

УДК 541.49:546.562:539.12:541.363

**СТРОЕНИЕ БИС-(1,1,1-ТРИФТОР-2-(МЕТИЛИМИНО)ПЕНТАНОАТО-4)МЕДИ(II).
ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
N-МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ β -ИМИНОКЕТОНАТОВ МЕДИ(II)****Е.С. Викулова¹, С.И. Доровских¹, А.Д. Шушанян^{1,2}, Н.В. Куратьева^{1,2}, П.А. Стабников¹,
Л.Н. Зеленина^{1,2}, Н.Б. Морозова¹**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: lazorevka@mail.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 15 января 2015 г.

Методом РСА определена структура комплекса $[\text{Cu}(\text{mi-tfac})_2]$ ($\text{mi-tfac} = \text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{NMe})\text{CF}_3$) при температуре 150 К. Кристаллографические данные: пр. гр. $Pnma$, $a = 11,8798(16)$, $b = 12,0315(16)$, $c = 10,6259(14)$ Å, $V = 1518,8(4)$ Å³, $Z = 4$, $R = 0,0288$. Структура молекулярного типа, координационное окружение меди в молекуле искаженно-тетраэдрическое. Расстояния Cu—O и Cu—N составляют 1,9182(13) и 1,9610(16) Å соответственно, хелатный угол OCuN равен 94,18(5)°. Методами термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии исследованы термические свойства соединений $[\text{Cu}(\text{mi-tfac})_2]$ и $[\text{Cu}(\text{RC}(\text{O})\text{CHC}(\text{NMe})\text{R})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{'Bu}$) в конденсированной фазе. Определены термодинамические характеристики процессов плавления.

DOI: 10.15372/JSC20150814

Ключевые слова: синтез, β -иминокетонаты меди(II), рентгеноструктурный анализ, термогравиметрия, дифференциально-сканирующая калориметрия.

Благодаря своим тепло- и электрофизическим характеристикам слои металлической меди находят широкое применение в современной микроэлектронике при разработке технологии многоуровневой электрической разводки в качестве замены традиционно используемых алюминиевых контактов [1—4]. В настоящее время в связи с развитием водородной энергетики медь используется в качестве допанта активного палладиевого слоя при производстве палладийсодержащих мембран для выделения и очистки водорода, что позволяет улучшить эксплуатационные параметры и увеличить срок службы мембран [5—7]. Эффективным методом нанесения функциональных слоев на поверхности носителей подобных мембран (например, пористая нержавеющая сталь) является метод химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Данный метод позволяет "залечить" дефектность структур пористого носителя и получить газоплотные наноструктурированные покрытия.

Природа исходного летучего соединения (предшественника) является одним из ключевых факторов, оказывающих влияние на характеристики материалов, получаемых методом MOCVD. Вследствие высокого сродства меди к кислороду процессы формирования металлических покрытий осложняются образованием примесей оксидных фаз. Возможным решением

данной проблемы является синтез предшественника с минимальным содержанием атомов кислорода в лиганде.

Таким образом, актуальной задачей является поиск доступных летучих соединений меди, перспективных в качестве МОСVD предшественников. Одним из таких классов соединений являются β -иминокетонаты меди(II) $[\text{Cu}(\text{R}'\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{NR})\text{R}'')_2]$ вследствие пониженного содержания кислорода (по сравнению с соответствующими β -дикетонатами меди), возможности управления термическими свойствами комплексов в широких пределах путем варьирования заместителей в углеродном скелете (R, R'') и при атоме азота (R'), а также синтетической доступности (по сравнению с β -дииминатами, амидинатами и другими не содержащими кислород комплексами). К настоящему моменту получена серия β -иминокетонатов меди(II) с заместителями в углеродном скелете R = Me, 'Bu, Ph и др. [8—15]. Вместе с тем известно, что введение фторированных групп в структуру лиганда способствует повышению летучести соединений [16], поэтому целесообразно синтезировать и исследовать также свойства фторированных аналогов.

В настоящем сообщении приведены данные по синтезу и кристаллической структуре $[\text{Cu}(\text{mi-tfac})_2]$ (**1**) (R = Me, R'' = CF₃, R' = Me) и термические свойства данного комплекса в сравнении с не содержащими атомов фтора N-метилзамещенными β -иминокетонатами меди(II) $[\text{Cu}(\text{mi-thd})_2]$ (**2**) (R = Me, R'' = R' = 'Bu) и $[\text{Cu}(\text{mi-acac})_2]$ (**3**) (R = Me, R'' = R' = Me).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез β -иминокетона Hmi-tfac проводили согласно методике [11] путем взаимодействия 40%-го водного раствора CH₃NH₂ (0,230 моль, 20,0 мл) и Htfac (0,220 моль, 30,0 мл) в толуоле (30,0 мл). Реакционную смесь выдерживали в течение 3 суток при температуре 0 °С. Выделившиеся светло-желтые кристаллы mi-Htfac очищали перекристаллизацией из гептана. Выход 60 % (0,132 моль, 22,0 г), $T_{\text{пл}} = 54\text{—}56$ °С. Элементный анализ (масс.%): для C₆H₈F₃ON вычислено: С 43,11, Н 4,79, N 8,38, F 34,13; найдено: С 43,24, Н 4,67, N 8,40, F 34,01.

Синтез $[\text{Cu}(\text{mi-tfac})_2]$ (1**).** Для синтеза комплекса использовали свежесажженный Cu(OH)₂, полученный при смешивании водных растворов CuCl₂·2H₂O (0,030 моль, 10,29 г) и NaOH (0,120 моль, 4,82 г). Осадок промывали ацетоном и количественно переносили в выпарительную чашку. Добавляли эквимольное количество mi-Htfac (0,030 моль, 5,01 г) в 10 мл ацетона, тщательно перемешивали суспензию, испаряли растворитель на воздухе в течение суток. Органическую фракцию экстрагировали бензолом, упаривали досуха на воздухе. Целевой продукт очищали перекристаллизацией из гептана с последующей зонной сублимацией (150 °С, 10⁻² Торр). Выход 70 % (0,011 моль, 4,35 г). Элементный анализ (масс.%): для C₁₂H₁₄F₆O₂N₂Cu **1** вычислено: С 36,32, Н 3,53, N 7,06, F 28,75; найдено: С 36,11, Н 3,08, N 6,93, F 28,83. ИК спектр (см⁻¹): 3015, 2986, 2946, 1640, 1595, 1477, 1458, 1402, 1362, 1323, 1310, 1254, 1183, 1145, 1080, 1038, 1007, 993, 852, 792, 692, 533, 469. Кристаллы, пригодные для РСА, получали методом зонной сублимации.

Синтез $[\text{Cu}(\text{mi-thd})_2]$ (2**)** осуществляли путем взаимодействия раствора CuCl₂ (0,030 моль, 4,04 г) в метаноле (20 мл) с Hmi-thd (0,030 моль, 5,91 г) в присутствии Na (0,027 моль, 0,621 г). Метанол испаряли в токе азота в течение суток. **Синтез $[\text{Cu}(\text{mi-acac})_2]$ (**3**)** осуществляли по методике [11], путем взаимодействия свежеприготовленного из 0,031 моль CuSO₄·5H₂O (7,74 г) и 0,062 моль NaOH (2,48 г) гидроксида меди(II) с раствором Hmi-acac (0,030 моль, 3,39 г) в 10 мл ацетона. Выходы соединений после очистки методом зонной сублимации (80—130 °С, 10⁻² Торр) составили для **2** 65 % (0,010 моль, 4,53 г), для **3** — 80 % (0,012 моль, 3,22 г). Элементный анализ (масс. %): для CuC₂₄H₄₄N₂O₂ **2** вычислено: С 63,07, Н 9,92, N 6,12; найдено: С 63,21, Н 9,75, N 6,16; для C₁₂H₂₀O₂N₂Cu **3** вычислено: С 50,10, Н 6,93, N 9,70; найдено: С 49,79, Н 6,99, N 9,87.

Методы исследования. Элементный CHNF-анализ образцов выполнен в Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова согласно методикам [17, 18]. ИК спектр поглощения образца в виде таблетки с KBr снимали на спектрометре Scimitar FTS 2000 в облас-

ти 375—4000 см^{-1} . Термический анализ проводили на термоанализаторе Netzsch TG 209 F1 Iris. Масса навески составляла 10 мг. Эксперименты проводили в атмосфере гелия (30,0 мл/мин, открытый тигель Al_2O_3 , 10 град./мин). Исследования соединений методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на калориметре SETARAM DSC 111. Навеску образца 10—18 мг помещали в стеклянную ампулу, которую затем вакуумировали и запаивали. Нагревание проводили со скоростью 1—2 град./мин. Точность определения температуры $\pm 0,5^\circ$. Предельная погрешность определения тепловых эффектов составляла 1,5 %, что было оценено из калибровочных опытов по эталонным веществам ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, In, Sn). Для каждого образца выполнено по четыре параллельных эксперимента.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) комплекса $[\text{Cu}(\text{mi-tfac})_2]$ (**1**) проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Apex DUO, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 150 К с использованием молибденового излучения ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [19]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении по комплексу программ SHELXTL [20]. Детали РСА и основные кристаллоструктурные данные: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Cu}$, $M 395,79$, сингония орторомбическая, пр. гр. $Pnma$, $a = 11,8798(16)$, $b = 12,0315(16)$, $c = 10,6259(14) \text{ \AA}$, $V = 1518,8(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1,731 \text{ г/см}^3$, $\mu = 1,512 \text{ мм}^{-1}$, 10517 число измеренных отражений ($\theta_{\text{max}} = 27,63^\circ$), из них 1753 независимых, для $I > 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,0288$, $wR_2 = 0,0741$, $S = 1,050$, $\Delta\rho(\text{max/min}) = 1,091/-0,270 \text{ е/}\text{\AA}^3$. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. Трифторметильная группа лиганда mi-tfac разупорядочена, заполнение позиций в 48 и 52 %. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под номером 1046693 (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение $[\text{Cu}(\text{mi-tfac})_2]$ (1**)** представляет собой кристаллическое вещество темно-зеленого цвета. Структура комплекса молекулярного типа, атом меди в молекуле координирует два лиганда mi-tfac по бидентатному типу (рис. 1, а). Координационное окружение меди представляет собой искаженный тетраэдр. Геометрические параметры координационного ядра приведены в таблице. Длины связей Cu—O и Cu—N составляют 1,9182(13) и 1,9610(16) \AA соответственно, хелатный угол OCuN равен $94,18(5)^\circ$. Различия в длинах связей C—O и C—N в лигандах не превышают 0,04 \AA . Угол между двумя хелатными плоскостями составляет $42,9^\circ$. Упаковка молекул $[\text{Cu}(\text{mi-tfac})_2]$ в кристалле представлена на рис. 1, б. Кратчайшее расстояние между атомами меди составляет 6,456 \AA .

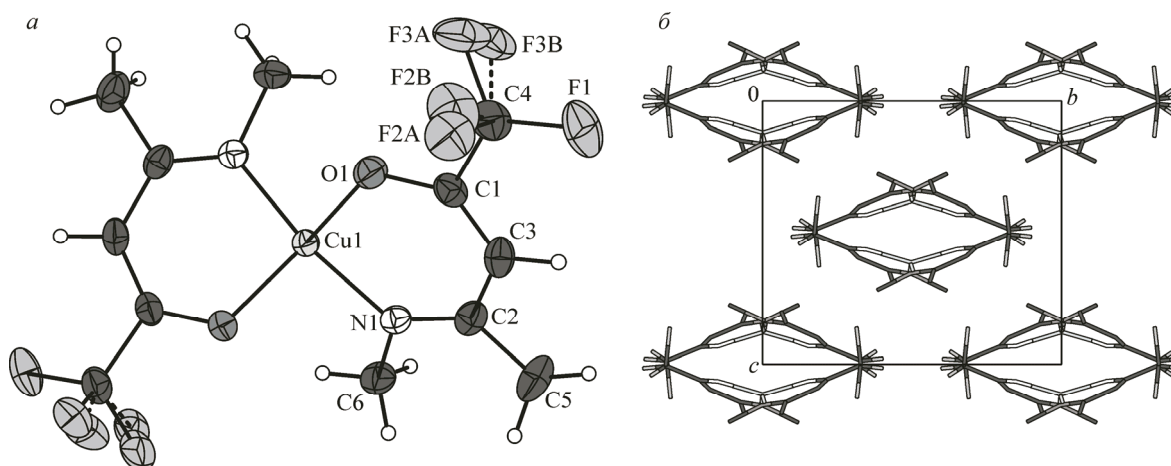


Рис. 1. Молекулярная структура (а) и упаковка молекул (б) $[\text{Cu}(\text{mi-tfac})_2]$ **1** в кристаллах

Основные межатомные расстояния (Å) и углы (град.) для комплекса **1**

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Угол	ω
Cu(1)—O(1)	1,9182(13)	N(1)—C(6)	1,470(2)	O(1) ¹ —Cu(1)—O(1)	146,99(10)
Cu(1)—N(1)	1,9610(16)	C(1)—C(3)	1,351(3)	O(1) ¹ —Cu(1)—N(1)	93,32(5)
F(1)—C(4)	1,330(2)	C(1)—C(4)	1,521(3)	O(1)—Cu(1)—N(1)	94,18(5)
O(1)—C(1)	1,292(2)	C(2)—C(3)	1,434(3)	N(1) ¹ —Cu(1)—N(1)	153,38(9)
N(1)—C(2)	1,300(2)	C(2)—C(5)	1,514(3)	C(1)—O(1)—Cu(1)	123,28(11)
				C(2)—N(1)—Cu(1)	125,83(12)
				C(6)—N(1)—Cu(1)	115,41(11)

¹ $-x+1/2, -y, z$.

В ряду β-иминокетонатов меди(II) Cu(RC(O)CHC(NR')R'')₂, строение молекулы **1** (R' = Me, R = Me, R'' = CF₃) принципиально не отличается от описанных ранее **3** (R' = Me, R = R'' = Me) [11] и **2** (R' = Me, R = R'' = 'Bu) [15]. Введение объемных заместителей приводит к увеличению различий в длинах связей Cu—O и Cu—N в ряду [Cu(mi-acac)₂] (0,035 Å) < [Cu(mi-tfac)₂] (0,043 Å) < [Cu(mi-thd)₂] (0,077 Å) в большей степени за счет увеличения расстояния Cu—N. Отсутствие заместителей при донорных атомах азота в случае всех рассматриваемых лигандов (замена R' = Me на R' = H) приводит к изменению геометрии хелатного узла на плоскоквадратный и выравниванию расстояний Cu—O и Cu—N (комплексы [Cu(i-thd)₂] [8], *транс*-[Cu(i-tfac)₂] [14], [Cu(i-acac)₂] [13]). Кристаллическая упаковка более чувствительна к изменению заместителей. В частности, в структурах [Cu(i-thd)₂] и [Cu(mi-acac)₂] реализуется паркетный тип псевдослоистой упаковки, в случае [Cu(i-acac)₂] и *транс*-[Cu(i-tfac)₂] (α- и β-модификации) наблюдается слоистое упорядочение одинаково ориентированных молекул. В структурах N-метилзамещенных β-иминокетонатов [Cu(mi-tfac)₂] и [Cu(mi-thd)₂] с объемными или электроноакцепторными заместителями R и R'' невозможно выделить более плотно упакованные направления (слои, цепочки и т.п.).

Термические свойства комплексов **1—3** в конденсированном состоянии исследовали с помощью термогравиметрии и ДСК.

В условиях термогравиметрического эксперимента соединения **1—3** переходят в газовую фазу с частичным разложением: убыль массы составляет (%) 91 — для **1**, 93 — для **2** и 88 — для **3** (рис. 2). Качественный порядок летучести N-метилзамещенных β-иминокетонатов меди(II) (*t*_{50%} потери массы, °C) выглядит следующим образом: **1** (205) ≈ **2** (205) > **3** (220).

Методом ДСК показано, что в области температур 25—190 °C комплексы не проявляют других фазовых превращений, кроме плавления. Температура плавления соединения **1** ((185,1±0,5) °C) близка к таковой для его незамещенного аналога *транс*-[Cu(i-tfac)₂] (189—190 °C [14]), тогда как комплексы **2** и **3** плавятся при заметно более низкой температуре ((150,8±0,5) и (96,3±0,5) °C соответственно) по сравнению с незамещенными [Cu(i-thd)₂] (209—210 [8]) и [Cu(i-acac)₂] (199—198 °C [11]).

Термодинамические параметры плавления комплексов **1**, **2** и **3** составляют Δ_{пл}H_{T_{пл}} = (30,7±±0,5) кДж/моль, Δ_{пл}S_{T_{пл}}⁰ = (66,9±0,9) Дж/(моль·K); Δ_{пл}H_{T_{пл}} = (22,6±0,3) кДж/моль, Δ_{пл}S_{T_{пл}}⁰ = (53,3±

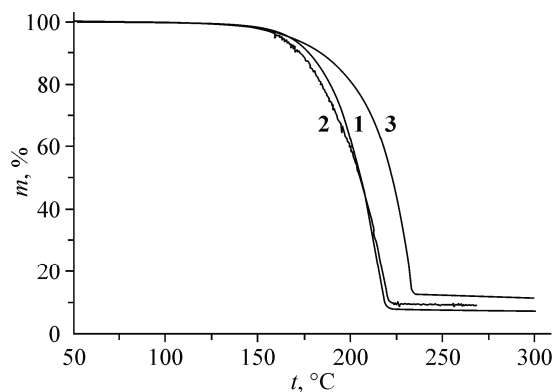


Рис. 2. Кривые потери массы [Cu(mi-tfac)₂] (**1**), Cu(mi-thd)₂ (**2**) и [Cu(mi-acac)₂] (**3**) (He, 10 °/мин, (10±1) мг)

$\pm 0,6$) Дж/(моль·К) и $\Delta_{\text{пл}}H_{T_{\text{пл}}} = (22,4 \pm 0,4)$ кДж/моль, $\Delta_{\text{пл}}S_{T_{\text{пл}}}^0 = (60,6 \pm 0,6)$ Дж/(моль·К) соответственно.

Работа выполнена в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 14-03-31732 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hideo M., Suzuki K., Tamakawa K. Fluctuation mechanism of mechanical properties of electroplated-copper thin films used for three dimensional electronic modules // Internat. Conf. Therm., Mech. Multi-Phys. Simulation Exp. Microelectron. Micro-Systems (EuroSime). – London, Great Britain, 16—18 April 2007. – P. 1 – 6.
2. Nayak M., Ezhilvalavan S., Tseng T.Y., Mukhopadhyay S., Shalini K., Devi A., Shivashankar S.A. // Handbook of Thin film Material. Vol. 3 / ed. H.S. Nalva. – San Diego.: Academic Press, 2001. – P. 121.
3. Rosenberg R., Edelstein D.C., Hu C-K., Rodbell K.P. // Annu. Rev. Mater. Sci. – 2000. – **30**, N 1. – P. 229 – 262.
4. Oh Youn-Jin, Gyung-Soon Park, Chung Ch-H. // J. Electrochem. Soc. – 2006. – **153**, N 7. – P. G617 – 621.
5. Paglieri S.N., Way J. D. // Separ. Purif. Rev. – 2002. – **31**, N 1. – P. 1 – 169.
6. Huiyuan G., Lin J.Y.S., Li Y., Zhang B. // J. Membrane Sci. – 2005. – **1**. – P. 142 – 152.
7. Qiao A., Zhang K., Tian Y., Xie L., Luo H., Lin Y.S., Li Y. // Fuel. – 2010. – **89**, N 6. – P. 1274 – 1279.
8. Stabnikov P.A., Zharkova G.I., Baidina I.A., Tkachev S.V., Krisyuk V.V., Igumenov I.K. // Polyhedron. – 2007. – **26**. – P. 4445 – 4449.
9. Брындин В.Е., Смоленцев А.И., Стаников П.А., Игуменов И.К. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 3. – С. 575 – 578.
10. Стабников П.А. // Журн. общей химии. – 2013. – **83**, № 10. – С. 1713 – 1721.
11. Стабников П.А., Байдина И.А., Васильев А.Д., Громилов С.А., Игуменов И.К. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 4. – С. 706 – 712.
12. Байдина И.А., Стабников П.А., Первухина Н.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 5. – С. 929 – 933.
13. Стабников П.А., Байдина И.А., Сысоев С.В., Ванина Н.С., Морозова Н.Б., Игуменов И.К. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 6. – С. 1138 – 1145.
14. Байдина И.А., Громилов С.А., Жаркова Г.И., Стабников П.А. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 3. – С. 500 – 509.
15. Стабников П.А., Доровских С.И., Первухина Н.В., Булушева Л.Г., Романенко В.Г. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 3. – С. 517 – 521.
16. Igumenov I.K., Vasova T.V., Belosludov V.R. Volatile precursors for films deposition: vapor pressure, structure and thermodynamics. In: Application of thermodynamics to biological and material science. / Ed. T. Mizutani. – Rijeka: InTech, 2011. – P. 521 – 546.
17. Фадеева В.П., Морякина И.М. // Изв. СО АН СССР, Сер. хим. – 1981. – **6**. – С. 113.
18. Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N. // J. Anal. Chem. – 2008. – **63**. – P. 1094 – 1099.
19. Bruker AXS Inc. APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA, 2004.
20. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.