

УДК 546.571+547.442.3+547.313+539.26

КОМПЛЕКСЫ 1,1,1,5,5,6,6,6-ОКТАФТОРГЕКСАН-2,4-ДИОНАТА СЕРЕБРА С π -ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. Е. С. Викулова¹*, И. Ю. Ильин¹, Т. С. Сухих¹, П. К. Артамонова², Н. Б. Морозова¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: lazorevka@mail.ru

Поступила в редакцию 28.12.2022 г.

После доработки 21.02.2023 г.

Принята к публикации 13.03.2023 г.

Для расширения библиотеки прекурсоров серебра, пригодных для применения в процессах химического газофазного осаждения, синтезировано два новых комплекса Ag(I) с 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторгексан-2,4-дионат-ионом (Ofhac) и π -донорными нейтральными лигандами: винилтриэтилсианом (VTES) и циклооктадиеном-1,5 (COD). Соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Комплекс [Ag(VTES)(Ofhac)] (I) является жидким при нормальных условиях, температура его кристаллизации $< -20^\circ\text{C}$. Обработка I бензолом приводит к образованию кристаллов [Ag₄(C₆H₆)₂(Ofhac)₄]_∞ (II), что подтверждено методами ЯМР и РСА (CCDC № 2232810). Строение [Ag(COD)(Ofhac)]₂ (III) установлено с помощью РСА (CCDC № 2232809). Биядерные молекулы образованы за счет μ_2 - $\kappa^1(\text{O}):\kappa^1(\text{O}')$ -функции Ofhac-лигандов (Ag–O 2.458(2)–2.461(2) Å), COD проявляет κ^2 - η^2 -координацию (Ag–C 2.420(17)–2.684(11) Å). Термические свойства I и III в сравнении с аналогами, содержащими 1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-дионат-ион (Hfac), изучены методом термogrавиметрии.

Ключевые слова: серебро, β -дикетонат, циклооктадиен-1,5, винилтриэтилсиан, РСА, термогравиметрия

DOI: 10.31857/S0132344X22600667, **EDN:** WCRVTD

В последние десятилетия возрос интерес к получению пленок и наночастиц Ag посредством химического газофазного (MOCVD) или атомно-слоевого (ALD) осаждения [1–3]. Это обусловлено широкими возможностями данных методов, которые включают прецизионный контроль характеристик формируемых материалов (состав, размеры наночастиц или зерен, толщина и микроструктура покрытий), а также необходимостью нанесения Ag на непланарные объекты. Например, серебро рассматривается как альтернатива меди и алюминия в интерконнекторах полупроводниковых устройств, миниатюризация которых приводит к созданию сложных трехмерных структур с высоким аспектным соотношением [4]. Конформное покрытие тонким слоем Ag волокон и упорядоченных массивов кремниевых наностолбиков (нанопилларов) интересно для оптических применений [4, 5]. Развитие области использования серебра в качестве антибактериального агента для медицинских имплантатов [2, 6, 7], кроме непланарной геометрии реальных носителей, привносит задачи формирования соот-

ветствующих наночастиц и пленок Ag на непроводящих [7, 8] или пористых [9] материалах, предосаженных наноструктурах Ti/TiO₂ [10, 11], включая нанотрубки, наноиглы и др.

Однако прогресс в области MOCVD и ALD серебряносодержащих материалов во многом сдерживается крайне ограниченным набором соединений серебра (прекурсоров), которые можно эффективно использовать в таких процессах [2]. Основными проблемами являются низкая термическая стабильность и полимерное строение комплексов Ag(I) с традиционными для MOCVD/ALD прекурсорами анионными лигандами (β -дикетонаты, карбоксилаты), что определяет их низкую летучесть. Для формирования низкоданных комплексов активно применяли прием разнолигандного комплексообразования, добавляя нейтральный лиганд для насыщения координационной сферы серебра. В качестве таких “дополнительных” лигандов протестирован большой набор N-, P-, O-, S- и π -донорных молекул, проявляющих дентатность от одного до четырех [2, 12–14].

С другой стороны, влияние анионного лиганда на свойства разнолигандных комплексов (РЛК) Ag(I) подробно рассматривали только для карбоксилат-ионов [2, 15–17]. В ряду β -дикетонатов (RCOCHCOR') преимущественно получали комплексы 1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-дионат-иона ($R = R' = CF_3$, Hfac) [2, 13, 14]. Нашли применение также РЛК серебра с анионом, содержащим объемные терминальные заместители 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-2,2-диметилоктан-3,5-дионат-иона ($R = C_3F_7$, $R' = 'Bu$, Fod) [2]. Ранее было показано, что комплексы бария, также характеризующегося проблемой олигомеризации, с 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторгексан-2,4-дионат-ионом ($R = CF_3$, $R' = C_2F_5$, Ofhac) проявляют лучшую летучесть и термическую стабильность по сравнению с соответствующими Hfac- и Fod-производными [18].

Настоящая работа направлена на применение Ofhac-лиганда для получения летучих РЛК Ag(I) и выявление влияния увеличения перфторалкильной цепи в β -дикетонате ($R = CF_3 \rightarrow C_2F_5$, Hfac vs. Ofhac) на их строение и термические свойства. В качестве нейтральных лигандов выбраны π -донорные молекулы, винилтриэтилсилан (VTES) и циклооктадиен-1,5 (COD), проявляющие различную гаптическую способность. Соответствующие РЛК на основе Ag(Hfac) отличались агрегатным состоянием при комнатных условиях (жидкий [19] и твердый [20] соответственно) и успешно использовались в MOCVD и/или ALD при сравнительно низких температурах ($\leq 280^\circ C$) [2]. Таким образом, получение и исследование новых РЛК указанных классов с улучшенными термическими характеристиками расширит библиотеку прекурсоров серебра для процессов химического газозафазного осаждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез известных комплексов [Ag(VTES)(Hfac)] (Ia) и [Ag(COD)(Hfac)]₂ (IIa) проводили по литературным методикам [19] и [21] соответственно, которые были адаптированы нами для получения новых соединений. Реакционные сосуды защищали от света с помощью алюминиевой фольги. Источниками серебра были AgNO₃ (99.9%, МЗЦМ-ВТОРМЕТ) и Ag₂O, полученный из него по классической методике нейтрализации [22]. Источники лигандов, β -дикетоны HNfac и NOfhac (>99%), COD (99%, DALCHEM) и VTES (97%, Alfa Aesar), использовали без дополнительной очистки. Спектр ПМР исходного VTES в CDCl₃ (δ , м.д.): 6.10 д.д., $J_{1, H-H} = 20.0$ Гц, $J_{2, H-H} = 15.0$ Гц, 1H ($CH_2=C(H)-SiEt_3$), 6.01 д.д., $J_{1, H-H} = 15.0$ Гц, $J_{2, H-H} = 4.4$ Гц, 1H ($CH_2=C(H)-SiEt_3$), 5.69 д.д., $J_{1, H-H} = 20.0$ Гц, $J_{2, H-H} = 4.4$ Гц, 1H ($CH_2=C(H)SiEt_3$), 0.96 т, $J_{H-H} = 7.9$ Гц, 9H (CH_3),

0.6 кв, $J_{H-H} = 7.9$ Гц, 6H, (CH_2). Калиевые соли β -дикетонатов K(L) получали по стандартной реакции нейтрализации [23]. Растворители, использованные для синтеза комплексов с VTES, а также CDCl₃, предварительно дегазировали в инертной атмосфере.

Синтез [Ag(VTES)(Ofhac)] (I) синтезировали в атмосфере Ar в аппаратуре Шленка. К суспензии 0.085 г Ag₂O (0.37 ммоль) в 15 мл диэтилового эфира при постоянном перемешивании добавляли 0.14 мл VTES (0.105 г, 0.74 ммоль) и выдерживали 10 мин. Далее вносили 0.132 мл NOfhac (0.19 г, 0.74 ммоль), после чего темный осадок начинал растворяться. После 24 ч выдерживания реакционную смесь упаривали досуха, добавляли 10 мл гексана и отделяли непрореагировавший осадок на стеклянном пористом фильтре. После концентрирования получали бесцветную жидкость. Выход 86%.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 2961, 2920, 2885, 2885 $\nu_{s+as}(C-H)$, 1672, 1643 $\nu(C=O)$, 1514, 1487 $\nu(C=C) + \delta(C-H)$, 1331, 1304 $\nu_{as}(C-F)$, 1196, 1145 $\nu_s(C-F) + \nu(C-C)$, 795 $\nu(C-Si)$, 663 $\nu(Ag-O)$.

Спектр ПМР (δ , м.д.): 6.00 д.д., $J_{1, H-H} = 18.2$ Гц, $J_{2, H-H} = 13.8$ Гц, 1H ($CH_2=C(H)-SiEt_3$), 5.96 с., 1H (CH , Ofhac), 5.94 д.д., $J_{1, H-H} = 13.8$ Гц, $J_{2, H-H} = 5.2$ Гц, 1H ($CH_2=C(H)-SiEt_3$), 5.56 д.д., $J_{1, H-H} = 18.2$ Гц, $J_{2, H-H} = 5.2$ Гц, 1H ($CH_2=C(H)SiEt_3$), 1.00 т, $J_{H-H} = 7.9$ Гц, 9H (CH_3 , VTES), 0.72 кв, $J_{H-H} = 7.9$ Гц, 6H, (CH_2 , VTES). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (δ , м.д.): 179.71 т., $J_{F-C} = 23.4$ Гц (CF_3-CO , Ofhac), 177.90 кв., $J_{F-C} = 32.8$ Гц (CF_2-CO , Ofhac), 122.24 с ($CH_2=C(H)-SiEt_3$), 119.6 кв.т., $J_{1, F-C} = 287.5$ Гц, $J_{2, F-C} = 36.1$ Гц, CF_3-CF_2 , Ofhac), 117.72 кв., $J_{F-C} = 288.2$ Гц (CF_3 , Ofhac), 108.24 т.кв., $J_{1, F-C} = 226.4$ Гц, $J_{2, F-C} = 37.3$ Гц (CF_3-CF_2 , Ofhac), 112.9 с. ($CH_2=C(H)-SiEt_3$), 89.08 с. (CH , Ofhac), 7.26 с. (CH_3 , VTES), 3.51 с. (CH_2 , VTES).

Найдено, %: C 33.3; H 3.9; F 29.9.

Для C₁₄H₄₉O₂FSiAg

вычислено, %: C 33.3; H 3.8; F 30.0.

Синтез [Ag₄(C₆H₆)(Ofhac)₄]_∞ (II) выполняли путем растворения комплекса [Ag(VTES)(Ofhac)] в сосуде Шленка в бензоле с последующим концентрированием и промывкой полученного осадка гексаном. Выход 80%. Спектр ПМР (δ , м.д.): 7.51 с., 6H (C₆H₆), 6.00 с., 2 × 1H (CH, Ofhac). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (δ , м.д.): 180.22 т., $J_{F-C} = 23.0$ Гц (CF_3-CO , Ofhac), 177.90 кв., $J_{F-C} = 32.9$ Гц (CF_2-CO , Ofhac), 127.02 с. (C₆H₆), 118.53 кв.т., $J_{1, F-C} = 287.6$ Гц, $J_{2, F-C} = 35.8$ Гц, CF_3-CF_2 , Ofhac), 117.62 кв, $J_{F-C} = 288.0$ Гц (CF_3 , Ofhac), 108.20 т.кв.,

$J_{1, \text{F-C}} = 226.0$ Гц, $J_{2, \text{F-C}} = 37.9$ Гц ($\text{CF}_3\text{--CF}_2$, Ofhac), 89.42 с. (CH, Ofhac).

Кристаллы II, пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА), формировались при выдерживании раствора I в бензоле при 0°C.

Синтез $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{Ofhac})]_2$ (III) выполняли в нормальных условиях на воздухе. В раствор 0.172 г AgNO_3 (1.0 ммоль) в 4 мл воды вносили 0.12 мл COD (0.110 г, 1.0 ммоль). После 30 мин выдерживания при перемешивании добавляли раствор 0.300 г $\text{K}(\text{Ofhac})$ (1.0 ммоль) в 2 мл воды. Сразу наблюдалось образование белого осадка. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин, затем осадок отделяли на стеклянном пористом фильтре, промывали водой и сушили в вакууме. Выход 76%.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3012, 2932, 2898 $\nu_{s+\text{as}}(\text{C--H})$, 1669, 1657 $\nu(\text{C=O})$, 1518 $\nu(\text{C=C}) + \delta(\text{C--H})$, 1334, 1300 $\nu_{\text{as}}(\text{C--F})$, 1201, 1144 $\nu_s(\text{C--F}) + \nu(\text{C--C})$, 664 $\nu(\text{Ag--O})$.

Спектр ПМР (δ , м.д.): 6.07 с., 4H (CH, COD), 5.86 с., 1H (CH, Ofhac), 2.52 с., 8H (CH_2 , COD).

Найдено, %:	C 35.9;	H 2.8;	F 32.2.
Для $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{F}_8\text{Ag}$			
вычислено, %:	C 35.5;	H 2.8;	F 32.1.

Кристаллы III, пригодные для РСА, получали при медленном испарении раствора III в толуоле при -5°C .

Элементный анализ на C, H в образцах выполняли на анализаторе Euro EA3000 [24], F – с использованием спектрофотометра Cary-60 [25]. Стандартные погрешности – не более 0.5 мас. %. ИК-спектры образцов в виде таблеток с KBr (III, IIIa) или капли между стеклами KBr (I и Ia) соответственно, записывали на спектрометре Scimitar FTS 2000 в области волновых чисел 4000–400 см^{-1} . Отнесение полос поглощения проводили с использованием литературных данных [26, 27]. ЯМР-спектры растворов новых комплексов I (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) и III (^1H) в CDCl_3 регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 Plus (^1H : 500.129 МГц, ^{13}C : 125.757 МГц) при 25°C. Химические сдвиги (δ , м.д.) относили, используя в качестве внутреннего стандарта остаточные сигналы протонов дейтерохлороформа ($^1\text{H} = 7.26$; $^{13}\text{C} = 77.16$) [28].

РСА монокристаллов соединений II и III проведен в ЦКП ИХХ СО РАН на дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III и микрофокусным источником $\text{I}\mu\text{S}$ 3.0 (излучение $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, фокусирующие зеркала Монтея). Кристаллические структуры решены с помощью SHELXT [29] и уточнены с помощью программ SHELXL [30] с графическим интерфейсом OLEX2 [31]. В случае структуры III парамет-

ры атомного смещения для неводородных атомов уточнены анизотропно. Атомы COD и фрагмента C_2F_5 разупорядочены по двум позициям с заселенностями 58/42 и 51/49 соответственно. Для этих фрагментов наложены ограничения на длины связей и угловые расстояния, а также некоторые ограничения на параметры атомного смещения. Атомы водорода расположены геометрически. В случае соединения II на дифракционной картине наблюдалось сильное диффузное рассеяние вдоль a^* , свидетельствующее о наличии сбоя в кристаллической упаковке, из-за чего не удалось достичь хорошего согласия структурной модели с экспериментом. При решении структуры надежно локализованы только атомы Ag, O и атомы C бензола. Остальные атомы введены номинально с ограничениями на геометрию фрагментов Ofhac. Атомы Ag уточнены в анизотропном приближении, остальные атомы – с фиксированными параметрами атомного смещения $U_{\text{изо}} = 0.15$. Кристаллографические характеристики структуры I приведены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных параметров для II и III депонирован в Кембриджском банке кристаллографических данных (№ 2232809 и 2232810 соответственно); <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Термические свойства комплексов исследованы методом термогравиметрии (ТГ). Кривые потери массы и дифференциально-термического анализа (ДТА) записывали на термовесах Netzsch TG 209 F1 Iris в атмосфере гелия (30 мл мин^{-1}) со скоростью нагрева 10°C мин^{-1} для образцов массой 10 ± 1 мг, помещенных в открытый Al тигль.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

β -Дикетонатные комплексы Ag(I) с VTES-лигандом I и Ia получали по реакции *in situ* сборки из Ag_2O , алкена и β -дикетона в органическом растворителе в инертной атмосфере [19]. Аналогичный подход ранее был предложен и для циклооктадиеновых комплексов [20], однако более удобной является реакция $\text{Ag}(\text{COD})(\text{NO}_3)$ с солью β -дикетона [21], позволяющая получать целевые продукты при нормальных условиях в водном растворе.

Агрегатное состояние новых комплексов Ag(I) с Ofhac-лигандом (I, III) соответствует их Nfаc-аналогам (Ia, IIIa): соединения с COD являются твердыми, введение VTES приводит к существенному понижению температуры плавления (вещества жидкие при комнатных условиях). В ИК-спектрах I и III характеристичные полосы поглощения, соответствующие колебаниям Ofhac-фрагментов ($\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C=C})$, $\nu_{\text{as}}(\text{C--F})$, $\nu_s(\text{C--F})$), расположены близко. Следует отметить сильную полосу поглощения при 664 см^{-1} , обусловленную валентными колебаниями $\nu(\text{Ag--O})$. Интенсивность полос поглощения, соответствующих валентным коле-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, детали уточнения структур комплексов $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{Ofhac})]_2$ (III) и $[\text{Ag}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{Ofhac})_4]_\infty$ (II)

Параметр	Значение	
	III	II
Брутто-формула	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{F}_{16}\text{Ag}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_4\text{F}_{16}\text{Ag}_2$
<i>M</i>	946.23	807.98
Температура, <i>K</i>	150(2)	150(2)
Пр. группа	$P2_1/c$	$C2/c$
<i>a</i> , Å	10.4763(4)	23.5652(8)
<i>b</i> , Å	14.4048(5)	12.6173(4)
<i>c</i> , Å	10.7816(4)	16.6051(6)
β , град	94.0960(10)	108.6390(10)
<i>V</i> , Å ³	1622.88(10)	4678.2(3)
<i>Z</i>	2	8
ρ (выч.), г/см ³	1.936	2.294
μ , мм ⁻¹	1.332	1.827
<i>F</i> (000)	928.0	3088.0
Размер кристалла, мм	$0.08 \times 0.06 \times 0.02$	$0.38 \times 0.23 \times 0.16$
Диапазон сбора данных по 2θ , град	4.726–52.744	3.648–48.862
Диапазоны <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-13 \leq h \leq 13$, $-17 \leq k \leq 18$, $-13 \leq l \leq 13$	$-27 \leq h \leq 27$, $-14 \leq k \leq 14$, $-19 \leq l \leq 19$
Число измеренных рефлексов	17796	22002
Число независимых рефлексов (<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _σ)	3320 (0.0330, 0.0238)	3857 (0.0354, 0.0264)
Число данных/ограничений/уточняемых параметров	3320/226/363	3857/63/121
GOOF по <i>F</i> ²	1.032	3.769
<i>R</i> -фактор ($I > 2\sigma(I)$)	<i>R</i> ₁ = 0.0300, <i>wR</i> ₂ = 0.0667	<i>R</i> ₁ = 0.2565, <i>wR</i> ₂ = 0.6784
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> ₁ = 0.0392, <i>wR</i> ₂ = 0.0726	<i>R</i> ₁ = 0.2803, <i>wR</i> ₂ = 0.7047
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, е/Å ³	0.75/–0.74	6.25/–3.21

баниям связей С–Н в комплексах I и Ia существенно выше, чем для III и IIIa, вследствие наличия этильных групп в лиганде VTES.

Для комплекса III удалось получить кристаллы, пригодные для РСА. Спектр ПМР для III согласуется со стехиометрией $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{Ofhac})]_2$, набор сигналов аналогичен таковому для IIIa [20]. Сигналы, соответствующие некоординированному COD или NOfhac, не наблюдаются. Резонансы олефиновых групп циклооктадиена в спектре III смещены на 0.49 м.д. в область более слабого поля по сравнению со свободным COD.

Длительная выдержка комплекса с VTES I при –20°C не привела к формированию кристаллов. Поэтому для подтверждения состава I проведена

его расширенная характеристика с помощью ¹H, ¹³C{¹H} ЯМР-спектроскопии. Спектры I согласуются с формулой $[\text{Ag}(\text{VTES})(\text{Ofhac})]$, набор сигналов аналогичен таковому для Ia [19]. Сигналы, соответствующие некоординированному VTES или NOfhac, не наблюдаются. Аналогично родственным комплексам с Hfac- и Tfаc-лигандами (Tfаc = 1,1,1-трифторпентан-2,4-дионат-ион) [19] в ПМР-спектре I наблюдается смещение резонансов олефиновых протонов в область более сильного поля. Однако различие составляет всего около 0.1 м.д., в то время как для L = Hfac, Tfаc оно значительно больше (~1 м.д.). Такая особенность может быть обусловлена относительно менее прочной связью серебра с алкеном, что подтверждается взаимодействием I с бензолом.

В частности, в результате добавления бензола к I с последующим концентрированием в вакууме и выдерживанием жидкого остатка при 0°C, наблюдается образование кристаллов II, неплавящихся при комнатной температуре. Промытые гексаном кристаллы полностью растворяются в CDCl_3 . В ЯМР-спектрах остаются сигналы координированного Ofhac (6.00 м.д. для C—H; 180 и 178 м.д. для C=O), которые практически совпадают с аналогичными для I. При этом исчезают все сигналы, относящиеся к VTES, и появляются сигналы, соответствующие бензолу (7.36 и 127 м.д.). По сравнению со свободным бензолом [28], происходит сдвиг (0.15 м.д.) сигнала протонов в область более слабого поля, что указывает на слабую координацию бензола серебром. Соотношение лигандов Ofhac : бензол составляет 2 : 1. Строение родственного комплекса с толуолом такой стехиометрии, $[\text{Ag}_4(\text{C}_7\text{H}_6)_2(\text{Hfac})_4]_\infty$, было доказано методом РСА [32]. Таким образом, π -донорные растворители способны замещать VTES в координационной сфере Ag(I). По-видимому, реак-

ционная способность определяется анионным лигандом: в отличие от I, для комплексов с $\text{L} = \text{Hfac}$ и Tfac, не содержащих объемные группы, согласно данным ЯМР в C_6D_6 , такого замещения не наблюдали [19].

По причине низкого качества рентенотифракционных данных для кристаллов соединения II нам не удалось надежно определить позиции β -дикетонатного лиганда (L). Тем не менее удалось локализовать атомы Ag и бензол, что позволило предположить структурную организацию, подобную таковой в $[\text{Ag}_4(\text{C}_7\text{H}_6)_2(\text{Hfac})_4]_\infty$ [32]. Данные соединения характеризуются слоистой структурой, в которой строительные блоки $\{\text{Ag}(\text{L})\}$ соединены связями Ag—O в четырехъядерные фрагменты, которые, в свою очередь, соединены мостиковыми бензольными лигандами в слои (схема 1). Схематическое изображение строения $[\text{Ag}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{Ofhac})_4]_\infty$ (II) и $[\text{Ag}_4(\text{C}_7\text{H}_6)_2(\text{Hfac})_4]_\infty$ (III) представлено на схеме 1.

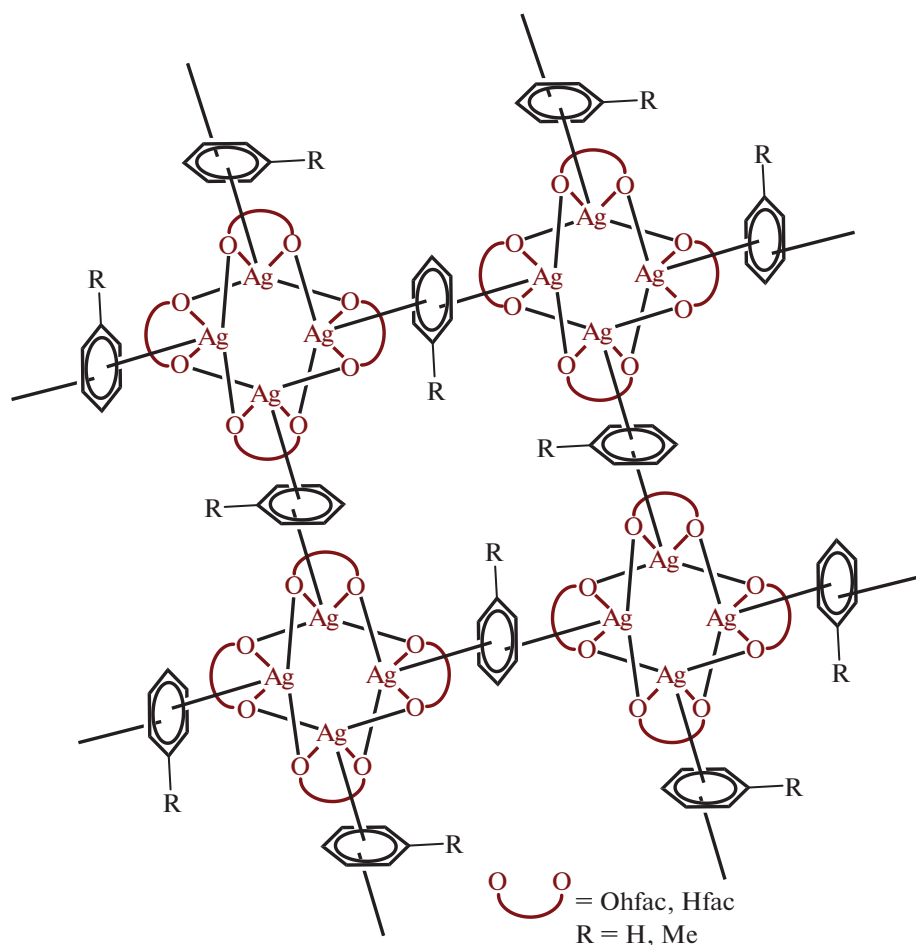


Схема 1.

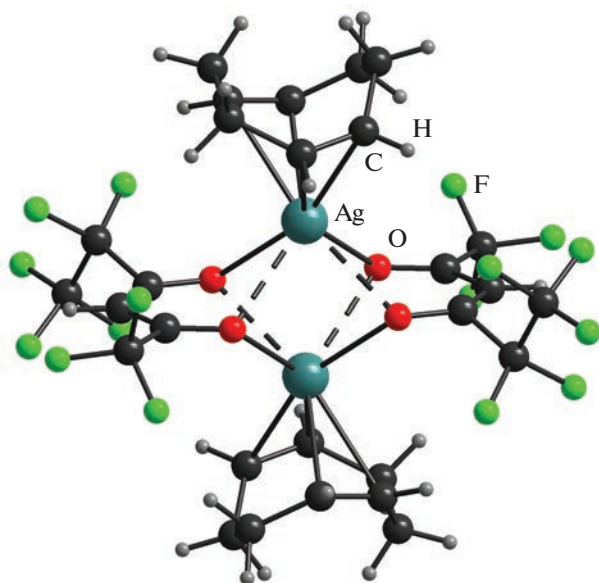


Рис. 1. Строение молекулы $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{Ofac})]_2$ III. Короткие контакты $\text{Ag}\cdots\text{O}$ показаны пунктирными линиями.

Вытянутые эллипсоиды атомного смещения для Ag указывают на разупорядочение структурных фрагментов, вызванное нарушением кристаллической упаковки, что проявляется в наличии диффузного рассеяния вдоль направления a^* на дифракционной картине. Метрика решетки в направлениях слоя (b и c) для кристаллов II близка к соответствующей метрике для $[\text{Ag}_4(\text{C}_7\text{H}_6)_2(\text{Hfac})_4]_\infty$ [32], что свидетельствует об аналогичном строении слоя в этих соединениях. В третьем направлении (a) упаковка слоев несколько различается за счет большего смещения слоев друг относительно друга в структуре II. Кроме того, упаковка слоев вдоль a имеет более простой порядок в случае II, в котором трансляционно эквивалентен каждый второй слой, а в $[\text{Ag}_4(\text{C}_7\text{H}_6)_2(\text{Hfac})_4]_\infty$ [32] эквивалентен каждый четвертый.

Согласно данным РСА, в centrosимметричном биядерном комплексе III координационное окружение атома серебра образовано $\kappa^2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ -циклооктадиеном (расстояния $\text{Ag}-\text{C}_{\text{COD}}$ находятся в диапазоне 2.420(17)–2.684(11) Å) и двумя β -дикетонат-ионами, выполняющими $\mu_2\text{-}\kappa^1(\text{O})\text{:}\kappa^1(\text{O}')$ -мостиковую функцию (рис. 1). Соответствующие расстояния $\text{Ag}-\text{O}$ составляют 2.458(2) и 2.461(2) Å; также наблюдаются контакты $\text{Ag}\cdots\text{O}$ с удлиненными расстояниями 2.601(2) и 2.715(2) Å. Таким образом, координационный полиэдр серебра

представляет собой искаженный тетраэдр AgC_2^*O_2 (C^* = центр π -связи COD). Сопряженная часть β -дикетонатного лиганда плоская: угол перегиба по линии CC составляет 0.8° . Угол между плоско-

стями $\{\text{C}_3\text{O}_2\}$ и $\{\text{OAgO}\}$ равен 42.3° . Расстояние между атомами серебра в биядерной молекуле составляет 2.9199(5) Å, что попадает в диапазон, наиболее характерный для аргентофильных взаимодействий (2.9–3.1 Å, [33]).

Следует отметить, что строение молекулы III подобно описанным ранее комплексам с Hfac-анионом и COD IIIa [20] или его метилированным производным (1,5-диметилциклооктадиен-1,5) [34]. В последней работе было показано, что параметры окружения серебра такой биядерной молекулы практически не зависят от температуры съемки кристалла. Это позволяет оценить эффект замены β -дикетонатного лиганда в молекулах $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{L})]_2$ (L = Hfac в IIIa, Ofac в III). Средние расстояния $\text{Ag}-\text{C}_{\text{COD}}$ практически совпадают (2.55(6) Å для L = Hfac). Средние расстояния $\text{Ag}-\text{O}$ сопоставимы, но в случае IIIa один из лигандов Hfac является $\mu_2\text{-}\kappa^2(\text{O},\text{O}')\text{:}\kappa^2(\text{O},\text{O}')$ -мостиковым, а для второго $\mu_2\text{-}\kappa^1(\text{O})\text{:}\kappa^1(\text{O}')$ -аниона присутствуют заметно удлиненные контакты $\text{Ag}\cdots\text{O}$ (2.644(3) и 2.793(2) Å) аналогично III. Расстояние между атомами серебра в молекуле IIIa на ~ 0.03 Å длиннее, чем в III. Таким образом, увеличение фторалкильной цепи привело к унификации координационной роли лигандов в биядерной молекуле. Можно предположить, что удлиненные расстояния с Ag для L = Ofac облегчат формирование моноядерных молекул при переходе в газовую фазу.

В структуре III наблюдается разупорядочение лигандов COD и Ofac по двум хорошо различимым позициям с близким заселенностями. Таким образом, имеется четыре варианта позиций молекулы с разным расположением лигандов (если рассматривать только centrosимметричные молекулы). Чтобы выяснить, есть ли явные стерические препятствия для потенциальной реализации этих вариантов, мы провели анализ поверхностей Хиршфельда. Введены обозначения для двух вариантов COD (C(1) или C(2)) и для двух Ofac (F(1) и F(2)); соответствующие молекулы – C(1)F(1), C(1)F(2), C(2)F(1) и C(2)F(2). На рис. 2 для примера приведены варианты C(1)F(1) и C(2)F(1). С помощью анализа поверхностей Хиршфельда не было выявлено стерических ограничений для этих вариантов. Наблюдаются слабые межмолекулярные контакты $\text{F}\cdots\text{F}$ и $\text{F}\cdots\text{H}$ с кратчайшими расстояниями 3.12 и 2.38 Å соответственно. Контакты $\text{H}\cdots\text{F}$ более короткие в случае молекулы с вариантом C(2), чем с C(1) (табл. 2). Поскольку в кристалле имеются молекулы и с C(1), и с C(2), такие более короткие контакты не играют большой роли в упаковке молекул. Аналогичный анализ межмолекулярных контактов для неcentrosимметричных вариантов кристаллической упаковки также не выявил заметных стерических запретов. Для аналога с Hfac-лигандом,

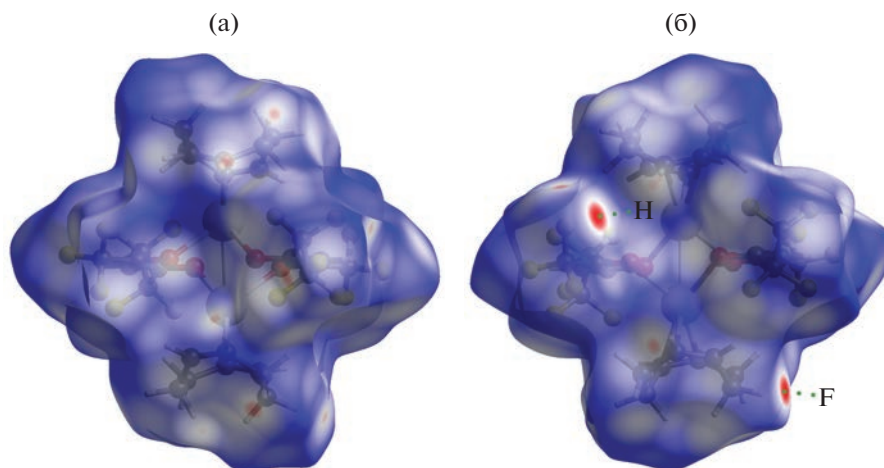


Рис. 2. Поверхности Хиршфельда для двух вариантов молекулы соединения $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{Ofhac})]_2$ III: C(1)F(1) (а) и C(2)F(1) (б). Красным выделены области с расстоянием между атомами меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов, белым – равной их сумме, синим – больше их суммы. Диапазон соответствующей разности расстояний от -0.2 до 1.0 Å. Для самых коротких контактов (зеленые пунктирные линии) подписаны атомы соседней молекулы.

комплекса IIIa, в [20] упоминается про сильное разупорядочение групп CF_3 без дальнейшей конкретизации, поэтому анализ поверхностей Хиршфельда для этой структуры не был проведен.

В кристаллах соединений $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{L})]_2$ ($\text{L} = \text{Hfasc}$ в IIIa, Ofhac в III) можно выделить слои (в плоскостях bc и ba соответственно), в которых молекулы упакованы одинаковым способом (рис. 3а, 3б). В этих слоях наблюдаются межмолекулярные ван-дер-ваальсовы взаимодействия между атомами COD, а CF_3 - или C_2F_5 -группы выступают наружу. Упаковка слоев различается. Так, в структуре IIIa два Hfasc -фрагмента соседних слоев расположены друг напротив друга, расстояние между плоскостями, состоящими из атомов соответствующих фрагментов, составляет 1.1 Å (рис. 3г). В структуре III, вследствие большего стерического влияния заместителя C_2F_5 по сравнению с CF_3 , β -дикетонатные фрагменты значительно смещены друг относительно друга, и расстояние между соответствующими плоскостями достигает 4.5 Å (рис. 3в).

Термические свойства новых комплексов I и III и их Hfasc -аналогов Ia и IIIa исследованы методом ТГ в инертной атмосфере (поток He, $10^\circ/\text{мин}$, рис. 4). Согласно ДТА, твердые комплексы $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{L})]_2$ III и IIIa плавятся при температурах 76 и 110°C соответственно. Данные для IIIa соответствуют литературным [35], для III – подтверждены результатами измерений на столике Кофлера. Таким образом, увеличение длины фторированного заместителя в β -дикетонатном лиганде понижает температуру плавления комплекса. Эта тенденция наблюдается и для $[\text{Ag}(\text{VTES})(\text{L})]$: жидкий комплекс Ia ($\text{L} = \text{Hfasc}$), в отличие от I ($\text{L} = \text{Ofhac}$), можно закристаллизовать выдерживанием при -20°C . Следует отметить, что на кривой ДТА III присутствует также заметный эндоэффект при 54°C , вероятно, соответствующий твердофазному превращению.

Основная потеря массы комплексов $[\text{Ag}(\text{VTES})(\text{L})]$ начинается при температуре 65°C ($\text{L} = \text{Ofhac}$, I) или 45°C ($\text{L} = \text{Hfasc}$, Ia) и происходит в две перекрывающиеся ступени (рис. 4).

Таблица 2. Межмолекулярные расстояния $\text{F}\cdots\text{H}$ в диапазоне 2.30 – 2.60 Å для четырех вариантов (C(1)F(1), C(1)F(2), C(2)F(1) и C(2)F(2)) молекулы соединения $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{Ofhac})]_2$ (III*)

C(1)F(1)		C(1)F(2)		C(2)F(1)		C(2)F(2)	
$\text{F}(7\text{A})\cdots\text{H}(14\text{B})^1$	2.51	$\text{F}(5)\cdots\text{H}(14\text{A})^2$	2.53	$\text{F}(1)\cdots\text{H}(10\text{C})^3$	2.38	$\text{F}(1)\cdots\text{H}(10\text{C})^3$	2.38
$\text{F}(5\text{A})\cdots\text{H}(15\text{B})^2$	2.57			$\text{F}(4\text{A})\cdots\text{H}(9\text{A})^4$	2.50	$\text{F}(8)\cdots\text{H}(15\text{C})^6$	2.47
$\text{F}(8\text{A})\cdots\text{H}(11\text{A})^1$	2.58			$\text{F}(4\text{A})\cdots\text{H}(16\text{A})^5$	2.53	$\text{F}(8)\cdots\text{H}(16\text{A})^5$	2.53
$\text{F}(8\text{A})\cdots\text{H}(14\text{B})^1$	2.60					$\text{F}(7)\cdots\text{H}(10\text{D})^6$	2.58
						$\text{F}(7)\cdots\text{H}(9\text{A})^4$	2.59

* Коды симметрии: ¹ $-x, 0.5 - y, 0.5 + z$; ² $-1 - x, 1 - y, 1 - z$; ³ $-2 - x, 0.5 + y, 0.5 - z$; ⁴ $-2 - x, 1 - y, 1 - z$; ⁵ $-x, 1.5 - y, 0.5 + z$; ⁶ $-x, y, 1 + z$.

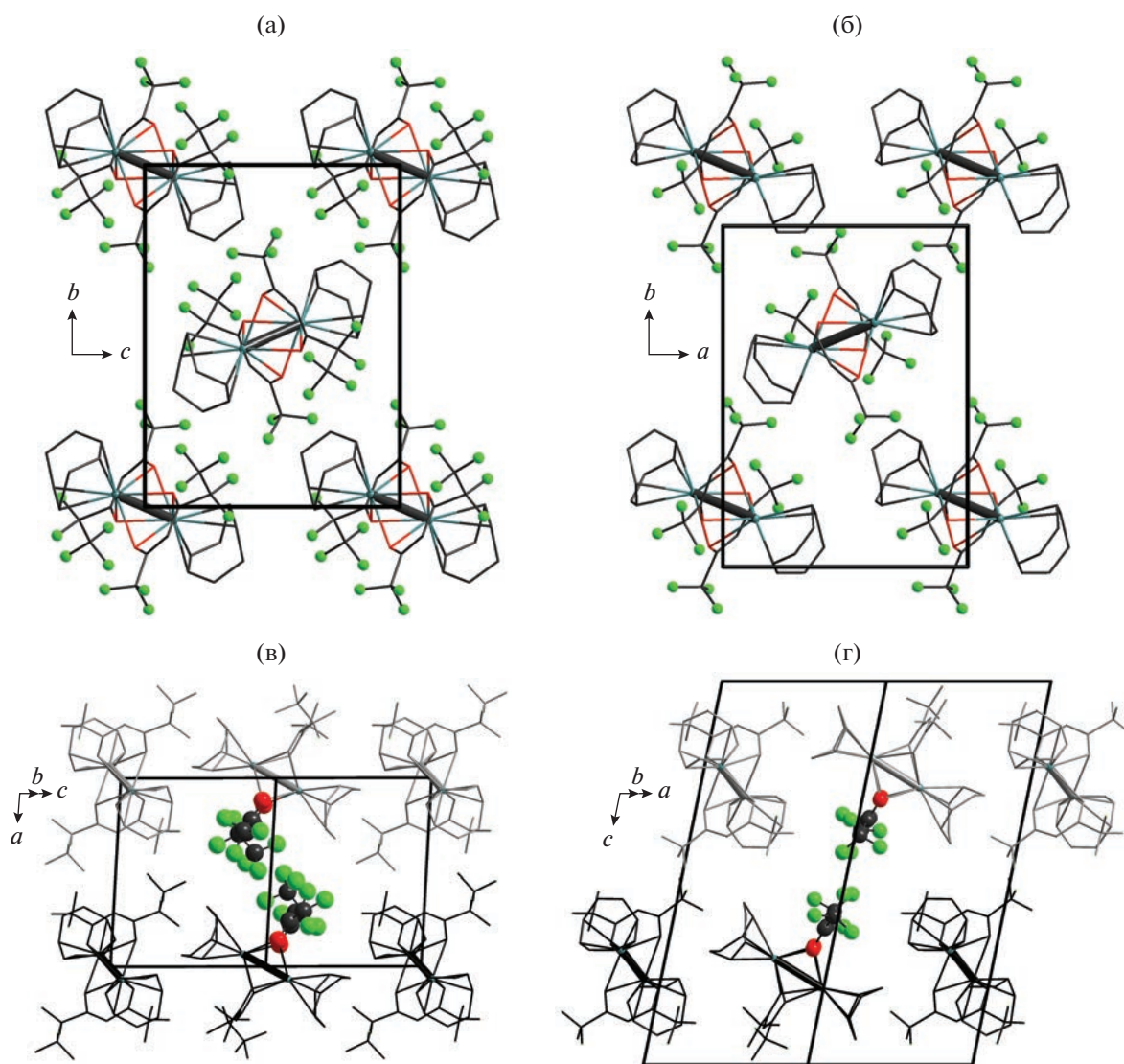


Рис. 3. Строение слоя в структурах $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{L})]_2$, $\text{L} = \text{Ofhas}$ (III; (a)) и Hfas (IIIa; (б)). Атомы H и разупорядочение не показаны. Относительное расположение соседних слоев в соответствующих структурах $\text{L} = \text{Ofhas}$ (v) и Hfas (r). Разные слои выделены серым и черным, соседние β-дикетонатные лиганды на (v) и (r) показаны в шаро-стержневой модели.

Первую можно связать с отщеплением нейтрального лиганда. Однако даже для комплекса Ia, для которого ступени лучше разделены, потеря массы в точке перегиба (175°C) составляет 33.2%, что немного превышает долю VTES (31.1%). Таким образом, можно предполагать частичное испарение комплексов в процессе ТГА экспериментов. Это подтверждают также величины остатков массы (эксп.), более низкие по сравнению с содержанием серебра (расч.): эксп. 16.7% (300°C) vs. расч. 21.3% для I и 22.1% (310°C) vs. расч. 23.6% для Ia. Более явное различие величин указывает на более эффективное испарение нового комплекса I. Если ожидаемый продукт разложения – чистое металлическое серебро, то можно оценить, что в

случае I испарилось около 20% комплекса, а в случае Ia – около 6%.

Основная потеря массы комплексов III и IIIa начинается при температурах плавления и происходит в одну ступень, заканчиваясь при температуре $\sim 260^\circ\text{C}$ (рис. 4). Далее наблюдается медленное монотонное уменьшение массы образца, которое можно связать с термическим дожигом углеродсодержащих продуктов разложения лигандов. Действительно, разложение IIIa до металлического серебра в инертной атмосфере показано ранее [35]. В условиях наших экспериментов, конечные величины остатков массы (460°C , начало участков постоянства массы) обоих комплексов несколько ниже содержания серебра: эксп. 21.3% vs.

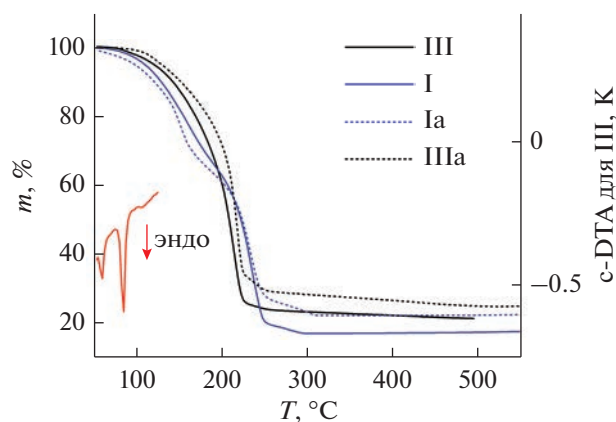


Рис. 4. Кривые потери массы комплексов $[\text{Ag}(\text{VTES})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{Ofhac}$ (I) Hfasc (Ia)) и $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{L})]_2$ ($\text{L} = \text{Ofhac}$ (III), Hfasc (IIIa)) и фрагмент кривой ДТА для III.

расч. 22.8% для III и 24.6% vs. расч. 25.5% для IIIa. Большее различие также наблюдается для комплекса с Ofhac-лигандом. Кривая потери массы комплекса III смещена в область более низких температур (разница $\sim 10^\circ\text{C}$), что также может указывать на его относительно более высокую летучесть.

Следует отметить, что превалирование разложения над процессами парообразования в ТГА экспериментах при атмосферном давлении типично для комплексов серебра, используемых в химических газофазных процессах, причем в вакууме наблюдается обратная тенденция [36].

Суммируя результаты, нами получены и охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также ТГ-анализа летучие комплексы серебра с новым β -дикетонатным лигандом $[\text{Ag}(\text{VTES})(\text{Ofhac})]$ (I) и $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{Ofhac})]_2$ (III). Агрегатное состояние новых комплексов при нормальных условиях соответствует известным аналогам $[\text{Ag}(\text{VTES})(\text{Hfasc})]$ Ia (жидк.) и $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{Hfasc})]_2$ IIIa (тв.). Вместе с тем увеличение фторированного заместителя ($\text{L} = \text{Hfasc} \rightarrow \text{Ofhac}$) понижает температуру плавления соединений. С помощью РСА установлено, что такая модификация лиганда приводит к унификации его координационной роли в биядерной молекуле $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{L})]_2$ с уменьшением количества мостиковых связей между атомами серебра. Лиганд VTES в составе I способен замещаться бензолом с образованием $[\text{Ag}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{Ofhac})_4]_\infty$, чего не наблюдали для Ia. Вместе с тем комплекс I термически более стабилен, так как характеризуется более высокой температурой отщепления VTES при атмосферном давлении. По данным ТГ-анализа, новые комплексы I и III представляются более летучими по сравнению с аналогами Ia и IIIa.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят М.А. Курыкина (ИНЭОС РАН) за синтез фторированных β -дикетонов и С.А. Гуляева (НГУ, ИНХ СО РАН) — за участие в первичном синтезе $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{Ofhac})]_2$. Выражаем благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН (НИОХ СО РАН) за проведение элементного анализа и ЦКП ИНХ СО РАН — за возможность получения рентгенодифракционных данных. Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700313-8 и 121031700314-5).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук (МК-6148.2021.1.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leskelä M., Ritala M., Nilsen O. // MRS Bull. 2011. V. 36. № 11. P. 877.
<https://doi.org/10.1557/mrs.2011.240>
2. Piszczek P., Radtke A. // Noble and Precious Metals — Properties, Nanoscale Effects and Applications / Eds. Seehra M.S., Bristow A.D. London: IntechOpen, 2018. P. 187.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.71571>
3. Hagen D.J., Pemble M.E., Karppinen M. // Appl. Phys. Rev. 2019. V. 6. № 4. Art. 041309.
<https://doi.org/10.1063/1.5087759>
4. Wack S., Lunca Popa P., Adjeroud N. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 32. P. 36329.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c08606>
5. Mandia D.J., Zhou W., Albert J. et al. // Chem. Vapor Depos. 2015. V. 21. № 1–3. P. 4.
<https://doi.org/10.1002/cvde.201400059>
6. Radtke, A., Grodzicka, M., Ehlert M. et al. // J. Clin. Med. 2019. V. 8. № 3. P. 334.
<https://doi.org/10.3390/jcm8030334>
7. Basova T.V., Vikulova E.S., Dorovskikh S.I. et al. // Mater. Des. 2021. V. 204. Art. 109672.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109672>
8. Liu X., Gan K., Liu H. et al. // Dental Mater. 2017. V. 33. № 9. P. e348.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.06.014>
9. Geng H., Poologasundarampillai G., Todd N. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 25. P. 21169.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b05150>
10. Radtke A., Jędrzejewski T., Kozak W. et al. // Nanomaterials. 2017. V. 7. № 7. 193.
<https://doi.org/10.3390/nano7070193>

11. *Nazarov D., Ezhov I., Yudincheva N. et al.* // J. Funct. Biomater. 2022. V. 13. № 2. 62.
<https://doi.org/10.3390/jfb13020062>
12. *Zanotto L., Benetollo F., Natali M. et al.* // Chem. Vapor Depos. 2004. V. 10. № 4. P. 207.
<https://doi.org/10.1002/cvde.200306290>
13. *Mishra S., Daniele, S.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 16. P. 8379.
<https://doi.org/10.1021/cr400637c>
14. *Liu H., Battiato S., Pellegrino A.L. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 33. P. 10986.
<https://doi.org/10.1039/C7DT01647F>
15. *Grodzicki A., Łakomska I., Piszczek P. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. № 21–22. P. 2232.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.05.026>
16. *Szłyk E., Szczęsny R., Wojtczak A.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. № 7. P. 1823.
<https://doi.org/10.1039/B911741E>
17. *Madajski K., Dobrzańska L., Muzioł T. et al.* // Polyhedron. 2022. V. 227. Art. 116149.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116149>
18. *Sato H., Sugawara S.* // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 10. P. 1941.
<https://doi.org/10.1021/ic00062a011>
19. *Chi K.M., Chen K.H., Peng S.M. et al.* // Organometallics. 1996. V. 15. № 10. P. 2575.
<https://doi.org/10.1021/om960013e>
20. *Bailey A., Corbitt T.S., Hampden-Smith M.J. et al.* // Polyhedron, 1993. V. 12. № 14. P. 1785.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)84613-6](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84613-6)
21. *Partenheimer W., Johnson E.H.* // Inorg. Chem. 1972. V. 11. № 11. P. 2840.
<https://doi.org/10.1021/ic50117a052>
22. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
23. *Кочелаков Д.В., Викулова Е.С., Куратьева Н.В. и др.* // Журн. структур. химии. 2023. Т. 64. № 1. Art. 104595.
https://doi.org/10.26902/JSC_id104595
24. *Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Deryabina Y.M. et al.* // J. Struct. Chem. 2014. V. 55. № 5. P. 972.
<https://doi.org/10.1134/S0022476614050278>
25. *Тихова В.Д., Фадеева В.П., Никуличева О.Н. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2022. Т. 30. С. 660. (*Tikhova V.D., Fadeeva V.P., Nikulichева O.N. et al.* // Chem. Sustain Dev. 2022. V. 30. P. 640).
<https://doi.org/10.15372/CSD2022427>
26. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 200.
27. *Vikulova E.S., Sukhikh T.S., Gulyaev S.A. et al.* // Molecules. 2022. V. 27. № 3. P. 677.
<https://doi.org/10.3390/molecules27030677>
28. *Fulmer G.R., Miller A.J.M., Sherden N.H. et al.* // Organometallics. 2010. V. 29. P. 2176.
<https://doi.org/10.1021/om100106e>
29. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
30. *Sheldrick G.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
31. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
32. *Evans W.J., Giarikos D.G., Josell D. et al.* // Inorg. Chem. 2003. V. 42. № 25. P. 8255.
<https://doi.org/10.1021/ic034649r>
33. *Schmidbaur H., Schier A.* // Angew. Chem. 2015. V. 54. № 3. P. 746.
<https://doi.org/10.1002/anie.201405936>
34. *Doppelt P., Baum T.H., Ricard L.* // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 5. P. 1286.
<https://doi.org/10.1021/ic9410102>
35. *Black K., Singh J., Mehta D. et al.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/srep20814>
36. *Jurczyk J., Glessi C., Madajski K. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2022. V. 147. № 3. P. 2187.
<https://doi.org/10.1007/s10973-021-10616-6>