

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

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

^aИнститут неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: lazorevka@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023

После доработки 12.07.2023

Принята к публикации 14.07.2023

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

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

DOI: 10.31857/S0044453724010078, EDN: SGAUQF

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реактивы и методы характеристики.

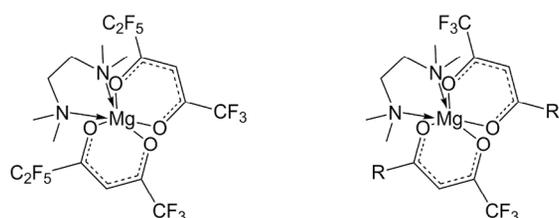
Исходный β -дикетон *ofhac* предоставлен к.х.н. М.А. Курькиным, ИНЭОС РАН. Для синтеза комплексов использованы следующие реактивы и растворители: магний углекислый основной (Ленреактив, >98%), *tmeda* (Далхим, 99%), хлористый метилен и трихлорметан (Вектон, 99.9%). Определение содержания С, Н, N, F проведено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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

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

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

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

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

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

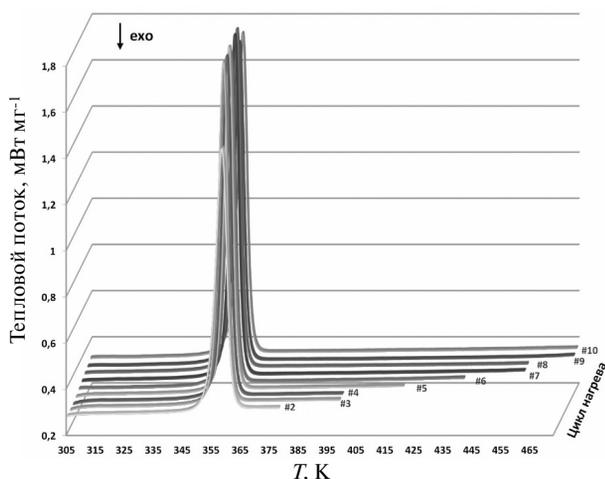


Рис. 2. Оценка термической стабильности $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$.

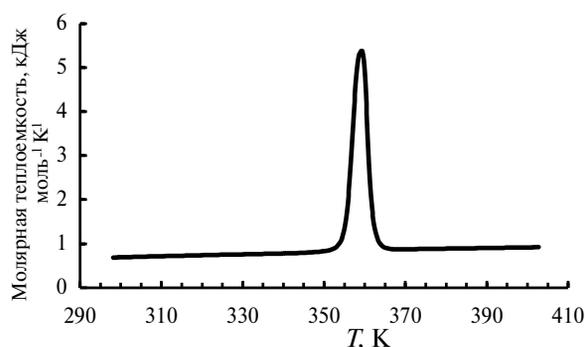


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$.

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

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

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

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

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

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

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

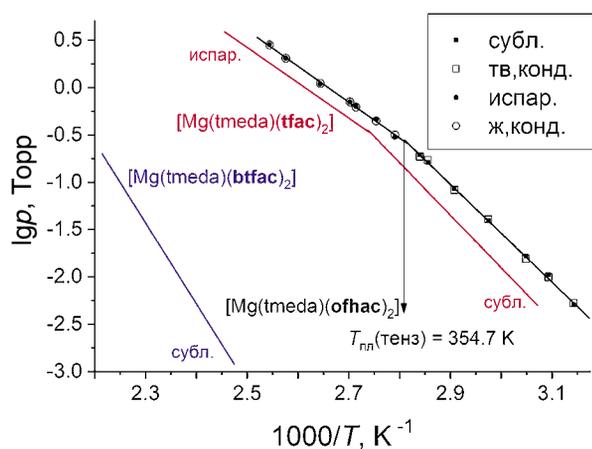


Рис. 4. Температурные зависимости давления насыщенного пара над комплексами $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2]$: $\text{L} = \text{ofac}$ (полые точки — данные, рассчитанные из массы конденсата, заполненные точки — данные, рассчитанные из потери массы источника), $\text{L} = \text{tfac}$ [24], bfac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

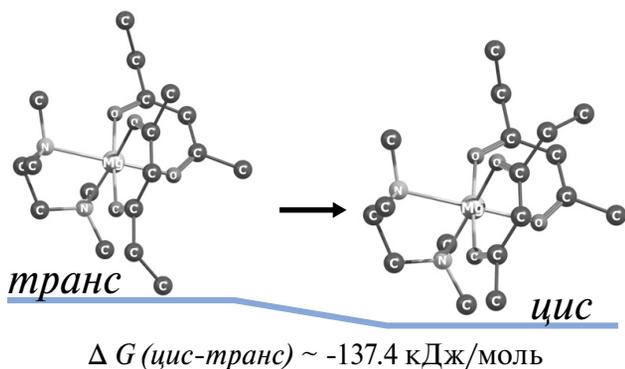


Рис. 5. Оптимизированные структуры *цис*- и *транс*-изомеров $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofnac})_2]$. Атомы водорода и фтора опущены для упрощения рисунка.

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

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

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

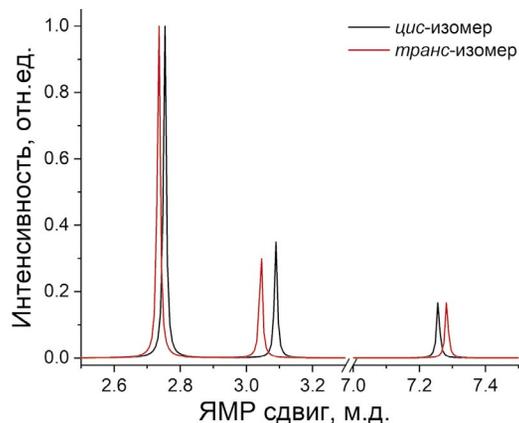


Рис. 6. Теоретические ^1H ЯМР спектры *цис*- и *транс*-изомеров $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofnac})_2]$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

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