

# КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ДВУХ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ *бис*-ГЕПТАФТОРМЕТИЛОКТАНДИОНАТА МЕДИ

© 2024 г. П. А. Стабников<sup>а,\*</sup>, М. А. Беспятов<sup>а</sup>, И. В. Корольков<sup>а</sup>, А. С. Сухих<sup>а</sup>,  
П. Е. Плюснин<sup>а</sup>, С. В. Трубин<sup>а</sup>, А. В. Сартакова<sup>а,б</sup>, С. В. Сысоев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>б</sup>Новосибирский государственный университет,  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: stabnik@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023 г.

После доработки 15.04.2024 г.

Принята к публикации 15.04.2024 г.

Испарением растворителя из растворов выращены кристаллы *бис*-гептафтордиметиллоктандионата меди ( $\text{Cu}(\text{fod})_2$ ). Из толуола получены кристаллы моноклинной сингонии (I), а из ацетонитрила — кристаллы моноклинной (I) и триклинной (II) сингонии. Кристаллографические данные:  $P2_1/c$ ,  $a = 13.1863(6)$ ,  $b = 9.8118(4)$ ,  $c = 10.6997(6)$  Å,  $\beta = 113.633(2)^\circ$  для I;  $\bar{1}$ ,  $a = 10.7941(12)$ ,  $b = 11.4759(14)$ ,  $c = 12.5263(13)$  Å,  $\alpha = 115.350(4)^\circ$ ,  $\beta = 102.957(4)^\circ$ ,  $\gamma = 100.999(4)^\circ$  для II. Упаковки I и II имеют одинаковые по строению молекулы. Кристаллические структуры I и II молекулярные и состоят из дискретных молекул  $\text{Cu}(\text{fod})_2$ . Для жидкого и кристаллического (фаза I)  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  методом потока получены температурные зависимости давления насыщенных паров в интервале температур 314–393 К, определена термическая устойчивость соединения, установлены термодинамические параметры сублимации и испарения.

**Ключевые слова:** фторсодержащие  $\beta$ -дикетонаты меди(II), кристаллическая структура, упаковка молекул, MOCVD-прекурсоры, давление паров

DOI: 10.31857/S0044457X24070088, EDN: XNQWQN

## ВВЕДЕНИЕ

Основное практическое применение летучих комплексов металлов — использование этих соединений или их производных в процессах химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) для получения пленочных материалов с уникальными электро- и фотолюминесцентными характеристиками [1–12]. Определяющими свойствами для использования исходных соединений (прекурсоров) в указанном методе являются такие характеристики, как летучесть и термостабильность, которые, в свою очередь, зависят от концевых заместителей  $R^1$  и  $R^2$  в лиганде  $[\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{CR}^2]^-$  [13, 14]. В ходе многочисленных структурных исследований  $\beta$ -дикетонатов меди(II) показано, что важная роль заместителей  $R^1$  и  $R^2$  заключается в экранировании атома металла от контактов с атомами соседних молекул [15–18]. Особый

интерес представляют соединения, в которых имеются разные по строению и составу заместители. Одним из таких комплексов является *бис*-гептафтордиметиллоктандионат меди ( $\text{Cu}(\text{fod})_2$ ), имеющий следующие заместители:  $R^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $R^2 = \text{C}_3\text{F}_7$ . Для этого соединения различными методами установлена термическая стабильность от комнатной температуры до температуры плавления [19], получены данные об энтальпии и энтропии сублимации [20], энтальпии образования [20]. Поиск в Кембриджской базе структурных данных показал, что известна структура сольвата  $\text{Cu}(\text{fod})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [21], в то время как для безводного комплекса  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  такие данные отсутствуют.

В настоящей работе впервые исследована кристаллическая структура  $\text{Cu}(\text{fod})_2$ , полученного при испарении растворителей из растворов этого соединения в токе сухого азота.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным веществом служил порошок *bis*(6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-2,2-диметил-3,5-октандионата меди ( $\text{Cu}(\text{fod})_2$ ), полученный и очищенный фирмой Sigma-Aldrich (CAS № 80289-21-0, лот 09205DO). Чистота коммерческого образца составляет 99.99+%. Никаких дополнительных работ по очистке образца не проводили. Образец при комнатной температуре является кристаллическим порошком темного серо-синего цвета. Соединение хорошо растворимо во многих органических растворителях. Выращивание кристаллов проводили при испарении толуольных и ацетонитрильных растворов  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  в токе сухого азота. Полученные кристаллы имели форму крупных пластинок с выраженным дихроизмом (синий–зеленый). Кристаллы устойчивы на воздухе, это позволяет исследовать их различными методами. Но при длительном хранении они гидролизуются с поверхности.

**Рентгенофазовый анализ (РФА)** поликристаллов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, линейный детектор LYNXEYE XE-T, диапазон углов  $2\theta$   $4^\circ$ – $50^\circ$ , шаг  $0.03^\circ$ , накопление 1 с в точке). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке и запрессовывали в углубление кварцевой кюветы. По данным РФА, в порошковом продукте, приобретенном в фирме Sigma-Aldrich, присутствует смесь моноклинной (I) и триклинной (II) модификаций  $\text{Cu}(\text{fod})_2$ , а также неизвестная примесь. Интенсивность максимального непроиндцированного пика не превышает 17% от самого интенсивного пика на дифрактограмме (рефлекс (010) фазы II). В продуктах, полученных из ацетонитрила, присутствует смесь моноклинной (I) и триклинной (II) модификаций. В продуктах, полученных из гептана, бензола, толуола и при сублимации в вакууме, основной фазой является триклинный  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  с незначительным количеством примеси. Интенсивность максимального непроиндцированного пика составляет не более 1% от самого интенсивного пика на дифрактограмме (рефлекс (010) фазы I). Дифрактограммы продуктов, полученных из различных растворителей, приведены в приложении.

**Измерение давления насыщенных паров** проводили методом потока (переноса) над твердым (фаза I) и жидким  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  в токе сухого инерт-

ного газа-носителя (He). Подробное описание оригинальной установки и методики эксперимента можно найти в работах [22–24]. Квазиравновесные условия подтверждены неизменностью зависимости давления от скорости потока (0.923–3.53 л/ч). Величины парциального давления насыщенных паров находили по формуле:

$$p = p_{\text{общ.}} \times n / (n + N_{\text{He}}),$$

где  $p_{\text{общ.}}$  – атмосферное давление,  $N_{\text{He}}$  – расход гелия (моль),  $n$  – количество вещества комплекса (моль), перешедшего в газовую фазу или конденсированного в холодной зоне. Это количество определяли взвешиванием приемника (конденсация) или источника (парообразование) до и после эксперимента в предположении мономерного состава комплекса в газовой фазе ( $M = 653.9$  г/моль). Погрешности составили: взвешивания  $\pm 0.5$  мг, температуры  $\pm 0.5$  К, расхода гелия  $\pm 2\%$ . Ошибка определения давления насыщенных паров не превышала 10%. Сравнение результатов с данными, полученными другим методом [20], позволяет определить состав газовой фазы [25].

**Рентгеноструктурный анализ** кристаллов  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  проводили на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Venture ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, Incoates IпS 3.0, трехкружный гониометр, CPAD-детектор Photon III C14). Температуру исследуемых кристаллов поддерживали равной 150(1) К на всем протяжении съемки при помощи потокового азотного криостата Oxford Cryosystems Cryostream 800 plus. Стратегия съемки состояла из нескольких стандартных  $\omega$ -сканов с шириной кадра  $0.5^\circ$ . Индицирование, расчет стратегии съемки, интегрирование дифракционных данных, введение поправки на поглощение и глобальное уточнение параметров элементарной ячейки были выполнены в пакете программ APEX3 v.2019.1-0 [26]. Полученные *hklF*-массивы обработаны в программе Olex2 v.1.5 [27] с использованием SHELXT v.2018/2 [28] для расшифровки и SHELXL v.2018/3 [29] для последующего уточнения структурной модели. Тепловые колебания атомов, кроме атомов водорода, уточнены анизотропно. Атомы водорода локализованы из разностной карты электронной плотности и уточнены в модели “наездника”. Полученные CIF-файлы депонированы в Кембриджском банке кристаллографических дан-

ных (№ 2254567 и 2254568) и могут быть скачаны по адресу: [www.ccdc.cam.ac.uk/structures](http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).

**Термогравиметрический анализ** с синхронным получением ДТА-сигнала для выявления тепловых эффектов выполнен в интервале температур 300–530 К с помощью термовесов Netzsch TG 209 F1 со скоростью нагрева 10 град/мин в атмосфере гелия со скоростью потока 30 мл/мин. Измерения проводили в открытом алюминевом тигле, исходная масса образца составляла 8.600 мг.

**Масс-спектры** получали с использованием масс-спектрометра МИ-1201Б (Украина) с энергией ионизирующих электронов 70 эВ. Предельное разрешение масс-спектрометра MI-1201B в диапазоне массовых чисел 1200  $m/z$  было не

менее 1000 на уровне 10% от высоты пика. Источником паров  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  служила эффузионная ячейка Кнудсена, изготовленная из нержавеющей стали, диаметр эффузионного отверстия 0.26 мм, длина канала 0.3 мм. Температура эффузионной ячейки при записи масс-спектра составляла 78°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Описание кристаллической структуры

Кристаллы триклинной модификации (II) получены при испарении ацетонитрила из раствора комплекса в токе сухого азота. Параметры элементарной ячейки и детали уточнения структур  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  приведены в табл. 1. В эле-

**Таблица 1.** ПЭЯ и детали уточнения структур  $\text{Cu}(\text{fod})_2$

| Параметр                                                | Соединение                                            |                                                       |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
|                                                         | I                                                     | II                                                    |
| Формула                                                 | $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{CuF}_{14}\text{O}_4$ | $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{CuF}_{14}\text{O}_4$ |
| $M$                                                     | 653.90                                                | 653.90                                                |
| $T$ , К                                                 | 150                                                   | 150                                                   |
| Сингония                                                | Моноклинная                                           | Триклинная                                            |
| Пр. гр.                                                 | $P2_1/c$                                              | $P\bar{1}$                                            |
| $a$ , Å                                                 | 13.1863(6)                                            | 10.7941(12)                                           |
| $b$ , Å                                                 | 9.8118(4)                                             | 11.4759(14)                                           |
| $c$ , Å                                                 | 10.6997(6)                                            | 12.5263(13)                                           |
| $\alpha$ , град                                         | 90                                                    | 115.350(4)                                            |
| $\beta$ , град                                          | 113.633(2)                                            | 102.957(4)                                            |
| $\gamma$ , град                                         | 90                                                    | 100.999(4)                                            |
| $V$ , Å <sup>3</sup>                                    | 1268.24(11)                                           | 1292.1(3)                                             |
| $Z$                                                     | 2                                                     | 2                                                     |
| $\rho_{\text{расч}}$ , г/см <sup>3</sup>                | 1.712                                                 | 1.681                                                 |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>                                | 0.989                                                 | 0.971                                                 |
| $F(000)$                                                | 654.0                                                 | 654.0                                                 |
| Размер кристалла, мм <sup>3</sup>                       | $0.22 \times 0.15 \times 0.04$                        | $0.2 \times 0.1 \times 0.02$                          |
| Диапазон сбора данных $2\theta$ , град                  | 5.348–59.172                                          | 4.544–56.606                                          |
| $N_{\text{рефл}}$                                       | 12398                                                 | 15269                                                 |
| $N_{\text{незав}}$                                      | 3556                                                  | 6402                                                  |
| $R_{\text{интегр}}$                                     | 0.0312                                                | 0.0472                                                |
| Число уточняемых параметров                             | 181                                                   | 361                                                   |
| $S$ -фактор по $F^2$                                    | 1.025                                                 | 1.022                                                 |
| $R_1/wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]                         | 0.0342/0.0767                                         | 0.0546/0.1238                                         |
| $R_1/wR_2$                                              | 0.0504/0.0828                                         | 0.1076/0.1443                                         |
| Остаточные пики электронной плотности, $e/\text{\AA}^3$ | 0.36/–0.30                                            | 0.54/–0.59                                            |
| CCDC №                                                  | 2254568                                               | 2254567                                               |

ментарной ячейке триклинной модификации  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  (II) содержатся две симметрично-независимые молекулы ( $Z = 2$ ,  $Z' = 1$ ) с практически идентичным строением (рис. 1а, 1б). Обе молекулы являются центросимметричными (атомы Cu лежат в центрах инверсии), поэтому угол между плоскостями хелатных металлоциклов равен  $0^\circ$ . Сами металлоциклы также довольно плоские, отклонение атомов металлоцикла от среднеквадратичной плоскости составляет не более  $0.025 \text{ \AA}$  для первой молекулы и не более  $0.028 \text{ \AA}$  для второй молекулы. Расстояния Cu—O равны  $1.900(2)$  и  $1.898(2) \text{ \AA}$  для первой молекулы и  $1.896(2)$  и  $1.906(2) \text{ \AA}$  для второй молекулы. Хелатные углы  $\text{OCuO}$  при этом равны  $93.19(9)^\circ$  и  $92.83(9)^\circ$  (табл. 2). Таким образом, атомы меди в обеих молекулах имеют несколько искаженную квадратную координацию. Расстояние между плоскостью металлоцикла и наиболее удаленным атомом фтора составляет  $2.911 \text{ \AA}$  для первой молекулы и  $2.377 \text{ \AA}$  для второй молекулы, т.е. вторая молекула является более плоской. Упаковка молекул показана на рис. 1в. Молеку-

лы II упакованы в изолированные стопки вдоль направления  $[011]$ . Внутри каждой молекулярной стопки (рис. 1г) чередуются молекулы первого и второго типов, причем центральные атомы меди всех молекул в стопке лежат на одной линии. Расстояние между атомами меди соседних молекул составляет  $6.433 \text{ \AA}$ , а угол между плоскостями хелатных металлоциклов —  $21.52^\circ$ . Углы упаковки (угол между нормалью к плоскости металлоцикла и линией, проведенной через центральные атомы меди) при этом равны  $36.01^\circ$  и  $56.96^\circ$  для первой и второй молекул соответственно.

Кристаллы моноклинной модификации (I) получены при испарении толуола из раствора комплекса в токе сухого азота. Структура молекулы и диаграмма упаковки для моноклинной модификации  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  (I) показаны на рис. 2. Моноклинная модификация  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  кристаллизуется с двумя молекулами на элементарную ячейку ( $Z = 2$ ,  $Z' = 0.5$ ), поэтому в кристаллической структуре содержится только одна симметрично-независимая центросимметричная молекула. Плотность упаковки моноклинной модификации заметно больше — одна молекула занимает на  $12 \text{ \AA}^3$  (1.85%) меньший объем по сравнению с триклинной модификацией. В случае моноклинной модификации хелатные металлоциклы в молекуле  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  менее плоские, отклонение атомов металлоцикла от среднеквадратичной плоскости достигает  $0.072 \text{ \AA}$ , что почти в 3 раза больше, чем в триклинной модификации. Расстояния Cu—O равны  $1.908(1)$  и  $1.905(1) \text{ \AA}$ , а хелатный угол  $\text{OCuO}$  —  $92.61(5)^\circ$ . Расстояние между плоскостью металлоцикла и наиболее удаленным атомом фтора составляет  $2.439 \text{ \AA}$ . Мотив упаковки молекул в моноклинной модификации заметно отличается от триклинной. Вместо изолированных стопок молекулы  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  в моноклинной модификации выстроены в продольные цепочки вдоль оси  $a$ , которые, в свою очередь, образуют пар-

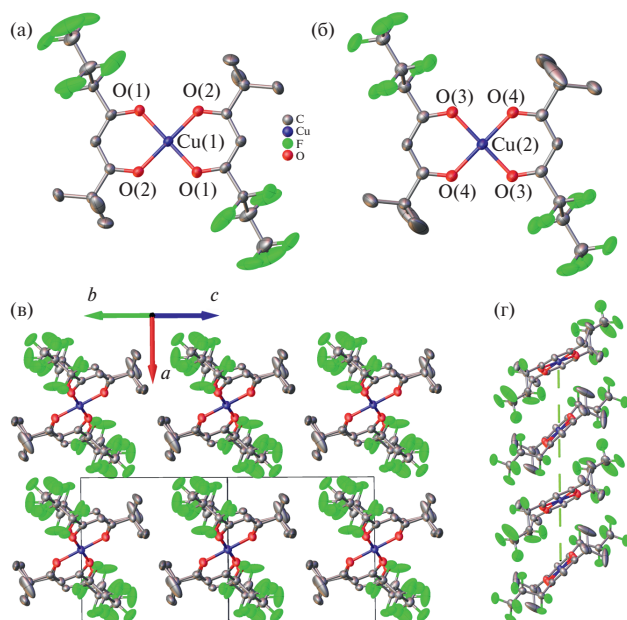


Рис. 1. Структура молекул (а, б) и диаграмма упаковки (в, г) для триклинной модификации  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  (II).

Таблица 2. Углы и длины связей для  $\text{Cu}(\text{fod})_2$

| Параметр                        | Соединение  |             |
|---------------------------------|-------------|-------------|
|                                 | I           | II          |
| Cu—O, $\text{\AA}$              | 1.905–1.908 | 1.896–1.906 |
| $\angle \text{Cu—O}$ , $^\circ$ | 1.906       | 1.900       |
| $\text{OCuO}$ , град            | 92.61       | 93.19/92.83 |

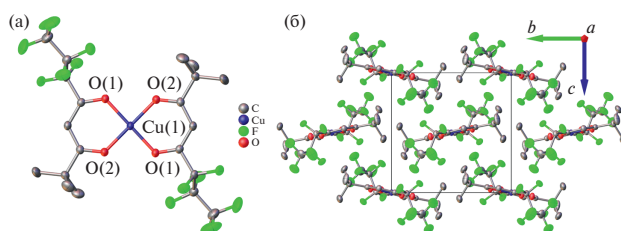


Рис. 2. Структура молекулы (а) и диаграмма упаковки (б) для моноклинной модификации  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  (I).

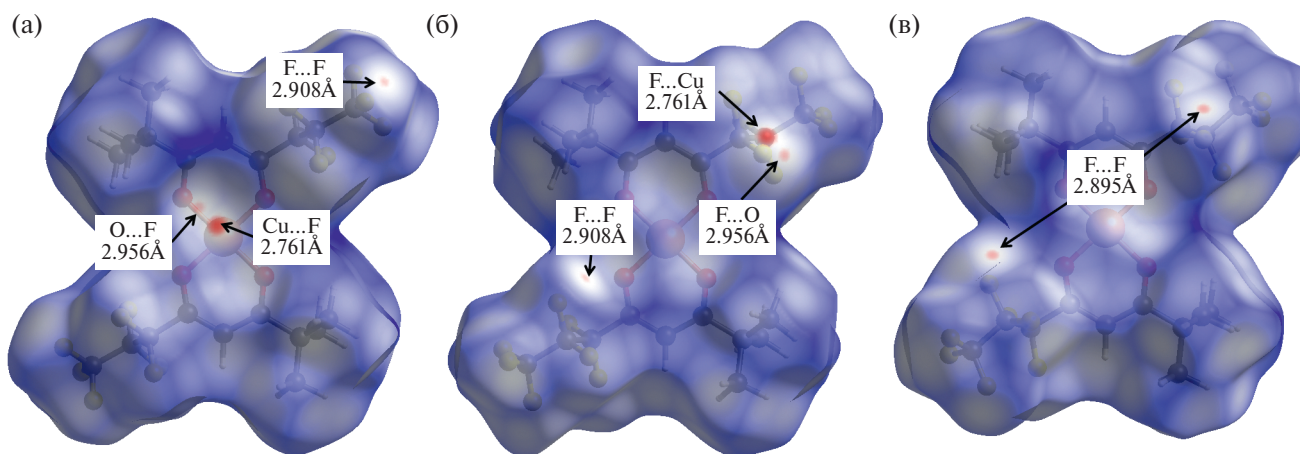


Рис. 3. Поверхности Хиршфельда для молекул  $\text{Cu}(\text{FOD})_2$  триклинной (а, б) и моноклинной (в) модификаций, раскрашенные с использованием параметра  $d_{\text{norm}}$  (нормализованное контактное расстояние) в диапазоне  $-0.1 \dots -1.4$ .

кетный мотив упаковки. Молекулы в соседних рядах (вдоль оси  $c$ ) наклонены по отношению друг к другу — угол между плоскостями металлоциклов соседних молекул равен  $24.48^\circ$ .

Анализ поверхностей Хиршфельда (ПХ) был проведен в программе CrystalExplorer 21.5 [30]. На рис. 3 показаны поверхности Хиршфельда для молекул обеих полиморфных модификаций, раскрашенные с использованием параметра  $d_{\text{norm}}$  (нормализованное контактное расстояние) в диапазоне  $-0.1 \dots -1.4$ . На ПХ первой молекулы (рис. 3а) триклинной модификации наблюдаются три красных пятна, которые указывают на наличие близких межмолекулярных контактов. Самое большое пятно в центре соответствует близкому контакту между центральным атомом меди одной молекулы и атомом фтора другой молекулы с расстоянием между атомами  $2.761 \text{ \AA}$ . Расположенное рядом более мелкое красное пятно соответствует близкому контакту  $\text{O} \dots \text{F}$  ( $2.956 \text{ \AA}$ ) между тем же атомом фтора и одним из атомов кислорода. Слабовыраженное красное пятно в верхнем правом углу ПХ соответствует близкому контакту  $\text{F} \dots \text{F}$  ( $2.908 \text{ \AA}$ ). На ПХ второй молекулы триклинной модификации (рис. 3б) наблюдаются ответные части близких контактов. Таким образом, все близкие контакты в триклинной модификации  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  происходят только между молекулами первого и второго типов, т.е. только внутри молекулярной стопки. ПХ молекулы моноклинной модификации практически не содержит близких контактов, за исключением слабовыраженной пары контактов  $\text{F} \dots \text{F}$   $2.895 \text{ \AA}$ . CrystalExplorer также позволяет рассчитать теоретическую величину энергии решетки для выбранного соединения [31].

Для этого вокруг выбранной молекулы в заданном радиусе ( $10 \text{ \AA}$  в нашем случае) генерируется кластер молекул. Затем с использованием базисного набора  $\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}(d, p)$  рассчитывают полную энергию взаимодействия между центральной молекулой и каждой из молекул в сгенерированном кластере. Энергию решетки вычисляют как полусумму энергии взаимодействия всех таких молекулярных пар в кластере. Так как в структуре триклинной модификации содержатся две симметрично-независимые молекулы, расчет проводили для каждой из молекул, при этом энергию решетки брали как среднее значение между результатами двух расчетов. Полученные значения равны  $-154.1 \text{ кДж/моль}$  для триклинной модификации и  $-163 \text{ кДж/моль}$  для моноклинной модификации. Разница в почти  $9 \text{ кДж/моль}$  в абсолютном значении указывает на то, что моноклинная модификация (I) является для молекул  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  термодинамически значительно более выгодной. Этот результат хорошо согласуется с меньшим количеством близких межмолекулярных контактов и более плотной упаковкой молекул в моноклинной модификации.

На рис. 4 представлена дериватограмма  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  (I), полученного при испарении толуола из раствора комплекса в токе сухого азота. Выделенный продукт соответствует безводному комплексу  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  (I) [19]. Поскольку температура плавления  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  составляет  $334.7 \text{ К}$ , дериватограммы обеих фаз и смеси совпадают. До  $480 \text{ К}$  наблюдается практически полное испарение исследуемого образца, что свидетельствует о хорошей летучести комплекса. В интервале  $330\text{--}350 \text{ К}$  наблюдается эндотермический пик,

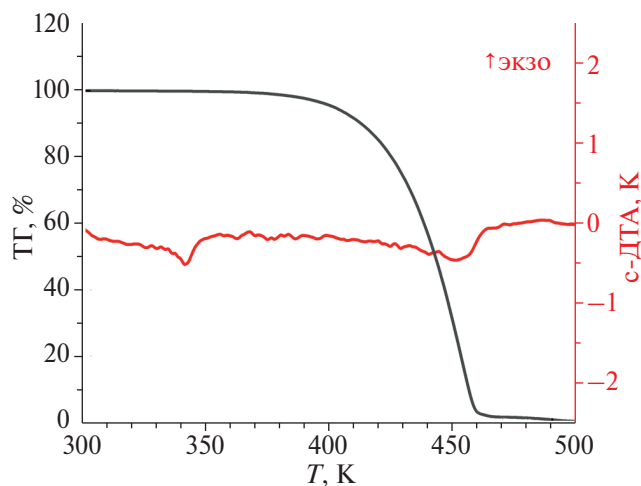


Рис. 4. ДТА/ТГ для  $\text{Cu}(\text{FOD})_2$  фазы I.

связанный с плавлением вещества. Температура начала плавления  $T_{\text{нач}} = 334.0 \pm 3.0$  К. Температура плавления, установленная на столике Кефлера (hotplate microscope),  $T_{\text{пл}} = 335.0 \pm 1.0$  К.

#### Результаты исследования методом потока

Первичные экспериментальные данные при переходе вещества в газовую фазу в источнике (сублимация или испарение) и конденсации

в холодной зоне приемника, а также результаты расчетов приведены в табл. 3. Близость значений давлений, рассчитанных из разницы масс в источнике и приемнике для процесса испарения, указывает на термическую стабильность комплекса. Существенно большая погрешность в случае сублимации связана с предельно низкими для данного метода значениями давления и узким температурным интервалом. Проведена статистическая обработка полученных результатов в соответствии с уравнением Клаузиуса–Клапейрона. Рассчитаны термодинамические характеристики (изменение энтальпии и энтропии) для средних температур экспериментального интервала ( $\Delta_{\text{исп}} H_{361}^\circ = 87.0 \pm 1.0$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{исп}} S_{361}^\circ = 166 \pm 3$  Дж/(моль К)) и твердой полиморфной модификации I ( $\Delta_{\text{субл}} H_{323}^\circ = 122 \pm 5$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{субл}} S_{323}^\circ = 270 \pm 15$  Дж/(моль К)). Погрешности приведены для 95%-ного доверительного интервала. По данным РФА сублимата, полученного в процессе определения давления пара над твердым соединением, единственной фазой в приемнике является модификация I. Поэтому данные для сублимации отнесены к равновесию в системе фаза I–газ. Графическое представление логарифмических зависимостей давления насыщенных паров от температуры

**Таблица 3.** Результаты определения давления насыщенных паров над жидким и твердым (фаза I)  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  методом потока: экспериментальное давление вычислено из экспериментальных данных по переносу вещества в потоке He, рассчитанное давление определено из соответствующих уравнений,  $p^\circ = 101325$  Па

| Температура, К                                               | Масса, г                     |                            | Скорость<br>потока He,<br>л/ч | Время экспе-<br>римента,<br>ч | Давление, Па             |                            |        |
|--------------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|----------------------------|--------|
|                                                              | испарение                    | конденсация                |                               |                               | эксперимент<br>испарение | эксперимент<br>конденсация | расчет |
| Испарение                                                    |                              |                            |                               |                               |                          |                            |        |
| $\ln(p/p^\circ) \pm \iota\sigma = A - B/T = 19.92 - 10462/T$ |                              |                            |                               |                               |                          |                            |        |
| $\sigma^2 = 9086/T^2 - 50.56/T + 0.071$                      |                              |                            |                               |                               |                          |                            |        |
| 334.9                                                        | 0.0153                       | 0.0140                     | 2.015                         | 20.00                         | 1.30                     | 1.19                       | 1.24   |
| 338.7                                                        | 0.0097                       | 0.0090                     | 0.923                         | 20.20                         | 1.79                     | 1.65                       | 1.74   |
| 343.6                                                        | 0.0141                       | 0.0140                     | 0.923                         | 19.25                         | 2.72                     | 2.69                       | 2.71   |
| 353.5                                                        | 0.0053                       | 0.0055                     | 2.015                         | 1.50                          | 6.03                     | 6.25                       | 6.36   |
| 363.6                                                        | 0.0080                       | 0.0091                     | 2.015                         | 1.00                          | 13.60                    | 15.47                      | 14.47  |
| 373.5                                                        | 0.0073                       | 0.0073                     | 0.923                         | 0.80                          | 33.86                    | 33.86                      | 31.04  |
| 383.5                                                        | 0.0180                       | 0.0179                     | 0.923                         | 1.00                          | 66.79                    | 66.39                      | 64.43  |
| 393.5                                                        | 0.1102                       | 0.1080                     | 2.015                         | 1.55                          | 120.66                   | 118.26                     | 128.90 |
| Температура, К                                               | Масса<br>конденса-<br>ция, г | Скорость<br>потока He, л/ч | Время<br>эксперимента, ч      | Давление, Па                  |                          |                            |        |
|                                                              |                              |                            |                               | эксперимент                   |                          | расчет                     |        |
| Сублимация                                                   |                              |                            |                               |                               |                          |                            |        |
| $\ln(p/p^\circ) \pm \iota\sigma = A - B/T = 32.42 - 14663/T$ |                              |                            |                               |                               |                          |                            |        |
| $\sigma^2 = 336540/T^2 - 2075/T + 3.20$                      |                              |                            |                               |                               |                          |                            |        |
| 314.2                                                        | 0.0032                       | 2.015                      | 93.00                         | 0.0585                        | 0.0651                   |                            |        |
| 317.4                                                        | 0.0050                       | 2.015                      | 71.00                         | 0.121                         | 0.104                    |                            |        |
| 323.2                                                        | 0.0028                       | 2.015                      | 21.00                         | 0.229                         | 0.239                    |                            |        |
| 327.9                                                        | 0.0049                       | 2.015                      | 18.00                         | 0.464                         | 0.458                    |                            |        |
| 332.2                                                        | 0.0025                       | 3.53                       | 3.00                          | 0.809                         | 0.817                    |                            |        |
| 332.7                                                        | 0.0100                       | 2.015                      | 19.60                         | 0.867                         | 0.873                    |                            |        |

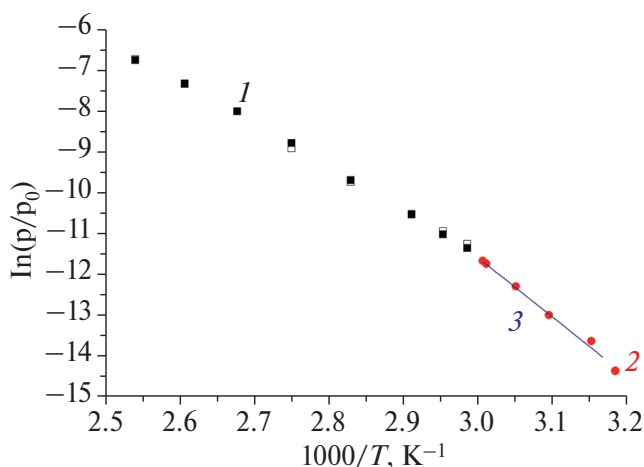


Рис. 5. Температурные зависимости давления насыщенных паров для 1 — испарения, 2 — сублимации модификации I (метод потока), 3 — данные [20] для сублимации (эффузионный метод). Сплошные квадраты — расчет давления на основании данных по количеству вещества, конденсированного в холодной зоне, пустые квадраты — на основании данных по количеству вещества, испарившегося в источнике.

представлено на рис. 5 и в табл. 3. Результаты, представленные на рис. 5, прекрасно согласуются с данными [20] ( $\Delta_{\text{субл}} H_{324}^{\circ} = 121.5 \pm 0.7$  кДж/моль), полученными эффузионным методом. Согласие двух разных косвенных методов свидетельствует о том, что вещество переходит в пар в виде формульной единицы комплекса.

С использованием найденных характеристик парообразования также были оценены термодинамические параметры плавления:  $T_{\text{пл}} = 334.7 \pm 1.5$  К (найдена на пересечении зависимостей  $p(T)$  при сублимации и испарении),  $\Delta_{\text{пр}} H_{T_{\text{пл}}}^{\circ} = 35 \pm 5$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{пр}} S_{T_{\text{пл}}}^{\circ} = 105 \pm 16$  Дж/(моль К) (определены как разность энтальпии и энтропии сублимации и испарения соответственно). Рассчитанная из тензиметрических данных температура плавления совпадает с результатами, полученными другими методами.

#### Результаты масс-спектрометрического исследования

Состав ионов в фрагментах спектра определяли по массовому числу и изотопному составу [11, 12]. Основными металлсодержащими пиками в масс-спектре комплекса  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  являются пик молекулярного иона (653 а.е.м.) и продукты его фрагментации под действием электронного удара (табл. 4). В масс-спектрах не обнаружено

Таблица 4. Основные металлсодержащие пики в газовой фазе комплекса  $\text{Cu}(\text{fod})_2$ . Интенсивность пиков приведена для ионов, содержащих  $\text{Cu}^{63+}$

| Ион                                                                                                | $M/z$ | $I_{\text{отн}}, \%$ |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------|
| $[\text{Cu}(\text{fod})_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3-\text{fod}]^+$                                   | 301   | 100                  |
| $[\text{Cu}(\text{fod})_2-\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3-\text{CF}_3-\text{C}_3\text{F}_7]^+$ | 343   | 7.6                  |
| $[\text{Cu}(\text{fod})_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3-\text{CF}_3-\text{C}_3\text{F}_7]^+$             | 358   | 31.4                 |
| $[\text{Cu}(\text{fod})_2-\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3-\text{C}_3\text{F}_7]^+$             | 412   | 10.3                 |
| $[\text{Cu}(\text{fod})_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$                                              | 539   | 78.7                 |
| $[\text{Cu}(\text{fod})_2-3\text{CH}_3]^+$                                                         | 596   | 79.4                 |
| $[\text{Cu}(\text{fod})_2-\text{F}]^+$                                                             | 634   | 3.5                  |
| $[\text{Cu}(\text{fod})_2-\text{CH}_3]^+$                                                          | 638   | 3.1                  |
| $\text{Cu}(\text{fod})_2^+$                                                                        | 653   | 59.2                 |

ионов с массой, превышающей молекулярную. Это указывает на переход веществ в газовую фазу в виде мономеров и отсутствие процессов олигомеризации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование двух полиморфных модификаций  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  (моноклинной (I) и триклинной (II)). Показано, что в триклинной модификации молекулы  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  упаковываются стопками, в то время как в моноклинной модификации наблюдается более плотный (одна молекула занимает на  $12 \text{ \AA}^3$  или 1.85% меньший объем) паркетный мотив упаковки. Анализ поверхностей Хиршвельда показал, что межмолекулярные контакты более выражены в триклинной модификации. Этот результат также согласуется с расчетами энергии кристаллической решетки, которые показывают, что энергия кристаллической решетки для триклинной модификации на  $\sim 9$  кДж/моль меньше, чем для моноклинной ( $-154.1$  и  $-163$  кДж/моль соответственно).

Согласно данным, полученным методами потока и ДТА, комплекс  $\text{Cu}(\text{fod})_2$  термически стабилен как в твердом, так и в жидком состоянии и имеет достаточно высокое давление насыщенного пара. Это позволяет рассматривать его как перспективный прекурсор для получения медьсодержащих покрытий методом химического осаждения из газовой фазы. Полученные термодинамические характеристики процессов парообразования дают возможность количественно контролировать CVD-процессы.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24070088>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones A.C., Hitchman M.L. Chemical Vapor Deposition: Precursors, Processes and Applications. RSC Publishing, 2009.  
<https://doi.org/10.1039/9781847558794>
2. Kodas T., Hampden-Smith M. The Chemistry of Metal CVD. Weinheim: VCH, 1994.
3. Новикова Г.Я., Моргалюк В.П., Янович Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1054.
4. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С. 1054.
5. Бочкарев М.Н., Витухновский А.Г., Каткова М.А. Органические светоизлучающие диоды (OLED). Н. Новгород: ДЕКОМ, 2011.
6. Кошенкова К.А., Луценко И.А., Нелюбина Ю.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 10. С. 1398.
7. Трошанин Н.В., Бычкова Т.И., Неклюдов В.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 56.
8. Мирочник А.Г., Федоренко Е.В., Герасименко Ф.В. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 6. С. 808.
9. Журавлев В.Д., Ермакова Л.В., Халиулин Ш.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 6. С. 717.
10. Виноградов А.С., Павленко В.А., Фрицкий И.О. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1299.
11. Трофимова О.Ю., Пашанова К.И., Еришова И.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 9. С. 1154.
12. Малинина У.А., Авдеева В.В., Короленко С.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1208.
13. Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В. // Problemy Khimii i Primeneniya  $\beta$ -diketonatov Metallov. M.: Nauka, 1982.
14. Стабников П.А. // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. № 10. С. 1713.
15. Крисюк В.В., Тургамбаева А.Е., Стабников П.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 7. С. 925.
16. Громилов С.А., Байдина И.А. // Журн. структур. химии. Т. 45. № 6. С. 1076.
17. Patnaik S., Guru Row T.N., Raghunathan L. et al. // Acta Crystallogr. 1996. V. 52. P. 891.  
<https://doi.org/10.1107/S0108270195012157>
18. DelaRosa M.J., Banger K.K., Higashiya S. et al. // J. Fluorine Chem. 2003. V. 123. № 1. P. 109.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(03\)00141-6](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(03)00141-6)
19. Sievers R.E., Connolly J.W., Ross W.D. // J. Chromatogr. Sci. 1967. V. 1967. № 5. P. 241.  
<https://doi.org/10.1093/chromsci/5.5.241>
20. Ribeiro da Silva M.A.V., Goncalves J.M. // J. Chem. Thermodyn. 1998. V. 30. № 12. P. 1465.  
<https://doi.org/10.1006/jcht.1998.0412>
21. Vogelsson C.T., Edwards C.L., Kobylivker A.N. et al. // J. Chem. Crystallogr. 1998. V. 28. P. 815.  
<https://doi.org/10.1023/A:1021827720374>
22. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970.
23. Krisyuk V., Aloui L., Prud'homme N. et al. // Electrochem. Solid-State Lett. 2010. V. 14. № 3. P. D26.  
<https://doi.org/10.1149/1.3526142>
24. Vikulova E.S., Sysoev S.V., Sartakova A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 2. P. 133.  
<https://doi.org/10.1134/S003602362260232X>
25. Вуклова Е.С., Сысоев С.В., Сартакова А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 2. С. 167.
26. Sysoev S.V., Sulyaeva V.S., Kosinova M.L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 2.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622602173>
27. Сысоев С.В., Суляева В.С., Косинова М.Л. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 2. С. 241.
28. APEX3 (v.2019.1-0), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2019.
29. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
30. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 2015. V. 71. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
31. Sheldrick G.M. Crystal Structure Refinement with SHELXL // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2015. V. 71. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
32. Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2021. V. 54. P. 1006.  
<https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>
33. Mackenzie C.F., Spackman P.R., Jayatilaka D. et al. // IUCrJ. 2017. V. 4. № 4. P. 575.  
<https://doi.org/10.1107/S205225251700848X>

# CRYSTAL STRUCTURES OF TWO POLYMORPHIC MODIFICATIONS AND THERMODYNAMIC PARAMETERS OF VAPORIZATION OF COPPER *bis*-HEPTAFLUOROMETHYLOCTANDIONATE

P. A. Stabnikov<sup>a,\*</sup>, M. A. Bespyatov<sup>a</sup>, I. V. Korolkov<sup>a</sup>, A. S. Sukhikh<sup>a</sup>,  
P. E. Plyusnin<sup>a</sup>, S. V. Trubin<sup>a</sup>, A. V. Sartakova<sup>a,b</sup>, S. V. Sysoev<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*A. V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

<sup>b</sup>*Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia*

<sup>\*</sup>*e-mail: stabnik@niic.nsc.ru*

By evaporation of the solvent from the solutions, crystals of copper bis-heptafluorodimethyloctandionate (Cu (fod)<sub>2</sub>) were grown. Crystals of monoclinic syngony (I) and from acetonitrile of monoclinic (I) and triclinic (II) syngony are obtained from toluene. Crystallographic data: (I) P21/c  $a = 13.1863(6)$ ,  $b = 9.8118(4)$ ,  $c = 10.6997(6)$ ,  $\beta = 113.633(2)^\circ$ ; (II) P-1  $a = 10.7941(12)$ ,  $b = 11.4759(14)$ ,  $c = 12.5263(13)$ ,  $\alpha = 115.350(4)$ ,  $\beta = 102.957(4)$ ,  $\gamma = 100.999(4)^\circ$ . Packages I and II have the same structure of the molecule. Crystal structures I and II are molecular and consist of discrete molecules Cu (fod)<sub>2</sub>. For liquid and crystalline (phase I) Cu (fod)<sub>2</sub>, temperature relationships of saturated vapor pressure in the range 314–393 K were obtained by flow method. Thermal stability of the compound is determined, thermodynamic parameters of sublimation and evaporation are established.

**Keywords:** fluorine-containing copper (II) betadiketonates, crystal structure, molecular packaging, MOCVD precursors, vapor pressure