

**СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИМОРФНЫХ
МОДИФИКАЦИЙ БИС-(ДИПИВАЛОИЛМЕТАНО)
(N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНДИАМИН)МАГНИЯ****Г.С. Евсеев, А.С. Сухих, К.В. Жерикова, А.М. Макаренко,
И.В. Корольков, Д.П. Пищур, Н.Б. Морозова, Е.С. Викулова***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*
E-mail: lazorevka@mail.ru*Статья поступила*
27.07.2025*С доработки*
18.08.2025*Принята к публикации*
29.08.2025

Бис-(дипивалоилметанато)(N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин)магний, $[Mg(tmeda)(thd)_2]$, является одним из наиболее востребованных не содержащих фтор летучих прекурсоров для осаждения пленок MgO. С помощью РСА и РФА нами впервые обнаружено, что при перекристаллизации и вакуумной сублимации формируются разные полиморфные модификации этого комплекса: пространственные группы $P2_1/n$ **I** (ранее известная) и $C2/c$ **II** (новая) соответственно. Новая модификация также стабильна при хранении, но проявляет низкотемпературный фазовый переход с расщеплением кристалла и понижением его симметрии до $P\bar{1}$ **III**, что обусловлено упорядочением *трет*-бутильных групп. Термическое поведение нового полиморфа изучено с применением ДСК и тензиметрии (метода потока), что позволило определить термодинамические параметры превращений в конденсированной фазе и процессов сублимации. Показано, что, хотя молекулы комплекса в кристаллах $P2_1/n$ упакованы плотнее, это не оказывает существенного влияния на давление паров и термические свойства при температурах, используемых в процессах осаждения. С помощью теории функционала плотности (ТФП) с применением периодических граничных условий (Quantum Espresso 7.4, PBEsol-D3(BJ)/SSSP Precision) показано, что различие в энергиях кристаллических решеток трех изученных полиморфов **I–III** не превышает 2.4 кДж/моль.

DOI: 10.26902/JSC_id154791
EDN: JDCWKG**Ключевые слова:** магний, β -дикетонат, диамин, летучий прекурсор, МОСVD, рентгеноструктурный анализ, квантово-химические расчеты, ДСК, тензиметрия.**ВВЕДЕНИЕ**

Процессы получения тонких слоев MgO и соответствующих смешанных оксидных наноматериалов различными модификациями метода химического осаждения из газовой фазы (МОСVD) активно разрабатываются на протяжении последних десятилетий в связи с их широким применением, включая электронику, защитные, оптические и эмиссионные пленочные материалы [1–4]. Это сопровождается развитием химии соответствующих прекурсоров – летучих координационных и металлоорганических соединений магния, которые должны обладать определенным набором термических свойств [5]. Использование фторированных прекурсоров во

избежание формирования фторидных фаз требует сравнительно высоких температур осаждения (от 823 К) [6, 7], что неприемлемо для ряда носителей, например, полимерных подложек для гибких органических светодиодов (OLED) [8] и стеклянных микроканальных пластин для фотоэлектронных умножителей [9]. По этой причине, нефторированные летучие соединения магния являются наиболее универсальными МОСVD прекурсорами. Хотя к настоящему времени рассмотрен большой набор таких производных различных классов, их практическое применение осложнено сравнительно низкой летучестью вследствие олигоядерного строения (карбаматы [10], карбоксилаты [11], β-дикетонаты [12, 13]) или чувствительностью к воздуху (циклопентаденилы [14, 15], аминокдидоборанаты [16, 17], амидинаты [18], β-кетоиминаты [19, 20], β-дииминаты [21], β-алдиминаты [22]). Включение N-донорных лигандов в координационную сферу β-дикетонатов магния позволяет повысить летучесть при сохранении стабильности и синтетической доступности [23–25]. Один из наиболее востребованных прекурсоров подобного типа – бис-(дипивалоилметанато)(N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин)магний, $[Mg(tmeda)(thd)_2]$ (CAS номер 302351-10-6), который был успешно использован как для осаждения пленок MgO [3, 26, 27], так и для легирования других оксидных материалов [28, 29].

Для наиболее эффективного применения прекурсора в МОСVD требуются количественные данные о его термических свойствах, включая превращения в конденсированной фазе (плавление, структурные переходы) и температурную зависимость давления насыщенных паров для организации этапа парообразования и стабильность паров, в том числе на нагретой поверхности, – для этапа осаждения. Для $[Mg(tmeda)(thd)_2]$ соответствующие первому этапу исследования были проведены ранее [30, 31]. Однако известно, что комплексы с thd-лигандом склонны к структурным превращениям вследствие различных конформаций *t*Bu-группы [32–37]. Например, недавно нами было показано, что исходный β-дикетонат $[Mg_2(thd)_4]$ проявляет полиморфизм при кристаллизации из раствора или из паровой фазы [38]. Полиморфные модификации могут существенно влиять на термические характеристики процессов парообразования и термическое поведение к конденсированной фазе [36, 39, 40]. Для $[Mg(tmeda)(thd)_2]$ ранее был термодинамически изучен образец, полученный при перекристаллизации из толуола [30]. В данной работе рассмотрено влияние способа кристаллизации на фазовый состав образцов $[Mg(tmeda)(thd)_2]$, что позволило обнаружить и изучить новую полиморфную модификацию. Для сравнения энергетики и термических свойств полиморфов привлечены квантово-химические расчеты, методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и тензиметрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы характеристики. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе «vario MICRO cube» с погрешностью определения содержания С, Н, N не более 0.5 мас. % для каждого элемента. Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на дифрактометрах «Shimadzu XRD-7000» (CuK_α излучение, Ni-фильтр, линейный детектор «OneSight», диапазон 5–40° 2θ, шаг 0.0143° 2θ, накопление 1 с в точке) и «Bruker D8 Advance» (CuK_α излучение, линейный детектор «LYNXEYE XE-T», диапазон 5–40° 2θ, шаг 0.03° 2θ, накопление 1 с в точке). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке; порошок наносили ровным слоем на кварцевую кювету, покрытую тонким слоем вазелинового масла. На некоторых дифрактограммах присутствует гало в области 20–25° 2θ, относящееся к кварцевой кювете.

Синтез $[Mg(tmeda)(thd)_2]$ проводили аналогично описанному ранее [26] по реакции *in situ* сборки из стехиометрических количеств сульфата магния, диамина и депротонированного щелочью β-дикетона в водно-спиртовой среде. Первичный продукт формировался в виде мелкого белого осадка, который отделяли на фильтре и сушили на воздухе. Выход соответствует опубликованному (85 %) [26].

При последующей перекристаллизации независимо от используемого растворителя (в данной работе это хлороформ или толуол) формируется полиморфная модификация I (пространственная группа $P2_1/n$). Выход при перекристаллизации 84 %. Элементный анализ (мас. %): для

$C_{28}H_{54}O_4N_2Mg$ вычислено: С 66.3, Н 10.7, N 5.5; найдено: С 66.9, Н 11.1, N 5.3. Дифрактограммы образцов представлены на рис. 1.

При последующей сублимации (380–413 К, 1.33–13.3 Па) образуется полиморфная модификация **II** (пространственная группа $C2/c$). Выход при сублимации 70 %. Элементный анализ (мас. %): для $C_{28}H_{54}O_4N_2Mg$ вычислено: С 66.3, Н 10.7, N 5.5; найдено: С 66.5, Н 10.9, N 5.3. Дифрактограммы образцов представлены на рис. 2.

По совокупности методов анализа, исследуемые образцы **I** и **II** имели чистоту 99 %. Для полиморфа **II** с помощью ДСК обнаружено два твердотельных фазовых превращения – низко- (в фазу **III**, структура определена методом рентгеноструктурного анализа (РСА)) и высокотемпературное (в фазу **IV**, строение которой не установлено).

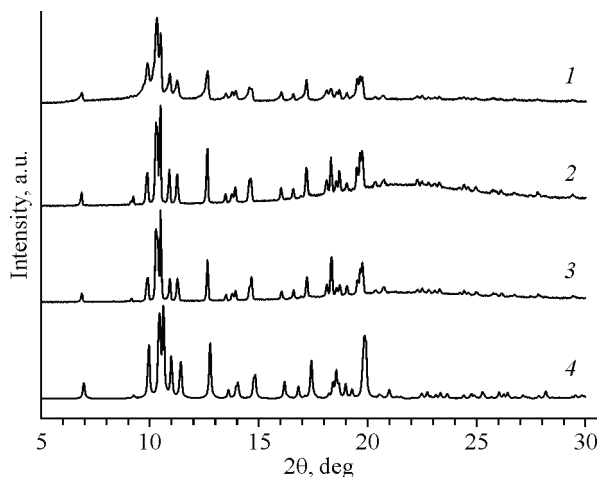


Рис. 1. Дифрактограммы перекристаллизованных из хлороформа образцов $[Mg(tmeha)(thd)_2]$: свежесинтезированный (1), после четырех месяцев хранения (2) и перекристаллизованный сублимат (3) в сравнении с рассчитанной из данных РСА для **I** (4)

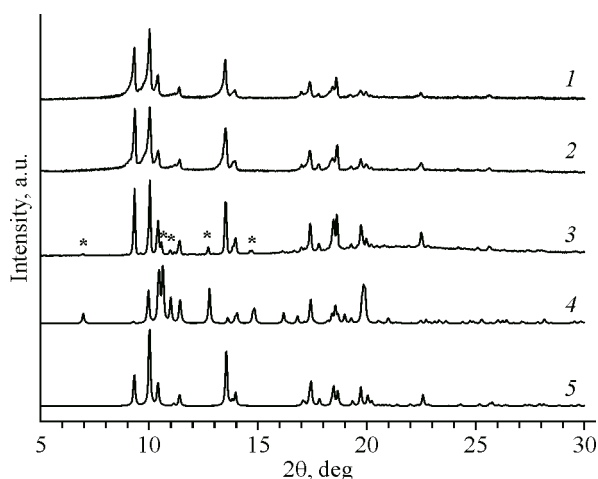


Рис. 2. Дифрактограммы сублимированных образцов $[Mg(tmeha)(thd)_2]$: свежесинтезированный (1) и после хранения (2 – четыре месяца, 3 – четыре года) в сравнении с рассчитанной из данных РСА для **I** (4, отмечены знаком *) и **II** (5)

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллы **II**, пригодные для РСА, получали непосредственно при сублимации в указанных ранее условиях. Запись дифракционной картины проводили с использованием монокристалльного рентгеновского дифрактометра «Bruker D8 Venture» (MoK α , «Incoates I μ S» 3.0 микрофокусный источник излучения, CPAD детектор «PHOTON III C14», трехкружный гониометр). Во время съемки температуру исследуемого монокристаллического образца контролировали при помощи азотного потокового криостата «Oxford Cryosystems Cryostream 800 plus». Стратегия съемки состояла из нескольких стандартных ω -сканов с шириной кадра 0.5°. Уточнение параметров элементарной ячейки, сбор и редукция данных и введение поправки на поглощение выполняли в пакете программ Bruker APEX3 v.2019.1-0 [41]. Измеренные $hklF$ массивы данных обрабатывались в программе Olex2 v.1.5 [42] с применением SHELXT v.2018/2 [43] и SHELXL v.2018/3 [44] для расшифровки и уточнения структурной модели соответственно. Структурные параметры и детали экспериментов приведены в табл. 1. Полученные CIF файлы депонированы в Кембриджский кристаллографический дата-центр (CCDC) под номерами 2475381 и 2475382 и могут быть скачаны по адресу: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Т а б л и ц а 1

ПЭЯ и детали уточнения структур новых полиморфных модификаций [Mg(tmeda)(thd) $_2$]

Параметр	[Mg(tmeda)(thd) $_2$]	
Формула	C $_{28}$ H $_{54}$ MgN $_2$ O $_4$	
Молекулярная масса	507.04	
Температура, К	250	200
Модификация	II	III
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	$C2/c$	$P\bar{1}$
$a, b, c, \text{\AA}$	10.3585(8), 17.0505(16), 19.0407(17)	9.6863(5), 10.0069(5), 19.1822(9)
α, β, γ , град.	90, 91.303(4), 90	87.995(2), 89.177(2), 62.910(2)
$V, \text{\AA}^3$	3362.1(5)	1654.33(14)
Z	4	2
$V/Z, \text{\AA}^3$	840.5	827.17
$\rho_{\text{расч}}, \text{г/см}^3$	1.002	1.018
Коэффициент поглощения, мм $^{-1}$	0.082	0.083
$F(000)$	1120	560
Размер кристалла, мм 3	0.25×0.2×0.2	0.2×0.2×0.15
Диапазон сбора данных по 2θ , град.	4.602–51.444	4.724– 51.364
Диапазон индексов h, k, l	$-12 \leq h \leq 12, 0 \leq k \leq 20,$ $0 \leq l \leq 23$	$-11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12,$ $-23 \leq l \leq 23$
Полнота сбора данных ($\theta = 25.25^\circ$), %	99.1	99.1
Число рефлексов измеренных / независимых	18229 / 5385	37322 / 11762
R_{int}	0.0580	0.0424
Число рефлексов / ограничений / параметров	5385 / 97 / 258	11762 / 0 / 333
S -фактор по F^2	1.037	1.043
R -фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0792, wR_2 = 0.1928$	$R_1 = 0.0650, wR_2 = 0.1698$
R -фактор (все данные)	$R_1 = 0.1310, wR_2 = 0.2199$	$R_1 = 0.1052, wR_2 = 0.1939$
Макс. и мин. остаточной электронной плотности, е/ $\text{\AA}^3$	0.24 и –0.20	0.41 и –0.22
CCDC №	2475381	2475382

Квантово-химические расчеты. Все периодические квантово-химические расчеты проведены в пакете Quantum Espresso 7.4 [45–47] с использованием функционала PBEsol [48] с дисперсионной поправкой D3(BJ) [49], плосковолнового базиса с отсечкой кинетической энергии 90 Ry для волновых функций и 540 Ry для зарядовой плотности и потенциала. Атомные псевдопотенциалы взяты из библиотеки SS SP Precision [50]: псевдопотенциалы для атомов С и О относятся к семейству projector-augmented wave (PAW), для атомов Mg – ultrasoft (US), для атомов Н, N и F – norm-conserving (NC) [51–55]. Выбраны $5\times 3\times 3$, $5\times 5\times 3$ и $6\times 5\times 3$ *k*-решетки Монкхорста – Пака для полиморфов **I–III** с пространственными группами $P2_1/n$ [23], $C2/c$ и $P\bar{1}$ соответственно. Электронная энергия изолированной молекулы $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$ рассчитывалась в Г-точке с поправкой [56] с использованием кубической элементарной ячейки с ребром 30 Å с ядром магния в центре ячейки. Проведена оптимизация как положений атомов, так и элементарной ячейки с критериями сходимости по энергии $1\cdot 10^{-5}$ Ry и силам, действующим на атомы, $5\cdot 10^{-4}$ Ry/a₀. При оптимизации ячеек $P2_1/n$ и $C2/c$ для каждого варианта разупорядочения формировали собственную ячейку, оставляя только атомы с одной заселенностью позиций. В процессе оптимизации подобные варианты оказывались в одном минимуме поверхности потенциальной энергии. Энергии кристаллических решеток вычислены как разность электронной энергии периодической структуры, приходящейся на одну формульную единицу, и электронной энергии изолированной молекулы. Приведены полные электронные энергии, оптимизированные координаты атомов и сравнение экспериментальных и рассчитанных параметров ячеек и молекул (Supplementary materials*).

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Исследование термодинамики фазовых переходов комплекса выполнено на ДСК-калориметре «Netzsch DSC 204 F1 Phoenix». Эксперименты проводили методом теплового потока: образцы массой 4.9–12.5 мг помещали в алюминиевые тигли закрытого типа и нагревали с постоянной скоростью 10 К/мин в атмосфере Ar (25 мл/мин). Информация о калибровке прибора и обработке результатов представлена в [57]. Стандартная погрешность определения температуры составила ± 0.2 К, а энтальпии процесса – не более 2 %.

Тензиметрия. Давление насыщенных паров комплекса определяли с помощью метода потока с использованием аргона в качестве инертного газа-носителя. Подробное описание установки и методологии проведения эксперимента представлено в [25]. Расчет давления паров p_i проводили следующим образом:

$$p_i = \frac{m_i \cdot R \cdot T}{M_i \cdot V}, \quad V = \frac{(n_{\text{Ar}} + n_i) \cdot R \cdot T}{P_a}, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная; m_i – масса транспортируемого соединения; M_i – молярная масса вещества; V – объем транспортирующего газа, состоящего из n_{Ar} молей инертного газа-носителя и n_i молей исследуемого образца; P_a и T – атмосферное давление и температура, при которых измерена скорость потока газа. Относительная погрешность измерения не превышала 4 %. Первичные данные приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Давления насыщенных паров $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$

T , К	P_a , Па	m_i , мг	$v(\text{Ar})$, л/ч	$V(\text{Ar})$, л	T_a , К	p_i , Па	$p_{\text{расч}}$, Па	Δp , %
1	2	3	4	5	6	7	8	9

$$\ln(p / p_{\text{ref}}) = \frac{455.5}{R} - \frac{158727.4}{RT} - \frac{126.4}{R} \ln \frac{T}{298.15}$$

393.2	100500	10.57	3.989	6.65	295.2	7.69	7.57	1.56
398.3	100500	10.53	3.962	4.29	295.2	11.9	11.6	2.52

* Supplementary materials для этой статьи доступны для авторизованных пользователей по ссылке doi 10.26902/JSC_id154791.

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
403.5	100500	11.28	4.033	3.02	295.2	18.1	17.7	2.21
407.7	101300	10.26	4.004	2.00	295.2	24.8	24.6	0.81
412.5	101300	9.66	3.581	1.37	295.2	34.1	35.5	–4.10
418.9	101300	11.69	3.000	1.00	295.2	56.6	56.9	–0.53
379.4	100500	10.14	3.570	22.3	295.2	2.20	2.23	–1.36
388.2	100500	11.30	3.877	11.0	295.2	4.98	4.92	1.20
384.2	100500	12.48	3.967	17.9	295.2	3.37	3.45	–2.37
412.8	100500	11.17	3.581	1.49	295.2	36.5	36.3	0.55

$$\text{IV (высокотемпературная фаза)} \quad \ln(p / p_{\text{ref}}) = \frac{391.9}{R} - \frac{132321.2}{RT} - \frac{126.4}{R} \ln \frac{T}{298.15}$$

429.0	100500	9.46	2.036	0.512	295.2	89.3	90.5	–1.34
438.1	100500	10.89	1.427	0.357	295.2	148	142	4.05
443.7	100500	12.23	1.245	0.311	295.2	190	185	2.63
449.1	100000	11.29	1.130	0.226	295.2	241	237	1.66
432.8	100000	10.22	1.390	0.463	293.2	106	110	–3.77
458.7	100000	13.67	1.104	0.184	294.2	357	361	–1.12
463.0	100000	14.17	0.958	0.160	294.2	426	433	–1.64

П р и м е ч а н и я. Данные: p_i – экспериментальные; $p_{\text{расч}}$ – из соответствующих уравнений ($p_{\text{ref}} = 1$ Па); P_a – атмосферное давление; m_i – масса перенесенного вещества, охлажденного при комнатной температуре T_a , $v(\text{Ar})$ – скорость газа-носителя; $V(\text{Ar})$ – объем перенесенного газа-носителя при комнатной температуре T_a и атмосферном давлении P_a в течение эксперимента, $\Delta p = \frac{p_i - p_{\text{расч}}}{p_i} \cdot 100 \%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и характеристика. Ранее исследования $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$ выполнялись для образцов, полученных разными способами (*in situ* синтез [26, 30] или внедрение tmeda в $[\text{Mg}_2(\text{thd})_4]$ [23]), но очищенных методом перекристаллизации. В частности, структурные данные получены для кристаллов, выращенных из пентана [26] и гексана (или этанола, не уточнено [23]), а термодинамические – для образцов из толуола [30]. Во всех случаях формировалась полиморфная модификация **I** (пространственная группа $P2_1/n$), которая изоструктурна изоформульному комплексу никеля (CCDC 169015) и соответствующему производному с N,N,N',N'-тетраметилпропилендиамином $[\text{Ni}(\text{tmpda})(\text{thd})_2]$ (CCDC 169016) [58]. В данной работе нами расширен диапазон условий: показано, что из хлорорганических растворителей также формируются поликристаллы **I**, и быстрое высаливание не приводит к образованию другой фазы (рис. 1).

Впервые показано, что в результате сублимации $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$ независимо от условий кристаллизуется другая полиморфная модификация **II** (пространственная группа $C2/c$, рис. 2). Она изоструктурна родственному комплексу $[\text{Mg}(\text{tmpda})(\text{thd})_2]$ (CCDC 1974810) [59]. Последующая перекристаллизация обратно сублимата **II** из органических растворителей приводит к формированию **I** (рис. 1). Оба полиморфа стабильны при хранении на воздухе (рис. 1 и 2, спустя четыре месяца). Однако после четырех лет хранения образца **II** на дифрактограмме возникли малоинтенсивные рефлексы фазы **I** (рис. 2). Таким образом, сублимат $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$, по-видимому, является метастабильной фазой, но превращение **II** в **I** заторможено кинетически. Образование метастабильных модификаций при сублимации типично для соединений различных классов, включая β -дикетонатные комплексы [60–63].

Кристаллическая структура новых полиморфных модификаций. Кристаллы **II** изучены методом РСА при разных температурах. Молекулярная структура и упаковка молекул при

250 и 200 К показаны на рис. 3. ПЭЯ и детали уточнения структур приведены в табл. 1, длины связей, величины углов между связями и прочие геометрические параметры – в табл. 3.

При 250 К кристаллы $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$ II имеют моноклинную сингонию с пространственной группой $C2/c$ и $Z' = 0.5$. Молекула комплекса (рис. 3a) состоит из центрального атома магния и бидентатных лигандов – двух симметрично-эквивалентных thd и одного tmeda – это дает металлоцентру типичную октаэдрическую координацию с узлом MgO_4N_2 . Длины связей Mg—O составляют 1.995(3) и 2.037(2) Å, а Mg—N – 2.18(3) и 2.40(2) Å. Хелатный угол O—Mg—O не-

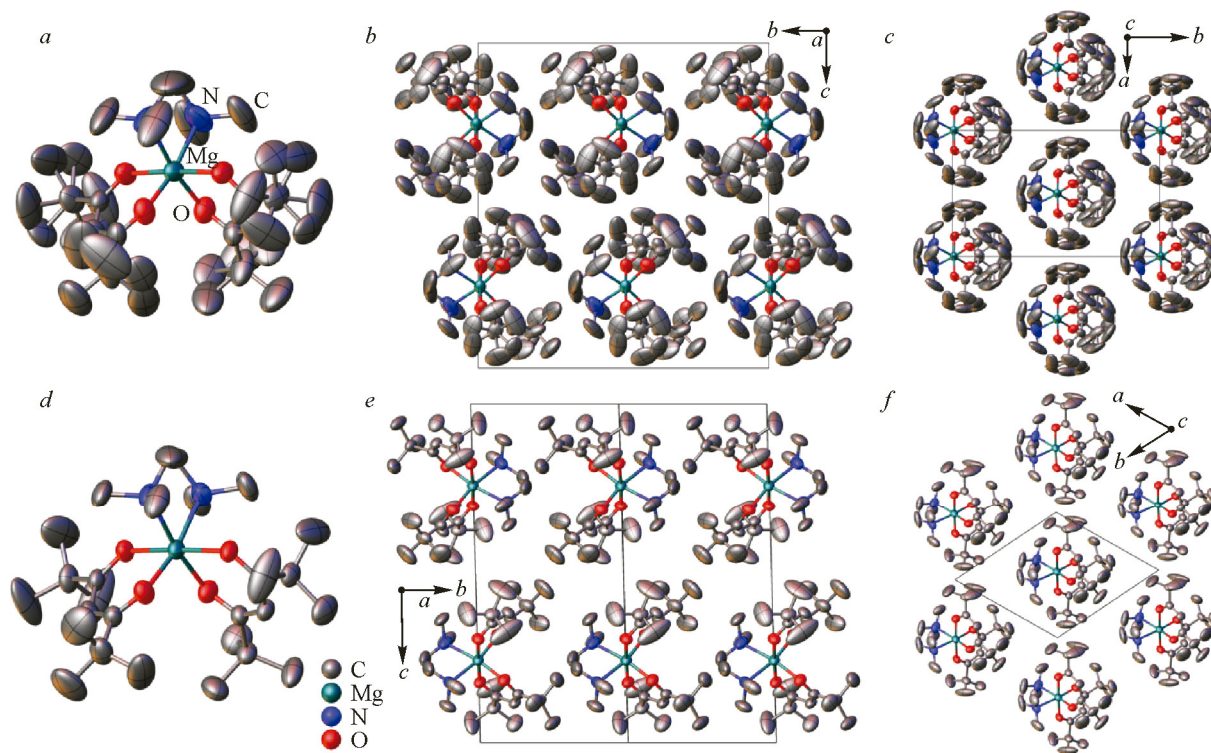


Рис. 3. Строение новых полиморфных модификаций $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$: структура молекулы, упаковка слоями перпендикулярно оси c и внутри одного слоя для II (a – c) и III (d – f). Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью

Т а б л и ц а 3

Избранные параметры молекул $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$ в разных полиморфных модификациях
(в угловых скобках приведены средние значения)

Связь	I, $P2_1/n$, 193 К	II, $C2/c$, 250 К	III, $P\bar{1}$, 200 К
$d(\text{Mg—O})$, Å	1.990(2)–2.019(2)	1.995(3)–2.037(2)	2.000(2)–2.038(2)
$\langle d(\text{Mg—O}) \rangle$, Å	2.008	2.016	2.020
$d(\text{Mg—N})$, Å	2.261(2)–2.293(3)	2.18(3)–2.40(2)	2.271(3)–2.283(3)
$\langle d(\text{Mg—N}) \rangle$, Å	2.277	2.29	2.277
$\theta(\text{O—Mg—O})$, град.	86.37(8)–86.42(8)	85.93(10)	86.27(9)–86.49(9)
$\langle \theta(\text{O—Mg—O}) \rangle$, град.	86.4	85.9	86.4
$\theta(\text{N—Mg—N})$, град.	79.24(10)	78.92(10)	79.70(13)
Перегиб металлоциклов по линии $\{\text{O} \cdots \text{O}\}$, град.	18.99(8) и 17.21(12)	16.70(14)	13.61(14) и 15.84(14)
$d(\text{Mg} \cdots \text{Mg})$, Å	9.191(2)	9.523(1)	9.248(1)

сколько больше N—Mg—N : $85.93(10)$ против $81.05(19)^\circ$. Металлоциклы, образованные thd -лигандами, неплоские и имеют заметный перегиб по линии $\text{O}\cdots\text{O}$: угол перегиба между плоскостями O—Mg—O и O—C—C—O $16.80(17)^\circ$. Все четыре концевые $t\text{Bu}$ -группы разупорядочены, лиганд tmeda также разупорядочен по двум позициям элементом симметрии, что указывает на значительные колебания молекул $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$ в кристалле. Молекулы комплекса упакованы слоями перпендикулярно оси c (рис. 3*b*). В каждом слое они развернуты tmeda -лигандом «вперед» или «назад» относительно оси b , при этом в пределах одного слоя (рис. 3*c*) наблюдается выраженный гексагональный мотив упаковки. Кратчайшее расстояние $\text{Mg}\cdots\text{Mg}$ отмечается между слоями молекул вдоль оси c и составляет $9.523(1) \text{ \AA}$.

При охлаждении до 200 K кристалл **II** испытывает фазовый переход с понижением симметрии и расщепляется на два триклинных домена **III** с пространственной группой $P\bar{1}$ и $Z' = 1$, связанных друг с другом разворотом на 180° вокруг оси (1–10). При 250 K примитивная ячейка для **II** имеет следующие параметры: $a = 9.89$, $b = 9.89$, $c = 19.04 \text{ \AA}$, $\alpha = 90$, $\beta = 90.68$, $\gamma = 117.4468^\circ$. При 200 K эти ПЭЯ искажаются: $a = 9.69$, $b = 10.01$, $c = 19.18 \text{ \AA}$, $\alpha = 80.00$, $\beta = 90.82$, $\gamma = 117.09^\circ$. Таким образом, при переходе **II** $\rightarrow$ **III** наблюдается одновременное уменьшение параметра a и угла α и увеличение параметра b , тогда как параметр c увеличивается незначительно, а углы β и γ практически не меняются.

В модификации **III** все атомы в молекуле $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$ симметрично-независимые, а все концевые трет- бутильные группы упорядочены (рис. 3*d*). Длины связей Mg—O и Mg—N лежат в диапазонах $2.000(2)–2.038(2)$ и $2.271(3)–2.283(3) \text{ \AA}$ соответственно. Следовательно, несмотря на фазовый переход геометрия центрального каркаса молекулы $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$ меняется незначительно. Наибольшие изменения отмечаются в углах перегиба β -дикетонатного металлоцикла (уменьшение до $13.61(14)$ и $15.84(14)^\circ$) и, по-видимому, вызваны упорядочением терминальных $t\text{Bu}$ -групп.

Изменения в кристаллической упаковке молекул более выражены. В кристаллах **II** расстояние $\text{Mg}\cdots\text{Mg}$ вдоль оси c составляет $9.523(1) \text{ \AA}$ для всех молекул, а в **III** чередуется между $9.248(1)$ и $9.964(1) \text{ \AA}$, т.е. слои молекул $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$ попарно сближены (рис. 3*e*). При этом в **II** внутри одного слоя расстояния $\text{Mg}\cdots\text{Mg}$ между соседними молекулами равны $10.359(1)$, $9.975(2)$ и $9.975(2) \text{ \AA}$, а в **III** – $10.280(1)$, $10.007(2)$ и $9.686(2) \text{ \AA}$, т.е. дистанции между определенными парами молекул в слое становятся меньше, чем между слоями (рис. 3*f*).

В ранее известной полиморфной модификации **I** (пространственная группа $P2_1/n$, $Z' = 1$) [26] разупорядочена только одна терминальная $t\text{Bu}$ -группа (рис. 4*a*). Структурные данные позволяют предположить, что, в отличие от **II**, полиморф **I**, по-видимому, не проявляет низкотемпературных фазовых превращений: две доступные в CSD структуры получены при 153 [26]

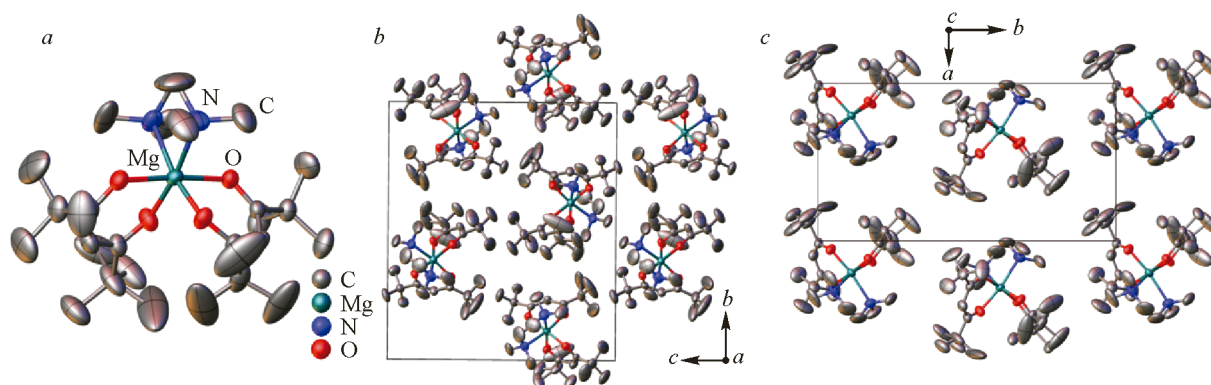


Рис. 4. Строение полиморфа $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$ **I**, получаемого при кристаллизации из раствора: структура молекулы (*a*), гексагональный мотив вдоль оси a (*b*) и сдвиг стопок молекул (*c*). Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью

и 193 К [23], и дифрактограмма образцов при комнатной температуре соответствует этому полиморфу. Данное наблюдение можно объяснить наличием разупорядочения наиболее лабильной терминальной группы уже при наиболее низкой температуре.

Примечательно, что модификация **I** имеет схожие с **II** ПЭЯ: $a = 10.091$, $b = 19.33$, $c = 17.021$ Å, $\beta = 93.25^\circ$. При этом упаковка молекул **I** заметно отличается: гексагональный мотив реализуется вдоль короткой оси a , однако отдельных слоев молекул не наблюдается, поскольку стопки молекул вдоль оси a сдвинуты относительно друг друга (рис. 4*b, c*). Кратчайшее расстояние $\text{Mg} \cdots \text{Mg}$ в **I** [23] составляет $9.191(2)$ Å, а значение V/Z равно 820.25 против 827.17 Å³ в модификации **III** при практически аналогичной температуре (193 vs. 200 К). Таким образом, в модификации **I** молекулы упакованы плотнее, хотя их геометрия почти не отличается (табл. 3), за исключением несколько больших значений углов перегиба β -дикетонатных металлоциклов.

Для родственного фторированного комплекса с трифторацетилацетоном $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{tfac})_2]$ [64] также существуют две полиморфных модификации в моноклинных ячейках P и C , причем последний полиморф имеет идентичный **II** мотив упаковки. Однако мотив упаковки моноклинной P модификации отличается от **I**, а в структуре моноклинного C полиморфа нет какого-либо разупорядочения.

Относительная стабильность и энергия кристаллических решеток полиморфов. Для выявления энергетических различий между модификациями **I–III** привлечены квантово-химические расчеты на основании структурных данных (табл. 4, Supplementary materials). В частности, расчеты электронных энергий при 0 К могут применяться в качестве первого шага определения относительной стабильности полиморфных модификаций [65]. В нашем случае относительные энергии ячеек различаются не более чем на 2.5 кДж/моль, что меньше точности в 1 ккал/моль (4.18 кДж/моль), принятой для функционалов GGA (Generalized Gradient Approximation), к которым относится использованный нами PBEsol [66]. Аналогичным образом близки энергии кристаллических ячеек, которые находятся в прямой корреляции с энтальпиями сублимации [67]. Таким образом, результаты расчетов позволяют предполагать близкие термические свойства рассматриваемых полиморфных модификаций.

Термические свойства в конденсированной фазе. Порошковые образцы **I** и **II** изучены методом ДСК в широком диапазоне температур (413–523 К). Согласно калориметрическим исследованиям новая фаза $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$ **II** в диапазоне температур от комнатной до 523 К претерпевает два эндотермических превращения: твердофазный переход **II–IV** (см. Экспериментальную часть) и плавление (табл. 5). Поведение аналогично уже изученной модификации **I** [30], значения температур фазовых превращений также близки (табл. 5). Включение в сферу исследований низкотемпературной области позволило выявить воспроизводящийся при повторных нагревах эндотермический пик при 248.2 ± 0.2 К, который согласно результатам РСА соответствует превращению **III–II** (табл. 5). Для фазы **I** подобные превращения отсутствуют. Проведено несколько экспериментов с разными навесками комплекса, в итоге получены значения температур ($T_{\text{фп}}$) и термодинамических характеристик энтальпии и энтропии всех переходов с погрешностями для 95%-ного доверительного интервала (табл. 5).

Исследование процесса парообразования II. Давление насыщенных паров над новой фазой $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$ определено методом потока в интервале температур 379–463 К, получено

Т а б л и ц а 4

Результаты квантово-химических расчетов для полиморфных модификаций $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$

Параметр	I , $P2_1/n$	II , $C2/c$	III , $P\bar{1}$
Относительная электронная энергия на формульную единицу, кДж/моль	2.3	1.4	0
Плотность (расчет / эксп. из данных РСА), г/см ³	1.098 / 1.026	1.125 / 1.002	1.120 / 1.018
Энергия кристаллической решетки, кДж/моль	–132.6	–133.5	–135.0

Т а б л и ц а 5

Температуры ($T_{\text{фп}}^{\#1}$) и термодинамические характеристики энтальпии ($\Delta_{\text{фп}} H_m^0$)
и энтропии ($\Delta_{\text{фп}} S_m^0$) фазовых переходов для $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$ в конденсированном состоянии

Фазовый переход	$T_{\text{фп}}, \text{K}$	$\Delta_{\text{фп}} H_m^0(T_{\text{фп}}), \text{кДж/моль}$	$\Delta_{\text{фп}} S_m^0(T_{\text{фп}}), \text{Дж/(моль} \cdot \text{K)}$
Образец II			
Низкотемпературный (III–II)	248.2±0.2	4.43±0.09	17.8±0.3
Высокотемпературный (II–IV)	421.7±0.2	22.3±0.6	52.9±1.4
Плавление	488.6±0.2	11.0±0.4	22.5±0.8
Образец I [30]			
Высокотемпературный	420.7±0.5	14.9±0.2	35.4±0.4
Плавление	489.0±0.5	8.2±0.4	16.8±0.7

^{#1} Стандартная погрешность $u(T) = 0.2 \text{ K}$.

^{#2} Расширенные неопределенности для 95%-ного доверительного интервала.

10 точек над II и 7 точек над IV (рис. 5). Экспериментальные данные обработаны с помощью уравнения [68, 69]:

$$R \cdot \ln(p / p_{\text{ref}}) = a + b / T + \Delta_{\text{ТВ}}^{\text{r}} C_{p,m}^0 \cdot \ln(T / T_0), \quad (2)$$

где a и b – подгоночные параметры; $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{r}} C_{p,m}^0$ – разность молярных изобарных теплоемкостей газовой и кристаллической фаз; T_0 – произвольная температура, выбранная нами равной 298.15 K; $p_{\text{ref}} = 1 \text{ Па}$. Стандартная молярная энтальпия $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{r}} H_m^0$ и энтропия $\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{r}} S_m^0$ сублимации при температуре T могут быть получены из уравнения (2) следующим образом:

$$\Delta_{\text{ТВ}}^{\text{r}} H_m^0(T) = -b + \Delta_{\text{ТВ}}^{\text{r}} C_{p,m}^0 \cdot T, \quad (3)$$

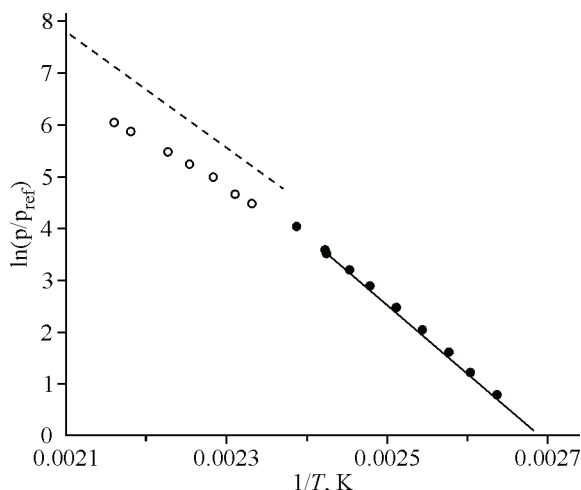


Рис. 5. Температурные зависимости давления насыщенных паров над твердым $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$: образец полиморфа II (эта работа) до (закрашенные круги) и после (незакрашенные круги) высокотемпературного твердофазного перехода и полиморфа I [30] до (сплошная линия) и после (штриховая линия) высокотемпературного твердофазного перехода, $p_{\text{ref}} = 1 \text{ Па}$

Т а б л и ц а 6

Значения стандартной молярной энтальпии $\Delta_{\text{тв}}^{\text{r}} H_m^0(T)$ и стандартной молярной энтропии $\Delta_{\text{тв}}^{\text{r}} S_m^0(T)$ сублимации $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$ при средней температуре $T_{\text{ср}}$ экспериментального интервала ΔT и при 298.15 К^{#1}

Фаза (метод) ^{#2}	$\Delta T (T_{\text{ср}})$, К	n ^{#3}	$\Delta_{\text{тв}}^{\text{r}} H_m^0(T_{\text{ср}})$, кДж/моль	$\Delta_{\text{тв}}^{\text{r}} S_m^0(T_{\text{ср}})$, Дж/(моль·К)	$\Delta_{\text{тв}}^{\text{r}} H_m^0(298.15 \text{ К})$, кДж/моль	$\Delta_{\text{тв}}^{\text{r}} S_m^0(298.15 \text{ К})$, Дж/(моль·К)
II (II)	379–419 (399)	10	108.4±1.7	196.7±3.0	121.1±2.8	233.5±5.5
Высокотемпературная IV (II)	429–463 (446)	7	76.0±3.6	118.9±5.6	94.7±4.8	169.8±8.6
I (II)	373–413 (393)	9	110.8±2.0 [25, 30]	202.6±5.5 [25, 30]	122.8±4.2 [25]	237.6±8.0 [25]
Высокотемпературная (C)	422–475 (449)	30	93.5±2.4 [30]	166±4 [30]	112.5±4.8	217.6±9.0

^{#1} К значениям энтальпий и энтропий сублимации приведены расширенные неопределенности для 95%-ного доверительного интервала, которые рассчитаны согласно методике, описанной в [70], и включают неопределенности, связанные с условиями проведения эксперимента, обработки и отнесением характеристик к референсной температуре $T = 298.15 \text{ К}$.

^{#2} Метод потока – II, статический метод с мембранным нуль-манометром – C.

^{#3} Количество экспериментальных точек.

$$\Delta_{\text{тв}}^{\text{r}} S_m^0(T) = \Delta_{\text{тв}}^{\text{r}} H_m^0(T) / T + R \cdot \ln(p / 10^5 p_{\text{ref}}). \quad (4)$$

Величина $\Delta_{\text{тв}}^{\text{r}} C_{p,m}^0(298.15 \text{ К}) = 126.4 \text{ Дж/(моль·К)}$ взята из [25]. Полученные в результате статистической обработки экспериментальных данных по давлению насыщенных паров в соответствии с уравнением (2) температурные зависимости $p(T)$ представлены в табл. 2. Значения термодинамических величин энтальпии и энтропии сублимации, рассчитанные при средней температуре экспериментального интервала и при эталонной температуре 298.15 К (с комбинированными погрешностями для 95%-ного доверительного интервала, полученными в соответствии с методикой, описанной в [70]), представлены в табл. 6. В целях сравнения в табл. 6 включены единообразно обработанные термодинамические данные по $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$ **I**, опубликованные нами ранее [25, 30].

Сравнение совокупности данных (табл. 6, рис. 5) свидетельствует о том, что полиморфы **I** и **II** обладают очень близкими термическими свойствами: энтальпии сублимации при 298.15 К равны в пределах погрешностей, значения давления их насыщенных паров практически неразличимы. Разница в давлении насыщенных паров, которая сопровождается более резким понижением значения энтальпии сублимации в случае **II**, наблюдается после высокотемпературного твердофазного перехода, что может указывать на различное строение высокотемпературных модификаций, получаемых из **I** и **II**, но подтверждение этой гипотезы требует отдельного исследования. Полиморф **II** также отличает наличие перехода **III–II** в низкотемпературной области, который протекает с поглощением тепла. Используя комбинацию калориметрических и тензиметрических данных, можно оценить энтальпию сублимации **III** при 298.15 К, которая составит $\Delta_{\text{тв}}^{\text{r}} H_m^0(298.15 \text{ К}) = 125.4 \pm 2.6 \text{ кДж/моль}$. Полученные значения энтальпии сублимации **I**, **II** и **III** прекрасно коррелируют с результатами расчета энергии кристаллической решетки (табл. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые показано, что при перекристаллизации и сублимации $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{thd})_2]$ формируются разные полиморфные модификации **I** и **II**: пространственные группы $P2_1/n$ и $C2/c$ соот-

ветственно. В кристаллах новой модификации **II** молекулы упакованы в слои перпендикулярно оси *c*, в пределах одного слоя отмечается выраженный гексагональный мотив упаковки, тогда как в **I** молекулы упакованы плотнее, гексагональный мотив реализуется вдоль короткой оси *a*, причем отдельных слоев не наблюдается. Появление спустя четыре года хранения на дифрактограмме образца **II** рефлексов, соответствующих фазе **I**, указывает на то, что изучаемый в этой работе полиморф, по-видимому, принадлежит метастабильной фазе, превращение которой в стабильную кинетически заторможено. Термические свойства **I** и **II** (летучесть и поведение в конденсированной фазе) в интервале температур парообразования прекурсоров в процессах MOCVD очень близки. Значимые особенности наблюдаются в высокотемпературной области и касаются существенных отличий в давлениях насыщенных паров после структурного превращения, а также в низкотемпературной, в которой у полиморфа **II** обнаружен еще один структурный переход, вызванный упорядочением *t*Bu-групп и сопровождающийся понижением симметрии с образованием фазы **III** (пространственная группа $P\bar{1}$). Согласно ТФП расчетам энергетические характеристики всех трех модификаций очень близки (различия не более 2.4 кДж/моль), что обуславливает близкие термические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00252). Авторы благодарны Министерству высшего образования и науки и Центру коллективного пользования Института неорганической химии СО РАН за возможность получения калориметрических и рентгенодифракционных данных и Информационно-вычислительному центру Новосибирского государственного университета за предоставленные вычислительные ресурсы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J.-L. Yang, K.-W. Liu, D.-Z. Shen. Recent progress of ZnMgO ultraviolet photodetector. *Chin. Phys. B*, **2017**, 26(4), 047308. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/4/047308>
2. X. Hou, K.-L. Choy. Processing and applications of aerosol-assisted chemical vapor deposition. *Chem. Vapor Deposition*, **2006**, 12(10), 583–596. <https://doi.org/10.1002/cvde.200600033>
3. I.G. Vasilyeva, E.S. Vikulova, A.A. Pochtar, N.B. Morozova. Mixed films based on MgO for secondary electron emission application: General trends and MOCVD prospects. *Coatings*, **2021**, 11(2), 176. <https://doi.org/10.3390/coatings11020176>
4. J.P. Singh, V. Singh, A. Sharma, G. Pandey, K.H. Chae, S. Lee. Approaches to synthesize MgO nanostructures for diverse applications. *Heliyon*, **2020**, 6(9), e04882. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04882>
5. F. Lo Presti, A.L. Pellegrino, G. Malandrino. Journey of a molecule from the solid to the gas phase and vice versa: direct estimation of vapor pressure of alkaline-earth metalorganic precursors for atmospheric pressure vapor phase deposition of fluoride films. *Dalton Trans.*, **2022**, 51(18), 7352–7362. <https://doi.org/10.1039/d2dt00479h>
6. L. Wang, Y. Yang, J. Ni, C.L. Stern, T.J. Marks. Synthesis and characterization of low-melting, highly volatile magnesium MOCVD precursors and their implementation in MgO thin film growth. *Chem. Mater.*, **2005**, 17(23), 5697–5704. <https://doi.org/10.1021/cm0512528>
7. E.S. Vikulova, K.V. Zherikova, S.V. Sysoev, A.E. Turgambaeva, S.V. Trubin, N.B. Morozova, I.K. Igumenov. Thermochemical investigation of perspective MOCVD precursor of MgO functional layers. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2019**, 137(3), 923–930. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-07991-y>
8. K.S. Kang, S.Y. Jeong, E.G. Jeong, K.C. Choi. Reliable high temperature, high humidity flexible thin film encapsulation using Al₂O₃/MgO nanolaminates for flexible OLEDs. *Nano Res.*, **2020**, 13(10), 2716–2725. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2915-5>
9. A. O'Mahony, C.A. Craven, M.J. Minot, M.A. Popecki, J.M. Renaud, D.C. Bennis, J.L. Bond, M.E. Stochaj, M.R. Foley, B.W. Adams, A.U. Mane, J.W. Elam, C. Ertley, O.H.W. Siegmund. Atomic layer deposition of alternative glass microchannel plates. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **2016**, 34(1), 01A128. <https://doi.org/10.1116/1.4936231>
10. M.R. Hill, A.W. Jones, J.J. Russell, N.K. Roberts, R.N. Lamb. Dialkylcarbamato magnesium cluster complexes: Precursors to the single-source chemical vapour deposition of high quality MgO thin films. *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14(21), 3198. <https://doi.org/10.1039/b405816j>

11. S.D. Ponja, I.P. Parkin, C.J. Carmalt. Magnesium oxide thin films with tunable crystallographic preferred orientation *via* aerosol-assisted CVD. *Chem. Vap. Deposition*, **2015**, 21(4-5-6), 145–149. <https://doi.org/10.1002/cvde.201507156>
12. J.-H. Boo, S.-B. Lee, K.-S. Yu, W. Koh, Y. Kim. Growth of magnesium oxide thin films using single molecular precursors by metal–organic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, **1999**, 341(1–2), 63–67. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01524-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01524-7)
13. T. Hatanpää, J. Ihanus, J. Kansikas, I. Mutikainen, M. Ritala, M. Leskelä. Properties of $[\text{Mg}_2(\text{thd})_4]$ as a precursor for atomic layer deposition of MgO thin films and crystal structures of $[\text{Mg}_2(\text{thd})_4]$ and $[\text{Mg}(\text{thd})_2(\text{EtOH})_2]$. *Chem. Mater.*, **1999**, 11(7), 1846–1852. <https://doi.org/10.1021/cm991008e>
14. G. Carta, N. El Habra, L. Crociani, G. Rossetto, P. Zanella, A. Zanella, G. Paolucci, D. Barreca, E. Tondello. CVD of MgO thin films from bis(methylcyclopentadienyl) magnesium. *Chem. Vap. Deposition*, **2007**, 13(4), 185–189. <https://doi.org/10.1002/cvde.200606574>
15. W. Kang, B.J. Choi, J.H. Han. Growth characteristics and film properties of plasma-enhanced and thermal atomic-layer-deposited magnesium oxide thin films prepared using bis(ethylcyclopentadienyl)magnesium precursor. *Ceram. Int.*, **2020**, 46(8), 10115–10120. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.001>
16. D.Y. Kim, G.S. Girolami. Highly volatile magnesium complexes with the aminodiboranate anion, a new chelating borohydride. Synthesis and characterization of $\text{Mg}(\text{H}_3\text{BNMe}_2\text{BH}_3)_2$ and related compounds. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49(11), 4942–4948. <https://doi.org/10.1021/ic1000667>
17. C.M. Caroff, G.S. Girolami. Structural and spectroscopic studies of steric and electronic substituent effects in a series of magnesium aminodiboranates $\text{Mg}[(\text{BH}_3)_2\text{NMeR}]_2$. *Inorg. Chem.*, **2023**, 62(7), 3116–3122. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03963>
18. A.R. Sadique, M.J. Heeg, C.H. Winter. Monomeric and dimeric amidinate complexes of magnesium. *Inorg. Chem.*, **2001**, 40(25), 6349–6355. <https://doi.org/10.1021/ic0106928>
19. J.S. Matthews, O. Just, B. Obi-Johnson, W.S. Rees, Jr. CVD of MgO from a $\text{Mg}(\beta\text{-ketoiminate})_2$: Preparation, characterization, and utilization of an intramolecularly stabilized, highly volatile, thermally robust precursor. *Chem. Vap. Deposition*, **2000**, 6(3), 129–132. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3862\(200006\)6:3<129::aid-cvde129>3.0.co;2-x](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3862(200006)6:3<129::aid-cvde129>3.0.co;2-x)
20. E. Pousaneh, T. Rüffer, K. Assim, V. Dzhagan, J. Noll, D.R.T. Zahn, L. Mertens, M. Mehring, S.E. Schulz, H. Lang. Magnesium β -ketoiminates as CVD precursors for MgO formation. *RSC Adv.*, **2018**, 8(35), 19668–19678. <https://doi.org/10.1039/c8ra01851k>
21. B. Sedai, M.J. Heeg, C.H. Winter. Magnesium complexes containing β -ketiminate and β -diketiminato ligands with dimethylamino substituents on the ligand core nitrogen atoms. *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693(23), 3495–3503. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.08.022>
22. C.E. Schmit, G.S. Girolami. Volatile $\text{N,N}'$ -dialkyl- β -dialdiminato complexes of magnesium and zinc as possible chemical vapor deposition precursors. *Polyhedron*, **2024**, 256, 116985. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2024.116985>
23. T. Hatanpää, J. Kansikas, I. Mutikainen, M. Leskelä. Ancillary ligand effect on the properties of « $\text{Mg}(\text{thd})_2$ » and crystal structures of $[\text{Mg}(\text{thd})_2(\text{ethylenediamine})]_2$, $[\text{Mg}(\text{thd})_2(\text{tmeda})]$, and $[\text{Mg}(\text{thd})_2(\text{trien})]^\dagger$. *Inorg. Chem.*, **2001**, 40(4), 788–794. <https://doi.org/10.1021/ic000310i>
24. M. Maria, J. Selvakumar, V.S. Raghunathan, K.S. Nagaraja. Role of thermal stability and vapor pressure of bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)magnesium(II) and its triamine adduct in producing magnesium oxide thin film using a plasma-assisted LICVD process. *Surf. Coatings Technol.*, **2009**, 204(1–2), 222–227. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.07.022>
25. K.V. Zherikova, E.S. Vikulova, A.M. Makarenko, E.A. Rikhter, L.N. Zelenina. Thermochemical study of volatile heteroligand magnesium complexes with 2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dione and aromatic diamines. *Thermochim. Acta*, **2020**, 689, 178643. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178643>
26. J.R. Babcock, D.D. Benson, A. Wang, N.L. Edleman, J.A. Belot, M.V. Metz, T.J. Marks. Polydentate amines as CVD precursor ancillary ligands. Epitaxial MgO thin-film growth using a highly volatile, thermally and air-stable magnesium precursor. *Chem. Vap. Deposition*, **2000**, 6(4), 180–183. [https://doi.org/10.1002/1521-3862\(200008\)6:4<180::aid-cvde180>3.0.co;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3862(200008)6:4<180::aid-cvde180>3.0.co;2-5)
27. I.G. Vasilyeva, E.S. Vikulova, N.B. Morozova, A.A. Pochtar, I.K. Igumenov. Invisible surface oxygen vacancies in a thin MgO film: Impacts on the chemical activity and secondary electron emission. *Inorg. Chem.*, **2020**, 59(24), 17999–18009. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02351>
28. J. Ni, L. Wang, Y. Yang, H. Yan, S. Jin, T.J. Marks, J.R. Ireland, C.R. Kannewurf. Charge transport and optical properties of MOCVD-derived highly transparent and conductive Mg- and Sn-doped In_2O_3 thin films. *Inorg. Chem.*, **2005**, 44(17), 6071–6076. <https://doi.org/10.1021/ic0501364>

29. G. Carta, N. El Habra, G. Rossetto, P. Zanella, M. Casarin, D. Barreca, C. Maragno, E. Tondello. MgO and CaO stabilized ZrO₂ thin films obtained by metal organic chemical vapor deposition. *Surf. Coatings Technol.*, **2007**, 201(22–23), 9289–9293. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.03.043>
30. E.S. Vikulova, K.V. Zherikova, I.V. Korolkov, L.N. Zelenina, T.P. Chusova, S.V. Sysoev, N.I. Alferova, N.B. Morozova, I.K. Igumenov. Thermal properties of mixed-ligand magnesium complexes with beta-diketonates and diamimes as potential MOCVD precursors. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2014**, 118(2), 849–856. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3997-7>
31. A. Sartori, N. El Habra, M. Bolzan, G. Rossetto, S. Sitran, D. Barreca, A. Gasparotto, M. Casarin. Stability study of a magnesium β -diketonate as precursor for chemical vapor deposition of MgO. *Chem. Mater.*, **2011**, 23(5), 1113–1119. <https://doi.org/10.1021/cm1020788>
32. M.A.K. Ahmed, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, D.S. Wragg. Structure and polymorphism of $M(\text{thd})_3$ ($M = \text{Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, and In}$). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2013**, 639(5), 770–778. <https://doi.org/10.1002/zaac.201200478>
33. K.V. Zherikova, N.B. Morozova. Crystal structures of hafnium(IV) and zirconium(IV) complexes with β -diketones. *J. Struct. Chem.*, **2012**, 53(4), 761–767. <https://doi.org/10.1134/s0022476612040208>
34. S.V. Sysoev, T.M. Kuzin, L.N. Zelenina, K.V. Zherikova, N.V. Gelfond. Thermodynamic characterization of ruthenium β -diketonate complex $\text{Ru}(\text{thd})_3$ as a precursor for the CVD preparation of coatings. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 65(5), 747–751. <https://doi.org/10.1134/s0036023620050241>
35. P.A. Stabnikov, N.V. Pervukhina, N.V. Kuratieva, N.A. Kryuchkova, I.V. Korolkov, S. Urkasym kyzy, S.V. Sysoev, S.P. Babailov. New polymorphic modification of Y, Ho, Tm and Lu tris-2,2,6,6-tetramethyl-heptane-2,4-dionates: Structure, volatility and luminescence. *Polyhedron*, **2021**, 198, 115077. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115077>
36. S.I. Dorovskikh, D.D. Klyamer, A.M. Makarenko, K.V. Zherikova, A.E. Turgambaeva, Y.V. Shevtsov, D.B. Kal'nyi, I.K. Igumenov, N.B. Morozova. The comprehensive study of thermal properties of tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)cobalt(III) related to the chemical vapor deposition of Co-oxide based thin film materials. *Vacuum*, **2022**, 199, 110969. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.110969>
37. A.M. Makarenko, A.Y. Struchevskaya, D.P. Pishchur, S.V. Trubin, K.V. Zherikova. Sublimation and condensed phase thermodynamics of tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)cerium(IV) as a volatile precursor for ceria-based materials. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2023**, 148(4), 1713–1721. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11808-4>
38. Eh.A. Rihter, E.S. Vikulova, T.S. Sukhikh, A.V. Strigunovskaya, N.B. Morozova. Structure and properties magnesium complexes, with bulky beta-diketones: 2,2,6,6-tetra-methylheptane-3,5-dione and its methoxy-substituted derivative. *Coord. Chem.*, **2015**. <https://doi.org/10.1134/S1070328425600408>
39. U.J. Griesser, M. Szlagiewicz, U.C. Hofmeier, C. Pitt, S. Cianferani. Vapor pressure and heat of sublimation of crystal polymorphs. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **1999**, 57(1), 45–60. <https://doi.org/10.1023/a:1010188923713>
40. B.K. Saha, N.K. Nath, R. Thakuria. Polymorphs with remarkably distinct physical and/or chemical properties. *Chem. Rec.*, **2023**, 23(1), e202200173. <https://doi.org/10.1002/tcr.202200173>
41. APEX3 (v. 2019.1-0). Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., **2019**.
42. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, 42(2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/s0021889808042726>
43. G.M. Sheldrick. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053273314026370>
44. G.M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
45. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougousis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter*, **2009**, 21(39), 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
46. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R.A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra,

- M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys. Condens. Matter*, **2017**, 29(46), 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa8f79>
47. P. Giannozzi, O. Baseggio, P. Bonfà, D. Brunato, R. Car, I. Carnimeo, C. Cavazzoni, S. de Gironcoli, P. Delugas, F. Ferrari Ruffino, A. Ferretti, N. Marzari, I. Timrov, A. Urru, S. Baroni. Quantum ESPRESSO toward the exascale. *J. Chem. Phys.*, **2020**, 152(15), 154105. <https://doi.org/10.1063/5.0005082>
 48. J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke. Generalized gradient approximation for solids and their surfaces. *arXiv*, **2007**, 0707.2088. <https://doi.org/10.48550/arXiv.0707.2088>
 49. S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.*, **2011**, 32(7), 1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
 50. G. Prandini, A. Marrazzo, I.E. Castelli, N. Mounet, N. Marzari. Precision and efficiency in solid-state pseudopotential calculations. *npj Comput. Mater.*, **2018**, 4(1), 72. <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0127-2>
 51. M. Schlipf, F. Gygi. Optimization algorithm for the generation of ONCV pseudopotentials. *Comput. Phys. Commun.*, **2015**, 196, 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2015.05.011>
 52. E. Kucukbenli, M. Monni, B.I. Adetunji, X. Ge, G.A. Adebayo, N. Marzari, S. de Gironcoli, A. Dal Corso. Projector augmented-wave and all-electron calculations across the periodic table: a comparison of structural and energetic properties. *arXiv*, **2014**, 1404.3015. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1404.3015>
 53. A. Dal Corso. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu. *Comput. Mater. Sci.*, **2014**, 95, 337–350. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.07.043>
 54. M.J. van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M.J. Verstraete, D.R. Hamann, X. Gonze, G.-M. Rignanese. The PseudoDojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table. *Comput. Phys. Commun.*, **2018**, 226, 39–54. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.01.012>
 55. K.F. Garrity, J.W. Bennett, K.M. Rabe, D. Vanderbilt. Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations. *Comput. Mater. Sci.*, **2014**, 81, 446–452. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.08.053>
 56. G.J. Martyna, M.E. Tuckerman. A reciprocal space based method for treating long range interactions in ab initio and force-field-based calculations in clusters. *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110(6), 2810–2821. <https://doi.org/10.1063/1.477923>
 57. K.V. Zherikova, A.M. Makarenko, A.V. Sartakova, D.P. Pishchur. Towards the MOCVD's paradise: Thermodynamics of phase transitions of new scandium precursors. *J. Chem. Thermodyn.*, **2024**, 189, 107184. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2023.107184>
 58. F. Emmenegger, C.W. Schlaepfer, H. Stoeckli-Evans, M. Piccand, H. Piekarski. Chelate effect in the gas phase. The complexes of Ni(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)₂ with bidentate ligands. *Inorg. Chem.*, **2001**, 40(16), 3884–3888. <https://doi.org/10.1021/ic0014540>
 59. E.S. Vikulova, E.A. Rikhter, D.A. Pirayezov, K.V. Zherikova, N.B. Morozova. Structure of mixed-ligand magnesium dipivaloylmethanate complexes with propylenediamine and its derivative. *J. Struct. Chem.*, **2020**, 61(9), 1405–1413. <https://doi.org/10.1134/s0022476620090073>
 60. L.I. Martynenko. Features of the complexation of trivalent rare earths. *Russ. Chem. Rev.*, **1991**, 60(9), 1008–1022. <https://doi.org/10.1070/rc1991v060n09abeh001125>
 61. Z. Liu, L. Zhong, P. Ying, Z. Feng, C. Li. Crystallization of metastable β glycine from gas phase via the sublimation of α or γ form in vacuum. *Biophys. Chem.*, **2008**, 132(1), 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2007.10.003>
 62. O. Iasco, M.-L. Boillot, A. Bellec, R. Guillot, E. Rivière, S. Mazerat, S. Nowak, D. Morineau, A. Brosseau, F. Miserque, V. Repain, T. Mallah. The disentangling of hysteretic spin transition, polymorphism and metastability in bistable thin films formed by sublimation of bis(scorpionate) Fe(II) molecules. *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5(42), 11067–11075. <https://doi.org/10.1039/c7tc03276e>
 63. P. McArdle, A. Erxleben. Sublimation – a green route to new solid-state forms. *CrystEngComm*, **2021**, 23(35), 5965–5975. <https://doi.org/10.1039/d1ce00715g>
 64. E.S. Vikulova, K.V. Zherikova, D.A. Pirayezov, I.V. Korol'kov, N.B. Morozova, I.K. Igumenov. Structure of two polymorphs of bis-trifluoroacetylacetonato-(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine)magnesium. *J. Struct. Chem.*, **2017**, 58(8), 1681–1684. <https://doi.org/10.1134/s0022476617080297>
 65. A.S. Dubok, D.A. Rychkov. Relative stability of pyrazinamide polymorphs revisited: A computational study of bending and brittle forms phase transitions in a broad temperature range. *Crystals*, **2023**, 13(4), 617. <https://doi.org/10.3390/cryst13040617>
 66. P. Janthon, S.M. Kozlov, F. Viñes, J. Limtrakul, F. Illas. Establishing the accuracy of broadly used density functionals in describing bulk properties of transition metals. *J. Chem. Theory Comput.*, **2013**, 9(3), 1631–1640. <https://doi.org/10.1021/ct3010326>

67. I.K. Igumenov, T.V. Basova, V.R. Belosludov. Volatile precursors for films deposition: vapor pressure, structure and thermodynamics. In: *Application of Thermodynamics to Biological and Materials Science* / Ed. M. Tadashi. InTech, **2011**, ch. 20. <https://doi.org/10.5772/13356>
68. D. Kulikov, S.P. Verevkin, A. Heintz. Determination of vapor pressures and vaporization enthalpies of the aliphatic branched C₅ and C₆ alcohols. *J. Chem. Eng. Data*, **2001**, 46(6), 1593–1600. <https://doi.org/10.1021/je010187p>
69. D. Kulikov, S.P. Verevkin, A. Heintz. Enthalpies of vaporization of a series of aliphatic alcohols. *Fluid Phase Equilib.*, **2001**, 192(1–2), 187–207. [https://doi.org/10.1016/s0378-3812\(01\)00633-1](https://doi.org/10.1016/s0378-3812(01)00633-1)
70. S.P. Verevkin, A.Y. Sazonova, V.N. Emel'yanenko, D.H. Zaitsau, M.A. Varfolomeev, B.N. Solomonov, K.V. Zherikova. Thermochemistry of halogen-substituted methylbenzenes. *J. Chem. Eng. Data*, **2015**, 60(1), 89–103. <https://doi.org/10.1021/je500784s>