

ТЕПЛОЕМКОСТЬ $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ В ИНТЕРВАЛЕ 1.9–220 К¹

© 2024 г. А.Е. Мусихин*, Е.Ф. Миллер, Н.В. Гельфонд

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия

*e-mail: musikhin@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023

После доработки 11.07.2023

Принята к публикации 14.07.2023

Представлены результаты исследования монокристалла дивольфрамата натрия на основе полученных экспериментально данных о теплоемкости. Теплоемкость $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ измерена методом релаксационной калориметрии в интервале 1.9–220 К. Аномалии в теплоемкости, связанные с фазовыми переходами, не обнаружено. Выполнена экстраполяция теплоемкости к 0 К, и определена температура Дебая при нуле. На основе экспериментальной теплоемкости рассчитаны термодинамические функции: энтропия, приращение энтальпии и приведенная энергия Гиббса.

Ключевые слова: теплоемкость, термодинамические функции, релаксационная калориметрия, криогенные сцинтилляторы, дивольфрамат натрия.

DOI: 10.31857/S0044453724010066, EDN: SGITEK

ВВЕДЕНИЕ

Молибдаты и вольфраматы щелочных и щелочноземельных металлов представляют собой перспективный материал болометрического детектора для поиска редких событий, особенно для поиска безнейтринного двойного бета-распада, благодаря их химической, термической и радиационной стойкости, а также их уникальным оптическим свойствам [1]. Несмотря на широкий фронт исследования этих объектов, их теплоемкость, особенно в области низких температур, зачастую исследована не полностью, а значения термодинамических функций при стандартных температурах требуют уточнения. Так, для дивольфрамата натрия в литературе представлены экспериментальные данные о теплоемкости в интервале 53–296 К [2] и о приращении энтальпии в интервале 273–978 К [3], температура плавления составляет 1004 К [4]. Данные о теплоемкости и термодинамических функциях ниже 53 К отсутствуют. В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования теплоемкости $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ методом релаксационной калориметрии в интервале 1.9–220 К, вычислены термодинамические функции и характеристическая температура Дебая при нуле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец

Монокристалл $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ был выращен методом Чохральского в условиях низких градиентов температуры в ИНХ СО РАН на оригинальной установке роста кристаллов НХ620Н-М.

В качестве исходных реагентов использовали глубоко очищенный оксид вольфрама (WO_3) и коммерческий особо чистый карбонат натрия (Na_2CO_3 , Донецкий химический завод, 5-4 ТС 6-093-588-78).

Смесь оксида вольфрама и карбоната натрия тщательно перемешивалась до получения однородного состава. Твердофазный синтез исходной шихты из прекурсоров и, далее, выращивание кристаллов проводились в платиновом тигле длиной 130 мм и диаметром 70 мм. Выращенный монокристалл представлял собой прозрачный бесцветный материал, свободный от оптических дефектов. Его длина составляла ~60 мм, диаметр 35 мм. Результаты рентгеноструктурного анализа $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ полностью соответствуют данным, представленным в работе [5].

Экспериментальная теплоемкость

Теплоемкость $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ была измерена релаксационным методом на комплексе автоматизированных измерений физических свойств материалов

¹ Материалы XV симпозиума с международным участием. Новосибирск, 3–7 июля 2023 г.

PPMS-9+Evercool II (Quantum Design, США) в Ресурсном центре «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники» Научного парка СПбГУ. Из выращенного монокристалла $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ изготовлены образцы в форме прямоугольных параллелепипедов 2.0 x 2.0 мм высотой 1.0–1.5 мм (рис. 1). Масса исследуемого образца — 30.98 мг.



Рис. 1. Монокристаллический образец $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$.

Для проведения измерений образец монтируется на сапфировую платформу в измерительную ячейку. На нижней стороне платформы находятся полупроводниковый термометр (Cernox, Lakeshore) и резистивный нагреватель. Платформа подвешена на восьми тонких (75 мкм) проводах из сплава Au-Pd, которые обеспечивают электрический контакт с нагревателем и термометром, а также тепловой контакт с ячейкой. Для монтажа образца использовалась вакуумная смазка Arjepzon N — она плотно удерживает образец на платформе и обеспечивает хороший тепловой контакт. Для учета вклада ячейки и теплопроводящей смазки предварительно измерялась теплоемкость платформы с нанесенной смазкой без образца в заданном интервале температур (адденда). Затем образец помещался на платформу и измерялась общая теплоемкость. В результате теплоемкость образца была получена путем вычитания теплоемкости платформы со смазкой без образца из общей теплоемкости. Измерения проводились при высоком вакууме до 9×10^{-6} Торр, что исключает паразитные теплообменные процессы. Теплоемкость $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ измерена в режиме нагрева образца в 49 точках интервала ~ 1.9 –200 К (разбиение по оси температур осуществлялось в логарифмическом масштабе).

Масса моля, использовавшаяся для представления молярной теплоемкости $C_p(T)$, вычислена из формулы $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ и равна 525.655 г моль⁻¹. Относительная неопределенность измерений теплоемкости составляет менее 2.0%, и величина

ее зависит от диапазона температур, в которых проводятся измерения [6]. Неопределенность по температуре составляет 0.5%. Результаты измерений приведены на рис. 2 совместно с литературными данными [2]: видно хорошее согласие данных релаксационной и адиабатической калориметрии в области пересечения (53–220 К). Анализ полученной теплоемкости не указывает на существование каких-либо особенностей в поведении $C_p(T)$.

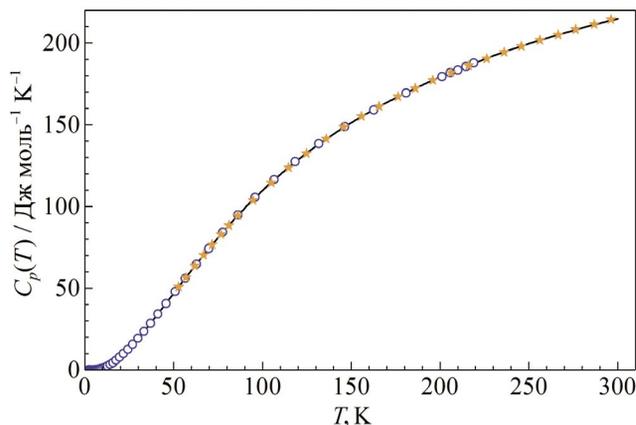


Рис. 2. Экспериментальные данные о теплоемкости $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$: кружки — данные настоящей работы; звездочки — данные [2]; сплошная кривая — сглаженное описание экспериментальных данных.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Описание теплоемкости вблизи нуля температур

Для вычисления интегральных термодинамических функций при стандартной температуре была сделана экстраполяция полученных данных по теплоемкости к нулю и проведено сглаживание экспериментальной кривой $C_p(T)$. При этом мы полагали, что ниже 1.9 К теплоемкость $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ не имеет аномальных вкладов.

В соответствии с законом Дебая при $T \rightarrow 0$ теплоемкость $C_p(T) \sim T^3$, т.е. степень нарастания функции теплоемкости равна трем. При рассмотрении полученных экспериментальных данных теплоемкость вблизи нуля при повышении температуры в этой области может нарастать быстрее, чем кубическая зависимость. Это указывает на возникновение дополнительного вклада в области распространения закона Дебая. Поэтому для более точного описания теплоемкости вблизи нуля лучше использовать не традиционную модель Дебая, а комбинацию моделей Дебая и Эйнштейна. Подобное поведение было выявлено ранее при рассмотрении других монокристаллов [7–10], оно достаточно типично и может наблюдаться при исследовании совершенных монокристаллических образцов.

Для экстраполяции к 0 К и описания теплоемкости в области низких температур был выбран подход [17, 8], в рамках которого зависимость $C_p(T)$ представлялась в виде суммы теплоемкостей модели Дебая $C_D(T)$ и модели Эйнштейна $C_E(T)$:

$$C_p(T) = (1 - \eta) \cdot C_D(T) + \eta \cdot C_E(T). \quad (1)$$

Уравнение (1) может быть преобразовано к линейному виду:

$$Y(\theta_D) = \frac{C_p}{C_D} - 1; \quad X(\theta_D, \theta_E). \quad (2)$$

путем замены переменных:

$$Y(\theta_D) = \frac{C_p}{C_D} - 1; \quad X(\theta_D, \theta_E) = \frac{C_E}{C_D} - 1.$$

Такая процедура делает решение более устойчивым, тем самым повышает достоверность поиска параметров, а также дает асимптотически верное описание вблизи нуля.

Область справедливости (1) определена как 0–11.5 К, наилучшее описание экспериментальных данных было достигнуто при значениях параметров $\theta_D = 291.3$ К, $\theta_E = 58$ К и $\eta = 0.010$. При этом предполагалось, что ниже 1.9 К теплоемкость $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ не имеет аномальных вкладов. Результат приведен на рис. 3 в линеаризованных координатах $Y(X)$ и на рис. 4 в координатах C/T от T^2 . Значение характеристической температуры Дебая при нуле $\Theta_D(0)$ для $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ составило 292.3 К.

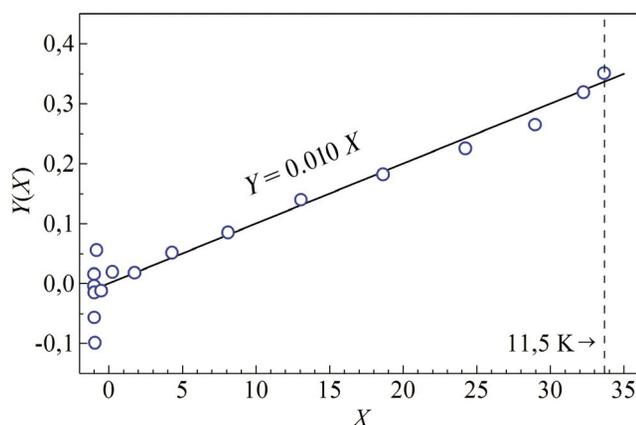


Рис. 3. Теплоемкость $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ в линеаризованных координатах $Y(X)$ (2) в интервале 0–11.5 К: кружки — экспериментальные значения; прямая линия — описание экспериментальных данных в рамках комбинации моделей Дебая и Эйнштейна.

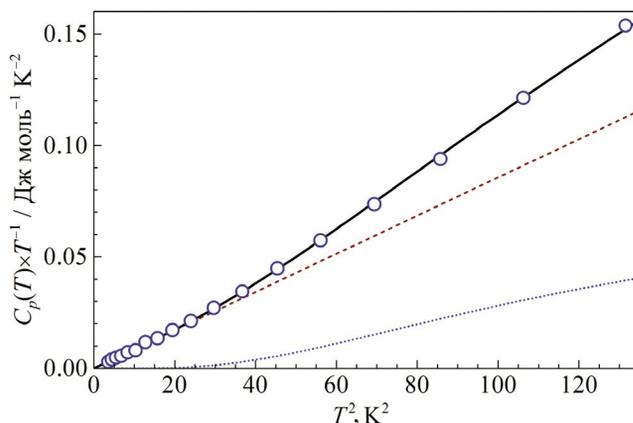


Рис. 4. Теплоемкость $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ в координатах $C_p(T)/T$ от T^2 в интервале 0–11.5 К: кружки — экспериментальные значения; сплошная линия — полученное описание в рамках комбинации моделей Дебая и Эйнштейна; пунктирная линия — вклад теплоемкости Дебая; точечная линия — вклад теплоемкости Эйнштейна.

Сглаженное описание теплоемкости и термодинамические функции

В качестве сглаженной функции теплоемкости $C_p^{\text{fit}}(T)$ в интервале 0–11 К принято описание уравнением (1), а в интервале 11–300 К выполнено описание в рамках суммы теплоемкостей Эйнштейна. При этом для получения $C_p^{\text{fit}}(T)$ выше 11 К использовалась как полученная в настоящей работе экспериментальная теплоемкость (рис. 2, кружки), так и данные [2] (рис. 2, звездочки). Результат приведен в качестве сплошной кривой на рис. 2.

Вычислено относительное отклонение экспериментальных точек $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ от полученной сглаженной кривой теплоемкости, результат приведен на рис. 5. Соответствующее относительное среднеквадратичное отклонение равно 0.04 в температурном интервале 1.9–5 К, 0.008 в интервале 5–25 К и 0.0012 в интервале 25–220 К для наших данных и 0.0016 в интервале 53–296 К для данных [2].

На основе сглаженной зависимости $C_p^{\text{fit}}(T)$ в температурном диапазоне от 0 до 300 К вычислены термодинамические функции $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$: энтропия $S_p(T)$, энтальпии $\Delta H(T)$ и свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$. Результаты вычисления термодинамических функций приведены на рис. 6. Значения этих термодинамических функций при стандартных условиях ($T = 298.15$ К, $p = 0.10$ МПа) составили:

$$\begin{aligned} C_p^\circ(T) &= 214.2 \pm 0.6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}; \\ S_p^\circ(T) &= 256.8 \pm 0.8 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}; \\ \Delta_0^{298.15} H(T) &= 39.21 \pm 0.12 \text{ кДж моль}^{-1}; \\ \Delta_0^{298.15} G(T) &= -37.35 \pm 0.11 \text{ кДж моль}^{-1}. \end{aligned}$$

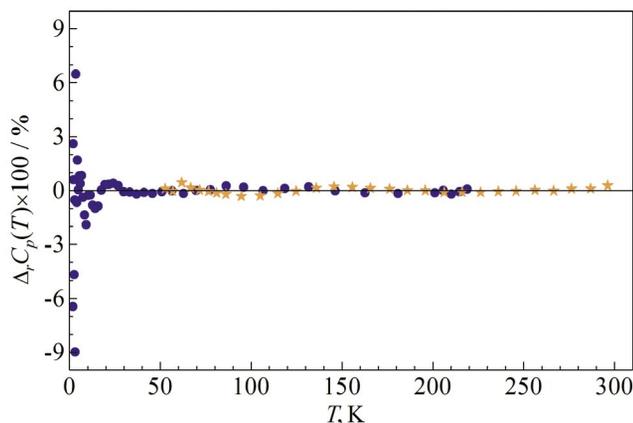


Рис. 5. Относительное отклонение $\Delta_r C_p(T)$ экспериментальных значений от сглаженной теплоемкости (нулевая ордината) $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$.

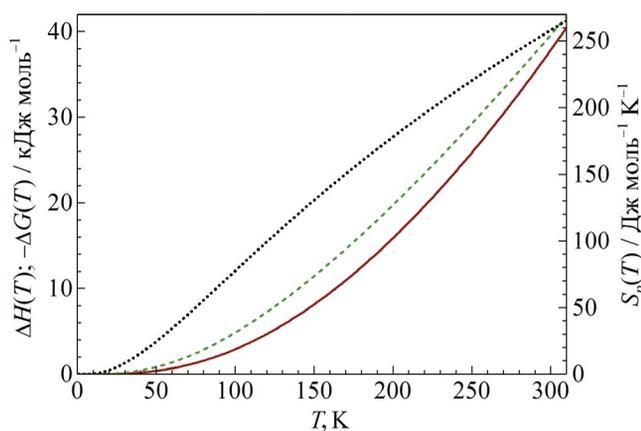


Рис. 6. Энтропия $S_p(T)$ (точечная кривая), энтальпия $\Delta H(T)$ (пунктирная кривая) и свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$ (сплошная кривая) $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ в интервале 0–300 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены экспериментальные данные по теплоемкости дивольфрамата натрия в интервале 1.9–220 К, впервые в интервале ниже 53 К. Выполнено описание теплоемкости в области низких температур на основе физически обоснованного уравнения, что позволило обнаружить особенность в низкочастотной области, связанную с низкочастотным пиком в спектре $g(\omega)$, которая,

по нашему мнению, обуславливается характерной энергией рассеяния фононов на регулярных фрагментах структуры исследуемого соединения. Вычислена температура Дебая при нуле. Сделано сравнение полученных результатов с литературными данными. На основе совместного рассмотрения данных настоящей работы и литературных данных [2] получено сглаженное описание теплоемкости в интервале 0–300 К. На основе этих данных вычислены термодинамические функции для $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$: энтропия, энтальпия и свободная энергия Гиббса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-79-00070. Авторы выражают благодарность Григорьевой В.Д. за выращенный монокристалл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagorny S., Rusconi C., Sorbino S. et al. // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research A. 2020. V. 977. 164160. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.164160>
2. Weller W.W., Kelley K.K. // US Bur. Mines. 1963. Report No. 6191.
3. Liu S., Chen Q., Zhang P. // Thermochim. Acta. 2001. V. 371. P. 7. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00761-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00761-9)
4. Nolte G., Kordes E. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1969. V. 371. P. 149.
5. Okada K., Morikawa H., Marumo F., Iwai S. // Acta cryst. B. 1975. V. 31. P. 1200.
6. Lashley J.C., Hundley M.F., Migliori A. et al. // Cryogenics. 2003. V. 43. P. 369.
7. Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A., Ivannikova N.V. // J. Alloys Compd. 2015. V. 639. P. 145. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.159>
8. Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A., Shlegel V.N. // J. Alloys Compd. 2016. V. 655. P. 165. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.171>
9. Musikhin A.E., Bespyatov M.A., Shlegel V.N., Safonova O.E. // J. Alloys Compd. 2019. V. 802. P. 235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.197>
10. Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A., Shlegel V.N. // J. Alloys Compd. 2020. V. 830. 154592. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154592>

КОМПЛЕКС ОКТАФТОРПРОПИОНИЛАЦЕТОНАТА МАГНИЯ
С N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНДИАМИНОМ,
[Mg(tmeda)(ofhac)₂]
КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ЛЕТУЧИЙ ПРЕКУРСОР ПЛЕНОК MgF₂¹

© 2024 г. Е.С. Викулова^{a,*}, Э.А. Рихтер^{a,b}, С.В. Сысоев^a, Д.П. Пищур^a,
А.Д. Федоренко^a, Н.Б. Морозова^a

^aИнститут неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: lazorevka@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023

После доработки 12.07.2023

Принята к публикации 14.07.2023

Разнолигандные комплексы магния со фторированными β-дикетонами и диаминами перспективны в качестве прекурсоров для получения тонких пленок MgF₂ методом химического осаждения из газовой фазы (МОСVD). В настоящей работе проведено комплексное исследование наиболее летучего на данный момент представителя этого семейства, [Mg(tmeda)(ofhac)₂] (tmeda = (CH₃)₂NCH₂CH₂CN(CH₃)₂, ofhac = C₂F₅COCHCOCF₃⁻). Методом ДСК определены характеристики процесса плавления ($T_{пл.} = 354.4 \pm 0.6$ К, $\Delta_{пл.}H = 23.3 \pm 0.9$ кДж/моль) и показано, что комплекс стабилен в конденсированной фазе как минимум до 473 К. Исследована температурная зависимость теплоемкости в интервале 298–403 К. Методом переноса в потоке гелия измерены температурные зависимости давления насыщенного пара над твердым (318–352 К) и жидким (358–393 К) комплексом. Определены термодинамические параметры сублимации и испарения. С помощью квантово-химических расчетов (B3LYP-D3(BJ) / def2-SVP, def2-TZVP и OPBE / TZ2P-J) проведено сравнение возможных изомеров комплекса (по положению C₂F₅-заместителей).

Ключевые слова: летучий прекурсор, термическая стабильность, фазовые превращения, теплоемкость, давление насыщенного пара, молекулярное строение.

DOI: 10.31857/S0044453724010078, EDN: SGAUQF

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря уникальной совокупности физико-химических свойств тонкие пленки из фторида магния используются в качестве оптических, защитных, антиотражающих слоев [1–4]. В настоящее время области потенциального применения таких покрытий расширяются [5–7], как и линейка композиционных пленочных материалов на основе MgF₂ [8–10]. Это требует развития методов их формирования, среди которых преобладают физическое осаждение из газовой фазы, золь-гель- и сольвотермальные процессы [11–13]. Однако в процессах растворной химии отмечаются проблемы точного контроля толщины слоя, необходимого для оптических применений, и введения агрессивных фторсодержащих реагентов (например, HF) [13]. Недостатками физических методов являются сравнительно высокие

энергозатраты ($T_{пл.}(\text{MgF}_2) = 1539$ К [14]) и необходимость высоковакуумного оборудования.

Универсальную платформу для прецизионного контроля состава и характеристик получаемых пленочных материалов представляет химическое осаждение из газовой фазы (МОСVD). Поскольку летучие фторирующие агенты, в основном, являются агрессивными, токсичными или дорогостоящими (HF, Hhfac = гексафторацетилацетон, TiF₄, TaF₅) [5, 15], технологически более удобен подход, использующий фторсодержащий прекурсор магния, при разложении которого образуется целевая фторидная фаза [16].

Для определения экспериментальных параметров процесса МОСVD необходимы количественные сведения о термических свойствах соединений (процессах сублимации, испарения, плавления, термической стабильности твердой

¹ Материалы XV симпозиума с международным участием. Новосибирск, 3–7 июля 2023 г.

фазы, паров и др.). Библиотека соединений с различными термическими свойствами позволит выбирать оптимальные комбинации прекурсоров с аналогичным термическим поведением при осаждении композиционных материалов.

В настоящее время набор летучих фторированных соединений магния ограничен комплексами со фторированными β -дикетонат-ионами $L = R^F C(O)CHC(O)R$. Такие лиганды активно используются в связи с возможностью изменять термические свойства комплексов в широких пределах путем варьирования терминальных заместителей (R , R^F). Однако гомо- и гетеролептические комплексы $[Mg(L)_2]_n$ ($n = 2-3$, $R^F = CF_3$, C_2F_5 , C_3F_7 , $R = CF_3$, CH_3 , $C(CH_3)_3$) [17–19] и $[Mg(dmamp)(L)]_2$ ($dmamp = 1$ -диметиламино-2-метил-2-пропаноат) [20] являются олигомерами, что уменьшает их летучесть и осложняет контроль состава газовой фазы в процессах осаждения.

Для решения данной проблемы применяют введение дополнительного нейтрального лиганда. Среди O -донорных оснований Льюиса в этом качестве использовали бис-(2-метоксиэтил)эфир (*diglyme*), для которого удалось получить аддукт $[Mg(H_2O)_2(L)_2] \times 2diglyme$ ($L = hfac$: $R = R^F = CF_3$) [15]. Термогравиметрическое исследование показало, что он является летучим и низкоплавким ($T_{пл.} = 322$ К), но изменяет состав при парообразовании [15]. В предположении замены аквалигандов *diglyme* в процессе испарения позднее были оценены соответствующая величина энтальпии и давление насыщенного пара соединения [21].

Использование N -донорных бидентатных лигандов Q позволяет получать разнолигандные комплексы $[Mg(Q)(L)_2]$ мономерного строения [18]. Синтезированы серии соединений с производными этилендиамина ($L = hfac$, рис. 1) [22] или различными β -дикетонатными лигандами ($Q = N,N,N',N'$ -тетраметилэтилендиамин, *tmeda*) [23]. Среди них количественные данные о процессах парообразования получены только

для двух соединений $[Mg(tmeda)(L)_2]$ с нефторированными заместителями в лиганде ($R^F = CF_3$, $L = tfac$: $R = CH_3$, $L = btfac$: $R = C_6H_5$, рис. 1) [24, 25].

Недавно нами был синтезирован комплекс с обоими перфторированными заместителями в β -дикетонатном лиганде ($L = ofhac$: $R^F = CF_3$, C_2F_5 , рис. 1), который, по данным термогравиметрического анализа, является наиболее летучим в ряду $[Mg(Q)(L)_2]$ [26]. Данная работа посвящена физико-химическому исследованию этого комплекса в аспекте возможного применения в процессах МOCVD.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реактивы и методы характеристики.

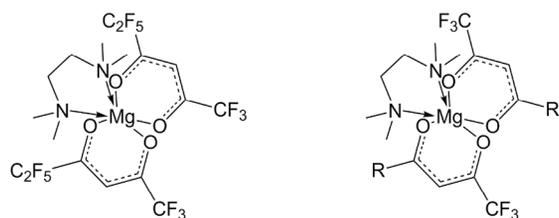
Исходный β -дикетон *ofhac* предоставлен к.х.н. М.А. Курькиным, ИНЭОС РАН. Для синтеза комплексов использованы следующие реактивы и растворители: магний углекислый основной (Ленреактив, >98%), *tmeda* (Далхим, 99%), хлористый метилен и трихлорметан (Вектон, 99.9%). Определение содержания C , H , N , F проведено в Химическом исследовательском ЦКП СО РАН согласно методикам [27, 28]. Стандартные погрешности не превышают 0.5 мас. %. ЯМР-спектры раствора $[Mg(tmeda)(ofhac)_2]$ в $CDCl_3$ записаны на спектрометре Bruker Avance 500 (1H : 500.129 МГц).

Методика синтеза $[Mg(tmeda)(ofhac)_2]$ основана на замещении диамином аквалигандов в комплексе $[Mg(H_2O)_2(ofhac)_2]$, который получается в результате нейтрализации основного карбоната магния β -дикетоном. Детали синтетических процедур описаны в нашей предыдущей работе [26]. Целевой продукт очищали двукратной вакуумной сублимацией (423 К/0.01 Торр).

Данные элементного анализа, масс. %: для $C_{18}H_{18}F_{16}O_4N_2Mg$: вычислено C , 33.0 H , 2.8; F , 46.4; N , 4.3; найдено C , 33.3; H , 2.6; F , 46.0; N , 4.2.

Данные ЯМР, δ , м.д. 1H спектр ($CDCl_3$, 7.26 м.д.): 6.11 (s, 2H, $C\gamma-H$, *ofhac*), 2.62 (s, 4H, $>CH_2$, *tmeda*), 2.27 (s, 12H, $-CH_3$, *tmeda*).

Калориметрические измерения проведены на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix. ДСК измерения проводили при постоянной скорости нагрева 9 К мин⁻¹, масса навесок – (9.50–11.50) \pm 0.01 мг, тигли Al закрытого типа. Термическую стабильность образцов изучали методом теплового потока, теплоемкость измеряли методом ДСК, при этом использовали сравнительный метод, когда измерялась разница между сигналами тигля с веществом и пустым тиглем. Теплоемкость исследуемого вещества определяли на основе теплоемкости стандартного соединения, в качестве которого был выбран синтетический сапфир



$[Mg(tmeda)(ofhac)_2]$ $R = CF_3$: $[Mg(tmeda)(hfac)_2]$
 $R = CH_3$: $[Mg(tmeda)(tfac)_2]$
 $R = Ph$: $[Mg(tmeda)(btfac)_2]$

Рис. 1. Структурные формулы разнолигандных комплексов магния, обсуждаемых в работе.

(Al₂O₃) массой $m = 12.14$ мг. Из экспериментальных результатов вычитали сигнал базовой линии, полученной при нагреве 2 пустых тиглей. Обработку экспериментальных данных, определение значений теплоемкости, температуры плавления T_{onset} и энтальпии $\Delta_{\text{пл.}}H$ переходов производили в программном пакете Netzsch Proteus Analysis. Калибровку датчика теплового потока и градуировку температурной шкалы осуществляли по пикам плавления и твердотельным переходам стандартных веществ (циклогексан, адамантан, Hg, KNO₃, In, Sn, Zn), свидетельство о поверке №С-С/02-02-2022/129404261. Стандартные погрешности измерений температуры, удельной теплоты и теплоемкости составили 0.2 К, 2.5 и 1.5% соответственно.

Температурные зависимости давления насыщенного пара над твердым и жидким [Mg(tmеdа)(оfһас)₂] измеряли методом переноса в потоке гелия с гравиметрическим контролем изменения массы (Δm , ±

0.0005 г) вещества источника ($T_{\text{эксп.}} \pm 0.5$ К) и конденсата в приемнике ($T_{\text{комн.}}$). Установка подробно описана ранее [29]. Квазиравновесные условия подтверждали сохранением получаемых величин давления при изменении скорости потока газа-носителя (0.923 и 2.015 л/ч, ± 2%). Величины парциального давления пара комплекса рассчитывали согласно уравнению: $p = p_{\text{общ.}} n / (n + N_{\text{He}})$, где $p_{\text{общ.}}$ — общее давление в системе, N_{He} — расход гелия (моль), а n — количество перенесенного комплекса (моль), которое определяли в предположении сохранения мономерного состава в паровой фазе ($n = \Delta m/M$, $M = 654.63$ г/моль). Стандартная погрешность определения давления не превышала 5%. Первичные экспериментальные данные (конденсат) приведены в табл. 1. При статистической обработке использованы целевые функции: сумма квадратов невязок в логарифмах давления и сумма квадратов стандартизированных уклонений в давлениях [24, 29], которые приводят к одинаковым результатам.

Таблица 1. Результаты определения давления насыщенного пара [Mg(tmеdа)(оfһас)₂] методом переноса в потоке He

T , К	m , мг	v_{He} , л/ч	τ , ч	$p_{\text{эксп.}}$, Торр	$p_{\text{расч.}}$, Торр
Сублимация					
318.15	9.5	2.030	23.0	0.00523	0.00526
323.35	15.2	2.015	19.5	0.00990	0.00959
327.95	23.2	2.015	19.1	0.0154	0.0161
336.15	27.6	0.923	19.0	0.0400	0.0389
343.85	11.0	2.015	1.7	0.0827	0.0857
350.15	12.3	0.923	2.0	0.171	0.160
352.15	14.7	2.015	1.0	0.185	0.194
Испарение					
358.35	18.4	2.015	0.75	0.314	0.317
363.15	20.7	2.015	0.6	0.444	0.438
368.45	24.3	2.015	0.5	0.622	0.620
370.15	17.6	0.923	0.7	0.705	0.691
378.15	19.7	0.923	0.5	1.10	1.14
388.15	36.3	0.923	0.5	2.03	2.07
393.15	50.5	0.923	0.5	2.83	2.76

Обозначения: m — масса конденсата, v_{He} — скорость потока He, τ — время эксперимента, $p_{\text{эксп.}}$ — давление рассчитано из первичных данных, как описано выше, $p_{\text{расч.}}$ — давление, рассчитано из полученных уравнений $p(T)$ зависимостей (табл. 2).

Таблица 2. Уравнения температурных зависимостей давлений насыщенных паров [Mg(tmеdа)(оfһас)₂] и термодинамические параметры процессов парообразования, отнесенные к средним температурам исследованного интервала

Процесс	ΔT , К	T' , К	$\ln(p/p^\circ) = f(T)$ (σ^2)	$\Delta_{\text{пр.}}H_{\text{T}}$, кДж/моль	$\Delta_{\text{пр.}}S^\circ_{\text{T}}$, Дж/(моль·К)
Сублимация	318–352	335	$25.46 - 11880/T$ ($27749/T^2 - 165.4/T + 0.25$)	98.8 ± 1.4	211.7 ± 4.1
Испарение	358–393	375.5	$16.64 - 8752.1/T$ ($11817/T^2 - 63.22/T + 0.08$)	72.8 ± 0.9	138.4 ± 2.4

Примечание. $p^\circ = 1$ атм. = 760 Торр.

Квантово-химические расчеты. Оптимизацию геометрии проводили в программном пакете ORCA 4.2.1 [30] с использованием гибридного функционала с дисперсионной поправкой B3LYP-D3(BJ) и базиса def2-SVP [31–34]. Для получения точной полной электронной энергии системы использовали методы B3LYP/def2-TZVP [35] и MP2/сс-pVTZ [36, 37]. Расчеты ЯМР спектров [38] проводили в программном пакете ADF2022 [39, 40] с использованием функционала OPBE [41] и базиса TZ2P-J [42].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследуемый комплекс $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$ при комнатных условиях представляет собой стабильные на воздухе прозрачные кристаллы / белый порошок. Результаты элементного анализа и отсутствие примесных сигналов в ЯМР-спектре подтверждают чистоту полученного образца на уровне 99%.

Исследование методом ДСК показало отсутствие фазовых превращений комплекса до плавления. Для проверки термической стабильности образцы подвергали многократным циклам «нагрев–охлаждение» до разных температур. Пример такого эксперимента приведен на рис. 2. Базовая линия и характеристики пика плавления воспроизводились в пределах точности метода во всем исследованном интервале (до 473 К, предел герметичности Al тигля). Статистическая обработка (95%-ный доверительный интервал) позволяет получить следующие данные: $T_{\text{пл.}} = 354.4 \pm 0.6$ К, $\Delta_{\text{пл}}H^\circ_{\text{Тпл.}} = 23.3 \pm 0.9$ кДж/моль, $\Delta_{\text{пл}}S_{\text{Тпл.}} = 65.1 \pm 2.5$ Дж/(моль·К). Температура плавления соответствует результатам ДТА исследования и визуальным наблюдениям [26]. Новый комплекс является более низкоплавким, чем аналог $[\text{Mg}(\text{tmeda})$

$(\text{tfac})_2]$, в котором β -дикетонатный лиганд содержит CH_3 -группу вместо C_2F_5 (разница ~ 10 К) [24]. Отличия в энтальпии и энтропии плавления этих соединений не превышают 10%, а сами величины существенно меньше, чем у родственного комплекса с $L = \text{btfac}$, содержащего ароматическую Ph-группу, который является наиболее тугоплавким в ряду $[\text{Mg}(\text{tmeda})(L)_2]$ [25].

С использованием метода ДСК измерена температурная зависимость теплоемкости $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$ в интервале температур 298 – 403 К (рис. 3). Аномалия на кривой соответствует плавлению комплекса. Теплоемкость кристаллического $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$ при стандартных условиях (298.15 К) составляет 686 ± 10 Дж/(моль·К), набор экспериментальных значений представлен в табл. 3. Полученные данные позволяют проводить отнесение термодинамических параметров парообразования к единой температуре при применении теоретических подходов к оценке теплоемкости газовой фазы [43].

Исследование процессов сублимации (318 – 352 К) и испарения (358 – 393 К) $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$ методом переноса (потока) подтвердило термическую стабильность комплекса, в том числе при длительной выдержке. В частности, изменения массы в источнике и приемнике и, соответственно, рассчитанные величины парциального давления практически совпадают (рис. 4). В табл. 1 и 2 представлены экспериментальные данные и данные, полученные в результате обработки уравнений $p(T)$ зависимостей, а также термодинамические параметры процессов парообразования. Отклонения вычисляемых по уравнениям величин давления от рассчитанных из экспериментальных данных (табл. 1) не превышают указанной точности метода и имеют случайный характер.

Оцененные по данным тензиметрии характеристики плавления хорошо согласуются с результатами ДСК: $T_{\text{пл.}} = 354.7 \pm 0.5$ К, $\Delta_{\text{пл}}H = (26 \pm$

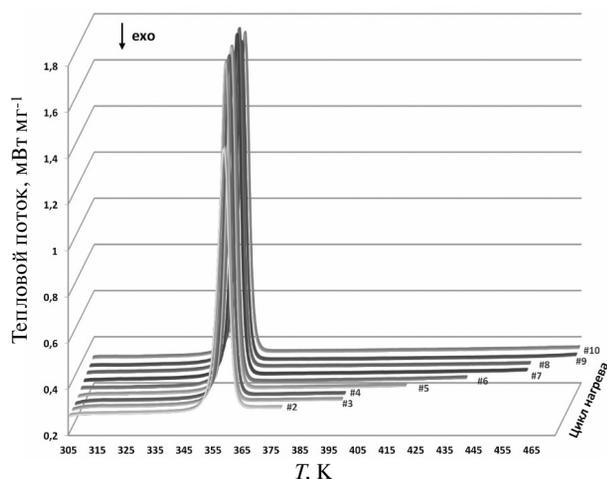


Рис. 2. Оценка термической стабильности $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$.

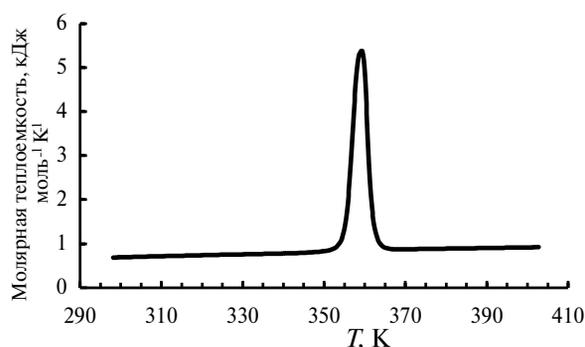


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$.

Таблица 3. Результаты исследования теплоемкости $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofac})_2]$ (С)

T, K	$C, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$	T, K	$C, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$	T, K	$C, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$
303.15	701.4	353.15	943.7	363.15	1104.1
308.15	713.6	354.15	1077.4	368.15	875.8
313.15	725.0	355.15	1431.1	373.15	880.4
318.15	736.4	356.15	2317.2	378.15	887.9
323.15	746.6	357.15	3804.2	383.15	894.5
328.15	755.9	358.15	5055.1	388.15	901.2
333.15	766.1	359.15	5409.4	393.15	908.7
338.15	776.5	360.15	4585.0	398.15	915.4
343.15	789.3	361.15	2542.5	403.15	922.4
348.15	815.0	362.15	1496.7		

± 3) кДж/моль, $\Delta_{\text{пл}}S^\circ = (73 \pm 6)$ Дж/(моль·К). Более высокие величины оценки энтальпии и энтропии обусловлены различием в температурах (~ 40 К), при которых получены соответствующие характеристики сублимации и испарения.

Сравнение летучести исследуемого соединения и других фторированных комплексов серии $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2$ представлено на рис. 4. Величины давления пара над твердыми комплексами с $\text{L} = \text{ofac}$ и tfac отличаются примерно на 0.4 порядка, для процессов испарения разница уменьшается до 0.15 порядка. В целом, последовательность изменения летучести комплексов $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{ofac} > \text{tfac} \gg \text{bfac}$) соответствует оценке по результатам ТГА исследования [26]. Поскольку комплексы с $\text{L} = \text{ofac}$ и bfac являются крайними представителями всего набора

комплексов данного класса, можно заключить, что рассматриваемые модификации терминальных заместителей в L (введение C_2F_5^- , CF_3^- , $^1\text{Bu}^-$, CH_3^- , Ph-группы) позволяют изменять давление насыщенного пара соединений в пределах 3.5 порядков. Следует отметить, что новый комплекс заметно превосходит по летучести фторированный β -дикетонатный прекурсор магния другой серии, содержащий O-донорный нейтральный лиганд диглим, $[\text{Mg}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{diglyme}]$ [21]. В частности, для последнего комплекса приведена оценка давления насыщенного пара: 2.74 Торр при 423 К [21], тогда как для $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofac})_2]$ такая величина достигается при 393 К.

Следует отметить, что, вследствие асимметрии β -дикетонатного лиганда, $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofac})_2]$ может существовать в виде геометрических изомеров, отличающихся взаимным расположением терминальных групп (*цис*- или *транс*-, рис. 5). При этом, в отличие от других асимметричных комплексов ($\text{L} = \text{bfac}$, tfac [23, 44]), данные рентгеноструктурного анализа для данного соединения не позволяют однозначно определить изомер, присутствующий в кристаллической фазе вследствие сильного позиционного разупорядочения лигандов [26]. В этой связи нами проведено сравнительное квантово-химическое исследование этих возможных изомеров в газовой фазе.

При температуре 293.15 К, разница энергий Гиббса образования изомеров $\Delta G_{(\text{цис-транс})}$ (превращение из *транс*-изомера в *цис*-изомер) составила -137.4 кДж/моль при расчете методом V3LYP/def2-TZVP (рис. 5) и -145.2 кДж/моль с использованием пост-Хартри-Фоковского метода MP2/cc-pVTZ. Таким образом, *цис*-изомер представляется более стабильным. Для оценки энергетического барьера при рассматриваемом превращении использован метод Nudged Elastic Band (NEB), который показал величину барьера 105.1 кДж/моль, что значительно больше kT при

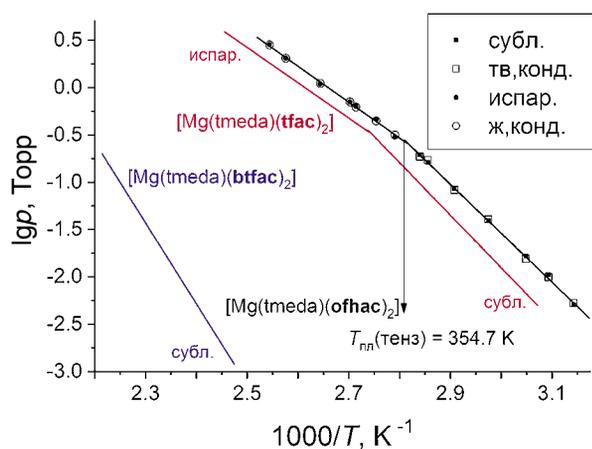


Рис. 4. Температурные зависимости давления насыщенного пара над комплексами $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2]$: $\text{L} = \text{ofac}$ (полые точки — данные, рассчитанные из массы конденсата, заполненные точки — данные, рассчитанные из потери массы источника), $\text{L} = \text{tfac}$ [24], bfac [25].

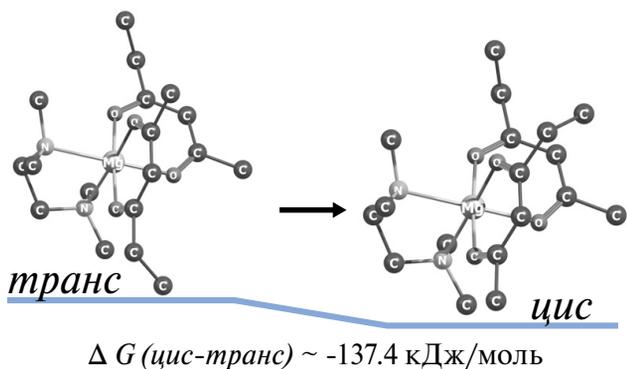


Рис. 5. Оптимизированные структуры *цис*- и *транс*-изомеров $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$. Атомы водорода и фтора опущены для упрощения рисунка.

комнатной температуре (~ 2.4 кДж/моль). Следовательно, вероятность такой изомеризации в газовой фазе ничтожно мала.

Для уточнения, в какой изомерной форме существует комплекс, были рассчитаны ^1H ЯМР спектры (рис. 6). При переходе от *цис*-комплекса к *транс*-изомеру положения сигналов СН-групп лиганда ofhac смещаются в область сильного поля на 0.03 м.д. Сигналы протонов лиганда tmeda сдвигаются в область слабого поля: на 0.05 и 0.02 м.д. для CH_2 - и CH_3 -групп соответственно. Следует отметить, что разность между положениями сигналов CH_2 и CH_3 групп составляет 0.31 м.д. для *транс*-изомера и 0.34 м.д. для *цис*-изомера. Экспериментально полученная разность составляет 0.34 м.д., что ближе к значению для *цис*-изомера. Для родственных комплексов, содержащих асимметричные β -дикетонатные лиганды с одним нефторированным заместителем, наблюдалось образование преимущественно *транс*-изомеров [23, 45–47].

Таким образом, в результате работы получены фундаментальные термодинамические величины процессов плавления и парообразования летучего комплекса $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$, который может быть использован для получения пленок MgF_2 методом МОСVD и демонстрирует широкий температурный диапазон стабильности в конденсированной фазе. Показано, что замена $\text{R} = \text{CH}_3$ на C_2F_5 в β -дикетонатном лиганде $\text{L} = \text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{O})\text{R}$ комплексов $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2$ приводит к понижению температуры плавления (примерно на 10 К) и увеличению давления насыщенного пара на 0.15–0.4 порядка. Результаты квантово-химических расчетов позволяют предположить, что комплекс $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$ существует в виде *цис*-изомера.

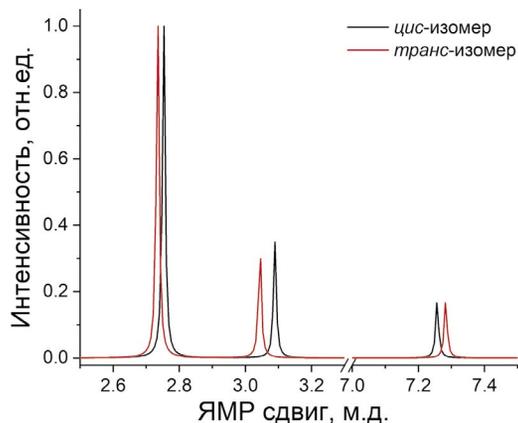


Рис. 6. Теоретические ^1H ЯМР спектры *цис*- и *транс*-изомеров $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-00252).

Авторы благодарят Химический исследовательский ЦКП СО РАН (НИОХ СО РАН) за элементный анализ образцов, а также Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (внутренние ресурсы ИНХ СО РАН) за возможность получения первичных спектральных, калориметрических и расчетных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Raut H.K., Ganesh V.A., Nair A.S., Ramakrishna S. // *Energ. Environ. Sci.* 2011. V. 4. No. 10. P. 3779. <https://doi.org/10.1039/C1EE01297E>
2. Kemnitz E., Wuttke S., Coman S.M. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. No. 31. P. 4773. <https://doi.org/10.1002/ejic.201100539>
3. Eshaghi A., Mesbahi M., Aghaei A.A. // *Optik.* 2018. V. 161. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.02.029>
4. Guo S., Yang L., Dai B., Geng F. et al. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2020. V. 217. No. 16. 2000149. <https://doi.org/10.1002/pssa.202000149>
5. Kraysberg A., Drezner H., Auinat M. et al. // *Chem-NanoMat.* 2015. V. 1. No. 8. P. 577. <https://doi.org/10.1002/cnma.201500149>
6. Chen X., Li W., Dou S., Wang, L. et al. // *J. Materiom-ics.* 2021. V. 7. N. 6. P. 1318. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.02.014>
7. Zhai C., Dai C.Y., Lv X., Shi B. et al. // *Bioinorg. Chem. Appl.* 2022. 7636482 <https://doi.org/10.1155/2022/7636482>
8. Chen H., Kang F., Luo Z., Liu J. // *Mater. Corros.* 2019. V. 70. No. 7. P. 1242. <https://doi.org/10.1002/maco.201810456>

9. *Ning J., Zheng Y., Ren Y., Li L. et al.* // *Sci. Bull.* 2022. V. 67. No. 7. P. 707. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2021.12.005>
10. *Ivkov S.A., Barkov K.A., Domashevskaya E.P., Ganshina E.A. et al.* // *Appl. Sci.* 2023. V. 13. No. 5. P. 2992. <https://doi.org/10.3390/app13052992>
11. *Löbmann P.* // *Nanomaterials.* 2018. V. 8. No. 5. P. 295. <https://doi.org/10.3390/nano8050295>
12. *Wang Y., Bajestani Z.G., Lhoste J., Auguste S. et al.* // *Materials.* 2020. V. 13. No. 16. P. 3566. <https://doi.org/10.3390/ma13163566>
13. *Ma C., Zhao C., Liu J., Liu Z. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2021. V. 762. P. 138086. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138086>
14. *Tian J.H., Song T., Sun X.W., Liu Z.J. et al.* // *Physica B Condens.* 2012. V. 407. No. 3. P. 551–554. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.11.047>
15. *Mäntymäki M., Ritala M., Leskelä M.* // *Coatings.* 2018. V. 8. No. 8. P. 277. <https://doi.org/10.3390/coatings8080277>
16. *Fragala M.E., Toro R.G., Rossi P., Dapporto P. et al.* // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. No. 10. P. 2062–2069. <https://doi.org/10.1021/cm802923w>
17. *Belcher R., Cranley C.R., Majer J.R.* // *Anal. Chim. Acta.* 1972. V. 60. No. 1. P. 109–116. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)81889-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)81889-4)
18. *Otway D.J., Rees Jr.W.S.* // *Coord. Chem. Rev.* 2000. V. 210. No. 1. P. 279. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00360-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00360-X)
19. *Kuratieva N.V., Vikulova E.S., Zherikova K.V.* // *J. Struct. Chem.* 2018. V. 59. P. 131–135. <https://doi.org/10.1134/S0022476618010195>
20. *Kim H.S., George S.M., Park B.K. et al.* // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. No. 5. P. 2103–2109. <https://doi.org/10.1039/C4DT03497J>
21. *Presti F.L., Pellegrino A.L., Malandrino G.* // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. No. 18. P. 7352–7362. <https://doi.org/10.1039/D2DT00479H>
22. *Wang L., Yang Y., Ni J., Stern C.L. et al.* // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. No. 23. P. 5697–5704. <https://doi.org/10.1021/cm0512528>
23. *Vikulova E.S., Sukhikh A.S., Mikhaylova M.A. et al.* // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. No. 8. P. 1323–1332. <https://doi.org/10.1134/S0022476622080133>
24. *Vikulova E.S., Zherikova K.V., Sysoev S.V. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019. V. 137. P. 923. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-07991-y>
25. *Викүлова Е.С., Сысоев С.В., Сартакова А.В. и др.* // *Журн. неорг. химии.* 2023. Т. 68. № 2. С. 167. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601560>
26. *Рухтер Э.А., Lee X.-Y., Викүлова Е.С. и др.* // *Журн. структур. химии.* 2023. Т. 64. № 7. P. 113129. https://doi.org/10.26902/JSC_id113129
27. *Mikhailovskaya T.F., Makarov A.G., Selikhova N.Y. et al.* // *J. Fluor. Chem.* 2016. V. 183. P. 44–58. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.01.009>
28. *Tikhova V.D., Fadeeva V.P., Nikulicheva O.N. et al.* // *Chem. Sust. Develop.* 2022. V. 30. P. 640–653. <https://doi.org/10.15372/CSD2022427>
29. *Vikulova E.S., Cherkasov S.A., Nikolaeva N.S. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019. V. 135. P. 2573–2582. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7371-z>
30. *Neese F.* // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2012. V. 2. No. 1. P. 73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
31. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 8. No. 8. P. 4524–4529. <https://doi.org/10.1063/1.450025>
32. *Perdew J.P.* // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. N. 12. P. 8822–8824. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>
33. *Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L.* // *J. Comput. Chem.* 2011. V. 32. No. 7. P. 1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
34. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H.* // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. No. 15. P. 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
35. *Weigend F., Ahlrichs R.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. No. 18. P. 3297. <https://doi.org/10.1039/B508541A>
36. *Prascher B.P., Woon D.E., Peterson K.A. et al.* // *Theor. Chem. Acc.* 2011. V. 128. P. 69–82. <https://doi.org/10.1007/s00214-010-0764-0>
37. *Haettig C.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 59–66. <https://doi.org/10.1039/B415208E>
38. *Schreckenbach G., Ziegler T.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. No. 2. P. 606–611. <https://doi.org/10.1021/j100002a024>
39. *te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J. et al.* // *J. Comput. Chem.* 2001. V. 22. P. 931–967. <https://doi.org/10.1002/jcc.1056>
40. ADF 2022.1, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
41. *Swart M., Ehlers A.W., Lammertsma K.* // *Mol. Phys.* 2004. V. 102. I. 23–24. P. 2467–2474. <https://doi.org/10.1080/0026897042000275017>
42. *Autschbach J.* // *ChemPhysChem.* 2009. V. 10. P. 2274–2283. <https://doi.org/10.1002/cphc.200900271>
43. *Zherikova K.V., Verevkin S.P.* *Fluid Phase Equilib.* 2018. V. 472. P. 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.05.004>
44. *Vikulova E.S., Zherikova K.V., Piryazev D.A. et al.* // *J. Struct. Chem.* 2017. V. 58. P. 1681–1684. <https://doi.org/10.1134/S0022476617080297>
45. *Barreca D., Carraro G., Fois E. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. No. 2. P. 1367–1375. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10277>
46. *Stienen C., Grahl J., Wölper C. et al.* // *RSC Adv.* 2022. V. 12. No. 35. P. 22974–22983. <https://doi.org/10.1039/D2RA01338J>
47. *Benedet M., Barreca D., Fois E. et al.* // *Dalton Trans.* 2023. <https://doi.org/10.1039/D3DT01282D>