

Реакционная способность β -дикетонатов металлов в реакции термораспада

Е.И.Цыганова, Л.М.Дягилева

Научно-исследовательский институт химии

при Нижегородском государственном университете им. Н.И.Лобачевского

603600 Н.Новгород, просп. Гагарина, 23, корп.5, факс (8–312)35–6480

Обобщены и проанализированы особенности термического разложения β -дикетонатов металлов I–IV групп Периодической системы. Систематизированы данные по влиянию природы металла и заместителя в β -дикетоне на летучесть, кинетические особенности и механизм термораспада β -дикетонатов металлов. Библиография — 95 ссылок.

Оглавление

I. Введение	334
II. Влияние природы металла и лиганда на изменение летучести β -дикетонатов металлов	334
III. Кинетические особенности термораспада β -дикетонатов металлов	339
IV. Заключение	345

I. Введение

β -Дикетонаты металлов — достаточно хорошо изученный класс соединений. В литературе описаны получение и свойства β -дикетонатов практически всех металлов Периодической системы,^{1–5} структура комплексов,^{6–8} рассмотрена природа связи в хелатном цикле.^{9, 10}

β -Дикетонаты металлов представляют собой удобную модель для исследования теоретических вопросов химии координационных соединений и обладают рядом практически ценных свойств, обуславливающих разнообразные аспекты их применения в качестве катализаторов процессов окисления, присоединения, полимеризации,^{11, 12} для разделения смесей редкоземельных элементов,^{13, 14} для получения металлических и оксидных покрытий.^{15–26} В последние годы интерес к β -дикетонатам вновь возрос, так как благодаря своей летучести и окислительной устойчивости они оказались удобными исходными соединениями для введения металлов в состав высокотемпературных сверхпроводящих пленок методом осаждения из газовой фазы.^{27–36}

Летучесть и термическая стабильность β -дикетонатов являются основополагающими факторами при использовании их в технологии получения пленок. Однако анализ

термической устойчивости этих соединений в литературе отсутствует.

Целью данного обзора является систематизация литературных данных и собственных исследований авторов по летучести и кинетике термораспада β -дикетонатов металлов I–VIII групп, выявление общих закономерностей влияния природы металла и лиганда на изменение летучести, кинетических и активационных параметров термораспада и его механизм.

II. Влияние природы металла и лиганда на изменение летучести β -дикетонатов металлов

Давление насыщенного пара — одна из важнейших физико-химических характеристик чистых соединений. β -Дикетонаты металлов обладают повышенной летучестью при температурах 373–573 К. Для измерения давления насыщенного пара β -дикетонатов металлов в настоящее время применяются различные методы: метод изотенископа, мембранный, спектрофотометрический, метод потока и эффузионный метод Кнудсена. Достоинства и недостатки каждого из названных выше методов анализируются в монографиях^{37–39}.

Работ, посвященных изучению давления насыщенного пара β -дикетонатов металлов, достаточно много.^{40–70} Однако полученные в них результаты противоречивы. Поэтому несомненный интерес представляет установление общих закономерностей влияния природы металла и лиганда на летучесть β -дикетонатов металлов.

Количественные данные по давлению насыщенного пара β -дикетонатов металлов имеются главным образом для металлов II–IV и VIII групп Периодической системы, металлов 3d-ряда, а также лантаноидов и актиноидов.^{41–65}

В обзоре⁴³ проведен анализ результатов измерения давления насыщенного пара β -дикетонатов металлов, полученных методами изотенископа,^{40–42, 51–55} спектрофотометрическим,^{56, 57} мембранным,^{58, 59} эффузионным⁶⁰ и методом потока.⁶¹ Отмечено значительное расхождение эксперимен-

Е.И.Цыганова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории кинетики НИИХимии при НГУ. Телефон (8–312)65–7412. Область научных интересов: исследования в области изучения кинетики и механизма термораспада металлоорганических соединений переходных и непереходных металлов, получение металлических и окисных покрытий.

Л.М.Дягилева. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Область научных интересов: реакционная способность органических соединений переходных и непереходных металлов в термических превращениях.

Дата поступления 27 апреля 1995 г.

Таблица 1. Условные обозначения β-дикетонов.

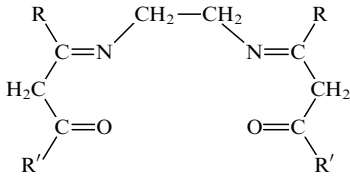
Название по номенклатуре IUPAC	Традиционное название	Сокращение	R	R'
$R - CO - CH_2 - CO - R'$				
Пентан-2,4-дион	Ацетилацетон	Насас	Me	Me
1,1,1-Трифторпентан-2,4-дион	Трифторацетилацетон	Htfacac	Me	CF ₃
5,5-Диметилгексан-2,4-дион	Пивалоилацетилацетон	Hpacac	Me	Bu ^t
2,2,6,6-Тетраметилгептан-3,5-дион	Дипивалоилметан	Hdpm	Bu ^t	Bu ^t
1,1,1,5,5,5-Гексафторпентан-2,4-дион	Гексафторацетилацетон	Hhfacac	CF ₃	CF ₃
2,4-Диметил-6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-октан-3,5-дион	Гептафторацетилацетон	Hfod	C ₃ F ₇	Bu ^t
5,5-Диметил-1,1,1-трифторгексан-2,4-дион	Пивалоилтрифторацетилацетон	Hptfacac	CF ₃	Bu ^t
1-Бензоилбутан-1,3-дион	Бензоилацетилацетон	Hbenacac	Me	PhCO
1-Бензоил-4,4,4-трифторбутан-1,3-дион	Бензоилтрифторацетилацетон	Hbentfacac	CF ₃	PhCO
1-Теноил-4,4,4-трифторбутан-1,3-дион	Теноилтрифторацетилацетон	Htentfacac	CF ₃	
4,4,4-Трифтор-1-фуроилбутан-1,3-дион	Фуроилтрифторацетилацетон	Hfurtfacac	CF ₃	
1-Этоксидутан-1,3-дион	Этоксиацетилацетон	Hetoxacac	Me	EtO
1,5-Дифенилпентан-2,4-дион	Дибензилметан	Hdibenm	PhCH ₂	PhCH ₂
5,5,6,6,7,7,7-Гептафторгептан-2,4-дион	Гептафторацетилацетон	Hhfh	Me	C ₃ F ₇
7-Этил-1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-нонан-4,6-дион	Изопентилгептафтор-ацетилацетон	Hhfen	Et ₂ CH	C ₃ F ₇
1,1,1,2,2,3,3,7,7-Декафтор-гептан-2,4-дион	Декафторацетилацетон	Hdfh	CF ₃	C ₃ F ₇
Гептан-3,5-дион	Дипропионилметан	Hdprm	Et	Et
Нонан-4,6-дион	Ди- <i>n</i> -бутирилметан	Hdbtm	Pr	Pr
2,6-Диметилгептан-3,5-дион	Ди- <i>изо</i> -бутирилметан	Hdibtm	Pr ⁱ	Pr ⁱ
2,7-Диметил-3,5-октандион	Ди- <i>изо</i> -валерилметан	Hdivm	Bu ^t	Bu ⁱ
Тридекан-6,8-дион	Дикапролоилметан	Hdkm	CH ₃ (CH ₂) ₄	CH ₃ (CH ₂) ₄
$R - C(NH) - CH_2 - CO - R'$				
4-Иминопентан-2-он	Ацетилацетонимин	HAcim	Me	Me
1,1,1-Трифтор-4-иминопентан-2-он	Трифторацетилацетонимин	Htfacim	Me	CF ₃
4-Имино-5,5-диметил-1,1,1-трифтор-гексан-2-он	Пивалоилтрифторацетоимин	Hptfim	Bu ^t	CF ₃
				
5,8-Диазо-4,9-диметил-додекан-2,11-дион	Этилендиаминбисацетилацетон	H ₂ etdmacac	Me	Me
5,8-Диазо-1,1,1-трифтор-додекан-2,11-дион	Этилендиаминбистрифторацетилацетон	H ₂ etdmtfacac	Me	CF ₃

Таблица 2. Значения коэффициентов в уравнении температурной зависимости упругости насыщенного пара $\lg P = B - A/T$ (при $P = 1.33$ гПа) и термодинамические параметры процесса испарения β -дикетонатов металлов.

Соединение	A	B	ΔH_T° , кДж·моль ⁻¹	ΔS_T° , Дж·моль ⁻¹ ·град ⁻¹	T , К	Ссылки
Al(acac) ₂	4055.3 ± 41.5	6.89 ± 0.08	69.2 ± 0.3	131.6 ± 0.7	471–536	43
Al(tfacac) ₃	3636.2 ± 56.7	6.83 ± 0.13	69.6 ± 0.5	130.6 ± 1.2	392–484	43
Al(ptfacac) ₃	3621 ± 56.3	6.55 ± 0.13	69.3 ± 0.5	100.2 ± 1.2	378–488	43
Al(dpm) ₃	3598.3 ± 35.9	5.37 ± 0.06	65.0 ± 1.0	102.7 ± 0.2	537–607	43
Sc(tfacac) ₃	4294.6 ± 90.1	7.86 ± 0.21	82.1 ± 0.8	152.3 ± 1.6	397–457	43
Ga(tfacac) ₃	3949.1 ± 61.8	7.23 ± 0.14	75.5 ± 0.5	138.3 ± 1.2	401–476	43
In(tfacac) ₃	4044.8 ± 72.0	7.30 ± 0.16	77.4 ± 0.6	139.3 ± 1.4	398–478	43
Cr(tfacac) ₃	4004.2 ± 68.5	7.24 ± 0.15	76.6 ± 0.6	138.5 ± 1.2	424–486	43
Cr(acac) ₃	4280.4 ± 63.6	6.86 ± 0.12	81.8 ± 0.4	131.2 ± 1.1	491–563	43
Fe(tfacac) ₃	4545.6 ± 135.8	8.47 ± 0.33	86.9 ± 1.2	162.0 ± 2.8	392–428	43
Ir(tfacac) ₃	3972.0 ± 88.1	6.91 ± 0.20	76.0 ± 0.8	132.2 ± 1.6	402–476	43
Ni(dpm) ₂	3854.5 ± 110.9	6.20 ± 0.21	73.7 ± 0.8	118.5 ± 1.6	515–536	43
V(tfacac) ₃	3722.2 ± 85.1	6.61 ± 2.01	71.2 ± 7.8	126.4 ± 4.2	402–467	43
Cu(acac) ₂	5579.6 ± 89.0	9.82 ± 1.9	106.7 ± 16.7	187.9 ± 3.6	424–454	48
Cu(tfacac) ₂	6047.4 ± 80.8	11.78 ± 0.18	115.7 ± 1.6	225.3 ± 0.9	392–475	48
Cu(hfacac) ₂	3216.0 ± 49.2	6.62 ± 0.12	61.5 ± 0.4	126.7 ± 1.2	377–423	43
Cu(pacac) ₂	6513.5 ± 165.0	12.12 ± 0.37	124.56 ± 3.2	231.74 ± 6.9	426–465	48
Cu(dpm) ₂	5843.2 ± 89.1	10.45 ± 0.21	111.73 ± 1.7	200.0 ± 3.6	434–468	48
Cu(dpm) ₂ (см. ^b)	4069.5 ± 37.6	6.68 ± 0.08	77.83 ± 0.7	127.7 ± 1.46	468–519	48
Cu(ptfacac) ₂ (см. ^b)	3703.9 ± 53.2	6.63 ± 0.12	70.9 ± 1.0	126.8 ± 2.26	385–505	48
Cu(acim) ₂	5356.3 ± 172.1	9.64 ± 0.39	102.4 ± 3.3	78.5 ± 7.4	418–454	48
Cu(tfacim) ₂	5519.7 ± 158.5	10.38 ± 0.49	105.6 ± 3.1	198.6 ± 8.8	426–460	48
Cu(ptfim) ₂	6265.2 ± 598.1	10.11 ± 1.39	119.8 ± 11.5	231.3 ± 26.6	421–435	48
Cu(etdmacac) ₂	4921.1 ± 145.6	7.41 ± 0.29	94.1 ± 2.8	141.7 ± 5.5	478–520	48
Ca(acac) ₂	2877 ± 387	7.92 ± 0.8	—	—	410–430	44
Ca(tfacac) ₂	1180 ± 120	4.12 ± 0.3	—	—	380–420	44
Ca(dpm) ₂	4060 ± 450	11.5 ± 2.2	—	—	400–427	44
Ca(ptfacac) ₂	8140 ± 500	21.9 ± 2.7	—	—	373–400	44
Sr(tfacac) ₂	3250 ± 360	9.12 ± 0.7	—	—	410–450	44
Sr(ptfacac) ₂	8600 ± 500	22.42 ± 2.9	—	—	400–420	44
Ba(dpm) ₂	4750 ± 500	12.82 ± 2.6	—	—	397–421	45
Ba(ptfacac) ₂	3100 ± 300	8.82 ± 0.6	—	—	406–450	45
Ba(tfacac) ₂	1977 ± 496	6.82 ± 1.2	—	—	380–404	45
Ba(hfacac) ₂	4740 ± 550	13.6 ± 1.3	—	—	378–401	45
Y(dpm) ₃	4145 ± 260	11.82 ± 0.6	—	—	430–500	46
Y(ptfacac) ₃	4060 ± 400	10.32 ± 0.8	—	—	426–463	46
Y(tfacac) ₃	9400 ± 500	24.02 ± 5.9	—	—	412–434	46
Y(hfacac) ₃	22100 ± 900	56.32 ± 0.8	—	—	403–416	46
Pr(tpfacac) ₃	422.19 ± 21.42	3.32 ± 0.4	—	—	388–505	47
Pt(hfacac) ₂ (см. ^a)	6670	12.88	55.2 ± 3.3	107 ± 7.9	419–439	49
Pt(dpm) ₂ (см. ^a)	9820	16.16	81.5 ± 2.9	134.2 ± 6.7	447–467	49
Ir(tfacac) ₃ (см. ^a)	9462	16.29	78.6 ± 2.51	136.7 ± 5.4	458–488	49
Ir(hfacac) ₃ (см. ^a)	6793	13.79	56.4 ± 0.4	114.1 ± 0.8	401–443	49
Rh(hfacac) ₃ (см. ^a)	7442	15.35	61.9 ± 0.4	127.7 ± 0.8	388–421	49
Ir(ptfacac) ₃ (см. ^a)	8259	13.88	68.6 ± 0.4	111.6 ± 0.8	413–518	49

Таблица 2 (окончание).

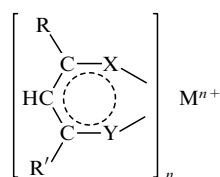
Соединение	<i>A</i>	<i>B</i>	ΔH_T° , кДж·моль ⁻¹	ΔS_T° , Дж·моль ⁻¹ ·град ⁻¹	<i>T</i> , К	Ссылки
Ir(dpm) ₃ (см. ^a)	8927	13.94	73.99 ± 0.8	115.8 ± 0.8	418–522	49
Sc(dpm) ₃	3988 ± 54	9.24 ± 0.11	76.1 ± 0.8	121.8 ± 2.1	458–558	50
Y(dpm) ₃	3977 ± 65	9.13 ± 0.13	76.1 ± 1.2	119.7 ± 2.5	463–574	50
La(dpm) ₃	5630 ± 237	11.55 ± 0.44	107.9 ± 4.6	116.1 ± 8.4	530–567	50
Pr(dpm) ₃	5449 ± 135	11.56 ± 0.26	104.3 ± 2.6	166.2 ± 5.0	496–550	50
Nd(dpm) ₃	4850 ± 130	10.51 ± 0.26	92.9 ± 2.5	146.1 ± 5.0	492–546	50
Eu(dpm) ₃	4253 ± 52	9.47 ± 0.10	81.4 ± 1.0	126.2 ± 2.0	467–625	50
Gd(dpm) ₃	4117 ± 77	9.26 ± 0.14	78.8 ± 1.5	122.2 ± 2.7	480–600	50
Yb(dpm) ₃	3981 ± 26	9.13 ± 0.05	76.2 ± 0.5	119.7 ± 10	477–588	50
Lu(dpm) ₃	3938 ± 49	9.03 ± 1.0	75.4 ± 0.9	117.6 ± 1.7	457–591	50
Sc(acac) ₃	5199.9	11.61	—	—	383–403	56
Zr(acac) ₄	6050 ± 2000	13.2 ± 2.5	—	—	423–443	66
Hf(acac) ₄	7240 ± 820	16.1 ± 1.9	—	—	423–443	66
Th(dpm) ₄ (см. ^a)	18304 ± 371	36.92 ± 0.94	—	—	391–409	63
U(dpm) ₄ (см. ^a)	17932 ± 184	35.83 ± 0.32	—	—	392–409	63
La(fod) ₃ (см. ^a)	17479 ± 941	32.33 ± 0.87	—	—	387–403	64
Gd(fod) ₃ (см. ^a)	18613 ± 101	40.25 ± 0.27	—	—	362–385	64
Yb(fod) ₃ (см. ^a)	18608 ± 424	44.5 ± 1.2	—	—	339–355	64
Th(fod) ₄ (см. ^a)	17238 <i>m</i> 173	39.88 ± 0.48	—	—	343–367	63
U(fod) ₄ (см. ^a)	16654 ± 382	38.74 ± 1.07	—	—	344–367	63
Np(fod) ₄ (см. ^a)	17779 ± 354	41.42 ± 0.98	—	—	350–368	63
Pu(fod) ₄ (см. ^a)	18455 ± 947	43.60 ± 0.27	—	—	349–363	63

^a Приведено уравнение $\ln P = B - A/T$.^b Вещество находится в жидком состоянии.

тальных данных по упругости пара, полученных различными методами.^{41, 52, 57, 61} Был сделан вывод, что при изучении достаточно летучих и термически устойчивых β-дикетонатов наиболее надежным является статистический метод с мембранным нуль-манометром.⁴³

В табл. 1 приведены условные обозначения изученных β-дикетонатов металлов, а в табл. 2 — значения термодинамических параметров процесса их испарения, полученных статистическим методом. Все изученные соединения находились в газовой фазе в виде мономеров, а полученные термодинамические параметры относятся к гетерогенным процессам типа $A(\text{тв.ж}) \rightleftharpoons A(\text{газ})$. Более достоверными авторы обзора⁴³ считают величины теплот сублимации β-дикетонатов, равные 83.6–104.5 кДж·моль⁻¹ (см.^{58, 59}), а не величины 12.5–58.5 кДж·моль⁻¹, установленные в работах^{40–42}.

На летучесть хелатов типа



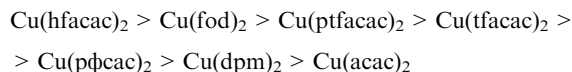
n — степень окисления металла

могут оказывать влияние концевые группы атомов R и R', природа металла и донорных атомов X и Y, стехиометрия комплексов и структура кристаллической решетки.⁴³

Отмечено,⁶⁷ что замена водородного атома на алкильные радикалы уменьшает летучесть комплексов.

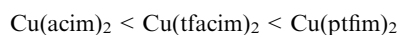
Из металлов I группы была изучена летучесть β-дикетонатов меди(II) с фиксированными донорными атомами (X = Y = O; Y = O, Y = N) с различными радикалами R и R' (см. табл. 2).^{2, 48, 68, 69}

Получен следующий ряд изменения летучести комплексов меди(II):



Показано, что введение групп CF₃ и C₃F₇ в лиганд увеличивает летучесть комплексов меди. Замена обоих радикалов R и R' в Cu(acac)₂ на *трет*-бутильные незначительно увеличивает летучесть, однако при этом резко возрастает термическая стабильность комплекса.⁴⁸ Наличие ароматических, гетероциклических, эфирных групп резко снижает летучесть комплексов.² Сравнение летучести Cu(tfacac)₂ и Cu(fod)₂ показывает, что увеличение длины фторированной цепочки практически не влияет на летучесть комплексов.⁴⁸

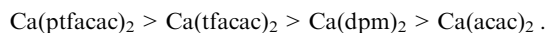
В случае N,O-донорных атомов зависимость изменения летучести от природы R и R' остается прежней.



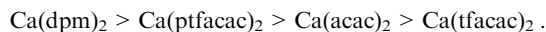
Необходимо отметить условность приводимых рядов, так как в зависимости от температурного интервала, в котором проводится сравнение, порядок летучести рядом стоящих комплексов может измениться. Лишь сравнение эксперимен-

тальных кривых зависимости P от T может дать конкретный ответ на вопрос о большей или меньшей летучести комплекса в конкретном интервале температур.

Из β -дикетонатов металлов II группы была изучена летучесть β -дикетонатов Ca,⁴⁴ Sr (см.⁴⁴) и Ba.⁴⁵ Установлено, что летучесть соединений кальция при температурах ниже 400 К изменяется следующим образом:⁴⁴



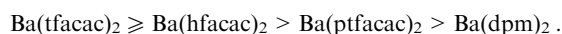
В интервале температур 430–520 К этот ряд имеет другой вид:



Таким образом, введение *трет*-бутильной группы в соединения кальция увеличивает летучесть комплексов сильнее, чем введение трифторметильной группы.

Для соединений стронция⁴⁴ в интервале температур от 430 до 500 К изменение летучести $\text{Sr}(\text{tfascac})_2$ больше, чем $\text{Sr}(\text{ptfascac})_2$. При температурах ниже 430 К и выше 500 К эта зависимость имеет обратный вид.

По своей летучести β -дикетонаты бария располагаются в следующий ряд:⁴⁵



Как и в случае β -дикетонатов меди летучесть соединений бария возрастает при введении трифторметильной группы в молекулу лиганда. Введение *трет*-бутильной группы снижает летучесть этих соединений. Наименьшей летучестью обладает $\text{Ba}(\text{dpm})_2$, имеющий две *трет*-бутильные группы. При этом отмечается, что летучесть $\text{Ba}(\text{dpm})_2$, синтезированных в разное время, существенно различается. Наблюдалось понижение летучести $\text{Ba}(\text{dpm})_2$ при его хранении.⁴⁵

В работе⁷⁰ показано, что по данным масс-спектрометрических исследований $\text{Ba}(\text{dpm})_2$ в газовой фазе является тримером, его термолизу предшествует деполимеризация. В процессе хранения $\text{Ba}(\text{dpm})_2$ или $\text{Ba}(\text{dpm})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ комплекс медленно разлагается с образованием Ndpm или дикетона $\text{Bu}^t - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{Bu}^t$. Поэтому $\text{Ba}(\text{dpm})_2$ рекомендуется хранить в вакууме.

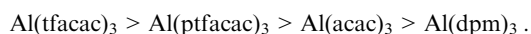
Рассмотрим, как влияет природа металла на летучесть однокислотных β -дикетонатов Ca, Sr и Ba.

Для комплексов $\text{M}(\text{tfascac})_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) летучесть увеличивается с увеличением атомного номера металла: $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$. Для комплексов $\text{M}(\text{ptfascac})_2$ этот ряд уже обратный: $\text{Ca} > \text{Sr} \approx \text{Ba}$. Для $\text{M}(\text{dpm})_2$ наблюдалась та же тенденция: $\text{Ca} > \text{Ba}$.

Таким образом, в ряду β -дикетонатов элементов II группы Периодической системы мы не видим общих тенденций изменения летучести с изменением порядкового номера металла для различных лигандов.

Среди β -дикетонатов металлов III группы Периодической системы изучены закономерности изменения летучести β -дикетонатов Al ,⁴³ Ga ,⁴³ In ,⁴³ Sc ,^{43,50} Y ,⁴⁶ лантаноидов и актиноидов.^{50,56,60–64,66}

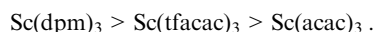
Для β -дикетонатов алюминия ряд увеличения летучести имеет следующий вид:⁴³



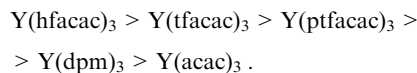
Для соединений алюминия четко прослеживается влияние конечных групп. Введение группы CF_3 в лиганд хелата резко повышает летучесть комплекса. Совместное присутствие *трет*-бутильной и трифторметильной групп понижает летучесть комплекса по сравнению с $\text{Al}(\text{tfascac})_3$. Таким образом, в случае комплексов Al, как и в случае комплексов Cu и Ba, трифторметильная группа увеличивает, а *трет*-бутильная — уменьшает упругость пара хелата.

Для соединений $\text{M}(\text{tfascac})_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) наблюдалось последовательное уменьшение летучести с увеличением атомного номера металла.⁴³

β -Дикетонаты скандия по своей летучести располагаются в следующий ряд:^{43,50,56}

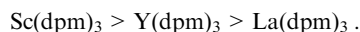


Хелаты с *трет*-бутильными заместителями оказались более летучими, чем с трифторметильными (однако следует учитывать, что сравнивались данные, полученные различными авторами). Для β -дикетонатов иттрия установлена следующая зависимость летучести β -дикетонатов от природы лиганда:⁴⁶



Летучесть β -дикетонатов иттрия возрастает пропорционально числу атомов фтора, введенных в молекулу лиганда: гексафторацетилацетонаты в ряду фторзамещенных ацетилацетонатов имеют максимальное давление пара. Более высокую летучесть комплексов с фторсодержащими лигандами по сравнению с их аналогами, не содержащими фтора, связывают с взаимным отталкиванием сильно электроотрицательных концевых атомов фтора и соответствующим уменьшением ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

В ряду $\text{M}(\text{dpm})_3$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) наблюдался следующий ряд изменения летучести:⁵⁰



Видно, что летучесть хелатов уменьшается с увеличением атомного номера металла, как и в подгруппе алюминия.⁴³

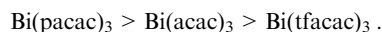
В работах^{50,62} изучено изменение летучести β -дикетонатов в ряду редкоземельных элементов $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ ($\text{L} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Наблюдалось монотонное увеличение летучести $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ с ростом молекулярной массы и некоторым уменьшением размеров молекулы.

Авторы работы⁵⁰ связывают это с различной степенью ассоциации соединений в конденсированной фазе. Предполагается, что при переходе к более легким элементам концентрация в расплаве нелетучих димерных молекул возрастает и уменьшается давление пара мономерных молекул над расплавом. При увеличении температуры расплава и, соответственно, увеличении степени диссоциации димерных молекул в расплаве, летучесть различных $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ имеет близкие значения, и они становятся неразличимы по своей способности переходить в пар.

Для актиноидов⁶² показано, что $\text{M}(\text{fod})_3$ более летучи, чем $\text{M}(\text{dpm})_3$, причем влияние природы металла сказывается в меньшей степени, чем влияние природы радикалов.

Влияние природы металла на летучесть ацетилацетонатов металлов IV группы Периодической системы незначительно.⁶⁶

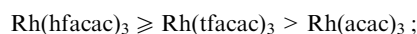
Влияние природы заместителя в лиганде на летучесть β -дикетонатов металлов V группы было изучено на примере висмута.⁷¹ Показано, что в зависимости от типа заместителя летучесть комплексов уменьшается в ряду



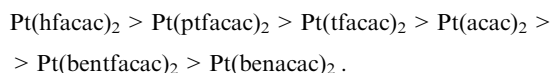
Мы видим, что наблюдается редкий случай уменьшения летучести с увеличением в лиганд трифторметильной группы.

В работе⁴⁹ систематизирован фактический материал по летучести β -дикетонатов металлов VIII группы ($\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ir}, \text{Rh}$).

Для Rh и Ir наблюдалась обычная последовательность изменения летучести



Отмечена⁴⁹ большая летучесть комплексов Ir по сравнению с Rh. Для хелатов Pt(II) установлен следующий ряд изменения летучести:



Авторы работы⁴⁹ отмечают, что все исследованные октаэдрические хелаты платины(IV), даже димерные, обладают значительно большей упругостью пара, чем изолигандные плоскоквадратные хелаты платины(II). Показано, что среди β -дикетонатов Pt(II) особое место занимает *trans*-Pt(tfacac)₂. Его летучесть ниже, чем летучесть *cis*-Pt(tfacac)₂, и даже ниже летучести Pt(dpm)₂. Это один из немногих экспериментально подтвержденных фактов уменьшения летучести при введении в лиганд группы CF₃.

Для комплексов Ni(II) введение в лиганд трифторметильной группы приводило к существенному возрастанию давления насыщенного пара.⁷²

На основании изучения летучести трифторацетилацетонатов металлов первого переходного ряда (Sc, V, Cr, Fe, Co) был сделан вывод, что летучесть уменьшается с увеличением порядкового номера элемента. При этом отмечается, что влияние природы металла на летучесть комплексов при фиксированных группах R и R' незначительно.^{43, 68}

Авторы работы⁴⁹ наблюдали факт понижения термодинамических параметров, характеризующих процессы сублимации и испарения β -дикетонатов при введении в лиганд группы CF₃. При этом понижение ΔH°_T , которое должно приводить к резкому возрастанию давления насыщенного пара, компенсируется соответствующим понижением ΔS°_T . При анализе данных для соединений металлов одной группы Периодической системы наблюдается понижение абсолютных значений термодинамических параметров при увеличении порядкового номера атома металла.

Анализ приведенных выше данных для β -дикетонатов металлов показывает, что определяющим фактором в летучести хелатов является природа лиганда. По степени влияния на летучесть рассматриваемые факторы располагаются следующим образом:⁴³

- 1) влияние природы концевых групп R и R' лиганда;
- 2) влияние природы металла в пределах ряда Периодической системы;
- 3) влияние природы металла в пределах периода Периодической системы.

Можно считать установленным тот факт, что летучесть β -дикетонатов меди, кальция, стронция, бария, иттрия, алюминия, галлия, индия, никеля, палладия, иридия и платины увеличивается с введением трифторметильных групп в β -дикетон и уменьшается с введением в него *трет*-бутильных групп. Лишь для β -дикетонатов кальция (при 430–520 K) скандия, висмута и *транс*-изомера Pt(tfacac)₂ наблюдалось уменьшение летучести с введением группы CF₃.

Не просматривается общих тенденций изменения летучести β -дикетонатов с изменением порядкового номера металла. В подгруппе кальция для комплексов M(ptfacac)₂ и M(dpm)₂ (M = Ca, Sr, Ba), в подгруппе алюминия для комплексов M(tfacac)₃ (M = Al, Ga, In), в подгруппе скандия для комплексов M(dpm)₃ (M = Sc, V, La) и в ряду металлов первого переходного ряда (Sc, V, Cr, Fe, Co) для M(tfacac)_n комплексов наблюдалось уменьшение летучести с увеличением порядкового номера металла. Напротив, для соединений M(tfacac)₂ (M = Ca, Sr, Ba) и M(dpm)₃ (M — лантаноиды) наблюдалось увеличение летучести с увеличением порядкового номера металла.

В настоящее время нельзя установить однозначной корреляции между термодинамическими данными и структурными параметрами β -дикетонатов металлов ввиду малой изученности этих соединений.⁴³

III. Кинетические особенности термораспада β -дикетонатов металлов

В данном обзоре предпринята попытка систематизировать имеющиеся в литературе сведения о влиянии природы металла и заместителя на кинетические закономерности и механизм газофазного пиролиза замещенных β -дикетонатов металлов.

Термораспад β -дикетонатов может протекать как в газовой, так и в твердой фазе.

В случае газофазного термического разложения β -дикетонатов металлов мерой реакционной способности служит константа скорости термораспада. В случае твердофазного распада, изученного методом дифференциального термического анализа (ДТА), сравнение реакционной способности проведено по температурам начала разложения, а в случае твердофазного распада, изученного кинетическим методом, по начальным скоростям реакции термораспада.

1. Термораспад β -дикетонатов металлов I группы

Среди β -дикетонатов металлов I группы наиболее подробно описаны кинетические закономерности термораспада β -дикетонатов меди(II).^{73–78}

Кинетика термораспада комплексов Cu(II) изучена статистическим,⁷³ проточным⁷⁴ и масс-спектрометрическим⁷⁵ методами. Условия эксперимента и активационные параметры термораспада приведены в табл. 3.

Газофазный пиролиз Cu(acac)₂ в статических условиях в вакууме имеет гомогенно-гетерогенный характер и удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка.⁷³ Отмечено ускорение термораспада в присутствии кислорода.

По данным масс-спектрометрического анализа в продуктах полного термораспада при 573 K обнаружены (в мол. %) ацетон — 22.3, этилен (монооксид углерода) — 38.0, метилэтилкетон — 0.3, CO₂ — 36.2, H₂O — 3.2. Такой состав продуктов указывает на значительную деструкцию ацетилацетона, который образуется на начальных стадиях термораспада. Отщепление лиганда наблюдается при температурах, близких к температуре начала распада.⁷⁷ На начальных стадиях пиролиза Cu(dpm)₂ также образуется лиганд Hdpm.

Установлено,⁷⁹ что ацетилацетон термически более стабилен, чем хелатные комплексы на его основе. Энергия связи M—O в ацетилацетонатах имеет значение 160–280 кДж·моль^{–1}. Связь M—O является наименее прочной в молекуле хелата.⁷⁹

Таблица 3. Кинетические параметры газофазного термолитиза β -дикетонатов Cu(II), полученные с использованием проточного метода⁷⁴ (A — предэкспоненциальный множитель).

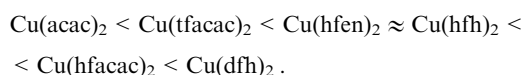
Соединение	Интервал температур, K	lg A	E, кДж·моль ^{–1}
Cu(acac) ₂ (см. ^a)	536–613	7.48 ± 0.98	115.4 ± 10.8
Cu(acac) ₂	553–723	7.16 ± 0.65	58.7 ± 6.2
Cu(tfacac) ₂	473–673	7.15 ± 0.48	46.9 ± 4.5
Cu(hfen) ₂	473–723	7.07 ± 0.35	45.9 ± 5.4
Cu(hfh) ₂	473–653	6.55 ± 0.52	39.3 ± 4.16
Cu(hfacac) ₂	453–523	6.32 ± 0.32	33.5 ± 3.8
Cu(dfh) ₂	453–593	6.28 ± 0.45	31.8 ± 8.2
Cu(dpm) ₂ (см. ^b)	423–823	13.176	155.5 ± 7.1

^a Данные получены статическим методом.⁷³

^b Данные получены масс-спектрометрическим методом.⁷⁵

Кинетика термораспада фторзамещенных β -дикетонатов меди в открытой системе изучена в потоке гелия при температурах 453–723 К в реакторе, стенки которого были покрыты металлической медью с постоянной каталитической активностью (табл. 3).⁷⁴

Анализ зависимости максимальной скорости роста металлической пленки меди в динамическом режиме осаждения позволил авторам работы⁷⁴ сделать вывод о том, что лимитирующей стадией термораспада фторзамещенных β -дикетонатов меди(II) является распад адсорбционного комплекса. Наблюдается линейная зависимость энергетических характеристик процесса термической диссоциации от электронного строения координационного узла β -дикетонатных комплексов. Так, при увеличении электроноакцепторных свойств α -заместителя наблюдается уменьшение энергии активации и увеличение констант скорости реакции термораспада β -дикетонатов Cu(II) в ряду



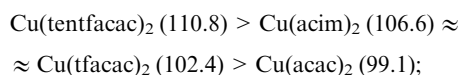
Наивысшей кинетической устойчивостью в реакции термораспада обладает Cu(acac)₂. Увеличение числа атомов фтора в β -дикетоне приводит к последовательному увеличению константы скорости термораспада. Так, при 553 К константа скорости термораспада Cu(acac)₂ соответственно меньше константы скорости термораспада фторзамещенных аналогов.

Большую термическую стабильность Cu(acac)₂ по сравнению с замещенными β -дикетонатами авторы работы⁷⁸ связывают с тем, что в β -дикетонатах Cu(II) вклад циклического сопряжения выше, чем в хелатах других металлов благодаря π -связывающему ($p\pi-d\pi$) характеру связи Cu—O. Алкильные заместители в этих хелатах обладают гиперконъюгационным эффектом, который разрушает резонанс в циклически сопряженных системах.

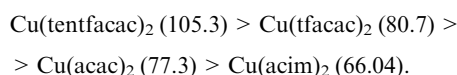
Сделать заключение о сравнительной термостабильности Cu(acac)₂ и Cu(dpm)₂ не удалось, так как константы скорости термораспада получены в различных экспериментальных условиях^{73, 75} и могут относиться к различным лимитирующим стадиям.

В работе⁷⁶ приведен кинетический анализ термораспада β -дикетонатов Cu(II) в вакууме и инертной атмосфере на основании данных термогравиметрического анализа.⁷⁶ По величинам кажущихся энергий активации соединения располагаются в следующие ряды (в скобках приведены значения E , кДж·моль⁻¹):

а) в инертной атмосфере:

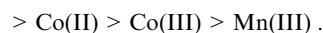
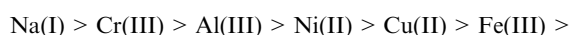


б) в вакууме



Однако сделать на основании этих рядов какие-либо заключения о сравнительной термостабильности β -дикетонатов Cu(II) невозможно, так как отсутствует величина предэкспоненциального множителя в уравнении константы скорости.

Термическая стабильность Na(acac) изучена методом ДТА⁷⁸ в сравнении с термостабильностью ацетилацетонатов двух- и трехвалентных металлов: Cu(II), Ni(II), Co(II), Cr(III), Fe(III), Co(III), Mn(III). Показано, что все изученные M(acac)_n разлагаются в интервале температур от 423 до 673 К. Металлы по термостабильности их ацетилацетонатов можно расположить в следующий ряд:



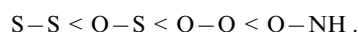
Основными газообразными продуктами разложения M(acac)_n (M = Co(II), Co(III), Al(III), Fe(III)) являются ацетон и диоксид углерода. В случае Na(I) и Cr(III) при повышении температуры в продуктах термораспада появляется метан. Главным продуктом термораспада ацетилацетонатов Cu(II) и Mn(III) является ацетилацетон во всем интервале температур.

Термораспад трех типов хелатных комплексов диметилзолота(III) общей формулы Me₂Au(R—CX—CH—CO—R'), где X = O, NH, S, а R и R' = Me, Bu^t и CF₃, в различных комбинациях изучен методом ДТА⁷⁹ в твердом и газообразном состояниях. Термолиз всех типов хелатов протекает одинаково независимо от природы донорных атомов и типа заместителей R и R' в лиганде.

Наибольшей термической устойчивостью обладают комплексы, содержащие в своем составе *трет*-бутильную группу. Введение группы CF₃ в β -дикетонатные комплексы приводит к значительному снижению их термической устойчивости, а введение CF₃-группы в β -иминокетонаты, наоборот, увеличивает термическую устойчивость комплекса.

Определяющим фактором изменения термической устойчивости комплексов в конденсированном состоянии является не тип заместителей R и R', а природа донорных атомов лигандов. Введение в состав хелатного цикла атомов серы приводит к резкому снижению термостабильности комплексов диметилзолота(III).

Установлено, что в изучаемых рядах хелатов диметилзолота(III) увеличение термической устойчивости в зависимости от типа хелатного узла происходит в последовательности



Термическая устойчивость β -дикетонатных комплексов в газофазном распаде аналогична их устойчивости в твердофазном распаде.

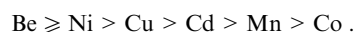
При введении в состав хелатного лиганда группы CF₃ в ряду β -иминокетонатов происходит обращение термоустойчивости в газовой фазе.

Основными летучими продуктами термораспада изученных соединений являются свободные β -дикетоны, β -иминокетоны, HL, CH₄, C₂H₆ и MeL (L — лиганд). Наличие такого набора продуктов свидетельствует о протекании конкурирующих перегруппировочных процессов термически возбужденных частиц с раскрытием хелатного цикла.

При взаимодействии β -дикетонатов с дейтерием в продуктах реакции регистрируются однозамещенные дейтерированные β -дикетоны и кетоны R—CO—CDMe—CO—R'. Дейтерированных металлосодержащих продуктов не обнаружено. Для β -иминокетонатов наблюдается зависящее от температуры значительное дейтерирование молекул комплексов. Причем в основном образуются однозамещенные дейтерированные металлосодержащие продукты, в то время как для свободных β -иминокетонатов регистрируются двухзамещенные молекулы, что подтверждает высказанное выше предположение о первоначальном раскрытии хелатного цикла термически возбужденных молекул с последующим распадом по различным направлениям.

2. Термораспад β -дикетонатов металлов II группы

Из результатов изучения относительной реакционной способности ацетилацетонатов двухвалентных металлов II группы получен следующий ряд термостабильности:⁸⁰



Размер алкильного заместителя в β -дикетонатах бериллия мало влияет на стабильность комплексов. Наиболее

Таблица 4. Кинетические и активационные параметры газофазного пиролиза β -дикетонатов металлов II–V групп (начальные давления реагентов 50–200 ГПа).

Соединение	Температура, К	$\lg A$	E , кДж · моль ⁻¹	Ссылки
Ca(acac) ₂	613–693	3.19 ± 0.83	74.9 ± 5.8	44
Ca(tfacac) ₂	553–633	5.26 ± 0.33	92.0 ± 3.6	44
Ca(dpm) ₂	673–798	5.71 ± 0.34	117.5 ± 4.9	44
Ca(ptfacac) ₂	533–613	5.77 ± 0.82	97.6 ± 9.1	44
Sr(tfacac) ₂	533–573	12.06 ± 0.72	159.0 ± 7.6	44
Sr(ptfacac) ₂	483–523	7.64 ± 1.31	99.6 ± 12.5	44
Ba(acac) ₂ (см. ^a)	536–633	6.50 ± 0.48	81.1 ± 5.1	73
Ba(ptfacac) ₂	525–625	2.23 ± 0.34	53.1 ± 3.7	45
Ba(hfacac) ₂	539–630	1.73 ± 0.63	52.0 ± 2.1	45
Ba(tfacac) ₂	475–623	0.88 ± 0.19	35.6 ± 3.2	45
Ba(dpm) ₂ (см. ^b)	623–773	0.42 ± 0.15	38.9 ± 2.0	45
Y(acac) ₃ (см. ^a)	513–593	4.77 ± 0.43	50.6 ± 3.8	73
Y(dpm) ₃	523–633	4.31 ± 0.14	76.5 ± 1.6	46
Y(ptfacac) ₃	493–533	13.88 ± 0.9	166.6 ± 8.9	46
Y(tfacac) ₃	453–523	1.93 ± 0.38	44.5 ± 3.5	46
Y(hfacac) ₃	403–478	4.08 ± 0.77	53.3 ± 6.4	46
Pr(ptfacac) ₃	553–613	2.90 ± 0.72	63.4 ± 7.8	47
Ti(acac) ₃	573–633	5.32 ± 0.85	90.7 ± 9.6	82, 83
V(acac) ₃	683–743	5.02 ± 0.56	102.4 ± 7.5	82, 83
VO(acac) ₂	638–723	8.32 ± 0.44	143.0 ± 5.8	82, 83

^a Пиролиз в твердой фазе.^b Рассчитано по начальным скоростям пиролиза.

подробно из соединений II группы изучены фторзамещенные β -дикетонаты кальция и стронция.⁴⁴ Термораспад этих соединений протекает в газовой фазе и описывается кинетическим уравнением первого порядка (табл. 4). На 1 моль разложившегося хелата выделяется от 1.5 до 6.0 молей газообразных продуктов. Наибольшей деструкции подвергается комплекс Ca(dpm)₂, наименьшей — Ca(acac)₂. Основным продуктом термораспада ацетилацетоната кальция является ацетон, содержание которого уменьшается с ростом степени превращения реагента. Первая стадия распада — раскрытие хелатного цикла с последующим разрывом связей C—C.⁴⁴ По своей кинетической устойчивости соединения кальция располагаются в следующий ряд:



Наибольшей термической стабильностью обладает соединение Ca(dpm)₂. Введение трифторметильных групп существенно снижает термостабильность хелатов кальция.

Сравнение кинетических параметров термораспада соединений стронция показывает, что комплекс Sr(tfacac)₂ значительно более стабилен, чем комплекс Sr(ptfacac)₂. В продуктах разложения фторированных хелатов стронция содержится значительное количество трифторметана.

Сравнение β -дикетонатов кальция и стронция с однокислотными лигандами показывает, что соединения кальция термически более стабильны, чем соответствующие соединения стронция. При этом различие в термической стабильности β -дикетонатов M(tfacac)₂ меньше, чем в случае

M(ptfacac)₂. Термораспад соединений стронция замедляется в присутствии кислорода, тогда как распад хелатов кальция в этих условиях ускоряется.⁴⁴ Константа скорости процесса термораспада уменьшается с увеличением гетерогенного фактора S/V (S — поверхность реактора, V — его объем). Это свидетельствует о сложном гомогенно-гетерогенном характере термораспада хелатов, основными продуктами которого являются оксиды углерода (как при малых, так и больших степенях превращения) (табл. 5).

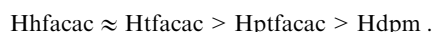
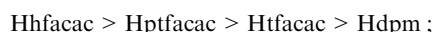
Распад β -дикетонатов бария протекает как в твердой, так и в газовой фазе^{45, 73} (см. табл. 4). Пиролиз ацетилацетоната бария идет топомимически в твердой фазе и сопровождается выделением как твердых, так и газообразных продуктов.⁷³ Состав твердой фазы имеет брутто-формулу BaC_{3.6}H_{6.06}O_{1.91}. В присутствии кислорода происходит более глубокая деструкция ацетилацетоната бария до карбида BaC₂, при этом начальная скорость термораспада не меняется. Среди газообразных продуктов полного пиролиза ацетилацетоната бария при 573 К обнаружены (мол.%): ацетон — 86.6, этанол — 0.8, этилен (монооксид углерода) — 9.3, метилэтилкетон — 0.2, диоксид углерода — 1.0, вода — 2.1.

Термораспад фторзамещенных β -дикетонатов бария протекает в газовой фазе и удовлетворительно описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка.⁴⁵ Кинетическая устойчивость β -дикетонатов бария в реакции термораспада изменяется в следующем ряду:



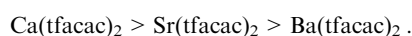
Влияние кислорода на скорость процесса термораспада фторзамещенных β -дикетонатов бария специфично и определяется природой лиганда.⁴⁵ В случае термораспада Ba(ptfacac)₂ и Ba(dpm)₂ наблюдается уменьшение константы скорости до минимального значения при 30–50%-ной добавке кислорода. В случае Ba(hfacac)₂ добавки кислорода практически не влияют на скорость, тогда как для Ba(tfacac)₂ наблюдается значительное увеличение константы скорости. Для хелатов бария, как и в случае аналогичных соединений кальция и стронция, также наблюдается уменьшение константы скорости распада с увеличением гетерогенного фактора.⁴⁵

Для всех изученных соединений бария основными продуктами термораспада как на начальных, так и конечных стадиях разложения были CO и CO₂, содержание которых падает при переходе от комплексов Ba(hfacac)₂ к Ba(dpm)₂ в следующем ряду лигандов:



Количество основного лиганда в продуктах полного пиролиза для всех изученных соединений не превышает 0.2–1.4%, что говорит о его глубокой деструкции (табл. 6). Тенденции изменения содержания других продуктов определяются природой исходного лиганда и степенью распада.

Сравнение термической стабильности β -дикетонатов металлов II группы M(tfacac)₂ (M = Ca, Sr, Ba) показывает, что кинетическая устойчивость этих соединений в реакции термораспада падает с увеличением атомного номера металла^{44, 45}



Для комплексов M(ptfacac)₂ (M = Ca, Sr, Ba) ряд кинетической устойчивости имеет следующий вид:



Работа⁸¹ посвящена изучению радиационного термического разложения ацетилацетонатов цинка и кадмия. Ацетилацетонат цинка термически менее устойчив, чем ацетилацетонат кадмия. Кривые разложения имеют S-образный

Таблица 5. Состав (в мол. %) летучих продуктов термораспада β-дикетонатов кальция и стронция.⁴⁴

Соединение	Температура, К	Степень распада	CO	CO ₂	Метилливалионкетон	i-C ₄ H ₈ (i-C ₄ H ₁₀)	C ₃ H ₈ (C ₃ H ₆)	CH ₄ (CF ₄)	CF ₃ H (CF ₂ H ₂)	L ^a (трифтороацетон)	C ₃ H ₇ F (ацетон)	H ₂ (N ₂)	C ₂ H ₄ (C ₂ H ₆)
Ca(acac) ₂	673	0.3	16.0	2.6	—	—	—	12.2	—	0.08	(54.2)	2.2	11.9 (0.8)
Ca(acac) ₂	673	1.0	23.5	2.7	—	—	—	21.0	—	0.2	(37.3)	3.3	11.1 (0.9)
Ca(tfacac) ₂	573	0.3	54.6	23.8	—	—	—	5.1 (0.9)	3.5 (0.3)	0.01 (9.5)	1.8	—	(0.5)
Ca(tfacac) ₂	573	1.0	54.6	22.6	—	—	—	5.1 (2.1)	4.7 (0.3)	0.05 (8.8)	1.3	—	(0.4)
Ca(dpm) ₂	738	0.2	36.5	0.9	3.4	11.3	(12.8)	30.3	—	2.9 ^b	—	1.2	(0.7)
Ca(dpm) ₂	738	1.0	32.3	4.3	12.6	16.2	(16.0)	13.7	—	2.4 ^b	—	1.6	(0.9)
Ca(ptfacac) ₂	573	0.2	30.7	18.0	5.5	3.3 (1.0)	0.9 (1.4)	0.2 (4.3)	0.1 (0.2)	0.2	0.02	—	(0.4)
Ca(ptfacac) ₂	573	0.6	18.8	7.3	3.8	1.6 (0.4)	2.3 (0.7)	0.6 (0.2)	0.2	0.2	0.1	0.08 (31.7)	(0.5)
Sr(tfacac) ₂	573	0.3	49.6	29.1	—	—	—	5.6 (0.7)	11.5 (0.2)	0.05 (2.4)	(0.5)	—	(0.4)
Sr(tfacac) ₂	573	1.0	38.4	32.9	—	—	—	5.2 (2.3)	13.7 (0.3)	0.02 (4.8)	(0.8)	—	(1.6)
Sr(ptfacac) ₂	523	0.1	23.6	48.6	0.05	0.8	0.9 (0.2)	5.4	19.2 (0.4)	0.5	—	—	(0.4)
Sr(ptfacac) ₂	523	1.0	35.2	34.4	0.3	0.9 (0.1)	0.4 (0.2)	2.4	25.6 (0.1)	0.2	—	0.02	(0.2)

^a L — исходный лиганд. ^b Диметилпропионовый альдегид.

Таблица 6. Состав (в мол. %) летучих продуктов термораспада β-дикетонатов металлов (степень распада 0.3),^а 45–47

Соединение	Темпера- тура, К	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄ (CF ₄)	CF ₃ H (CF ₂ H ₂)	C ₂ H ₆ (C ₂ F ₆)	C ₂ H ₂ F (C ₂ F ₄)	C ₃ H ₆ (C ₃ H ₈)	i-C ₄ H ₈ (i-C ₄ H ₁₀)	Метилива- лоилкетон	L ^а
Ba(ptfascac) ₂	623	35.7	33.6	0.2	4.3	4.5 (0.2)	0.5	—	2.5 (7.5)	4.2 (0.2)	6.4	0.2
Ba(hfascac) ₂	630	46.2	29.1	—	(2.0)	15.6 (0.2)	(0.2)	0.2 (1.3)	—	—	3.8 ^б	1.4
Ba(dpm) ₂	623	33.2	1.5	4.3	6.2	—	0.9	—	23.8	13.3	5.8	0.4
Ba(tfascac) ₂	623	38.9	22.8	—	4.7 (10.3)	3.0	0.5	0.8	—	—	—	0.1
Y(dpm) ₃	623	20.7	7.8	0.04	0.4	—	3.1	—	10.0	3.7	13.4	0.1
Y(ptfascac) ₃	623	30.3	13.7	0.1	3.0 (11.3)	0.9 (0.4)	10.3	(0.8)	2.6 (1.1)	4.2 (1.6)	10.3	0.4
Y(tfascac) ₃	623	42.9	18.8	—	2.4 (7.7)	0.01 (0.7)	4.1	—	—	—	—	0.2
Y(tfascac) ₃	630	39.3	25.3	—	(5.2)	7.0 (1.5)	(0.2)	0.6	—	—	—	0.2
Pr(ptfascac) ₃	573	40.5	20.0	0.2	0.15	12.2	0.2	—	—	14.0	4.6 8.1 ^б	—

^а Исходный лиганд. ^б Трифторацетон.

характер, причем после сигмоидного участка на кривых имеются протяженные линейные участки. Найдены энергии активации, отвечающие сигмоидным и линейным участкам на кривых разложения.

3. Термораспад β -дикетонатов металлов III группы

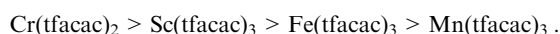
Термическая стабильность β -дикетонатов алюминия, изученная методом ДТА, уменьшается в следующем ряду:⁴³



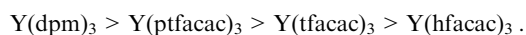
Как и для β -дикетонатов меди,⁷⁴ кальция,⁴⁴ стронция⁴⁴ и бария⁴⁵ введение в лиганд трифторметильной группы уменьшает, а введение *трет*-бутильной группы увеличивает термическую устойчивость комплексов алюминия. В группе Al, Ga, In наблюдается последовательное уменьшение термической стабильности трифторацетилацетонатных комплексов с увеличением атомного номера элемента.⁴³

Исследование термораспада ацетилацетоната алюминия в газовой фазе, проведенное нами манометрическим методом, показало, что при температурах 657–723 К степень разложения реагента не зависит от начального давления в области от 130 до 200 гПа. Кинетические кривые распада при низких температурах имеют автокаталитический характер, вызванный выделяющимся оксидом алюминия. С увеличением температуры распада автокаталитический характер кривых исчезает вследствие больших скоростей разложения. Рассчитанная при 723 К константа скорости первого порядка равна $4.1 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$. Энергия активации брутто-процесса, вычисленная методом трансформации кинетических кривых, равна $68.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Первичным продуктом газофазного распада является ацетилацетон, который разлагается до ацетона и диоксида углерода. Среди летучих продуктов полного пиролиза ацетилацетоната алюминия при 673 К обнаружены (мол.%): ацетилацетон — 0.3, диацетил — 0.17, диоксид углерода — 33.81, бутан — 9.54, метан — 1.49, диметилфуран — 0.35, ацетон — 44.67, оксид углерода — 6.90, кетен — 0.84, водород — 1.54 и неидентифицированные продукты — 0.7. Добавки кислорода ускоряют распад.

Трифторацетилацетонатные хелаты других трехвалентных металлов по своей термической устойчивости располагаются следующим образом:⁶⁸



Термораспад ацетилацетоната иттрия, подобно бариевому аналогу, идет в твердой фазе.⁷³ Газообразные продукты полного пиролиза ацетилацетоната иттрия при 573 К имеют следующий состав (мол.%): ацетон — 80.0, этанол — 0.4, этилен (моноксид углерода) — 8.7, метилэтилкетон — 0.2, диоксид углерода — 1.0, вода — 0.4. Распад же фторзамещенных β -дикетонатов иттрия протекает в газовой фазе по кинетическому закону реакции первого порядка (см. табл. 4).⁴⁶ На 1 моль разложившегося соединения выделяется от 2 до 8 молей летучих продуктов в зависимости от температуры и природы лиганда. Наибольшей деструкции подвергается лиганд в комплексе Y(tfasc)_3 , наименьшей — в комплексах Y(dpm)_3 , Y(tfasc)_3 . Кинетическая устойчивость β -дикетонатов иттрия уменьшается в ряду



Этот ряд находится в хорошем соответствии с индуктивным влиянием *трет*-бутильной и трифторметильной групп на реакционный центр. Электронодонорные *трет*-бутильные группы упрочняют связь Y—O , что приводит к большей термической стабильности соединений Y(dpm)_3 и Y(ptfasc)_3 по сравнению с фторзамещенными аналогами Y(tfasc)_3 и Y(hfasc)_3 , в которых сильные электроноакцепторные группы CF_3 ослабляют связь Y—O . Таким образом, введение атомов фтора в лиганды хелатов иттрия не только

увеличивает летучесть, но и уменьшает термостабильность комплексов.

Обнаружены признаки, свидетельствующие о гомогенно-гетерогенном процессе термораспада иттриевых комплексов, а также ускоряющее влияние кислорода на скорость термораспада. Термораспад комплексов иттрия сопровождается глубокой деструкцией лигандов с образованием широкой гаммы продуктов, в том числе фторсодержащих углеводородов (см. табл. 6)

Из производных лантанидов кинетика термораспада изучена лишь для комплекса Pr(ptfasc)_3 (см. табл. 4).⁴⁷ Термораспад комплекса празеодима в вакууме идет в газовой фазе и удовлетворительно описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка. На 1 моль разложившегося соединения выделяется около 4 молей газообразных продуктов, основными из них являются CO и CO_2 , что свидетельствует о глубокой деструкции лиганда (см. табл. 6).

4. Термораспад β -дикетонатов IV – VII групп

Кинетические и активационные параметры газофазного термораспада ацетилацетонатов титана, ванадия и ванадила в вакууме получены в работах^{82,83}. Ацетилацетонатные производные трех- и четырехвалентного ванадия сравнимы по своей реакционной способности (см. табл. 4). Замена же центрального атома металла значительно больше влияет на термоустойчивость ацетилацетонатов, чем степень окисления металла. Термическая стабильность изученных соединений уменьшается в ряду $\text{V(acac)}_3 \geq \text{VO(acac)}_2 > \text{Ti(acac)}_3$.

Показан сложный гомогенно-гетерогенный характер процесса распада этих соединений. Как и в случае хелатов бария,⁴⁵ кальция⁴⁴ и стронция⁴⁴ наблюдается уменьшение константы скорости термораспада ацетилацетоната ванадия при увеличении поверхности, тогда как природа поверхности не оказывает влияния на скорость процесса. Основными летучими продуктами распада ацетилацетоната ванадия при 703 К и малых степенях разложения были (в молях на моль распавшегося реагента): ацетон — 2.0, диоксид углерода — 2.5, оксид углерода — 1.2, ксилолы — 0.14, водород — 0.11, бутен — 0.29 и неидентифицированный продукт (с *m/e* 86) — 0.02. Аналогичные продукты обнаружены и при распаде ацетилацетоната ванадила. Совокупность кинетических и аналитических данных указывает на преимущественно внутримолекулярный путь распада этих соединений. Однако влияние добавок веществ, могущих служить инициаторами радикального процесса (ацетон, кислород), косвенно указывает на небольшую долю радикального пути распада. Так, добавки ацетона и кислорода приводят к увеличению константы скорости распада ацетилацетонатов ванадия и ванадила. Те же тенденции наблюдаются при пиролизе хелатов меди,^{73–75} иттрия,⁴⁶ бария,⁴⁵ кальция,⁴⁴ стронция⁴⁴ и алюминия.⁴³ При пиролизе хелатов металлов предполагалось также образование ацетилацетонильного радикала.⁸⁴

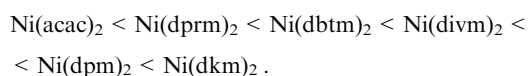
Изучение термораспада ацетилацетоната циркония проведено методом ДТА в инертной атмосфере при температурах от 293 до 773 К.²¹ Процесс проходит в две стадии. На первой стадии (453 К) наблюдается вытеснение двух хелатных лигандов за счет координационной полимеризации и образования промежуточного продукта полимерного строения; на второй (623 К) — выделение диоксида циркония кубической модификации. В отличие от ацетилацетонатного производного распад комплекса Zr(ptfasc)_4 проходит в одну стадию. При этом происходит разрыв связей внутри хелатного лиганда с образованием летучих низкомолекулярных продуктов. Такой путь распада связан с отсутствием в боковых цепях в α -положении водородных атомов, приводящих к возможности радикальной рекомбинации углеродных цепей. Диоксид циркония при дальнейшем нагревании переходит из кубической в чистую моноклинную форму.

Изучен термораспад хелатов висмута $\text{Bi}(\text{tfacac})_3$, $\text{Bi}(\text{hfacac})_3$, $\text{Bi}(\text{ptfacac})_3$ в паровой и твердой фазах в потоке гелия и кислорода.⁷¹ При термоллизе паров хелатов висмута наиболее характерными газообразными продуктами были β -дикетоны и их фрагменты. Наиболее термостабилен комплекс $\text{Bi}(\text{ptfacac})_3$, разлагающийся при температуре выше 573 К. Этот комплекс менее склонен к образованию олигомеров из-за стерических затруднений, создаваемых объемными заместителями лигандов в октаэдрическом комплексе висмута. Увеличение стерического фактора путем замены группы Bu^i на MeOCMe_2 практически полностью исключает возможность димеризации молекул.

Сравнение термической стабильности ацетилацетонатов $\text{Cr}(\text{III})$ и $\text{Mn}(\text{III})$, их алкильных и фторзамещенных производных, проведенное методом ДТА по начальным температурам разложения, показывает, что хелаты хрома более стабильны, чем хелаты марганца.⁸⁰ Пиролитическое разложение β -дикетонатов $\text{Mn}(\text{III})$ в неустойчивой степени окисления сопровождается переходом центрального иона металла из трехвалентного в двухвалентное состояние и высвобождением лиганда. Предполагается, что этот процесс протекает по радикальному механизму.⁸⁰

5. Термораспад β -дикетонатов металлов VIII группы

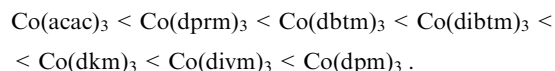
Термическая стабильность β -дикетонатов $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{III})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ в твердой фазе изучена методом ДТА.⁸⁰ Для ацетилацетонатов двухвалентных металлов термическая устойчивость повышается при переходе от кобальта к никелю: $\text{Co}(\text{acac})_2 < \text{Ni}(\text{acac})_2$. Для хелатов никеля термическая стабильность ацетилацетонатов с объемными алкильными заместителями повышается в ряду:



Это согласуется с возрастанием количества углеродных атомов в алкильных заместителях. Подобная последовательность наблюдается и для хелатов $\text{Co}(\text{II})$. Термостабильность этих хелатов зависит от электронодонорного эффекта алкильной группы, который повышает основность атома кислорода лиганда, что приводит к повышению прочности связи $\text{M}-\text{O}$. При комнатной температуре алкильные производные $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ имеют полимерную октаэдрическую структуру. Повышение температуры благоприятствует образованию в жидкой фазе хелатов с квадратной плоской структурой. Эта тенденция усиливается при увеличении объема алкильного заместителя из-за стерических затруднений. Вблизи температуры начала разложения аксиальная связь $\text{M}-\text{O}$ в β -дикетонатах $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ ослабляется, а экваториальная усиливается. Если рассматривать разложение β -дикетонатов металлов как разрыв экваториальной связи $\text{M}-\text{O}$, то β -дикетонаты с менее объемными алкильными заместителями, благоприятствующими образованию полимерной гексакоординированной структуры, должны быть менее стабильны.

В работе⁷² прослежено влияние структуры соединения на термические свойства комплексов никеля $\text{Ni}(\text{acac})_2$, $\text{Ni}(\text{dpm})_2$, $\text{Ni}(\text{acim})_2$, $\text{Ni}(\text{tfacim})_2$. Введение трифторметильной группы в лиганд вместо метильной приводит к увеличению термической устойчивости ацетилацетонатных комплексов никеля и к уменьшению устойчивости иминопроизводных. Термораспад β -дикетонатных производных никеля проходит по механизму внутримолекулярной перегруппировки с выделением в газовую фазу свободных β -дикетонов. Для кетоиминатных комплексов реализуется и второй путь распада с образованием радикала лиганда, причем с ростом температуры доля этого направления растет. В присутствии водорода основными продуктами разложения всех исследованных комплексов никеля(II) являются свободные лиганды.

Ацетилацетонаты и алкилацетилацетонаты железа(III) более стабильны, чем аналогичные соединения кобальта(III). Для β -дикетонатов $\text{Co}(\text{III})$ термическая устойчивость повышается в ряду



Подобная тенденция наблюдается и для β -дикетонатов $\text{Fe}(\text{III})$, что согласуется с возрастанием объема алкильного заместителя. Пиролитическое разложение β -дикетонатов $\text{Co}(\text{III})$ и $\text{Fe}(\text{III})$ (неустойчивая степень окисления металла) сопровождается переходом центрального иона металла из трехвалентного в двухвалентное состояние и выделением лиганда. Предполагается, что процесс распада этих соединений идет радикальным путем.

Закономерности термораспада β -дикетонатов палладия, иридия, родия и платины рассмотрены в работах^{49,80,85}. Зависимость термической устойчивости β -дикетонатов этих металлов от типа заместителей в лиганде выражена слабо.⁴⁹ Достаточно однозначно можно лишь подтвердить уже неоднократно отмечавшуюся выше способность *трет*-бутильной группы несколько повышать термическую устойчивость комплекса. Для β -дикетонатов $\text{Pd}(\text{II})$ отмечается, что незамещенные ацетилацетонаты более термостабильны, чем ацетилацетоны с объемными алкильными радикалами.⁸⁰ Комплексы палладия характеризуются большим вкладом циклического сопряжения, чем хелаты других металлов, благодаря π -связывающему ($p\pi - d\pi$) характеру связи $\text{M}-\text{O}$. Алкильные заместители в этих хелатах обладают гиперконъюгационным эффектом, который разрушает резонанс в циклически сопряженных системах, что повышает вклад π -связывания в связи $\text{M}-\text{O}$. На основании данных ИК- и ЯМР-спектроскопии рассмотрены проблемы влияния заместителей в *цис-транс*-положениях в комплексах родия с несимметричным замещением в плоском хелатном цикле.^{86,87} Изучен индукционный эффект алкильных заместителей на величину свободной энергии газофазного окисления β -дикетонатов рутения: $\text{Ru}(\text{acac})_3$, $\text{Ru}(\text{dprm})_3$, $\text{Ru}(\text{dbtm})_3$, $\text{Ru}(\text{dibtm})_3$, $\text{Ru}(\text{divm})_3$ (см.⁸⁸). Показано, что она изменяется от -200.6 кДж·моль⁻¹ для комплексов с метильными заместителями до -150.5 кДж·моль⁻¹ для комплексов с *трет*-бутильными заместителями. Величина энергии одноэлектронного окисления колеблется от -79.4 до -66.9 кДж·моль⁻¹ и не коррелирует с размерами алкильного заместителя.⁸⁸ Для соединений палладия, иридия, родия и платины замена одного из донорных атомов кислорода на азот приводит к возрастанию газофазной термической устойчивости комплексов. В продуктах термораспада этих соединений в значительных количествах содержатся молекулы некоординированного лиганда.⁸⁵

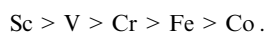
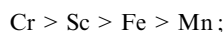
IV. Заключение

Проведенный анализ литературных данных по влиянию природы металла и заместителей в β -дикетоне на летучесть и термостабильность β -дикетонатов металлов показывает, что летучесть комплексов в большей мере зависит от природы заместителя в β -дикетоне, а их термостабильность определяется как природой металла, так и природой заместителя в лиганде.

Однозначных закономерностей изменения летучести и термостабильности от атомного номера металла не установлено. Для β -дикетонатных комплексов металлов $\text{M}(\text{tfacac})_n$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, n = 2; \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, n = 3$) происходит последовательное уменьшение кинетической устойчивости в реакции термораспада с увеличением атомного номера металла: $\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$, $\text{Al} > \text{Ga} > \text{In}$.

Для комплексов $\text{M}(\text{tfacac})_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) наблюдается симбатность в изменении летучести и термостабильности.

Летучесть этих соединений уменьшается с увеличением атомного номера элемента, что связано с особенностями электронной структуры этих соединений.⁸⁹ Для $M(\text{tfacac})_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) эта зависимость антибатна: летучесть комплексов увеличивается с увеличением атомного номера металла. Для комплексов $M(\text{tfacac})_3$ ($M = \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) приведенная выше закономерность изменения термостабильности с увеличением атомного номера металла не соблюдается. Для них термическая устойчивость и летучесть изменяются соответственно в следующих рядах металлов:



Для ацетилацетонатных комплексов одно-, двух- и трехвалентных металлов также нет четкой зависимости термостабильности от порядкового номера.

На термостабильность комплексов оказывает влияние не только энергия связи $M-O$, которая определяется природой металла, но и пространственная структура комплексов, возможность образования олигомеров, фаза, в которой протекает термораспад. Скорость газофазного пиролиза определяется типом реакции — гомогенной, гетерогенной, гомогенно-гетерогенной, а также типом лимитирующей стадии.

При изучении кинетических закономерностей термораспада фторзамещенных β -дикетонатов кальция, стронция, бария четко прослеживается закономерность уменьшения константы скорости термораспада хелата при увеличении поверхности реактора, которая в других случаях проявляется редко. Это может быть связано с замедлением лимитирующей стадии термораспада — перехода бидентатно связанного лиганда в монодентатный с последующим отрывом свободного лиганда.

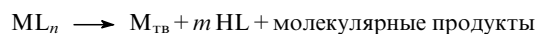
Общей закономерностью является неоднократно подчеркиваемое в литературе увеличение летучести и уменьшение термостабильности β -дикетонатов металлов с введением трифторметильной группы в лиганд. Введение *трет*-бутильной группы, напротив, уменьшает летучесть комплекса и увеличивает его термостабильность.

Влияние длины алкильного заместителя в β -дикетоне на термостабильность хелатов определяется структурой комплексов. Термостабильность комплексов Co(II) , Co(III) , Fe(III) , Ni(II) , имеющих при комнатной температуре полимерную октаэдрическую структуру, увеличивается с увеличением длины алкильного радикала. Это связано с электронодонорным эффектом алкильной группы, увеличивающим прочность связи $M-O$. Среди комплексов Pd(II) и Cu(II) , имеющих плоскую квадратную структуру, ацетилацетонатные производные более стабильны, чем производные с алкильными заместителями. Это связывают с гиперконьюгационным эффектом алкильных заместителей, которые разрушают резонанс в циклически сопряженной системе халата. Общей закономерностью для термораспада изученных β -дикетонатов металлов является его ускорение в среде кислорода, а также сложный гомогенно-гетерогенный характер процесса.⁹⁰

Рассмотрены основные направления газофазного термического разложения β -дикетонатов металлов.^{91–95}

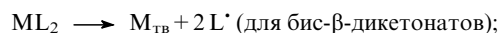
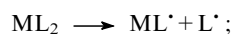
Особенности механизма термораспада хелатов определяются наличием двух реакционных центров — связи $M-O$ и γ -СН-протона. Предполагается, что первой стадией термораспада β -дикетонатов является раскрытие цикла и переход бидентатно связанного лиганда в монодентатный. Затем распад идет по различным направлениям:

а) внутримолекулярный распад с образованием свободного лиганда и легких молекулярных продуктов:

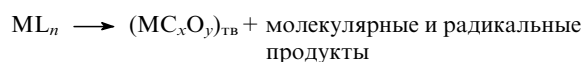


$n > m$;

б) распад с гомолитическим разрывом связей металл–лиганд и образованием радикала лиганда $L^\cdot$:



в) распад с глубокой деструкцией органической части комплекса, в результате которого образуются как легкие молекулярные, так и радикальные продукты:



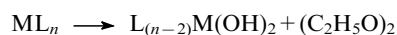
$x, y \geq 0$;

г) распад с разрывом связей $C-O$ и образованием газообразных продуктов общей формулы $R^1C(O)CH_kCR^2$ (где $k = 0,2$):



$k = 0$; $n > m$;

д) распад с образованием циклического дикетона в результате внутримолекулярного взаимодействия раскрытых хелатных циклов двух лигандов:



$L = \text{Насас}$, $n = 3, 4$.

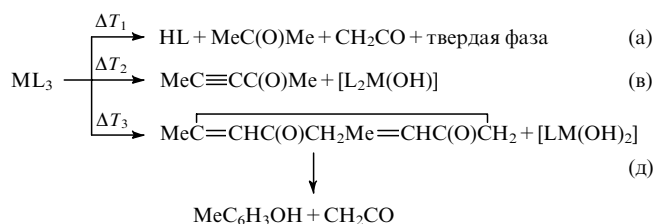
В зависимости от типа концевых заместителей в лиганде и природы центрального атома металла реализуется тот или иной путь распада. Причем термораспад может протекать как по одному из перечисленных путей, так и параллельно по нескольким.

Путь (а) является основным при термораспаде комплексов Cu(dpm)_2 , Ru(асас)_3 , Zr(tfасас)_4 . Термолит паров β -дикетонатов палладия протекает параллельно по путям (а) и (б). Причем с ростом температуры путь (б) становится доминирующим. Путь (в) имеет место при термолит паров комплексов Ru(tfасас)_3 и Y(dpm)_3 . Среди продуктов термораспада паров Ru(tfасас)_3 отсутствует как свободный лиганд, так и его радикал, а основную долю составляют молекулы CO , CO_2 , H_2O , HF и радикал CF_3 . По пути (в) распадаются комплексы, термическая стабильность которых выше, чем термическая стабильность лиганда.⁹⁵ Пороговая температура распада этих комплексов составляет $763 \pm 283 \text{ K}$.

Термолит Ba(dpm)_2 протекает параллельно по путям (а), (в) и (г) и включает дополнительно процесс деполимеризации молекул, при этом олигомерный состав газовой фазы не соответствует составу конденсированной фазы. Так, в конденсированной фазе этот комплекс существует в виде $\text{Ba}_4(\text{dpm})_3$, а в газовой присутствует в виде смеси тримеров, димеров и мономеров.

Термораспад комплексов Al(асас)_3 , Sc(асас)_3 и Hf(асас)_3 протекает параллельно по путям (а), (в) и (г) вблизи пороговой температуры, тогда как термораспад Mg(асас)_2 — по пути (а) и (в).⁹⁶

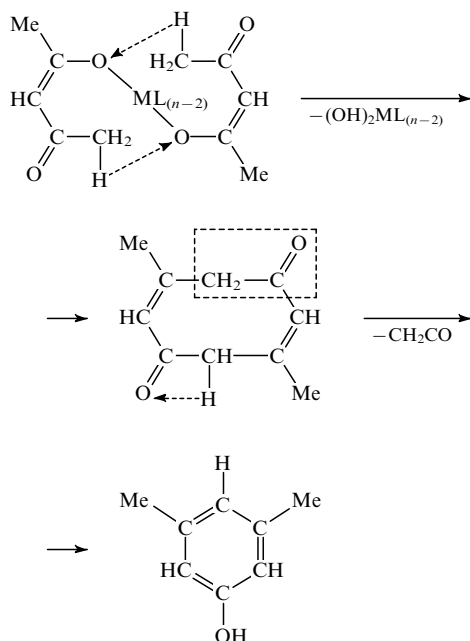
Ниже приведена схема термораспада паров Al(асас)_3 и Sc(асас)_3 (в квадратных скобках даны предполагаемые частицы).



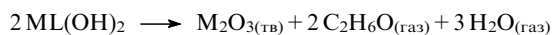
M = Sc, Al; L = C₅H₇O₂

Каждый из путей термораспада реализуется в определенном температурном интервале ΔT .

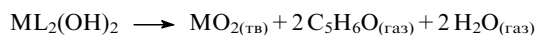
Показан путь образования частицы (C₅H₆O)₂ в результате циклической димеризации двух монодентатно координированных лигандов при разрыве связей углерод—кислород (енольный) с миграцией водорода метильной группы к енольному атому кислорода соседнего лиганда. Образовавшийся циклический дикетон элиминирует кетен CH₂CO и превращается в более устойчивое соединение 3,5-диметилфенол.



Исходя из данной схемы можно предположить путь образования оксидов металлов в конденсированной фазе.



M = Al, Sc



M = Hf, L = C₅H₇O₂

Наличие пути (в) для ацетилацетонатов Al, Sc является экспериментальным подтверждением того, что термическому распаду предшествует стадия термического возбуждения молекул, при которой происходит изменение координации лигандов с бидентатной на монодентатную (в приближении изолированных молекул).⁹⁶

Пути (г) и (д) характерны для процессов термораспада, приводящих к образованию оксидов в конденсированной фазе за счет внутримолекулярных процессов.

Практически во всех случаях присутствие кислорода приводит к уменьшению пороговой температуры распада β-дикетонатов и к увеличению скорости реакции.^{91, 96} При этом значительно возрастает доля простых молекулярных продуктов термолитиза, таких как CO₂, CO и H₂O. Влияние

кислорода на процесс термораспада может осуществляться двумя путями.⁹⁶ Если реакция идет по пути (а) с образованием свободного лиганда, то кислород количественно вступает в реакцию на стадии окисления свободного лиганда. Как правило, это происходит при более высокой температуре, чем температура начала разложения комплекса. Если же термораспад протекает по пути (б) или (г), то происходит окисление практически всех газообразных продуктов сразу после превышения пороговой температуры. При этом пути (в) и (д) в присутствии кислорода не реализуются. Аналогичная ситуация наблюдается и на пути (с).

Влияние водорода на термораспад паров β-дикетонатов металлов зависит от природы металла и лиганда.⁹⁶ В случае паров Ru(acac)₃, Zr(tfacac)₄, Sc(acac)₃ и Al(acac)₃ имеет место увеличение пороговой температуры на 283–353 К и уменьшение скорости термораспада, тогда как для Ru(tfacac)₃ — уменьшение пороговой температуры. Такое различное влияние водорода на кинетику процесса термораспада объясняется специфическим взаимодействием адсорбированного на поверхности водорода с молекулами комплекса. Заметного влияния на состав газообразных продуктов и на пути термораспада β-дикетонатов металлов присутствие водорода не оказывает.

Таким образом, кинетические закономерности, направление термораспада и состав конденсированной фазы определяются природой металла и лиганда в комплексе и температурой разложения.

Литература

1. M.Knell. In *Advances in Chemistry Series. V.23*. American Chemical Society, Washington, DC, 1959. P.37
2. Р.Мошьер, Р.Сиверс. *Газовая хроматография хелатов металлов*. Мир, Москва, 1967
3. Н.Н.Корнеев, А.Ф.Попов, Б.А.Кренцель. *Комплексные металлоорганические катализаторы*. Химия, Ленинград, 1969
4. K.C.Jishi, V.N.Pathak. *Coord. Chem. Rev.*, **22**, 37 (1977)
5. D.F.Graddon. *Coord. Chem. Rev.*, **4**, 1 (1969)
6. М.А.Порай-Кошиц. *Докл. АН СССР*, **134**, 1104 (1960)
7. E.C.Lingafelter. *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 151 (1966)
8. Л.М.Школьникова, М.А.Порай-Кошиц. В кн. *Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов*. (Под ред. В.И.Спицина). Наука, Москва, 1985. С.11
9. E.Bayer. *Angew. Chem.*, **76**, 76 (1964)
10. J.P.Collman. *Angew. Chem.*, **77**, 154 (1965)
11. М.И.Силинг, А.И.Гельштейн. *Успехи химии*, **48**, 479 (1969)
12. Ю.Н.Низельский, С.С.Тищенко, Т.Э.Липатова. В кн. *Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов*. (Под ред. В.И.Спицина). Наука, Москва, 1985. С.236
13. В.Ю.Голубцова, И.А.Муравьева, Л.И.Мартыненко. В кн. *Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов*. (Под ред. В.И.Спицина). Наука, Москва, 1985. С.173
14. С.С.Травников, Е.В.Федосеев, А.В.Давыдов, Б.Ф.Мясоедов. В кн. *Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов*. (Под ред. В.И.Спицина). Наука, Москва, 1985. С.224
15. Г.А.Разуваев, Б.Г.Грибов, Г.А.Домрачев, Б.А.Саламатин. *Металлоорганические соединения в электронике*. Наука, Москва, 1972
16. Г.А.Домрачев, О.Н.Суворова, В.А.Варюхин, В.В.Кутырева. В кн. *Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов*. (Под ред. В.И.Спицина). Наука, Москва, 1985. С.228
17. В.А.Варюхин, В.Ю.Водзинский, Г.А.Домрачев. В кн. *Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов*. (Под ред. В.И.Спицина). Наука, Москва, 1982. С.178
18. Г.А.Домрачев, О.Н.Суворова. *Успехи химии*, **49**, 1671 (1980)
19. Б.Г.Грибов, Г.А.Домрачев, Б.В.Жук, Б.С.Каверин, Б.И.Козыркин, В.В.Мельников, О.Н.Суворова. *Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений*. Наука, Москва, 1981
20. О.Н.Миттов, Г.А.Числова, Е.Д.Новикова. *Металлоорг. химия*, **1**, 610 (1988)

21. О.Н.Суворова, В.В.Кутырева, В.А.Варюхин, Г.А.Домрачев. В кн. *Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов*. (Под ред. В.И.Спицина). Наука, Москва, 1978. С.116
22. О.Н.Суворова, В.А.Варюхин, В.В.Кутырева. В кн. *Применение металлоорганических покрытий и материалов*. (Под ред. Г.А.Разуваева). Наука, Москва, 1986. С.68
23. Г.А.Домрачев, Э.В.Шитова, В.Ю.Водзинский. *Докл. АН СССР*, **226**, 1080 (1976)
24. Д.Н.Суглобов, Г.В.Сидоренко, Е.К.Легин. В кн. *Летучие органические комплексные соединения f-элементов*. Энергоатомиздат, Москва, 1987
25. Л.А.Рябова, В.У.Антохина, И.П.Сербинов. *Журн. прикл. химии*, **45**, 2103 (1972)
26. В.А.Титов, В.А.Додонов, Л.Г.Седова. *Металлоорг. химия*, **1**, 616 (1988)
27. А.Ф.Кауль. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **34**, 492 (1989)
28. T.Nakamori, H.Abe, T.Kanomori, S.Shibata. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 1265 (1988)
29. H.Abe, T.Tsuruoka, T.Nakamory. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 1473 (1988)
30. H.Yamane, H.Kurosawa, H.Iwasaki, H.Masumoto, T.Hirai, N.Kaayashi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 1275 (1988)
31. J.Zhao, K.H.Dahmen, H.O.Marcy, L.M.Tonge, T.J.Marks, B.W.Wessels, C.R.Kannewurf. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1750 (1988)
32. A.D.Berry, D.K.Gaskill, R.T.Holm, E.J.Cukauskas, R.Kaplan, R.I.Herry. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1743 (1988)
33. T.Tsuruoka, H.Takahaki, R.Kawasaki, T.Kanamory. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1808 (1989)
34. J.Zhao, H.O.Marcy, L.M.Tonge, B.W.Wessels, T.J.Marks, C.R.Kannewurf. *Physica*, **159**, 710 (1989)
35. J.Zhao, K.H.Dahmen, H.O.Marcy, L.M.Tonge, C.R.Kannewurf. *Solid State Commun.*, **69**, 187 (1989)
36. A.D.Barry, R.T.Holm, E.J.Cukauskas, M.Fatemi, D.K.Gakill, R.Kaplan, W.B.Fox. *J. Cryst. Growth.*, **92**, 344 (1988)
37. А.Н.Несмеянов. *Давление пара химических элементов*. Изд-во АН СССР, Москва, 1961
38. А.В.Суворов. *Термодинамическая химия парообразного состояния*. Химия, Ленинград, 1970
39. А.В.Новоселова, А.С.Пашинкин. *Давление пара летучих халькогенидов металлов*. Наука, Москва, 1978
40. E.W.Berg, J.T.Truemper. *J. Phys. Chem.*, **64**, 487 (1960)
41. E.W.Berg, H.W.Dowling. *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 556 (1961)
42. E.W.Berg, J.T.Truemper. *Anal. Chim. Acta*, **32**, 245 (1965)
43. И.К.Игуменов, Ю.В.Чумаченко, С.В.Земсков. В кн. *Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов*. (Под ред. В.И.Спицина). Наука, Москва, 1982. С.100
44. Е.И.Цыганова, О.М.Титова, В.И.Фаерман, Л.В.Степанова, Ю.А.Александров. *Журн. общ. химии*, **63**, 271 (1993)
45. Е.И.Цыганова, Г.И.Мазуренко, О.М.Титова, Н.Н.Калошина, В.И.Фаерман, Ю.А.Александров. *Журн. общ. химии*, **62**, 2422 (1992)
46. Е.И.Цыганова, Г.А.Мазуренко, О.М.Титова, В.И.Фаерман, Ю.А.Александров. *Журн. общ. химии*, **62**, 1947 (1992)
47. О.М.Титова, Е.И.Цыганова, В.И.Фаерман, В.Н.Дроботенко, Ю.А.Александров. *Журн. общ. химии*, **62**, 2419 (1992)
48. И.К.Игуменов, Ю.В.Чумаченко, С.В.Земсков. В кн. *Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов*. (Под ред. В.И.Спицина). Наука, Москва, 1978. С.105
49. И.К.Игуменов, Г.И.Жаркова, В.Г.Исакова, С.В.Земсков. В кн. *Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов*. (Под ред. В.И.Спицина). Наука, Москва, 1985. С.36
50. С.Г.Константинов, Г.П.Дудчик, О.Г.Поляченко. В кн. *Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов*. (Под ред. В.И.Спицина). Наука, Москва, 1985. С.148
51. R.Fontaine, C.Pommier, G.Guiochon. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3011 (1972)
52. M.M.Jones, J.L.Wood. *Inorg. Chem.*, **3**, 1553 (1964)
53. М.З.Гуревич. Дис. канд. хим. наук. ИРЕА, Москва, 1973
54. D.T.Farrar, M.M.Jones. *J. Phys. Chem.*, **67**, 1049 (1963)
55. J.L.Wood, M.M.Jones. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 113 (1967)
56. T.R.Melia, R.Merrifield. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 1489 (1970)
57. T.R.Melia, R.Merrifield. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2573 (1970)
58. С.Г.Константинов, Г.П.Дудчик, В.П.Бочин, О.Г.Поляченко. В кн. *Термодинамика органических соединений*. (Тез. докл.). Наука, Москва, 1976. С.22
59. W.R.Wolf, R.E.Sievers, G.H.Brown. *Inorg. Chem.*, **11**, 1995 (1992)
60. H.R.Brunner, B.J.Curtis. *J. Therm. Anal.*, **5**, 111 (1973)
61. H.J.Gotze, K.Bloss, H.Molketin. *Z. Phys. Chem.*, **64**, 487 (1960)
62. J.E.Sicre, J.T.Dubois, K.J.Eisentraut, R.E.Sievers. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3476 (1969)
63. H.A.Swain, D.G.Karraker. *Inorg. Chem.*, **9**, 1766 (1970)
64. H.A.Swain, D.G.Karraker. *Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2851 (1971)
65. G.B.Ray, B.E.Huss. *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 239 (1977)
66. Е.М.Рубцов, В.Я.Мишин. В кн. *Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов*. (Под ред. В.И.Спицина). Наука, Москва, 1982. С.136
67. Д.Н.Соколов. *Успехи химии*, **46**, 740 (1977)
68. И.К.Игуменов, Ю.В.Чумаченко, С.В.Земсков. *Журн. физ. химии*, **52**, 2416 (1978)
69. Ю.В.Чумаченко, И.К.Игуменов, С.В.Земсков. *Координац. химия*, **5**, 1625 (1979)
70. Н.Е.Нефедова, И.К.Игуменов, А.Ф.Быков. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов*. (Тез. докл.). Институт металлоорганической химии АН СССР, Н.Новгород, 1991. С.153
71. П.П.Семяников, В.М.Гранкин, И.И.Жаркова, И.К.Игуменов. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов*. (Тез. докл.). Институт металлоорганической химии АН СССР, Н.Новгород, 1991. С.127
72. П.П.Семяников, В.М.Гранкин, В.В.Первухин, И.К.Игуменов. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов*. (Тез. докл.). Наука, Москва, 1987. С.176
73. Е.И.Цыганова, Г.А.Мазуренко, В.Н.Дроботенко, Л.М.Дягилева, Ю.А.Александров. *Журн. общ. химии*, **62**, 499 (1992)
74. Е.А.Мазуренко, В.Я.Зуб, С.Л.Ворогинский, С.В.Волков. *Укр. хим. журн.*, **54**, 1235 (1988)
75. А.Ф.Быков, П.П.Семяников, И.К.Игуменов. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов*. (Тез. докл.). Институт металлоорганической химии АН СССР, Н.Новгород, 1991. С.157
76. Н.Н.Костюк, Г.Н.Клавсуть, И.И.Виноградов, А.А.Эрдман, Л.Г.Седова, В.Л.Широкий. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов*. (Тез. докл.). Институт металлоорганической химии АН СССР, Н.Новгород, 1991. С.150
77. О.Н.Дружков, А.В.Гущин, Т.К.Постникова, А.М.Рабинович, В.Л.Широкий, Ю.А.Андрянов. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов*. (Тез. докл.). Институт металлоорганической химии АН СССР, Н.Новгород, 1991. С.149
78. J.V.Hoene, R.G.Charless, W.M.Hickam. *J. Phys. Chem.*, **62**, 1098 (1958)
79. Г.И.Жаркова, П.П.Семяников, В.М.Гранкин, Т.М.Тюкалевская, И.К.Игуменов, С.В.Земсков. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения металлических и окисных покрытий и материалов*. (Тез. докл.). Горький, 1987. С.184
80. K.Ueno, H.Kobayashy, J.Yoshida. *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.*, **38**, 83 (1978)
81. S.K.Patnaik, P.K.Maharana, S.N.Sanu, G.S.Murty. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **128**, 283 (1988)
82. Л.М.Дягилева, Е.И.Цыганова, В.П.Марьин, Ю.А.Александров. *Журн. общ. химии*, **52**, 2024 (1982)
83. Л.М.Дягилева, Е.И.Цыганова, В.П.Марьин, Ю.А.Александров. В кн. *Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов*. (Под ред. В.И.Спицина). Наука, Москва, 1985. С.69
84. Н.М.Уварова, В.Б.Поликарпов, О.Н.Дружков, Т.К.Постникова. В кн. *Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов*. (Под ред. В.И.Спицина). Наука, Москва, 1978. С.14

85. П.П.Семяников, В.М.Гранкин, И.К.Игуменов. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. (Тез. докл.)*. Горький. 1987. С.164
86. Ю.С.Варшавский, Т.Г.Черкасова, И.С.Подкорытов. В кн. *VI Всероссийская конф. по металлоорганической химии. (Тез. докл.)*. Институт металлоорганической химии РАН, Н.Новгород, 1995. С.312
87. Ю.С.Варшавский, Т.Г.Черкасова, Н.И.Павленко, А.И.Рубайло. В кн. *VI Всероссийская конф. по металлоорганической химии. (Тез. докл.)*. Институт металлоорганической химии РАН, Н.Новгород, 1995. С.313
88. P.Sharpe, N.G.Alameddin, D.E.Richardson. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11098 (1994)
89. В.И.Вовна, А.Ю.Устинов, О.М.Устинова. *Журн. неорг. химии*, **40**, 290 (1995)
90. Е.И.Цыганова, Л.М.Дягилева. В кн. *VI Всероссийская конф. по металлоорганической химии. (Тез. докл.)*. Институт металлоорганической химии РАН, Н.Новгород, 1995. С.246
91. M.George, A.Carol, L.Kigsmill, K.Johan, L.Holmes. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7807 (1994)
92. А.Ф.Выков, Р.Р.Семьяников, И.К.Игуменов. *J. Therm. Anal.*, **38**, 1463 (1992)
93. А.Ф.Выков, Р.Р.Семьяников, И.К.Игуменов. *J. Therm. Anal.*, **38**, 1477 (1992)
94. А.Ф.Быков, И.К.Игуменов, В.И.Лисойван, И.П.Асанов, И.В.Юшина, Б.М.Аюпов. *Журн. неорг. химии*, **39**, 2053 (1993)
95. А.Ф.Быков. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИНХ СО РАН, Новосибирск, 1995

REACTIVITY OF β -DIKETONATES OF METALS IN THERMAL DECOMPOSITION REACTION

E.I.Tsyganova, L.M.Dyagileva

*Research Chemistry Institute, N.I.Lobachevskii Nizhnii Novgorod State University
23, Prosp. Gagarina, 603000 Nizhnii Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831-2)35-6480*

The kinetic regularities of thermal decomposition of β -diketonates of metals of I–VIII groups are systematised. The influens of the nature of metal and substituent in β -diketone volatility, kinetics, and mechanism of the reaction are analysed.

Bibliography — 95 references.

Received 27th April 1995