

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.571:543.442.3:546.55.59:543.573

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
(1,1,1-ТРИФТОРО-5,5-ДИМЕТИЛГЕКСАН-2,4-ДИОНАТО)СЕРЕБРА (I)И.С. Федосеев^{1,2}, Е.С. Викулова¹, И.Ю. Ильин¹, А.И. Смоленцев^{1,2},
М.Р. Галлямов¹, Н.Б. Морозова¹¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: jean.fedosseev@icloud.com

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 29 декабря 2015 г.

Взаимодействием Ag_2O и Hptac ($\text{ptac} = {}^t\text{BuC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3$) впервые получен комплекс $[\text{Ag}(\text{ptac})]_\infty$ (**1**), строение которого исследовано методом РСА. Комплекс имеет полимерную структуру цепочечного типа, образованную за счет тетраденатно- μ -мостиковой координации лигандов ptac и взаимодействий $\text{Ag}-\text{C}_\gamma$ между соседними фрагментами $\{\text{Ag}(\text{ptac})\}$. Координационное окружение атома серебра — искаженное квадратно-пирамидальное. Расстояния $\text{Ag}-\text{O}$ составляют 2,362(10)—2,600(10), $\text{Ag}-\text{C}_\gamma$ 2,32(2) и 2,328(13), $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 3,3497(13) и 3,3750(13) Å, величины хелатных углов OAgO находятся в интервале 64,6(4)—71,1(3)°. В условиях термогравиметрического эксперимента соединение **1** разлагается в интервале температур 100—385 °С с образованием металлического серебра.

DOI: 10.15372/JSC20160824

Ключевые слова: серебро(I), β -дикетонаты, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрия.

Наноразмерные частицы и пленки серебра находят применение в микроэлектронике, фотонике, катализе [1—3]. Также актуальным является использование серебра в качестве легирующей добавки для палладиевых мембран и устройств на их основе [4—6]. Одним из перспективных методов их получения является химическое осаждение из газовой фазы (MOCVD). При этом эффективность осаждения определяется свойствами выбранного соединения-предшественника: летучестью и стабильностью в интервале температур испарения-осаждения. β -Дикетонаты $[\text{M}\{\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R}^2\}_n]$, типичные соединения-предшественники для ряда металлов [7, 8], в случае серебра нелетучи вследствие формирования полимерных структур. Так, комплекс $[\text{Ag}(\text{tfac})]_\infty$ ($\text{R}^1 = \text{CF}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$) имеет слоистое строение [9], а попытки получить соединения с лигандами hfac ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CF}_3$) [10, 11], btfac ($\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{CF}_3$), ttfac ($\text{R}^1 = \alpha\text{-C}_4\text{H}_9\text{S}$, $\text{R}^2 = \text{CF}_3$) и ntfac ($\text{R}^1 = 2\text{-нафтил}$, $\text{R}^2 = \text{CF}_3$) [12] приводят к включению растворителя в состав комплекса и образованию цепочечных структур. В этой связи целесообразным является изучение влияния размеров терминального заместителя β -дикетона на кристаллическую структуру образующегося комплекса. С этой целью в данной работе впервые получено соединение $[\text{Ag}(\text{ptac})]_\infty$ (**1**) ($\text{R}^1 = \text{CF}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$), в котором метильная группа ($V \sim 15 \text{ \AA}^3$) в β -дикетонате (соединение $[\text{Ag}(\text{tfac})]_\infty$) заменена объемным *трет*-бутильным заместителем ($V \sim 57 \text{ \AA}^3$). Целевой комплекс охарактеризован методами РСА, ИК и ЯМР спектроскопии. Термические свойства **1** изучены методом термогравиметрии.

Экспериментальная часть. Элементный СНFN анализ выполнен в НИОХ СО РАН [13, 14]. ИК спектры образцов в виде таблеток с КВг снимали на спектрометре Scimitar FTS 2000 в области 375—4000 см⁻¹. Спектры ¹H и ¹³C ЯМР снимали на приборе Bruker Avance 500 plus для растворов в ДМСО-*d*₆ при 25 °С. Химические сдвиги приведены относительно ТМС. Термогравиметрический анализ проводили на термоанализаторе Netzsch TG 209 F1 Iris. Масса навески составляла 10—11 мг. Эксперименты проводили в атмосфере гелия (30,0 мл/мин, открытый тигель Al₂O₃, 10 мин). Рентгенофазовый анализ проводили при комнатной температуре на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α-излучение, Ni фильтр) в области 2θ = 5—60°.

Оксид серебра(I) был получен по методике [15] взаимодействием AgNO₃ с избытком 1%-го раствора NaOH. Синтез комплекса **1** проводили в аппаратуре Шленка при защите реакционной смеси от света. Растворители (диэтиловый эфир, MeCN) предварительно дегазировали, хранили под аргоном. К навеске 0,2395 г Ag₂O (1,0 ммоль) в диэтиловом эфире (40 мл) при -10 °С добавляли по каплям 0,38 мл (2,1 ммоль) Нртас. Наблюдали постепенное исчезновение коричневого осадка и образование осадка белого цвета. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при -10 °С, выпавший осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали в вакууме, твердый остаток объединяли с основной массой. Выход по серебру составил 60 % (0,3636 г, 1,2 ммоль). Элементный анализ для AgC₈H₁₀O₂F₃ **1** (мас. %): рассчитано: С 31,7, Н 3,3, F 18,8; найдено: С 31,4, Н 3,3, F 18,8. ИК спектр (см⁻¹): 471, 687, 1133, 1188, 1366, 1395, 1475, 1518, 1634, 2874, 2910, 2970. Спектр ¹H ЯМР: 500,00 МГц, δ, м.д.: 1,04 (с, 9H, C(CH₃)₃), 5,45 (с, 1H, СН). Спектр ¹³C ЯМР: 125,721 МГц, δ, м.д.: 28,4 (с, CH₃), 42,4 (с, C(CH₃)₃), 86,1 (с, СН), 119,5 (кв., ¹J_{C,F} 291 Гц, CF₃), 169,3 (кв., ³J_{C,F} 27 Гц, C(O)CF₃), 204,3 (с, C(O)C(CH₃)₃).

Монокристаллы комплекса **1** были получены при медленной экстракции вещества эфиром в вакуумированной запаянной ампуле с двумя коленами [16]. Строение **1** установлено методом РСА по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex (двухкоординатный CCD детектор, T = 150(2) К, MoK_α-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор). Поглощение учтено эмпирически, исходя из интенсивностей эквивалентных рефлексов, с помощью программы SADABS [17]. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для всех неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [17]. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в модели наездника. Качество полученных дифракционных данных не позволило дифференцировать группы —C(CH₃)₃ и —CF₃ лигандов ртас. Вследствие этого уточнение проводилось исходя из предположения о равновероятном распределении метильных атомов С и атомов F вокруг каждого четвертичного атома углерода. Расстояния С—С/F были зафиксированы на идеализированном значении 1,44(2) Å (среднее между длинами связей С—С и С—F). Кристаллографические данные: триклинная сингония, пр. гр. P-1, a = 5,2512(7), b = 10,0031(13), c = 19,268(3) Å, α = 101,737(4), β = 93,231(4), γ = 95,882(4)°, V = 982,6(2) Å³, Z = 4, d_{выч} = 2,048 г/см³, μ = 2,067 мм⁻¹. Размеры кристалла: 0,54×0,06×0,05 мм. Всего измерено 7429 отражений в области съемки θ от 2,09 до 26,37°, из которых 3614 независимых и 3018 наблюдаемых (I ≥ 2σ(I)). Окончательные значения R-факторов составили: R₁ = 0,0897, wR₂ = 0,2205 для 3018 наблюдаемых рефлексов и R₁ = 0,1024, wR₂ = 0,2268 для всех 3614 независимых рефлексов. Значение S-фактора по F² составило 1,091. Дополнительную информацию о параметрах эксперимента и уточнения структуры, координаты атомов и параметры тепловых атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1442405; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

При перекристаллизации **1** из ацетонитрила количественно выделен комплекс Ag₂(CH₃CN)(ртас)₂ **1a**. Элементный анализ для Ag₂C₁₈H₂₃O₄F₆N **1a** (мас. %): рассчитано С 33,4, Н 3,6, F 17,6; найдено: С 33,2, Н 3,5, F 17,6. Мас. % золы после элементного анализа составляет 33,5 мас. % и соответствует содержанию серебра в нем (расчет. 33,3 %). ИК спектр (см⁻¹): 474, 688, 1130, 1183, 1364, 1394, 1483, 1504, 1532, 1625, 2272, 2304, 2874, 2936, 2972.

Результаты и их обсуждение. Соединение **1** представляет собой цепочечный координационный полимер (рис. 1). Независимая часть элементарной ячейки содержит два фрагмента

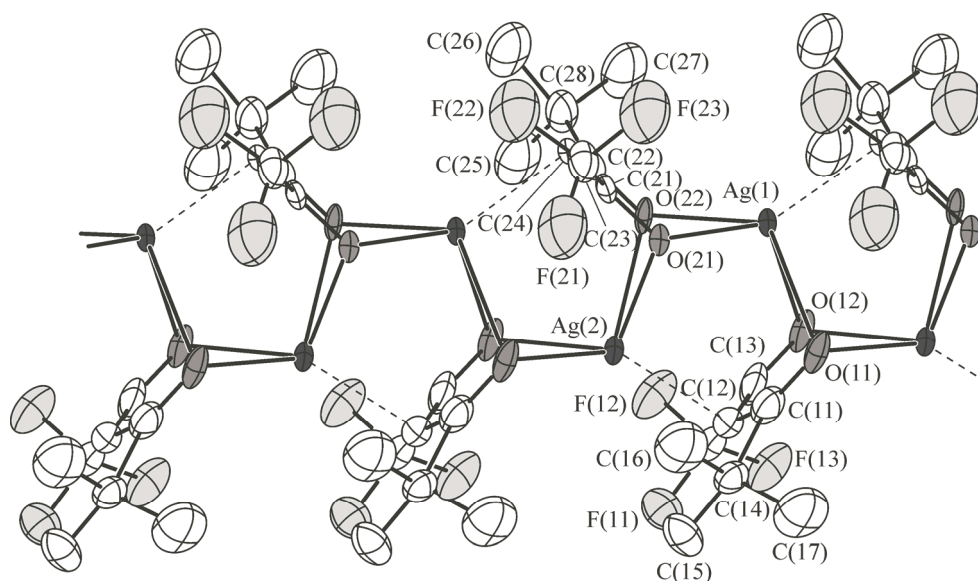


Рис. 1. Фрагмент цепочки $[Ag(ptac)]_{\infty}$ **1** (эллипсоиды 40%-ой вероятности).

Атомы водорода не показаны. Лиганды ptac изображены без учета разупорядочения групп $-C(CH_3)_3$ и $-CF_3$

$\{Ag(ptac)\}$. Лиганды ptac выполняют тетрадентатно- μ -мостиковую функцию, при этом каждый атом серебра координирует четыре атома кислорода двух ptac-лигандов (расстояния Ag—O составляют 2,362(10)—2,600(10) Å). Координационное окружение атома серебра дополняется до 5 (искаженная квадратная пирамида) за счет взаимодействия с γ -атомом углерода ближайшего некоординированного ptac-лиганда (расстояния Ag—C $_{\gamma}$ равны 2,32(2) и 2,328(13) Å). Вследствие тетрадентатно-мостиковой координации лигандов ptac шестичленные металлоциклы AgO_2C_3 имеют значительное отклонение от плоской конформации — углы перегиба по линии OO лежат в интервале 113,3(7)—135,9(7)°. При этом торсионные углы Ag(1)O(11)O(12)Ag(2) и Ag(1)O(21)O(22)Ag(2) составляют 110,8(4) и 108,3(3)° соответственно. Хелатные углы OAgO находятся в интервале 64,6(4)—71,1(3)°. Расстояния Ag \cdots Ag в пределах цепочки достаточно велики — 3,3497(13) и 3,3750(13) Å, что указывает на фактическое отсутствие связывающих взаимодействий этого типа. В кристалле цепочки $[Ag(ptac)]_{\infty}$ укладываются вдоль оси *a*; каких-либо существенных взаимодействий между цепочками не наблюдается.

Перекристаллизация **1** из MeCN, согласно данным элементного анализа, приводит к формированию соединения состава $Ag_2(MeCN)(ptac)_2$ **1a**. Присутствие растворителя в составе образующейся фазы подтверждается также появлением в ИК спектре характеристичной полосы валентных колебаний CN при 2272 cm^{-1} [18]. Комплексы аналогичной стехиометрии, строение которых подтверждено методом РСА, известны для лигандов btfac и ntfac [12].

Сравнение структур соединения **1** и известных комплексов серебра с β -дикетонами показало, что увеличение объема заместителя приводит к изменению мотива структуры комплекса от слоистого $[Ag(tfac)]_{\infty}$ [9] к цепочечному $[Ag(ptac)]_{\infty}$ **1** при сопоставимых расстояниях Ag—C $_{\gamma}$, тогда как для цепочечных структур комплексов с включением растворителя [10, 12] характерно увеличение расстояния Ag—C $_{\gamma}$ на 0,06—0,16 Å.

Термические свойства **1** исследованы методом термогравиметрии (рис. 2). Соединение разлагается в одну

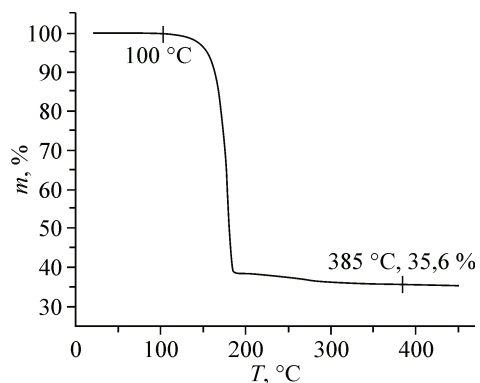


Рис. 2. Кривая потери массы комплекса $[Ag(ptac)]_{\infty}$ **1**

ступень при температурах выше 100 °С, основная потеря массы завершается примерно при 200 °С. Конечным продуктом разложения по данным РФА является металлическое серебро, что хорошо согласуется с расчетами по кривой ТГ: остаток массы: найдено 35,6 и рассчитано 35,6 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fettar F., Steren L.B., Barthélémy A. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2009. – **165**, N 1. – P. 316 – 319.
2. *Rizzo A., Tagliente M.A., Alvisi M. et al.* // *Thin Solid Films.* – 2001. – **396**, N 1. – P. 29 – 35.
3. *Andreasen A., Lynggaard H., Stegelmann C. et al.* // *Surf. Sci.* – 2003. – **544**, N 1. – P. 5 – 23.
4. *Wang M., Feng Y.* // *Sens. Actuators, B.* – 2007. – **123**. – P. 101 – 106.
5. *Samhun Y., Oyama S.T.* // *J. Membr. Sci.* – 2011. – **375**. – P. 28 – 45.
6. *Pacheco Tanaka D.A., Okazaki J., Llosa Tanco M.A.* In: *Palladium Membrane Technology for Hydrogen Production, Carbon Capture and Other Applications* / Eds. A. Doukelis, K. Panopoulos, A. Koumanakos. – Amsterdam: Elsevier, 2015. – P. 83 – 99.
7. *Hierso J.C., Feurer R., Kalck P.* // *Coord. Chem. Rev.* – 1998. – **178-180**, N 2. – P. 1811 – 1834.
8. *Vargas Garcia J.R., Goto T.* // *Mater. Trans.* – 2003. – **44**, N 9. – P. 1717 – 1728.
9. *Hai Xiong (Hanson) Ruan.* 1,1,1-(Trifluoroacetylacetonato)silver(I) used for Photochemical and Thermal Deposition of Silver and Silver Oxide Film and its Kinetics. PhD dissertation. – East China University of Science and Technology, 1992.
10. *Xu C., Corbitt T.S., Hampden-Smith M.J. et al.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1994. – N 1. – P. 2841 – 2849.
11. *Evans W.J., Giarikos D.G., Josell D.* // *Inorg. Chem.* – 2003. – **42**, N 25. – P. 8255 – 8261.
12. *Akhbari K., Morsali A.* // *Cryst. Growth Des.* – 2007. – **7**, N 10. – P. 2024 – 2030.
13. *Фадеева В.П., Морякина И.М.* // *Изв. СО АН СССР, Сер. хим.* – 1981. – **6**. – С. 113.
14. *Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N.* // *J. Anal. Chem.* – 2008. – **63**. – P. 1094 – 1099.
15. *Брауэр Г.* Руководство по препаративной неорганической химии. – М.: Мир, 1980. – **1**. – С. 478.
16. *Li T., Gamer M.T., Scheer M., Konchenko S.N., Roesky P.W.* // *Chem. Comm.* – 2013. – **49**, N 22. – P. 2183 – 2185 (Supplementary information).
17. *Bruker AXS Inc.* (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11), SHELXTL (Version 6.12). Madison, Wisconsin, USA.
18. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991.