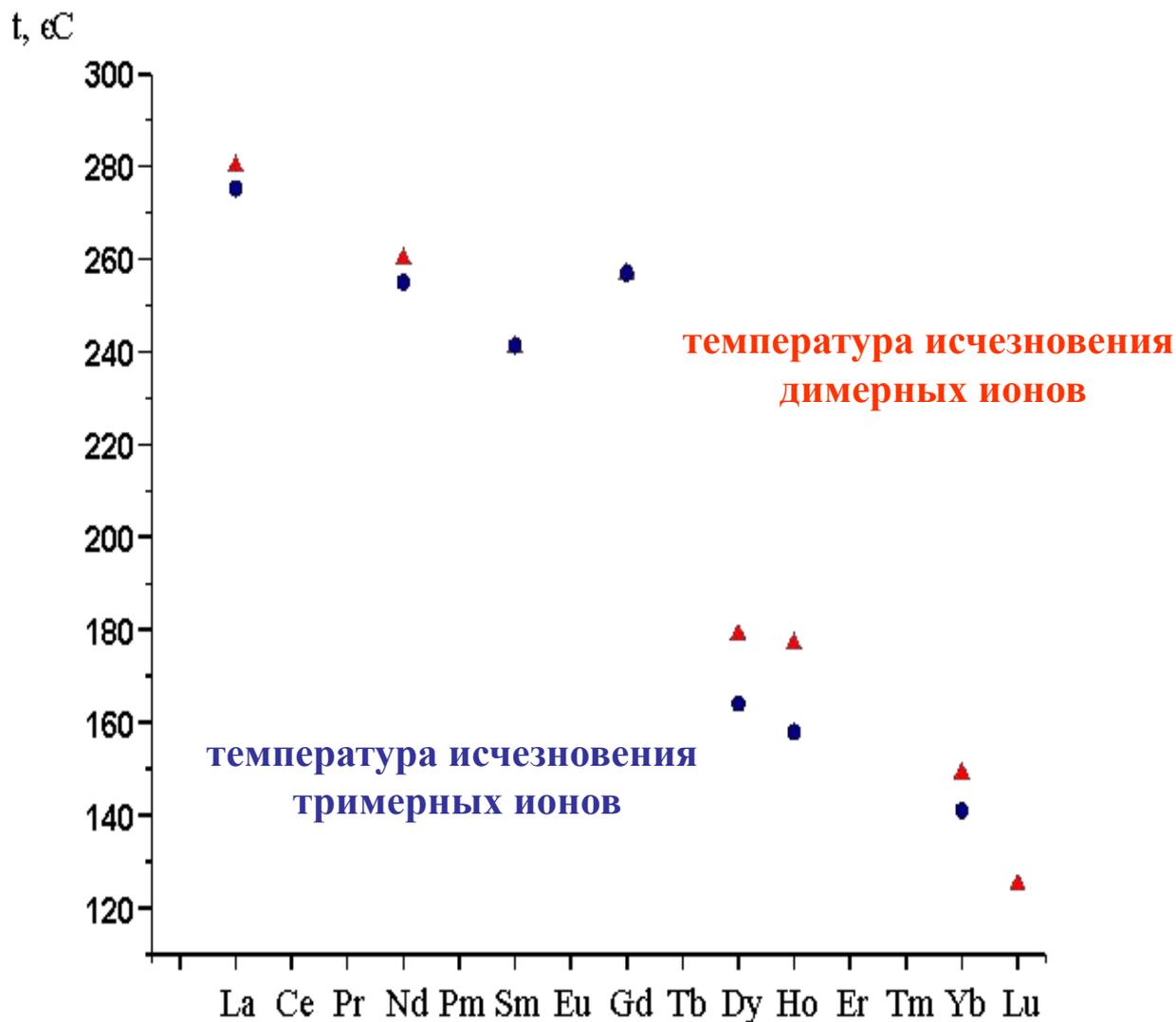
$$I[\text{Ln}_3\text{L}_7\text{F-4CF}_2]^+ / I[\text{LnL}_2\text{-CF}_2]^+$$



**В ряду лантанидов устойчивость олигомеров уменьшается,
а летучесть hfa-комплексов увеличивается.**

Константинов С.Г., Дудчик Г.П., Поляченко О.Г. В книге «Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов» . (Под. Ред. В.И. Спицина) // Наука. Москва. 1985. с.148.

Устойчивость олигомеров

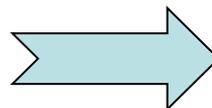


Термодинамика сублимации $\text{Yb}(\text{hfa})_3$

9

J.E.Sicre, J.T.Dubois, K.J.Eisentraut, R.E.Sievers
J.Am.Chem.Soc. - 1969. - P.3476-3481.

R.Amano, A.Sato, S.Suzuki
Bull.Chem.Soc.Jpn.-1981.-V.54(5), p.1368-1374.



В ряду лантанидов
летучесть
 $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ растёт,
а ΔH_{sub} уменьшается

$\text{Ln}(\text{hfa})_3$

Соединение	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	ΔH_{sub} мономер, кДж/моль	ΔH_{sub} димер, кДж/моль	ΔH_{sub} тример, кДж/моль	$\Delta_f H$ димеризации, кДж/моль
$\text{La}(\text{hfa})_3$ [1]	70-105	102 ± 7	117 ± 8	-	87 ± 8
$\text{Eu}(\text{hfa})_3$ [2]	67-110	-	129.9 ± 9.5	-	
$\text{Er}(\text{hfa})_3$ [3]	89	133 ± 4	135 ± 7	139 ± 38	131 ± 6

1. Gleizes A., Julve M., Kuzmina N. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.*

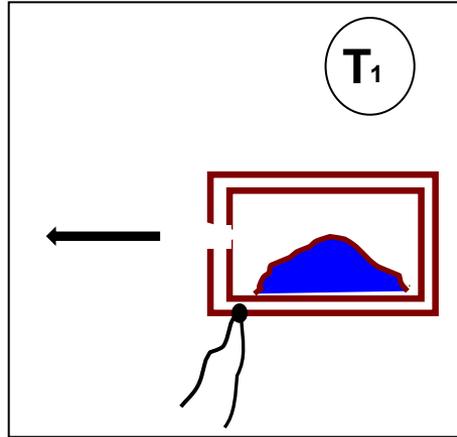
2. Г.В. Гуричев, С.А. Шлыков, Н.И. Гуричева, А.В. Краснов, И.О. Зябко, Н.П.

Кузьмина, И.Г. Зайцева *ЖФХ*, 2007, т. 81, № 4, с. 1-5.

3. И.П. Малкерова, А.С. Алиханян, С.В. Елисеева, В.А. Кецо,

Н.П. Кузьмина *ЖНХ*, 2007, Т. 52, №6, с. 989-992.

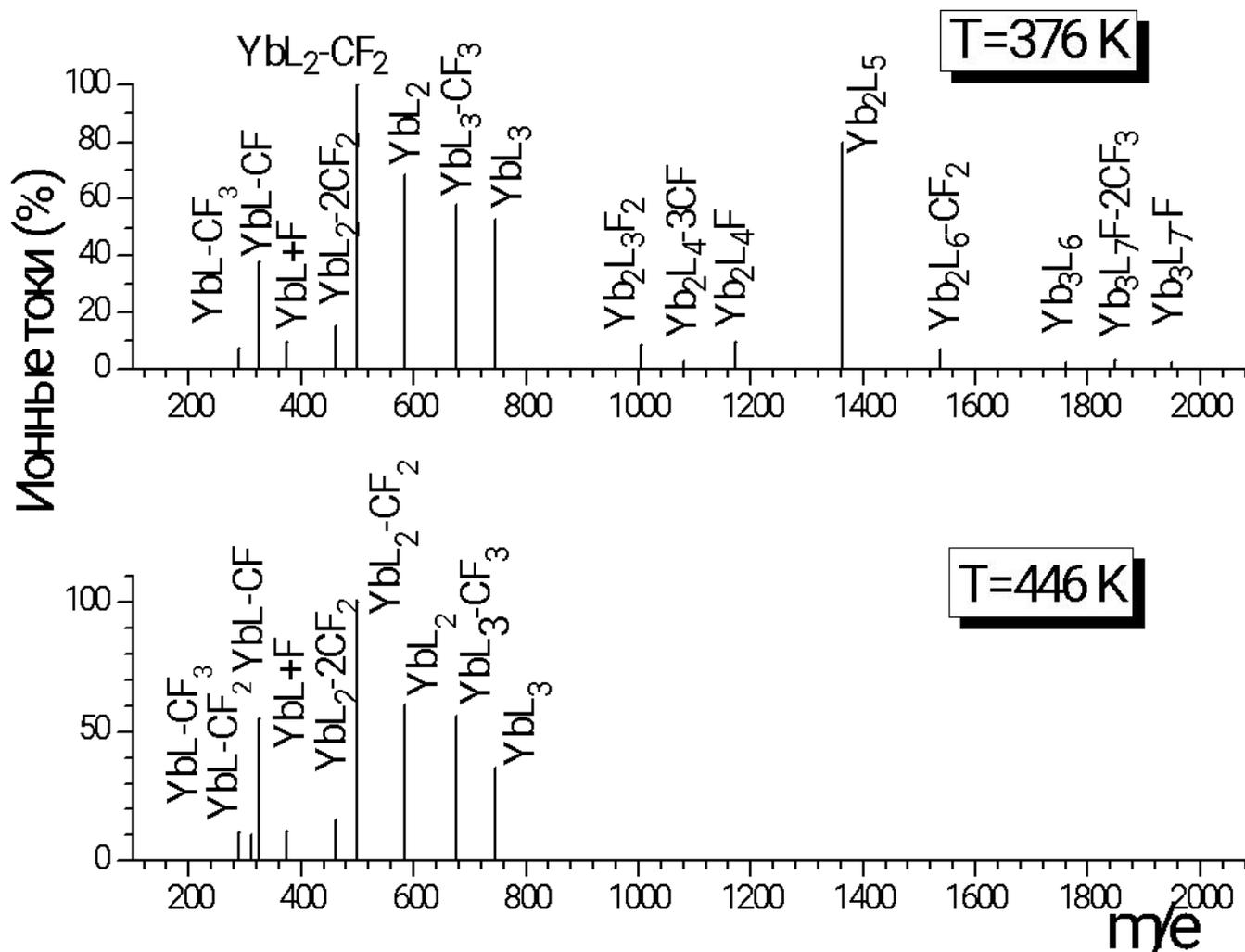
Эффузионный метод Кнудсена: 81-130 °С



Масс-спектрометрический контроль состава пара:
магнитный масс-спектрометр МИ1201: 81-130 °С

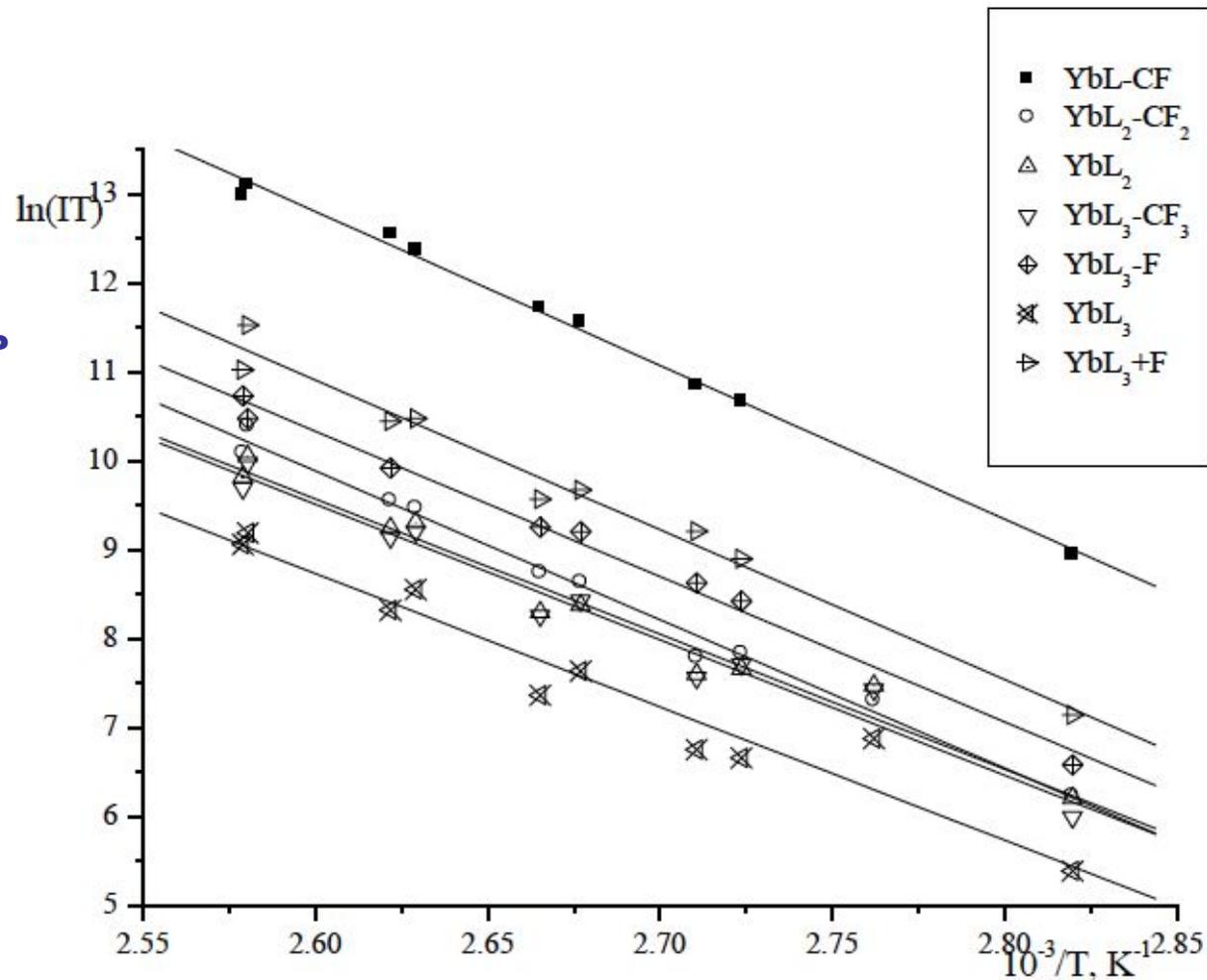
$$\ln K_p^o = -\frac{\Delta_r H^o}{RT} + \frac{\Delta_r S^o}{R}$$

Масс-спектры $\text{Yb}(\text{hfa})_3$



Температурная зависимость токов мономерных ионов

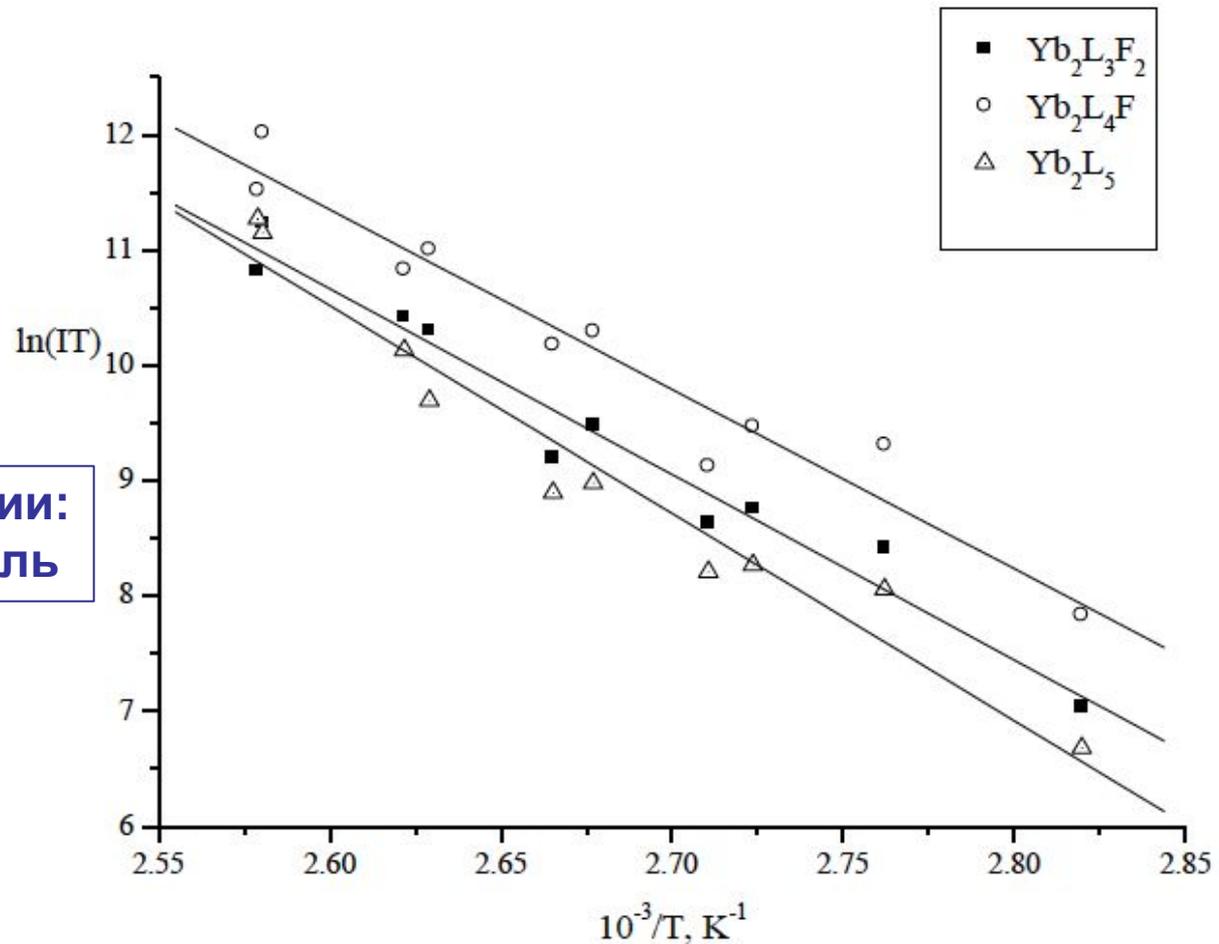
$$\Delta_s H = 138 \pm 10 \text{ кДж/моль}$$



Температурная зависимость токов димерных ионов

$$\Delta_s H = 134 \pm 7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_{\text{dim}} H = 130 \pm 15 \text{ кДж/моль}$$



Квантовохимические расчеты (Gaussian 03)

14

- Использованы методы Хартри-Фока (HF) и DFT (B3LYP);
- **Базисные наборы:** металл – базисы с релятивистскими эффективными остовными потенциалами (Gd – базис группы Стивенса, остальные – псевдопотенциалы штуттгартской группы), атомы O, C, F, H – 6-31G*.
- Равновесная геометрическая структура оптимизирована в **рамках D₃-симметрии.**

Псевдопотенциалы штуттгартской группы:

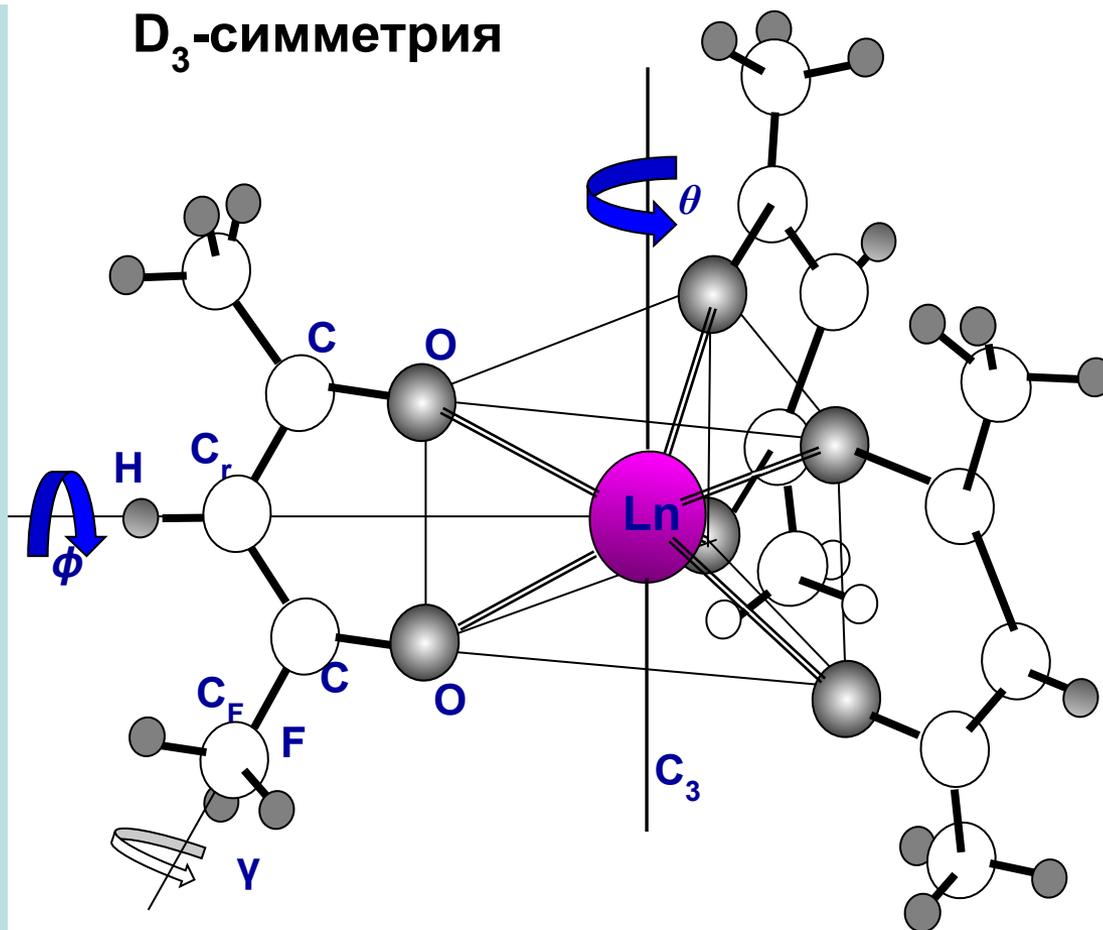
4f-электроны включены в остов!!!

Dolg M., Stoll H., Preuss H. (1989) Theor. Chim. Acta 90:1730.

Предзащита кандидатской диссертации, 6.10.11

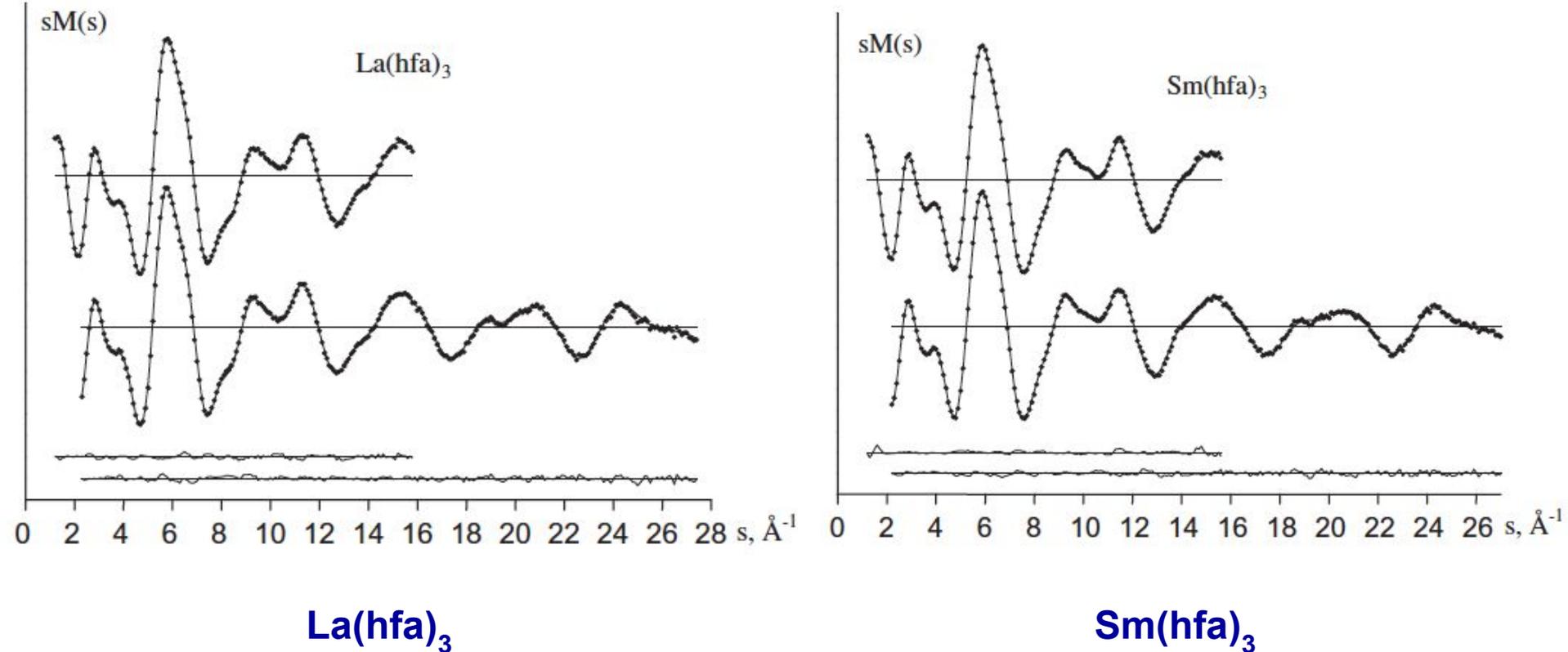
Независимые параметры:

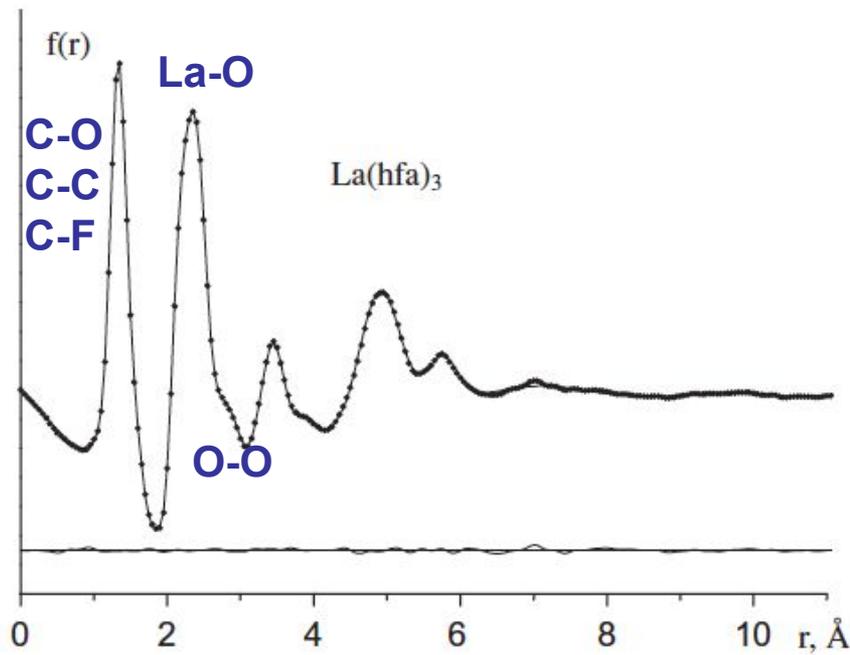
- 5 межъядерных расстояний: M-O, O-C, C-C_F, C-F, C-H;
- 5 валентных углов: ∠OMO, ∠MOC, ∠OCC_F, ∠CC_FF(1), ∠FC_FF;
- 2 двугранных угла:
 - ϕ - угол поворота лигандов вокруг оси C₂;
 - γ - угол вращения CF₃ групп относительно оси, проходящей через атомы C-C_F



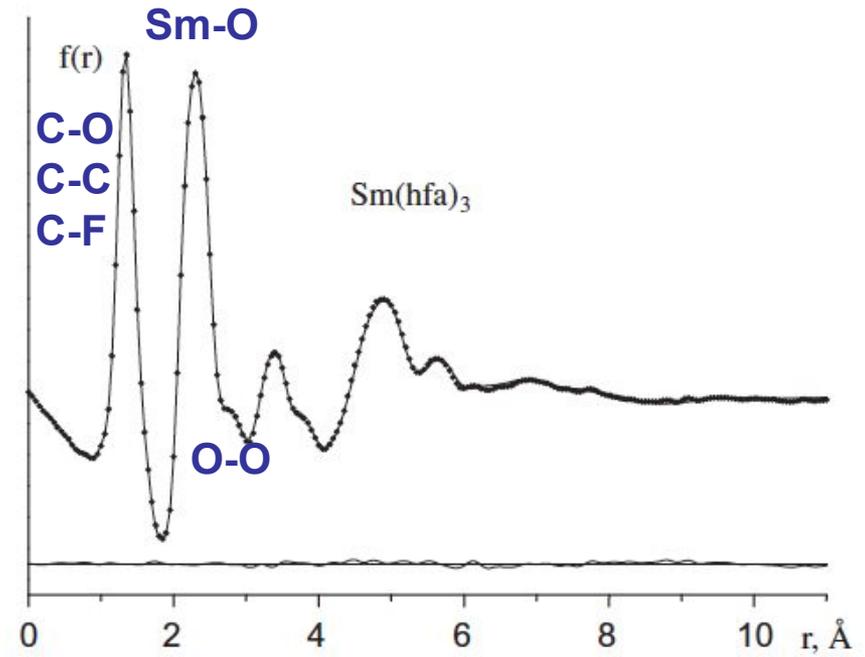
Кривые молекулярной составляющей интенсивности рассеяния

16





$\text{La}(\text{hfa})_3$



$\text{Sm}(\text{hfa})_3$

Некоторые структурные параметры (электронография – квантовая химия)

	La(hfa) ₃		Nd(hfa) ₃		Sm(hfa) ₃		Gd(hfa) ₃	
	DFT	ЭГ	DFT	ЭГ	DFT	ЭГ	DFT	ЭГ
	r _e	r _{hl}						
Ln-O1	2.447	2.402(10)	2.391	2.344(11)	2.359	2.317(10)	2.335	2.291(10)
C-O1	1.266	1.261(9)	1.267	1.261(13)	1.267	1.260(8)	1.241	1.257(10)
C-C _r	1.401	1.401(5)	1.400	1.403(7)	1.400	1.402(6)	1.392	1.404(6)
O1...O2	2.800	2.729(30)	2.789	2.705(37)	2.782	2.712(26)	2.745	2.720(27)
C-C _F	1.539	1.540(6)	1.539	1.542(7)	1.539	1.541(6)	1.531	1.543(7)
C _F -F ^c	1.344	1.344(4)	1.344	1.345(4)	1.344	1.344(3)	1.316	1.341(3)
Ln-C _r	3.942	3.939(17)	3.880	3.881(15)	3.844	3.848(13)	3.811	3.805(15)
∠O1LnO2	69.8	69.2(0.4)	71.3	70.5(0.6)	72.3	71.7(0.4)	72.0	72.8(0.4)
∠CC _r C	121.8	119.0(1.8)	121.6	118.8(1.5)	121.5	118.4(1.9)	120.5	119.0(1.5)
∠O1CC _F	113.8	116.2(1.3)	113.8	115.8(1.1)	113.8	116.8(1.0)	113.3	116.8(1.0)
∠CC _F F	110.7	110.9(0.2)	110.8	110.8(0.3)	110.7	110.9(0.2)	110.6	110.7(0.3)
∠LnO1C	137.1	138.2(1.3)	136.5	138.2(1.7)	136.2	137.2(1.2)	136.4	136.7(1.2)
<i>b</i>	1.144	1.136(4)	1.166	1.154(6)	1.180	1.171(4)	1.176	1.187(4) ^c
<i>φ</i>	24.6	24.8(11.3)	25.1	27.9(10.1)	25.4	27.8(1.9)	27.3	27.2(2.0)
<i>θ</i>	16.2	16.2(2.6)	16.9	18.3(2.0)	17.4	18.6(0.5)	18.4	18.7(0.9)
<i>γ</i>	0.0	7.1(13.2)	0.0	6.8(7.6)	0.0	15.1(3.7)	0.0	0.8(5.6)
R _f	-	4.4%	-	4.0%	-	4.3%	-	5.1%

Некоторые структурные параметры (электронография – квантовая химия)

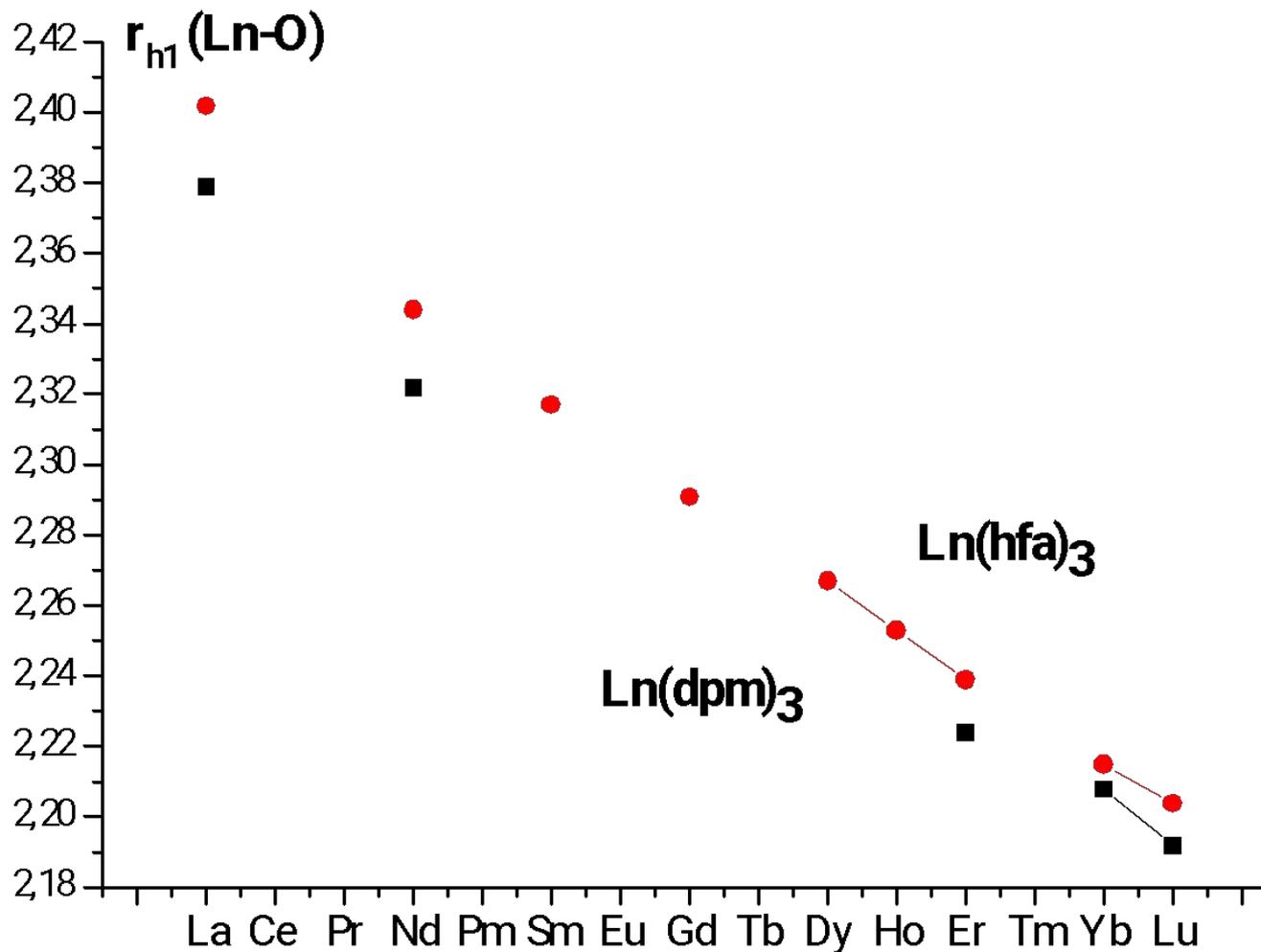
	Dy(hfa) ₃		Ho(hfa) ₃		Er(hfa) ₃		Yb(hfa) ₃	
	DFT	ЭГ ^{a,b}						
	r _e	r _{h1}						
Ln-O1	2.300	2.267(10)	2.284	2.253(8)	2.272	2.239(8)	2.248	2.215(7)
C-O1	1.267	1.251(8)	1.267	1.253(7)	1.267	1.259(8)	1.268	1.253(7)
C-C _r	1.400	1.401(7)	1.400	1.403(6)	1.399	1.396(6)	1.399	1.407(5)
O1...O2	2.772	2.717(27)	2.776	2.715(22)	2.767	2.719(25)	2.763	2.730(19)
C-C _F	1.538	1.540(7)	1.539	1.542(6)	1.538	1.535(6)	1.538	1.545(5)
C _F -F ^c	1.348	1.346(3)	1.344	1.345(3)	1.344	1.344(3)	1.344	1.345(3)
Ln-C _r	3.777	3.771(13)	3.755	3.737(13)	3.746	3.725(12)	3.717	3.682(11)
∠O1LnO2	74.1	73.6(0.4)	74.9	74.1(0.4)	75.0	74.8(0.4)	75.9	76.1(0.3)
∠CC _r C	121.3	118.7(2.0)	121.4	120.8(0.5)	121.2	120.2(0.5)	121.2	121.0(0.5)
∠O1CC _F	113.8	116.9(1.0)	113.8	116.4(0.8)	113.8	116.1(0.8)	113.8	116.4(0.7)
∠CC _F F ^c	110.6	111.0(0.3)	110.6	111.0(0.2)	110.6	111.1(0.3)	110.6	110.6(0.2)
∠LnO1C	135.4	136.2(1.3)	135.0	136.7(1.0)	135.1	135.8(1.1)	134.7	135.5(0.8)
b ^d	1.206	1.198(4)	1.215	1.205(3)	1.218	1.214(4)	1.230	1.233(3)
φ ^d	26.6	27.7(2.4)	28.0	27.8(3.0)	27.2	26.9(3.2)	27.9	27.9(2.8)
θ ^d	18.7	19.2(0.6)	19.8	19.4(0.7)	19.4	19.1(0.7)	20.1	20.1(0.6)
γ ^d	0.0	20.7(3.1)	0.0	18.8(2.6)	0.0	20.3(2.8)	0.0	17.7(2.1)
R _f ^e		4.5%		3.8%		4.0%		4.0%

Некоторые структурные параметры

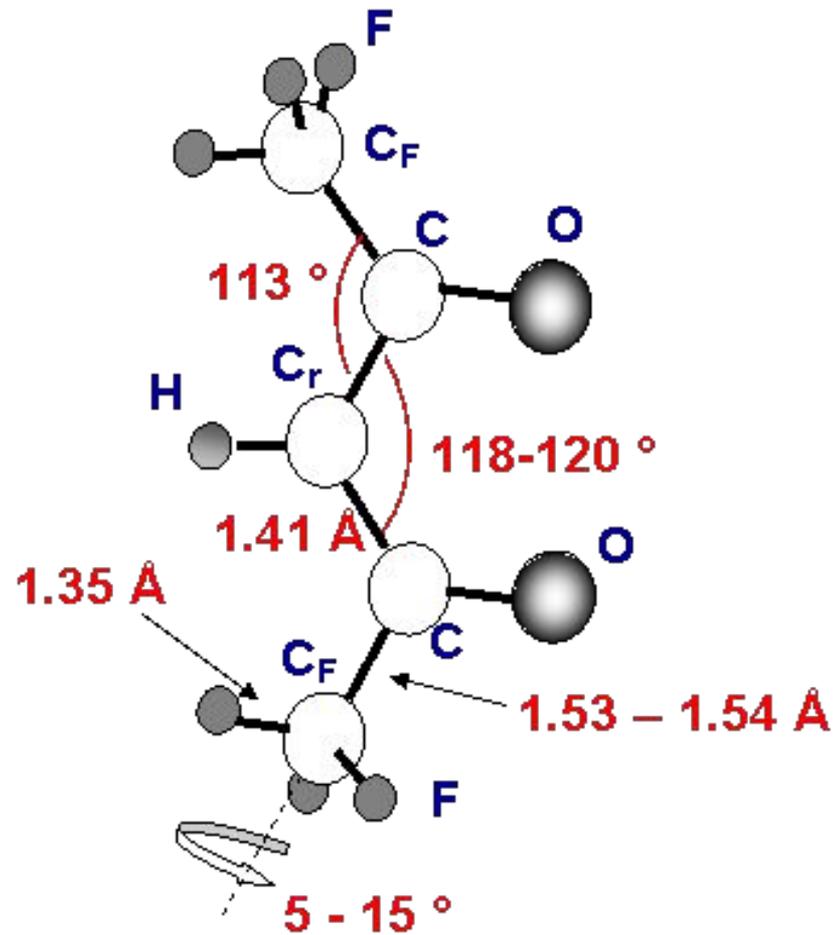
	La(hfa) ₃ r _{h1}	Nd(hfa) ₃ r _{h1}	Sm(hfa) ₃ r _{h1}	Gd(hfa) ₃ r _{h1}	Dy(hfa) ₃ r _{h1}	Ho(hfa) ₃ r _{h1}	Er(hfa) ₃ r _{h1}	Yb(hfa) ₃ r _{h1}	Lu(hfa) ₃ r _{h1}
Ln-O	2.394 (10)	2.343 (11)	2.315(10)	2.291(10)	2.266 (10)	2.253(8)	2.239(8)	2.215(7)	2.204(8)
C-O	1.261 (9)	1.260 (13)	1.258(8)	1.257(10)	1.252 (8)	1.253(7)	1.259(8)	1.253(7)	1.253(9)
C-C _r	1.405 (6)	1.403 (7)	1.402(6)	1.404(6)	1.401 (6)	1.403(6)	1.396 (6)	1.407(5)	1.402(6)
O...O	2.709 (34)	2.694 (38)	2.717(28)	2.720(27)	2.709 (26)	2.715(22)	2.719(25)	2.730(19)	2.728(24)
C-C _F	1.544 (6)	1.542 (7)	1.541(6)	1.543(7)	1.540(6)	1.542(6)	1.535 (6)	1.545(5)	1.541(6)
C-F	1.344 (3)	1.345 (3)	1.346(3)	1.341(3)	1.347 (3)	1.345(3)	1.344(3)	1.345(3)	1.341(3)
∠OLn O	68.9 (0.5)	70.2 (0.6)	71.9 (0.4)	72.8 (0.4)	73.4 (0.4)	74.1 (0.4)	74.8 (0.4)	76.1 (0.3)	76.5(0.4)
∠CC _r C	118.4 (1.1)	118.1 (1.3)	118.0 (1.5)	119.0(1.5)	118.1 (1.0)	120.8 (1.3)	120.2 (1.2)	121.0 (1.3)	119.7(1.5)
∠OCC F	116.2 (1.1)	115.7 (1.1)	116.8 (0.9)	116.8 (1.0)	116.9 (1.0)	116.4 (0.8)	116.1 (0.8)	116.4 (0.7)	116.4(1.2)
∠CC _F F	113.2 (0.2)	113.0 (0.3)	113.0 (0.2)	110.7(0.3)	113.0 (0.3)	113.0 (0.2)	113.1 (0.3)	112.6 (0.2)	110.7(0.3)
b	1.131 (5)	1.150 (6)	1.174 (4)	1.187 (4)	1.196 (4)	1.205 (3)	1.214 (4)	1.233 (3)	1.238(4)
φ	32.7 (5.1)	27.4 (8.9)	26.7 (2.8)	27.2 (2.0)	27.9 (2.8)	27.8 (3.0)	26.9 (3.2)	27.9 (2.8)	27.7(1.1)
θ	20.3 (1.0)	17.9 (1.8)	18.0 (0.6)	18.7(0.9)	19.2 (0.6)	19.4 (0.7)	19.1 (0.7)	20.1 (0.6)	20.1(0.3)

Особенности строения $\text{Ln}(\text{hfa})_3$

21



Лантанидное сжатие $r(\text{La-O})-r(\text{Lu}) = 0.190(14) \text{ \AA}$



1. Исследован состав перегретых паров трис-гексафторацетилацетонатов лантанидов в широком температурном интервале масс-спектрометрическим методом: в парах обнаружены мономерные, димерные и тримерные молекулы.
2. Определены температурные области существования мономерной и олигомерных форм комплексов; в ряду лантанидов термостабильность олигомеров уменьшается, а летучесть увеличивается
3. Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара определены энтальпии сублимации димерного ($\Delta H_s^\circ(T) = 134 \pm 7$ кДж/моль) и мономерного ($\Delta H_s^\circ(T) = 138 \pm 10$ кДж/моль) комплексов иттербия и рассчитана энтальпия диссоциации димера ($\Delta H_{dis}^\circ(T) = 130 \pm 15$ кДж/моль) *при $T = 380\text{K}$* .
4. Теоретически (DFT-расчеты) и экспериментально (газовая электронография) исследовано строение мономерных молекул $\text{Ln}(\text{hfa})_3$ (где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$) и $\text{Y}(\text{hfa})_3$. Установлено, что молекулы имеют геометрическую структуру симметрии D_3 , координационный полиэдр, состоящий из 6 атомов кислорода, представляют собой искаженную антипризму.
5. На примере hfa-комплексов лантанидов исследовано лантанидное сжатие; величина лантанидного сжатия $r(\text{La-O}) - r(\text{Lu-O})$ для hfa-комплексов составляет $0.190(14)\text{\AA}$; зависимость этого расстояния от заряда ядра металла не является линейной.
6. Установлено, что геометрия хелатных фрагментов слабо зависит от комплексообразователя. Обнаруженное увеличение расстояния Ln-O и сокращение расстояний C-O и C-Cr в $\text{Ln}(\text{hfa})_3$ по сравнению с $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ может быть объяснено различным индуктивным эффектом заместителей (донорной трет-бутильной и акцепторной трифторметильной).
7. Полученные структурные данные использованы для объяснения закономерностей изменения термостабильности различных форм комплексов 4f-элементов: в ряду устойчивость олигомеров тем меньше, чем меньше размер координационного узла.



**Спасибо за
Внимание!**