

К 100-ЛЕТИЮ ЛАБОРАТОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ МГУ

УДК 661.857.7:547.442:661.715.4:536.42

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ (ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТО)  
(ЦИКЛООКТАДИЕН-1,5) СЕРЕБРА (I)

© 2024 г. К. В. Жерикова<sup>а, \*</sup>, Е. С. Викулова<sup>а</sup>, Д. П. Пищур<sup>а</sup>, Н. Б. Морозова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия

\*e-mail: ksenia@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 09.12.2023 г.

После доработки 09.12.2023 г.

Принята к публикации 21.12.2023 г.

Получены новые данные о термическом поведении и процессах парообразования и плавления (гексафторацетилацетонато)(циклооктадиен-1,5) серебра,  $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]_n$  ( $n = 1, 2$ ). Синтезирована и охарактеризована димерная форма комплекса. Конденсированная фаза исследована методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализа, а также дифференциальной сканирующей калориметрии, проведена оценка его термической устойчивости и качественной летучести, определены температура, энтальпия и энтропия плавления комплекса. Показано, что соединение сверхчувствительно к нагреванию, что делает невозможным определение надежных термодинамических характеристик экспериментальным путем. С использованием стандартизованных величин энтальпий и энтропий процессов сублимации и плавления подобных разнолигандных комплексов меди(I) и иридия(I) вычислены термодинамические характеристики по процессам испарения этих хелатов. Последние использованы при построении корреляций “структура–летучесть”, которые позволили оценить необходимые величины фазовых переходов целевого комплекса серебра. Предложен подход к оценке термодинамических свойств комплексов состава  $[\text{M}(\text{cod})(\beta\text{-dik})]_n$  с целью определения оптимальных условий осаждения металлосодержащих покрытий.

*Ключевые слова:* энтальпия и энтропия парообразования и плавления, комплексы серебра(I), меди(I) и иридия(I),  $\beta$ -дикетонат, циклооктадиен

DOI: 10.31857/S0044453724090163, EDN: ONEGMH

Комплекс (гексафторацетилацетонато)(циклооктадиен-1,5) серебра  $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]_2$  [1] является одним из немногих эффективных прекурсоров, который может быть использован в газофазных процессах формирования покрытий и наночастиц серебра [2–4], например, на материалах современных имплантатов как компонентов гетероструктур с активной антибактериальной поверхностью [5]. Однако, необходимые для успешной реализации газофазных экспериментов количественные данные о процессах парообразования (температурные зависимости давления насыщенных паров, энтальпия, энтропия) и термическом поведении в конденсированной фазе (термическая устойчивость, фазовые переходы) по этому соединению отсутствуют. В литературе представлена весьма скудная информация о физико-химических свойствах соединения: доказано его димерное строение в кристаллической фазе [6] и определена точка плавления [4]. Одной из причин сложившейся ситуации является невозможность проведения каких-либо экспериментальных исследований из-за

термической нестабильности комплекса и его чувствительности к свету. Решением проблемы может стать разработка и использование подхода, базирующегося на корреляциях и обобщениях, который позволит проводить оценку свойств комплекса.

Ранее нами были изучены два аналога комплекса –  $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$  [7] и  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$  [8]. Сравнение их термических свойств показало, что полученные данные могут быть перенесены на изолигандные соединения других металлов(I) [7].

В фокусе настоящей работы находится исследование комплекса  $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]_2$  и оценка термодинамических параметров (сублимация и испарение) этого соединения с привлечением данных по его ближайшим аналогам,  $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$  и  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$  (рис. 1).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Синтез* комплекса  $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]_2$  (CAS No. 152337-99-0) проводили по реакции 10%-ного избытка  $\text{Ag}_2\text{O}$  с циклооктадиеном (cod) и  $\beta$ -дикетоном

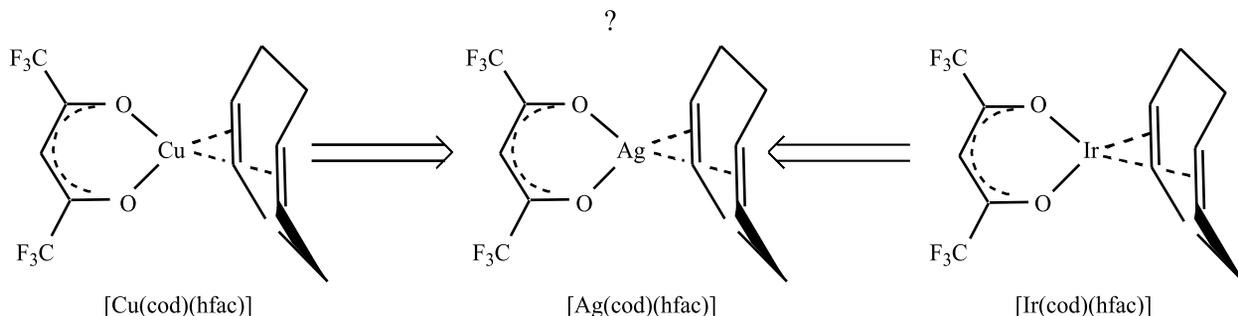


Рис. 1.  $\beta$ -Дикетонатные комплексы металлов(I).

(Hhfac) в дихлорметане согласно методике [6]. После отделения непрореагировавшего оксида, целевой комплекс очищали кристаллизацией из  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 200 К. Выход 40%. Соединение является кристаллическим веществом белого цвета.

Чистоту полученного продукта подтверждали с помощью ПМР-спектроскопии и элементного анализа. Спектр ПМР зарегистрирован на спектрометре Bruker Avance 500 Plus ( $^1\text{H}$  500.129 МГц) в растворе  $\text{CDCl}_3$  при 298 К ( $\delta$ , м.д.): 6.09 с., 4H (CH, cod), 5.81 с., 1H (CH, hfac), 2.53 с., 8H ( $\text{CH}_2$ , cod). Элементный анализ на содержание С, Н, F выполнен в Химическом исследовательском центре коллективного пользования СО РАН, НИОХ СО РАН, на элементном анализаторе Euro EA3000 и спектрофотометре Agilent Cary-60 [9, 10]. Для  $\text{Ag}_2\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{F}_{12}\text{O}_4$  (мас. %) найдено: С, 36.8; Н, 3.2; F, 27.0; вычислено: С, 36.9; Н, 3.1; F, 26.9. По совокупности чистота образца составила не ниже 99.5%.

*Комплексный термический анализ (ТГ/ДТА)*, включающий одновременное проведение термогравиметрического и дифференциального термического анализа, выполнен на приборе Iris Netzsch TG 209 F1. Эксперименты осуществляли в условиях, аналогичных тем, в которых проводилась съемка образцов  $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$  [7] и  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$  [11] – в атмосфере гелия (30 мл/мин) в диапазоне температур 303–540 К (скорость нагрева 10 К/мин) в тиглях (Al) открытого типа, масса образца составляла 11.004 мг (погрешность взвешивания 0.001 мг).

*Калориметрические измерения* проведены в дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока NETZSCH DSC204 F1 Phoenix. Навески вещества составляли 9–11 мг (погрешность взвешивания 0.01 мг) и при проведении опытов находились в открытых алюминиевых тиглях объемом 25 мкл. Образец нагревали со скоростью 9 К/мин в атмосфере аргона. Процедура и техника эксперимента подробно описаны ранее [12]. Стандартная неопределенность в измерениях теплового эффекта, предсказанная на основе калибровочных экспериментов (Hg, In, Sn, Bi, Zn), составила

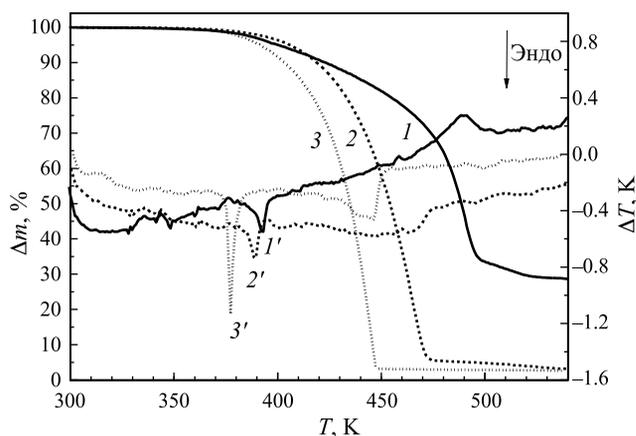


Рис. 2. ТГ/ДТА-кривые  $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]_2$  (1/1'),  $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$  (2/2') [7],  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$  (3/3') [11].

менее 3% (Свидетельство о поверке № С-С/02-02-2022/129404261).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Термическое исследование*

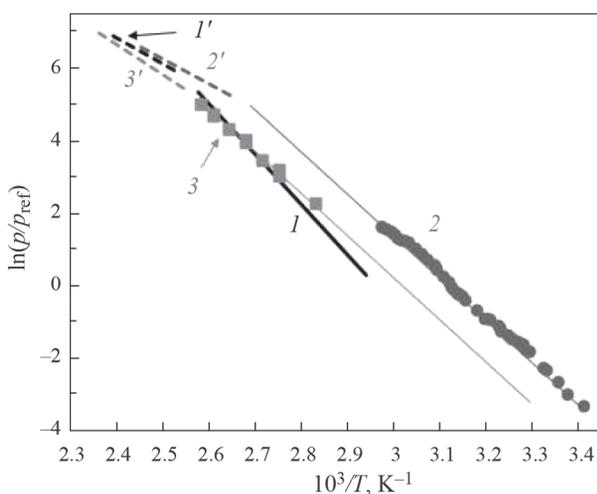
Образец  $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]_2$  сохраняет первоначальную массу примерно до 360 К, при дальнейшем повышении температуры начинается паробразование вещества, сопровождающееся его значительным разложением, которое завершается к 500 К (рис. 2). Масса нелетучего остатка составляет ~ 29%. Потеря массы образца начинается после плавления. Обнаруженный на ДТА-кривой единственный эндозффект при температуре 392 К относится к плавлению, значение прекрасно согласуется с результатами ДСК.

С целью сравнения на график нанесены ТГ/ДТА-кривые для медного [7] и иридиевого [11] аналогов комплекса (рис. 2). В отличие от целевого соединения, эти хелаты термически стабильны и имеют более низкие температуры плавления – 375 К ( $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$ ) и 389 К ( $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ ). Комплекс с тяжелым атомом иридия  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$

**Таблица 1.** Температуры плавления ( $T_{\text{пл}}$ ), стандартные энтальпии ( $\Delta_{\text{пл}}H_m^\circ$ ) и энтропии ( $\Delta_{\text{пл}}S_m^\circ$ ) плавления разнолигандных комплексов Ag(I), Cu(I) и Ir(I), полученные методом ДСК

Комплекс	M, г/моль	$T_{\text{пл}}$ , К	$\Delta_{\text{пл}}H_m^\circ(T_{\text{пл}})$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{пл}}S_m^\circ(T_{\text{пл}})$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{пл}}H_m^\circ(298.15 \text{ К})$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{пл}}S_m^\circ(298.15 \text{ К})$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
[Ag(cod)(hfac)] <sub>2</sub>	846.20	393.0 ± 0.5	50.6 ± 1.5	128.8 ± 3.8	50.4 ± 1.5	128.1 ± 3.8
[Cu(cod)(hfac)]	378.78	375.2 ± 0.5 [7]	32.7 ± 1.0 [7]	87.2 ± 2.6 [7]	28.1 ± 1.7	73.4 ± 4.5
[Ir(cod)(hfac)]	507.45	390.3 ± 0.5 [8]	20.0 ± 0.3 [8]	51.2 ± 0.6 [8]	14.5 ± 1.7	35.0 ± 4.1

Примечание. К значениям температур плавления, энтальпий и энтропий плавления приведены комбинированные расширенные неопределенности (доверительный интервал 95%); энтальпия и энтропия плавления при температуре плавления отнесена к 298.15 К по уравнениям (6), (7), погрешности от температурного отнесения оценены в 30% от общей величины отнесения [13].



**Рис. 3.** Температурные зависимости давления насыщенных паров над веществами в кристаллической, [Ag(cod)(hfac)]<sub>2</sub> (1, линия – эта работа), [Cu(cod)(hfac)] (2, • – [7]), [Ir(cod)(hfac)] (3, ■ – [8]), и жидкой фазах, [Ag(cod)(hfac)] (1', пунктир – эта работа), [Cu(cod)(hfac)] (2', пунктир – эта работа), [Ir(cod)(hfac)] (3', пунктир – эта работа),  $p_{\text{ref}} = 1$  Па.

обладает лишь незначительно меньшей летучестью по сравнению с [Cu(cod)(hfac)] (454 К vs 435 К при 50% потере массы). Адекватное сравнение летучести с серебряным комплексом невозможно из-за крайней нестабильности последнего.

Калориметрическое исследование комплекса [Ag(cod)(hfac)]<sub>2</sub> проведено с разными навесками образца, в обработку включали данные только первого нагрева. Полученные значения температуры ( $T_{\text{пл}}$ ) и термодинамических величин энтальпии ( $\Delta_{\text{пл}}H_m^\circ(T_{\text{пл}})$ ) и энтропии ( $\Delta_{\text{пл}}S_m^\circ(T_{\text{пл}})$ ) плавления с погрешностями для 95% доверительного интервала представлены в табл. 1.

### Оценка термодинамических характеристик парообразования

Поскольку получить экспериментальные данные по летучести комплекса [Ag(cod)(hfac)]<sub>2</sub> крайне затруднительно ввиду его нестабильности, мы воспользовались информацией о процессах парообразования аналогичных комплексов меди и иридия. Данные по давлению насыщенных паров над кристаллическими [Cu(cod)(hfac)] и [Cu(cod)(hfac)] и соответствующие термодинамические характеристики, опубликованные нами ранее [7, 8], приведены на рис. 3 и в табл. 2. Сравнение показало, что летучесть комплекса с медью, имеющей атомную массу в три раза меньшую, чем иридий, отличается не более чем на 0.5 порядка. Такое незначительное влияние центрального атома на термические свойства данного класса соединений позволяет переносить полученные данные на изолигандные соединения других металлов(I).

Однако, целевой комплекс серебра является димером [Ag(cod)(hfac)]<sub>2</sub> в твердой фазе [6], что, безусловно, должно быть учтено. Поскольку сохранение димерной формы соединения в жидкой фазе маловероятно, и плавление вещества, скорее всего, сопровождается его мономеризацией, целесообразно проводить сравнение термодинамических величин, относящихся к процессу испарения [M(cod)(hfac)] (M=Cu, Ir). С этой целью, используя фундаментальные соотношения 1, 2, мы рассчитали значения стандартных молярных энтальпий,  $\Delta_{\text{исп}}H_m^\circ(T)$ , и энтропий,  $\Delta_{\text{исп}}S_m^\circ(T)$ , испарения комплексов [Cu(cod)(hfac)] и [Ir(cod)(hfac)] (табл. 2):

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{исп}}H_m^\circ(298.15 \text{ К}) &= \\ &= \Delta_{\text{субл}}H_m^\circ(298.15 \text{ К}) - \Delta_{\text{пл}}H_m^\circ(298.15 \text{ К}), \end{aligned} \quad (1)$$

**Таблица 2.** Стандартная молярная энтальпия  $\Delta_{\text{субл/исп}} H_m^\circ(T_{\text{cp}})$  и стандартная молярная энтропия  $\Delta_{\text{субл/исп}} S_m^\circ(T_{\text{cp}})$  сублимации или испарения  $[M(\text{cod})(\text{hfac})]_n$  при средней температуре ( $T_{\text{cp}}$ ) экспериментального интервала  $\Delta T$  и при 298.15 К

Соединение	Метод	$\Delta T (T_{\text{cp}}), \text{K}$	$\Delta_{\text{субл/исп}} H_m^\circ(T_{\text{cp}}), \text{кДж моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{субл/исп}} S_m^\circ(T_{\text{cp}}), \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_{\text{субл/исп}} H_m^\circ(298.15 \text{ K}), \text{кДж моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{субл/исп}} S_m^\circ(298.15 \text{ K}), \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$
[Cu(cod)(hfac)] сублимация [7]	К	293–337 (314.6)	$94.8 \pm 1.5$	$200.9 \pm 3.2$	$95.8 \pm 3.1$	$203.5 \pm 6.6$
[Cu(cod)(hfac)] испарение	КР	–	–	–	$67.7 \pm 3.5$	$130.1 \pm 8.0$
[Ir(cod)(hfac)] сублимация [7, 8]	П	353–387 (370.2)	$91.7 \pm 2.0$	$182.7 \pm 4.0$	$96.0 \pm 2.6$	$196.0 \pm 5.0$
[Ir(cod)(hfac)] испарение	КР	–	–	–	$81.5 \pm 3.1$	$161.0 \pm 6.5$
[Ag(cod)(hfac)] <sub>2</sub> сублимация	СС	–	–	–	$122.9 \pm 5.0$	$\pm 11$
[Ag(cod)(hfac)] испарение	СС	–	–	–	$72.5 \pm 4.8$	$\pm 10$

Примечание. К значениям энтальпий и энтропий сублимации приведены расширенные неопределённости (доверительный интервал 95%); К – эффузионный метод Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы; П – метод потока; КР – косвенный расчет по уравнениям (1), (2) с использованием экспериментальных значений энтальпий плавления из табл. 1; СС – оценка с использованием корреляций “структура-свойство” (см. текст).

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{исп}} S_m^\circ(298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_{\text{субл}} S_m^\circ(298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{пл}} S_m^\circ(298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (2)$$

Термодинамические характеристики процесса сублимации при 298.15 К (табл. 2) были опубликованы нами ранее [7, 8]. Статистическую обработку экспериментальных данных по давлению насыщенных паров над этими двумя хелатами проводили в соответствии с трехпараметрическим уравнением [14, 15]:

$$R \ln(p/p_{\text{ref}}) = a + b/T + \Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^\circ \ln(T/T_0), \quad (3)$$

где  $a$  и  $b$  – подгоночные параметры,  $\Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^\circ$  – разность молярных изобарных теплоемкостей газовой и кристаллической фаз,  $T_0$  – произвольная температура, выбранная нами равной 298.15 К,  $p_{\text{ref}} = 1$  Па. Стандартная молярная энтальпия,  $\Delta_{\text{субл}} H_m^\circ(T)$ , и энтропия,  $\Delta_{\text{субл}} S_m^\circ(T)$ , сублимации при температуре  $T$  получены из уравнения (3) следующим образом:

$$\Delta_{\text{субл}} H_m^\circ(T) = -b + \Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^\circ T, \quad (4)$$

$$\Delta_{\text{субл}} S_m^\circ(T) = \Delta_{\text{субл}} H_m^\circ(T)/T + R \ln(p/10^5 p_{\text{ref}}). \quad (5)$$

Термодинамические характеристики процесса плавления при температуре плавления были

отнесены к 298.15 К с помощью уравнений Кирхгофа:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{пл}} H_m^\circ(T_{\text{пл}}) - \Delta_{\text{пл}} H_m^\circ(298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^\circ [T_{\text{пл}} - 298.15] - \\ &- \Delta_{\text{исп}} C_{p,m}^\circ [T_{\text{пл}} - 298.15], \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{пл}} S_m^\circ(T_{\text{пл}}) - \Delta_{\text{пл}} S_m^\circ(298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^\circ \ln(T_{\text{пл}}/298.15) - \\ &- \Delta_{\text{исп}} C_{p,m}^\circ \ln(T_{\text{пл}}/298.15). \end{aligned} \quad (7)$$

Результаты отнесения приведены в табл. 1.

Необходимые величины  $\Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^\circ(298.15 \text{ K})$  и  $\Delta_{\text{исп}} C_{p,m}^\circ(298.15 \text{ K})$  (разность молярных изобарных теплоемкостей газовой и жидкой фаз) мы оценили с помощью эмпирических уравнений, предложенных в работе Чикоса и Акри [16]:

$$-\Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^\circ = 0.75 + 0.15 C_{p,m}^\circ(\text{кр.}), \quad (8)$$

$$-\Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^\circ = 10.58 + 0.26 C_{p,m}^\circ(\text{ж.}). \quad (9)$$

Значения молярных изобарных теплоемкостей кристаллической и жидкой фаз,  $C_{p,m}^\circ(\text{кр./ж.}, 298.15 \text{ K})$ , мы приняли одинаковыми для всех трех соединений в мономерной форме, равными соответствующим теплоемкостям иридиевого хелата

[Ir(cod)(hfac)] – 384.6 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> и 415.6 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> [8], поскольку, как уже было показано нами [17], экспериментальные значения теплоемкостей изолигандных β-дикетонатных комплексов металлов мало зависят от типа металла. В случае димера [Ag(cod)(hfac)]<sub>2</sub> мы удвоили значение, получив C<sup>o</sup><sub>p,m</sub> (кр., 298.15 К) = 796.2 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> для [Ag(cod)(hfac)]<sub>2</sub>. Оцененные с помощью этих значений и эмпирических уравнений (8), (9) величины Δ<sub>субл</sub>C<sup>o</sup><sub>p,m</sub> (298.15 К) = –58.4 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> для [M(cod)(hfac)] (M = Cu, Ir), Δ<sub>исп</sub>C<sup>o</sup><sub>p,m</sub> (298.15 К) = –118.6 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> для [M(cod)(hfac)] (M = Ag, Cu, Ir) и Δ<sub>субл</sub>C<sup>o</sup><sub>p,m</sub> (298.15 К) = –116.1 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> для [Ag(cod)(hfac)]<sub>2</sub> использовали при отнесении к стандартной температуре необходимых термодинамических величин, описывающих процессы плавления, испарения и сублимации (табл. 1, 2).

На примере *трис*-ацетилацетонатов металлов нами было показано, что значения энтальпий и энтропий испарения при 298.15 К связаны линейной зависимостью с молярной массой комплексов [17]. В отсутствии каких-либо данных по парообразованию комплексов серебра, мы предположили, что линейная корреляция сохранится и для обсуждаемых комплексов (I). По линейной зависимости между энтальпиями и энтропиями испарения [Cu(cod)(hfac)] и [Ir(cod)(hfac)] и молярными массами комплексов мы оценили соответствующие величины по целевому [Ag(cod)(hfac)] (табл. 2). С использованием оцененных значений, данных по процессу плавления (табл. 1) и фундаментальных соотношений (1), (2) также были рассчитаны энтальпия и энтропия сублимации димера [Ag(cod)(hfac)]<sub>2</sub> (табл. 2). Кроме того, воспользовавшись уравнениями (3)–(5) и полученными в рамках данной работы термодинамическими величинами, путем решения обратной задачи мы получили рабочие уравнения, описывающие температурные зависимости давления паров над кристаллическими и жидкими комплексами [M(cod)(hfac)]<sub>n</sub> (M = Ag, Cu, Ir):

$$\ln \frac{p}{p_{\text{ref}}} = \frac{480.9}{R} - \frac{157520}{RT} - \frac{116.1}{R} \ln \frac{T}{298.15}$$

для кристаллического [Ag(cod)(hfac)]<sub>2</sub>, (10)

$$\ln \frac{p}{p_{\text{ref}}} = \frac{355.4}{R} - \frac{107840}{RT} - \frac{118.6}{R} \ln \frac{T}{298.15}$$

для жидкого [Ag(cod)(hfac)], (11)

$$\ln \frac{p}{p_{\text{ref}}} = \frac{358.5}{R} - \frac{113250}{RT} - \frac{58.4}{R} \ln \frac{T}{298.15}$$

для кристаллического [Cu(cod)(hfac)] [7], (12)

$$\ln \frac{p}{p_{\text{ref}}} = \frac{344.52}{R} - \frac{103060}{RT} - \frac{118.6}{R} \ln \frac{T}{298.15}$$

для жидкого [Cu(cod)(hfac)], (13)

$$\ln \left( \frac{p}{p_{\text{ref}}} \right) = \frac{349.7}{R} - \frac{113360}{RT} - \frac{58.4}{R} \ln \frac{T}{298.15}$$

для кристаллического [Ir(cod)(hfac)] [7], (14)

$$\ln \left( \frac{p}{p_{\text{ref}}} \right) = \frac{375.4}{R} - \frac{116860}{RT} - \frac{118.6}{R} \ln \frac{T}{298.15}$$

для жидкого [Ir(cod)(hfac)]. (15)

Таким образом, предложен подход к оценке термодинамических параметров парообразования, которые могут использоваться при проведении прецизионных газофазных процессов осаждения покрытий из комплексов состава [M(cod)(hfac)]<sub>n</sub>. Результаты исследования термодинамических свойств комплексов меди (I) и иридия (I) позволили оценить термодинамические параметры процессов парообразования [Ag(cod)(hfac)]<sub>n</sub>, который является одним из немногих эффективных прекурсоров для осаждения Ag наночастиц и пленочных структур. Алгоритм может быть усовершенствован посредством проведения дополнительных термодинамических экспериментов, обработки имеющихся данных по M(I)-содержащим комплексам, а также *бис*-комплексам других металлов.

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования РФ за возможность получения первичных калориметрических и спектроскопических данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-15-00222-П).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Golrokhi Z., Chalker S., Sutcliffe Ch.J., Potter R.J. // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 364. P. 789. doi 10.1016/j.apsusc.2015.12.127.
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. doi 10.5772/intechopen.71571
3. Baum Th.H., Larson C.E., Reynolds S.K. Ligand Stabilized +1 Metal Beta-diketonate Coordination Complexes and Their Use in Chemical Vapor Deposition of Metal Thin Films: Patent US-5096737-A. Publication Date: 1992–03–16. Assignee: International Business Machines Corp.

4. Gao L., Härter P., Linsmeier Ch., et al. // *Microelectron. Eng.* 2005. V. 82. № 3–4. P. 296. doi 10.1016/j.mee.2005.07.078.
5. Sergeevichev D.S., Dorovskikh S.I., Vikulova E.S., et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2024. V. 25. № 2. P. 1100. doi 10.3390/ijms25021100.
6. Bailey A., Corbitt T.S., Hampden-Smith M.J., et al. // *Polyhedron.* 1993. V. 12. № 14. P. 1785. doi 10.1016/S0277-5387(00)84613-6.
7. Жерикова К.В., Трубин С.В., Пищур Д.П., Морозова Н.Б. // *Журн. физ. химии.* 2024. Т. 98. № 1. С. 57. (Zherikova K.V., Trubin S.V., Pishchur D.P., Morozova N.B. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2024. V. 98. № 1. P. 57. doi 10.1134/S0036024424010321).
8. Vikulova E.S., Karakovskaya K.I., Ilyin I.Y., et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. № 16. P. 9889 doi 10.1039/D1CP00464F
9. Фадеева В.П., Тихова В.Д., Дерябина Ю.М., Никуличева О.Н. // *ЖСХ.* 2014. Т. 55. № 5. С. 1017 (Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Deryabina Y.M. et al. // *J. Struct. Chem.* 2014. V. 55. № 5. P. 972. doi 10.1134/S0022476614050278).
10. 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. doi 10.15372/CSD2022427).
11. Vikulova, E.S., Ilyin, I.Y., Karakovskaya, K.I., et al. // *J. Coord. Chem.* 2016. V. 69. № 15. P. 2281. doi 10.1080/00958972.2016.1198955.
12. Макаренко А.М., Куратьева Н.В., Пищур Д.П., Жерикова К.В. // *ЖНХ.* 2023. Т. 68. № 2. С. 221. (Makarenko A.M., Kuratieva N.V., Pischur D.P. Zherikova K.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 2. P. 183. doi 10.1134/S0036023622602215).
13. Gobble C., Chickos J., Verevkin S.P. // *J. Chem. Eng. Data.* 2014. V. 59. № 4. P. 1353. doi 10.1021/je500110d
14. Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A. // *Ibid.* 2001. V. 46. № 6. P. 1593. doi 10.1021/je010187p
15. Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A. // *Fluid Phase Equilib.* 2001. V. 192. № 1–2. P. 187. doi 10.1016/S0378-3812(01)00633-1
16. Acree W., Chickos J.S. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2016. V. 45. № 3. P. 033101. doi 10.1063/1.4948363.
17. Makarenko A.M., Trubin S.V., Zherikova K.V. // *Coatings.* 2023. V. 13. № 8. P. 1458. doi 10.3390/coatings13081458.