

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3^1$

© 2024 г. М.А. Беспятов^{а,*}, И.С. Черняйкин^а, Т.М. Кузин^а,
А.Е. Мусихин^а, Н.В. Гельфонд^а

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 30.06.2023

После доработки 30.06.2023

Принята к публикации 18.07.2023

Теплоемкость *трис*-гептафтордиметилотктандионата лантана ($\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$; CAS номер: 19106-89-9) измерена адиабатическим методом в интервале от 10.88 К до 300.60 К. На основе полученных данных вычислены значения термодинамических функций (энтропия, приращение энтальпии и приведенная энергия Гиббса) в интервале температур от 0 К до 300 К. В результате проведенного анализа функционального поведения теплоемкости выявлена аномалия в интервале 36 – 110 К с максимумом при температуре $T \approx 80$ К, которая указывает на наличие фазового перехода в данном диапазоне температур. Выделены аномальные вклады в энтропию и энтальпию. Рассматривается возможная причина обнаруженного фазового перехода.

Ключевые слова: теплоемкость, термодинамические функции, адиабатическая калориметрия, бета-дикетонаты металлов.

DOI: 10.31857/S0044453724010022, **EDN:** SHFKAR

ВВЕДЕНИЕ

Трис-гептафтордиметилотктандионат лантана ($\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$, или $\text{La}(\text{fod})_3$; см. рис. 1) относится к классу бета-дикетонатов металлов и кристаллизуется в решетку молекулярного типа. Он имеет низкую температуру плавления (≈ 500 К [1]) и обладает способностью переходить из твердой фазы в газообразную без молекулярного разложения при умеренных температурах (выше ≈ 400 К) [1, 2]. Благодаря этим свойствам $\text{La}(\text{fod})_3$ является перспективным материалом для использования в методах газофазного хроматографического разделения лантаноидов [3], а также в методах химического осаждения различного рода функциональных покрытий из газовой фазы [4]. Кроме того, бета-дикетонаты лантана имеют самостоятельный научный интерес из-за их сложного строения и уникальных свойств. В связи с этим активно исследуются различные физико-химические свойства этого вещества и его производных [1, 2, 5]. Однако многие свойства остаются все еще не изученными. В частности, отсутствуют данные о теплоемкости для $\text{La}(\text{fod})_3$.

Теплоемкость является чувствительным параметром энергетики веществ и соответственно одним из мощных инструментов, доступных для изучения твердых тел [6], а также основным источником для определения интегральных термодинамических функций — энтропии, энтальпии, приведенной энергии Гиббса и др. [7–9]. Для создания и усовершенствования передовых технологий необходимо знание этих термодинамических параметров. В связи с этим данные о теплоемкости в широкой области температур (от гелиевых температур и выше) представляют как фундаментальную, так и практическую ценность, а исследования в этом направлении для $\text{La}(\text{fod})_3$ являются несомненно актуальными.

В данной работе мы представляем результаты экспериментального исследования адиабатическим методом теплоемкости $\text{La}(\text{fod})_3$ в интервале от 10.88 до 300.60 К. Полученные данные о теплоемкости были использованы для исследования фазовой стабильности комплекса, а также для расчета интегральных термодинамических

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

функций (энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса) в интервале от 0 до 300 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец. Образец *трис*-гептафтордиметилотандионата лантана ($\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$; CAS номер: 19106-89-9) был изготовлен компанией Strem Chemicals Inc. Образец при комнатной температуре представлял собой белый кристаллический порошок. Чистота коммерческого образца, определенная производителем, составляла не менее 99%. Дополнительную очистку образца проводили путем дегазации в вакууме ($P \approx 5$ Па) при $T \approx 300$ К в течение 24 ч. Все дальнейшие работы с образцом проводились в атмосфере сухого инертного газа.

Перед измерениями теплоемкости образец был дополнительно охарактеризован методами ИК-спектроскопии (спектрометр Scimitar FTS2000), химического анализа (на состав С и Н, прибор vario MICRO cube). Исследование термической стабильности комплекса в широкой области температур (от 300 К до температуры плавления) проведено с помощью термогравиметрического анализатора NETZSCH TG 209 F1 Iris Thermo Microbalance. ИК-спектр и дериватограмма образца соответствуют исследуемому классу соединений [1]. Химический анализ очищенного соединения показал, что состав С и Н соответствует расчетному в пределах точности анализа (С, Н — 0.2%).

Метод измерения теплоемкости. Теплоемкость образца была измерена адиабатическим методом на установке, детально описанной ранее [10]. Надежность работы калориметрического прибора была подтверждена измерениями теплоемкости бензойной кислоты [10, 11].

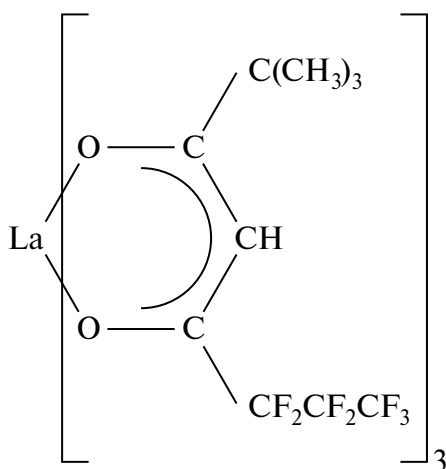


Рис. 1. Схема молекулы $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$.

В калориметр было загружено 4.3525 г вещества. Масса моля, использовавшаяся для представления теплоемкости и термодинамических функций, вычислена из формулы $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$ и равна 1024.44 г/моль. Калориметрическая ампула с образцом заполнялась газообразным гелием ($p = 1.0$ кПа) для улучшения теплопередачи. Температура калориметра измерялась эталонным платиновым термометром сопротивления марки ($R_{100}/R_0 = 1.3925$; МТШ-90). Стандартная неопределенность температуры $u(T) = 0.01$ К. Система адиабатического контроля обеспечивала стабильный температурный дрейф калориметрической ампулы около 1×10^{-5} К мин⁻¹. Измерения теплоемкости проводилось импульсным методом нагрева.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость кристаллического образца *трис*-гептафтордиметилотандионата лантана была измерена адиабатическим методом в 80 точках в интервале от 10.88 до 300.60 К. Всего было выполнено три экспериментальных серии в указанном интервале температур. Все серии согласуются между собой в пределах экспериментальной неопределенности. Полученные результаты измерений представлены в табл. 1 в хронологическом порядке.

В экспериментальной теплоемкости $\text{La}(\text{fod})_3$ в интервале 36 — 110 К наблюдается λ -аномалия с максимумом при $T_{\text{max}} = 79.52$ К (рис. 2).

Вид аномалии указывает на наличие фазового перехода в данном температурном диапазоне. Термографический анализ (т.е. непрерывный нагрев калориметрической ампулы в адиабатическом режиме с низкой скоростью ~ 0.05 К/мин), проведенный в окрестности аномалии, не выявил признаков фазового перехода первого рода, что дает нам основание предполагать, что мы наблюдаем фазовый переход второго рода.

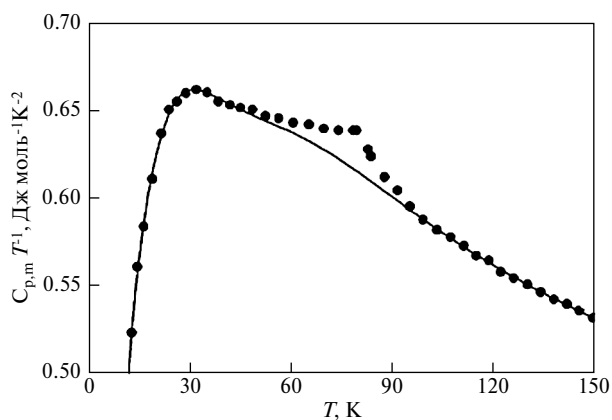


Рис. 2. Теплоемкость $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$: точки — экспериментальные данные; линия — рассчитанные значения регулярной компоненты по уравнению (1).

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости ($C_{p,m}$) для кристаллического $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$ (молярная масса: 1024.44 г/моль)

T , К	$C_{p,m}$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	T , К	$C_{p,m}$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	T , К	$C_{p,m}$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
Серия 1		189.02	786	292.72	1074
79.52	422.3	193.66	798	296.68	1088
83.83	434.7	199.53	816	300.60	1096
87.88	447.0	203.74	828	Серия 3	
91.70	460.7	207.88	840	10.88	41.51
95.35	471.8	211.99	854	12.91	56.13
99.27	484.8	216.06	866	14.55	67.79
103.46	500.3	220.10	876	16.45	79.84
107.48	516.0	224.10	889	19.04	96.67
111.36	530.0	228.07	899	21.64	114.6
115.12	542.5	232.25	911	23.97	129.6
118.77	556.9	236.64	922	26.33	143.4
122.34	567.1	240.98	936	28.96	158.9
126.16	581.1	245.28	948	32.06	176.4
130.24	595.9	249.58	958	35.26	193.5
134.22	609.4	253.84	970	38.73	210.8
138.11	622.2	258.06	984	42.06	228.4
141.93	636.2	262.24	995	45.14	244.5
145.69	648.6	266.39	1005	48.70	263.4
149.68	661.1	270.50	1016	52.55	282.6
153.58	673.7	274.57	1025	56.46	303.0
157.74	688.2	278.83	1038	60.76	324.8
161.83	702.1	Серия 2		65.45	349.4
165.87	714.7	273.79	1023	69.91	371.8
170.10	727.0	276.53	1031	74.19	393.9
174.75	742	280.63	1041	78.57	417.2
179.57	757	284.69	1053	83.04	433.4
184.33	770	288.72	1065		

Примечание. Стандартная неопределенность температуры $u(T) = 0.01$ К; относительная расширенная (уровень достоверности 0.95) неопределенность теплоемкости $u_{c,r}(C_{p,m})$: 0.016 при $T \leq 20$ К, 0.004 при $T > 20$ К.

Сглаживание экспериментальной теплоемкости $C_{p,m}$ было выполнено с помощью подхода, детально описанного в работе [12]. Для расчетов использовалась программа CrFit [13].

На первом этапе были аппроксимированы данные, не включающие область аномального поведения теплоемкости, с помощью суммы функций Эйнштейна–Планка. Для теплоемкости при постоянном давлении эта сумма имеет вид:

$$C_{p,m} \approx C_{\text{reg}} = \sum_i^m \alpha_i C_E(x), \tag{1}$$

$$C_E(x) = \frac{3x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad x = \frac{\Theta_i}{T},$$

где m — количество членов в сумме, α_i и Θ_i — подгоночные параметры модели и $C_E(x)$ — функция Эйнштейна–Планка. В табл. 2 представлены параметры α_i и Θ_i , полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных $C_{p,m}$ с помощью уравнения (1). Среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек, находящихся вне области аномалии, от сглаженных значений составили 0.18%.

Таблица 2. Оптимизированные базовые параметры (α_i , Θ_i) для уравнения (1)

i	α_i	Θ_i
1	23.6 ± 2.3	760 ± 180
2	4.4 ± 1.1	39 ± 5
3	7.5 ± 1.5	110 ± 22
4	15 ± 4	290 ± 90
5	41 ± 10	1800 ± 400

Примечание. Здесь число, следующее за символом « $\pm$ », представляет собой численное значение неопределенности типа А (уровень достоверности 0.95).

Регулярное поведение теплоемкости в области аномалии было определено с помощью уравнения (1) по полученным параметрам в результате аппроксимации (табл. 2). Аномальная компонента теплоемкости C_{an} (рис. 3) была получена как разность между экспериментальными значениями $C_{p,m}$ и вычисленной регулярной теплоемкостью C_{reg} . Амплитуда аномалии составляет $\approx 4\%$ от регулярной теплоемкости.

На втором этапе была аппроксимирована аномальная часть теплоемкости в интервале 36 – 110 К с помощью предложенного в работе [11] уравнения для λ -аномалии:

$$\frac{C_p^{an}(T, \vec{b})}{R} = b_1 \exp[b_2(b_3 \Delta T - |\Delta T|)], \quad (2)$$

где $\Delta T = T - T_{tr}$, T_{tr} — оптимальная температура лямбда-перехода, которая задается вручную в окрестности экспериментально определенной температуры T_{max} максимума аномальной части теплоемкости. Коэффициенты b_i в уравнении (2) находятся методом наименьших квадратов. При описании аномальной части теплоемкости с по-

мощью уравнения (2) были получены следующие параметры: $T_{tr} = 80.3 \pm 0.1$ К, $b_1 = 2.03 \pm 0.13$, $b_2 = 0.115 \pm 0.012$, $b_3 = -0.24 \pm 0.07$. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений аномальной части теплоемкости от рассчитанных по уравнению (2) составляет 0.19%.

В результате проведенного описания с помощью уравнений (1) и (2) были получены сглаженные значения экспериментальной теплоемкости C_s во всей исследуемой области температур. Относительные отклонения сглаженных значений теплоемкости C_s от экспериментальных значений $C_{p,m}$ представлены на рис. 4. Среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек $C_{p,m}(T)$ от полученной сглаженной кривой $C_s(T)$ составляют: 0.6 % (10.88 – 19.04 К), 0.13 % (21.64 – 300.60 К).

На основе сглаженной зависимости C_s в интервале 0 – 300 К вычислены термодинамические функции — энтропия $\Delta_0^T S_m^\circ$, разность энтальпий $\Delta_0^T H_m^\circ$ и приведенная энергия Гиббса Φ_m° . Поскольку ниже 10.88 К экспериментальные данные отсутствуют, при расчетах предполагалось, что в этой области теплоемкость образца не содержит аномальных вкладов и подчиняется предельному закону Дебая ($C \sim T^3$). Значения термодинамических функций в интервале от 0 К до 300 К представлены в табл. 3.

Аномальные вклады в энтропию и энтальпию равны: $\Delta S_{an} = 3.9 \pm 0.4$ Дж моль⁻¹ К⁻¹, $\Delta H_{an} = 310 \pm 30$ Дж моль⁻¹. Аномальные вклады в энтропию и энтальпию малы, поэтому ожидаемые изменения в результате фазового перехода могут быть связаны с перестройкой или упорядочением отдельных фрагментов молекулы, но не кристалла. Необходимым условием, при наличии которого возможны структурные изменения в твердом теле при низких температурах, является

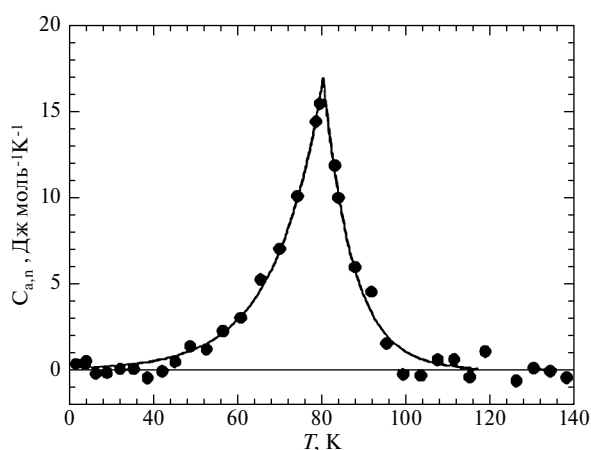
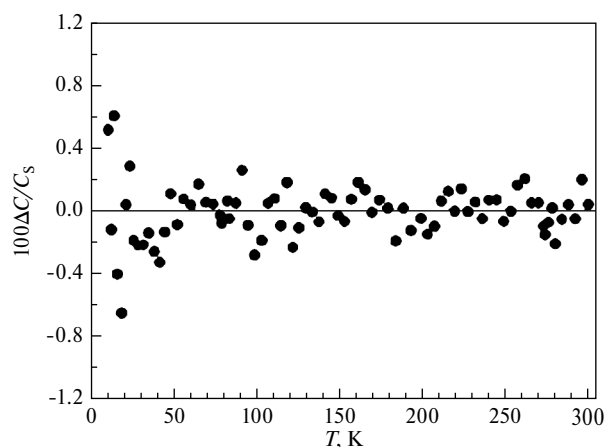
**Рис. 3.** Аномальный вклад ($C_{an} = C_{p,m} - C_{reg}$) в теплоемкость $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$.**Рис. 4.** Относительные отклонения ($\Delta C = C_{p,m}(T) - C_s(T)$) экспериментальных значений теплоемкости $C_{p,m}(T)$ от сглаженной кривой $C_s(T)$.

Таблица 3. Молярные термодинамические функции (сглаженные значения экспериментальной теплоемкости C_s° , энтропия $\Delta_0^T S_m^\circ$, приращение энтальпии $\Delta_0^T H_m^\circ$, приведенная энергия Гиббса $\Phi_m^\circ = \Delta_0^T S_m^\circ - \Delta_0^T H_m^\circ / T$, молярная масса $M=1024.44$ г/моль) для кристаллического $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$ при давлении $p = 0.1$ МПа

T , К	C_s° , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$\Delta_0^T S_m^\circ$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$\Delta_0^T H_m^\circ$, Дж моль ⁻¹	Φ_m° , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
5	4.041	1.367	5.25	0.3195
10	32.33	10.83	81.6	2.663
15	70.42	31.72	345.8	8.669
20	103.7	56.54	781	17.48
25	135.7	83.15	1380	27.93
30	165.2	110.5	2134	39.41
35	192.5	138.1	3029	51.54
40	218.5	165.5	4056	64.07
45	244.2	192.7	5213	76.9
50	269.8	219.7	6498	89.8
60	321.0	273.5	9450	115.9
70	372.1	326.8	12920	142.3
80	425.3	379.9	16900	168.6
80.3	427.0	381.5	17030	169.4
90	453.8	431.5	21290	195.0
100	488.9	481.1	26000	221.2
110	524.8	529.4	31070	247.0
120	560.3	576.6	36490	272.5
130	595.0	622.8	42270	297.7
140	629.1	668.2	48390	322.5
150	662.4	712.7	54850	347.1
160	695.0	757	61640	371.3
170	726.9	800	68750	395.2
180	758	842	76200	418.9
190	788	884	83900	442.2
200	818	925	92000	465.4
210	847	966	100300	488.2
220	876	1006	108900	510.8
230	904	1045	117800	533.2
240	932	1084	127000	555.4
250	960	1123	136400	577.3
260	987	1161	146200	599.0
270	1014	1199	156200	620.6
280	1041	1236	166500	641.9
290	1068	1273	177000	663.0
298.15	1089 ± 4*	1303 ± 5*	185800 ± 600*	680.1 ± 2.7
300	1094	1310	187800	684.0

*Число после символа «±» представляет собой числовое значение расширенной неопределенности с доверительной вероятностью 0.95.

присутствие в строении молекул слабосвязанных атомов или атомных групп. В данном случае можно ожидать изменения, связанные с динамикой заместителей (гептафторпропильные и *трет*-бутильные группы) в лигандах. Однако для выяснения природы наблюдаемого фазового перехода требуется проведение дополнительных специальных исследований в данной области температур.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700314-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Springer Jr.C.S., Meek D.W., Sievers R.E.* // Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 1105. <https://doi.org/10.1021/ic50052a009>
2. *Swain Jr.H.A., Karraker D.G.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. V. 33. P. 2851. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80046-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(71)80046-5)
3. *Picker J.E., Sievers R.E.* // J. Chromatogr. A 1981. V. 203. P. 29. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)80279-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)80279-4)
4. *Jun J.H., Wang C.H., Won D.J., Choi D.J.* // J. Korean Phys. Soc. 2002. V. 41. P. 998.
5. *Shahbazi S., Oldham C.J., Mullen A.D. et al.* // Radiochim. Acta. 2019. V. 107. P. 1173. <https://doi.org/10.1515/ract-2018-3085>
6. *Gmelin E.* // Thermochim. Acta. 1979. V. 29. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(79\)85018-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(79)85018-2)
7. *Smirnova N.N., Markin A.V., Sologubov S.S. et al.* // Rus. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 1637. <https://doi.org/10.1134/S0036024422080210> [Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Сологубов С.С. и др. // Журн. физ. хим. 2022. Т. 96. С. 1118. <https://doi.org/10.31857/S0044453722080210>]
8. *Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al.* // Rus. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 1831. <https://doi.org/10.1134/S003602442209014X> [Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н. и др. // Журн. физ. хим. 2022. Т. 96. С. 1230. <https://doi.org/10.31857/S004445372209014X>]
9. *Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A. et al.* // Thermochim. Acta. 2018. V. 670. P. 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.10.016>
10. *Naumov V.N., Nogteva V.V.* // Instrum. Exp. Tech. 1985. V. 28. P. 1194. [Наумов В.Н., Ногтева В.В. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 28. С. 186.]
11. *Bespyatov M.A.* // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 5218. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00391>
12. *Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F.* // Calphad. 2018. V. 61. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
13. *Voskov A.L.* // Rus. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 1895. <https://doi.org/10.1134/S0036024422090291> [Восков А.Л. // Журн. физ. хим. 2022. Т. 96. С. 1296. <https://doi.org/10.31857/S0044453722090308>]