

УДК 546.562+547.442+541.66

**СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II)
С β -ДИИМИННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ АЦЕТИЛАЦЕТОНА
И СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ 2-(МЕТИЛАМИНО)-4-(МЕТИЛИМИНО)-2-ПЕНТЕНА**© 2007 **Н.Б. Морозова***, П.А. Стабников, И.А. Байдина, П.П. Семянников,
С.В. Трубин, И.К. Игуменов*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 20 июля 2006 г.**С доработки — 29 мая 2007 г.*

Синтезированы хелаты меди(II) с β -дидиминными производными ацетилацетона общей формулы $\text{Cu}(\text{R}^1\text{C}(\text{NR}^2)\text{CHC}(\text{NR}^2)\text{R}^1)_2$, где R^1 , R^2 — алкильные заместители. Комплексы идентифицированы по данным химического анализа, точкам плавления и методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Методом Кнудсена измерены параметры температурной зависимости давления пара и определены стандартные термодинамические параметры ΔH_T^0 и ΔS_T^0 процессов сублимации. Проведено рентгеноструктурное исследование комплексов меди(II) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{—C}(\text{NCH}_3)\text{—CH—C}(\text{NCH}_3)\text{—CH}_3)_2$, $a = 10,363(1)$, $b = 11,978(1)$, $c = 12,653(1)$ Å, $V = 1570,6(3)$ Å³, пространственная группа $Pnc2$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,328$, $R = 0,027$ и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{—C}(\text{NC}_2\text{H}_5)\text{—CH—C}(\text{NC}_2\text{H}_5)\text{—CH}_3)_2$, $a = 11,782(4)$, $b = 13,951(8)$, $c = 25,591(8)$ Å, $V = 4206(3)$ Å³, пространственная группа $C222_1$, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1,169$ г/см³, $R = 0,10$, а также 2-(метиламино)-4-(метилимино)-2-пентена $\text{CH}_3\text{—C}(\text{NCH}_3)\text{—CH}(\text{C}(\text{NHCH}_3))\text{—CH}_3$, $a = 12,129(2)$, $b = 12,034(2)$, $c = 5,692(1)$ Å, $\beta = 107,05(3)^\circ$, $V = 794,3(3)$ Å³, пространственная группа Cc , $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,055$ г/см³, $R = 0,06$. Методом атом-атомных потенциалов проведены расчеты ван-дер-ваальсовой энергии кристаллической решетки E_{crist} комплексов меди(II). Расчетные значения сопоставлены с экспериментально найденными значениями энтальпий сублимации ΔH_T^0 .

Ключевые слова: β -дидиминаты меди(II), кристаллическая структура, давление пара, энергия кристаллической решетки.

Тонкие металлические пленки меди используют в различных областях полупроводниковой микроэлектроники [1—3]. Современная технология переходит на медную металлизацию, так как медь обладает значительной устойчивостью по отношению к электромиграции, высокими параметрами теплоемкости и электропроводности [4]. Тонкие пленки меди можно получить различными способами, но химическое осаждение из газовой фазы (CVD) более предпочтительно при получении конформных и селективных покрытий с высоким аспектным соотношением. К настоящему времени известно большое число различных летучих комплексов меди(II, I), многие из которых используют в процессах химического осаждения из газовой фазы: галогениды, циклопентадиенильные производные, β -дикетонаты и их производные, а также комплексы меди с азотсодержащими лигандами, включая новую серию амидинатов меди(I), недавно представленных в работах [4—8]. Однако до сих пор продолжает оставаться актуальной задача поиска новых исходных соединений меди для получения медных пленок с высокой адгезией (от лат. *adhaesio* — сцепление, прилипание) к барьерным и изолирующим слоям на кремнии. Перспективным направлением, на наш взгляд, при синтезе комплексов является замена

* E-mail: mor@che.nsk.su

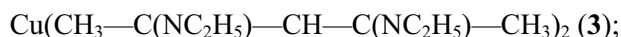
донорных атомов кислорода в координационном узле на атомы азота для получения соединений, не содержащих кислорода, что позволяет надеяться на улучшение адгезионных свойств медных пленок при использовании таких соединений в процессах CVD.

Цель работы заключалась в кристаллографическом исследовании комплексных соединений меди(II) с β -дииминными производными ацетилацетона общей формулы $\text{Cu}(\text{R}^1\text{C}(\text{NR}^2)\text{CHC}(\text{NR}^2)\text{R}^1)_2$, где R^1 , R^2 — алкильные заместители, и 2-(метиламино)-4-(метилимино)-2-пентена, изучении процессов парообразования летучих комплексных соединений меди(II), расчетах ван-дер-ваальсовой энергии кристаллической решетки E_{cryst} и сопоставлении ее с экспериментально найденными значениями энтальпии сублимации.

Впервые синтез соединений такого рода был описан в работе [9]. Там же приведены некоторые данные ЯМР спектроскопии, оптические спектры и температуры плавления ряда хелатов меди(II). Недавно были опубликованы сведения о синтезе и кристаллографическом исследовании ряда бис-хелатов меди(II) с несимметричными заместителями при атоме азота и концевыми заместителями [10]. Другие сведения о таких соединениях в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов меди(II) осуществляли по модифицированной нами методике [9]. Исходными реагентами являлись β -дикетоны (2,4-пентандион и 3,5-гептандион), алифатические первичные амины и соль меди(II) $(\text{Et}_4\text{NBr})_2\text{CuCl}_2$. Синтез осуществляли в несколько стадий: получение исходных β -кетоиминных лигандов общей формулы $\text{CH}_3\text{—C}(\text{NRH})=\text{CH—CO—CH}_3$, получение β -дииминов тетрафторборатной соли общей формулы $[\text{CH}_3\text{—C}(\text{NHR})\text{—CH—C}(\text{NHR})\text{—CH}_3]\text{BF}_4$ и получение β -дииминатных комплексов меди(II) общей формулы $\text{Cu}(\text{R}^1\text{C}(\text{NR}^2)\text{CHC}(\text{NR}^2)\text{R}^1)_2$. Таким образом, последовательным замещением атомов кислорода в β -дикетоне были получены фторборатные соли β -дииминов различного состава с концевыми заместителями —CH_3 и $\text{—C}_2\text{H}_5$ и на их основе синтезированы хелаты меди(II) с симметричными заместителями при атомах азота:



Методика синтеза подробно описана нами в [11].

Очистка и характеристика комплексов меди(II). Комплексы очищали методом вакуумной сублимации при $P = 10^{-4}$ Торр и $T = 90\text{—}120$ °С. Синтезированные соединения меди(II) охарактеризованы по данным химического анализа на элементы С, Н, N и Cu (трилонометрическое титрование) и методом масс-спектрометрии [11]. Температуру плавления соединений измеряли на столике Кефлера: $T_{\text{пл}}$ для **1** — $145\text{—}147$ °С; **2** — $147\text{—}149$ °С; **3** — $99\text{—}100$ °С; **4** — $88\text{—}90$ °С.

Масс-спектры газовой фазы хелатов меди(II) были получены на масс-спектрометре высокого разрешения MX-1310 при энергии ионизирующих электронов 60 эВ. Анализ полученных масс-спектров показал, что для комплексов меди(II) наблюдаются интенсивные пики молекулярных ионов. Пути фрагментации хелатов подобны. Наиболее интенсивными являются пики (CuL—H) . В масс-спектрах также наблюдаются пики свободных лигандов $(\text{HL}, \text{L}^\bullet, \text{L—H}, \text{L—H}_2)$ (табл. 1).

Методы исследования. Монокристаллы комплекса **2** для рентгеноструктурного исследования были выращены при испарении бензольного раствора в инертной атмосфере, монокристаллы комплекса **3** — сублимацией при $P = 10^{-4}$ Торр и $T = 90$ °С, монокристаллы $\text{CH}_3\text{—C}(\text{NCH}_3)\text{—CH}=\text{C}(\text{NCH}_3)\text{—CH}_3$ (HL) — при сублимации соответствующего хелата меди(II) с частичным разложением комплекса и образованием кристаллов HL. На воздухе кристаллы HL достаточно быстро разрушаются.

Рентгеноструктурное исследование 2-(метиламино)-4-(метилимино)-2-пентена проведено на дифрактометре Syntex P2₁ (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор), комплексов **2** и **3** — на дифрактометре Bruker P4 (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор). Кристаллографические характеристики исследованных соединений и параметры экспериментов приведены в табл. 2. Структуры решены прямым методом и уточнены в анизотропно-изотропном (для H) приближении, атомы водорода метильных групп заданы геометрически. Координаты базисных атомов приведены в табл. 3, основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 4. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [14].

Данные о температурных зависимостях давления насыщенного пара соединений меди(II) были получены методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом состава паровой фазы. Детальное описание эксперимента представлено в [15]. Для проведения исследований предварительно проводили трехкратную сублимационную очистку соединений. Термодинамические параметры (ΔH_T^0 , ΔS_T^0) процессов сублимации представлены в табл. 5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура соединения 2. Соединение кристаллизуется в виде призм темного цвета, принадлежащих к ромбической сингонии. Структура молекулярная, построена из изолированных молекул комплекса **2**, строение одной из независимых молекул приведено на рис. 1. Атомы меди расположены на двойной оси и имеют координацию четырьмя атомами азота в форме полиэдра, промежуточного между квадратом и тетраэдром. Средняя длина связей Cu—N 1,954 Å, хелатный валентный угол N—Cu—N равен 94,7°. Разница в длинах связей N—C и N—CH₃, C—C_γ и C—CH₃ составляет в среднем 0,13 и 0,11 Å соответственно. Угол перегиба металлоцикла по линии N...N не превышает 3,5°, а плоскости двух хелатных лигандов комплекса развернуты на угол 64,7°. В кристалле каждая молекула комплекса **2** окружена десятью соседними с расстояниями между центрами Cu...Cu 6,048—8,711 Å. Упаковка молекул в исследуемой структуре приведена на рис. 2.

Структура соединения 3. Соединение кристаллизуется в виде сросшихся призм темно-фиолетового цвета, принадлежащих к ромбической сингонии. Структура соединения молекулярная, состоит из изолированных молекул (**3**), два способа ориентации которых приведены на рис. 3. Атом меди расположен в общем положении и координирован четырьмя атомами азота двух лигандов. Образующийся координационный полиэдр имеет форму сплюснутого тетраэдра, промежуточную между квадратом и тетраэдром. Длины связей Cu—N лежат в интервале

Т а б л и ц а 1

Наиболее интенсивные пики молекулярных ионов в масс-спектрах газовой фазы комплексов меди(II): **1**, **2**, **3**, **4**

Ион	M/z	Относительная интенсивность			
		1 (М.в. 257)	2 (М.в. 313)	3 (М.в. 369)	4 (М.в. 369)
CuN ₄ C ₁₈ H ₃₄ ⁺	369			32	40
CuN ₄ C ₁₅ H ₂₅ ⁺	324			7,2	
CuN ₄ C ₁₄ H ₂₆ ⁺	313		26,8		
CuN ₄ C ₁₀ H ₁₈ ⁺	257	54			
CuN ₄ C ₉ H ₁₅ ⁺	242	3,3			
CuN ₄ C ₈ H ₁₂ ⁺	227	45,8	2,8		
CuN ₂ C ₉ H ₁₈ ⁺	217			100	100
CuN ₃ C ₈ H ₁₅ ⁺	216	6,2			
CuN ₂ C ₉ H ₁₆ ⁺	215			17	7,4
CuN ₃ C ₇ H ₁₂ ⁺	201	1,7	1,6	7	2,9
CuN ₃ C ₆ H ₁₂ ⁺	189		100	3,3	
CuN ₃ C ₆ H ₁₁ ⁺	188		7,2		3,1
CuN ₃ C ₆ H ₁₀ ⁺	187		6,8	2,8	6,9
CuN ₂ C ₆ H ₁₁ ⁺	174		6	2,8	2,3
CuN ₂ C ₆ H ₁₀ ⁺	173	1,2	5,2	2,8	3,7
CuN ₂ C ₅ H ₁₀ ⁺	161	100			
CuN ₂ C ₅ H ₉ ⁺	160	23,3			
CuN ₂ C ₅ H ₈ ⁺	159	23			
CuN ₂ C ₅ H ₇ ⁺	158		4,0		
CuNC ₃ H ₈ ⁺	145	71			
CuNC ₄ H ₇ ⁺	132	5,8	2,8		
CuNC ₃ H ₇ ⁺	120	10			
CuNC ₃ H ₆ ⁺	119	9,1			
CuNC ₂ H ₃ ⁺	104	38,3	3,6	2,5	3,4
CuNCH ⁺	90	3,8			
Cu ⁺	63	27,5	1,2	1,5	1,3

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические характеристики и параметры дифракционного эксперимента для исследуемых комплексов меди(II) и HL

Соединение	2	3	HL
Брутто-формула	CuN ₄ C ₁₄ H ₂₆	CuN ₄ C ₁₈ H ₃₄	N ₂ C ₇ H ₁₄
Молекулярная масса	313,93	370,03	126,20
Длина волны, Å	0,71073	0,71073	1,54178
Параметры ячейки: <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	10,363(1), 11,978(1), 12,653(1)	11,782(4), 13,951(8), 25,591(8)	12,129(2), 12,034(2), 5,6920(11)
β, град.	90	90	107,05(3)
<i>V</i> , Å ³	1570,6(3)	4206(3)	794,3(3)
Пространственная группа	<i>Pnc</i> 2	<i>C</i> 222 ₁	<i>Cc</i>
<i>Z</i>	4	8	4
<i>d</i> , г/см ³	1,328	1,169	1,055
Область θ, град.	1,97—24,98	2,26—24,99	5,30—69,91
Число эксперим. / независ. отражений	1697/1465	2084/2067	876/839
<i>R</i> для отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	0,027	0,1084	0,0599
<i>R</i> для всех отражений	0,0332	0,2780	0,0906

Т а б л и ц а 3

Координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений *U*_{eq}, Å² в соединениях 2, 3 и HL

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
1	2	3	4	5
2				
Cu(1)	0	0	−0,0045(1)	0,0035(1)
Cu(2)	0,5000	0	0,7491(1)	0,0035(1)
N(1)	−0,0805(6)	0,1038(5)	0,0948(6)	0,0036(2)
N(2)	0,0622(6)	0,1165(6)	−0,0987(6)	0,0038(2)
N(3)	0,4199(6)	0,1066(5)	0,6523(6)	0,0033(2)
N(4)	0,5640(6)	0,1140(6)	0,8471(6)	0,0044(2)
C(1)	−0,0834(7)	0,2149(6)	0,0870(7)	0,0038(2)
C(2)	−0,0119(8)	0,2648(8)	−0,0030(12)	0,0044(2)
C(3)	0,0539(7)	0,2216(8)	−0,0813(7)	0,0038(2)
C(4)	−0,1571(8)	0,2903(7)	0,1598(7)	0,0045(2)
C(5)	0,1214(9)	0,3043(8)	−0,1555(7)	0,0053(2)
C(6)	−0,1525(10)	0,0587(8)	0,1857(8)	0,0049(3)
C(7)	0,1342(13)	0,0815(11)	−0,1860(9)	0,0077(4)
C(8)	0,4213(7)	0,2142(6)	0,6658(7)	0,0032(2)
C(9)	0,4850(7)	0,2735(7)	0,7393(10)	0,0039(2)
C(10)	0,5552(8)	0,2253(7)	0,8295(7)	0,0044(2)
C(11)	0,3448(8)	0,2839(7)	0,5885(8)	0,0051(3)
C(12)	0,6225(9)	0,3064(7)	0,8998(7)	0,0061(3)
C(13)	0,3463(8)	0,0555(6)	0,5685(7)	0,0039(2)
C(14)	0,6319(8)	0,0782(8)	0,9464(7)	0,0043(2)

О к о н ч а н и е т а б л . 3

1	2	3	4	5
3				
Cu	0,1991(2)	0,11363(18)	0,37848(10)	0,0692(10)
N(1)	0,3119(16)	0,0167(13)	0,3962(6)	0,063(5)
N(2)	0,0886(17)	0,0229(16)	0,3531(7)	0,078(6)
C(1)	0,306(3)	-0,0730(15)	0,3845(10)	0,073(7)
C(2)	0,209(3)	-0,114(2)	0,3625(10)	0,097(9)
C(3)	0,108(3)	-0,068(2)	0,3470(9)	0,067(7)
C(4)	0,402(2)	-0,1427(17)	0,3971(14)	0,133(14)
C(5)	0,019(2)	-0,137(2)	0,3292(10)	0,111(10)
C(6)	0,421(2)	0,0537(19)	0,4196(9)	0,082(7)
C(7)	0,497(3)	0,101(2)	0,3802(14)	0,140(12)
C(8)	-0,022(3)	0,062(2)	0,3402(10)	0,110(11)
C(9)	-0,102(3)	0,0724(18)	0,3840(14)	0,115(11)
N(3)	0,2009(19)	0,2008(13)	0,4386(7)	0,067(5)
N(4)	0,1913(19)	0,2150(13)	0,3258(6)	0,069(6)
C(10)	0,207(2)	0,293(2)	0,4332(10)	0,082(8)
C(11)	0,204(2)	0,3420(15)	0,3841(11)	0,078(7)
C(12)	0,201(2)	0,3008(18)	0,3330(11)	0,072(8)
C(13)	0,215(3)	0,363(2)	0,4798(11)	0,127(13)
C(14)	0,195(3)	0,372(2)	0,2914(11)	0,114(9)
C(15)	0,189(4)	0,1536(17)	0,4909(10)	0,115(12)
C(16)	0,073(2)	0,149(4)	0,5078(12)	0,18(2)
C(17)	0,192(3)	0,1798(19)	0,2694(10)	0,109(11)
C(18)	0,312(4)	0,149(2)	0,2515(10)	0,138(13)
HL				
C(1)	0,9696(6)	0,2836(7)	0,8946(14)	0,069(2)
C(2)	0,8953(10)	0,3325(3)	0,690(2)	0,0771(12)
C(3)	0,8270(6)	0,2834(8)	0,4707(14)	0,073(2)
N(1)	0,9706(5)	0,1725(6)	0,9065(12)	0,0789(19)
N(2)	0,8232(5)	0,1746(7)	0,4603(10)	0,077(2)
C(4)	1,0385(6)	0,3503(10)	1,1060(17)	0,090(3)
C(5)	0,7548(8)	0,3552(12)	0,2609(19)	0,099(3)
C(6)	1,0408(8)	0,1146(9)	1,1279(18)	0,103(4)
C(7)	0,7537(9)	0,1163(9)	0,2488(17)	0,097(3)

Т а б л и ц а 4

Межатомные расстояния d , Å и валентные углы ω , град. в соединениях **2**, **3** и HL

Связь	d	Угол	ω
1	2	3	4
2			
Cu(1)—N(2)	1,946(7)	N(2)#1—Cu(1)—N(2)	104,4(4)
Cu(1)—N(1)	1,955(7)	N(2)#1—Cu(1)—N(1)	135,2(3)
Cu(2)—N(3)	1,954(7)	N(2)—Cu(1)—N(1)	94,5(2)
Cu(2)—N(4)	1,961(7)	N(1)—Cu(1)—N(1)#1	100,0(4)
N(1)—C(1)	1,334(9)	N(3)—Cu(2)—N(3)#2	102,4(4)
N(1)—C(6)	1,473(11)	N(3)—Cu(2)—N(4)	94,9(2)
N(2)—C(3)	1,281(11)	N(3)—Cu(2)—N(4)#2	135,0(2)
N(2)—C(7)	1,398(13)	N(4)—Cu(2)—N(4)#2	101,5(5)
N(3)—C(8)	1,300(9)	C(1)—N(1)—C(6)	114,3(8)

Продолжение табл. 4

1	2	3	4
N(3)—C(13)	1,442(10)	C(1)—N(1)—Cu(1)	126,6(7)
N(4)—C(10)	1,354(12)	C(6)—N(1)—Cu(1)	119,0(5)
N(4)—C(14)	1,502(10)	C(3)—N(2)—C(7)	117,8(8)
C(1)—C(2)	1,484(14)	C(3)—N(2)—Cu(1)	125,2(6)
C(1)—C(4)	1,498(11)	C(7)—N(2)—Cu(1)	116,5(7)
C(2)—C(3)	1,309(15)	C(8)—N(3)—C(13)	121,6(7)
C(3)—C(5)	1,534(11)	C(8)—N(3)—Cu(2)	124,1(6)
C(8)—C(9)	1,343(12)	C(13)—N(3)—Cu(2)	114,1(4)
C(8)—C(11)	1,511(11)	C(10)—N(4)—C(14)	116,7(8)
C(9)—C(10)	1,472(13)	C(10)—N(4)—Cu(2)	123,9(6)
C(10)—C(12)	1,491(11)	C(14)—N(4)—Cu(2)	119,3(6)
		N(1)—C(1)—C(2)	116,5(8)
		C(3)—C(2)—C(1)	133,0(8)
		N(2)—C(3)—C(2)	123,6(8)
		N(3)—C(8)—C(9)	128,4(7)
		C(8)—C(9)—C(10)	124,9(7)
		N(4)—C(10)—C(9)	123,2(8)
		3	
Cu—N(2)	1,93(2)	N(2)—Cu—N(1)	94,8(8)
Cu—N(1)	1,950(17)	N(2)—Cu—N(4)	102,2(8)
Cu—N(4)	1,956(16)	N(1)—Cu—N(4)	133,9(8)
Cu—N(3)	1,960(16)	N(2)—Cu—N(3)	132,7(9)
N(1)—C(1)	1,29(2)	N(1)—Cu—N(3)	103,9(8)
N(1)—C(6)	1,51(3)	N(4)—Cu—N(3)	95,3(7)
N(2)—C(3)	1,29(3)	C(1)—N(1)—C(6)	118(2)
N(2)—C(8)	1,45(3)	C(1)—N(1)—Cu	125,7(19)
C(1)—C(2)	1,39(4)	C(6)—N(1)—Cu	115,9(13)
C(1)—C(4)	1,53(3)	C(3)—N(2)—C(8)	120(3)
C(2)—C(3)	1,42(3)	C(3)—N(2)—Cu	124(2)
C(3)—C(5)	1,50(3)	C(8)—N(2)—Cu	115,9(18)
C(6)—C(7)	1,50(3)	N(1)—C(1)—C(2)	122(3)
C(8)—C(9)	1,47(4)	C(1)—C(2)—C(3)	128(2)
N(3)—C(10)	1,30(3)	N(2)—C(3)—C(2)	124(3)
N(3)—C(15)	1,50(3)	C(7)—C(6)—N(1)	113(2)
N(4)—C(12)	1,22(3)	N(2)—C(8)—C(9)	116(2)
N(4)—C(17)	1,52(3)	C(10)—N(3)—C(15)	122(2)
C(10)—C(11)	1,43(3)	C(10)—N(3)—Cu	122,2(17)
C(10)—C(13)	1,55(3)	C(15)—N(3)—Cu	115,3(13)
C(11)—C(12)	1,43(3)	C(12)—N(4)—C(17)	117(2)
C(12)—C(14)	1,46(3)	C(12)—N(4)—Cu	127,0(17)
C(15)—C(16)	1,44(4)	C(17)—N(4)—Cu	114,8(14)
C(17)—C(18)	1,54(4)	N(3)—C(10)—C(11)	124(2)
		C(12)—C(11)—C(10)	127,7(19)
		N(4)—C(12)—C(11)	123(2)
		C(16)—C(15)—N(3)	112(3)
		N(4)—C(17)—C(18)	112(2)

О к о н ч а н и е т а б л . 4

1	2	3	4
HL			
C(1)—N(1)	1,339(10)	N(1)—C(1)—C(2)	117,6(8)
C(1)—C(2)	1,377(14)	N(1)—C(1)—C(4)	120,3(9)
C(1)—C(4)	1,484(12)	C(2)—C(1)—C(4)	121,8(9)
C(2)—C(3)	1,411(15)	C(1)—C(2)—C(3)	129,6(4)
C(3)—N(2)	1,310(11)	N(2)—C(3)—C(2)	117,5(8)
C(3)—C(5)	1,526(13)	N(2)—C(3)—C(5)	121,7(9)
N(1)—C(6)	1,473(12)	C(2)—C(3)—C(5)	120,6(10)
N(2)—C(7)	1,434(11)	C(1)—N(1)—C(6)	120,7(8)
		C(3)—N(2)—C(7)	122,1(8)

П р и м е ч а н и е. Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: #1 $-x, -y, z$; #2 $-x+1, -y, z$.

Т а б л и ц а 5

Термодинамические параметры процессов сублимации β -диминатов меди(II) ($\lg P_{\text{Торг}} = -(A/T) + B$)

Комплекс	n^*	$\Delta T, \text{K}$	B	A	$\Delta H_T^0, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_T^0, \text{Дж/моль}\cdot\text{K}$
1	4	335—397	10,82	5012	$95,8 \pm 13,4$	$152,0 \pm 5,0$
2	7	349—380	17,51	7564	$145,2 \pm 10,4$	$279,9 \pm 3,8$
3	5	326—361	15,23	6304	$120,5 \pm 1,7$	$236,4 \pm 5,0$
4	6	330—371	15,47	6205	$120,0 \pm 1,7$	$241,0 \pm 9,6$

* n — число экспериментальных точек.

1,93—1,96, среднее значение 1,95 Å, хелатный валентный угол N—Cu—N равен в среднем 95°. Средние длины связей N—C в хелатном кольце и до заместителя равны 1,28 и 1,50 Å соответственно. Углы перегиба металлоциклов по линии N...N не превышают 6°, *транс*-углы N—Cu—N составляют в среднем 133,3°. В кристалле каждая молекула **3** окружена восемью соседними с

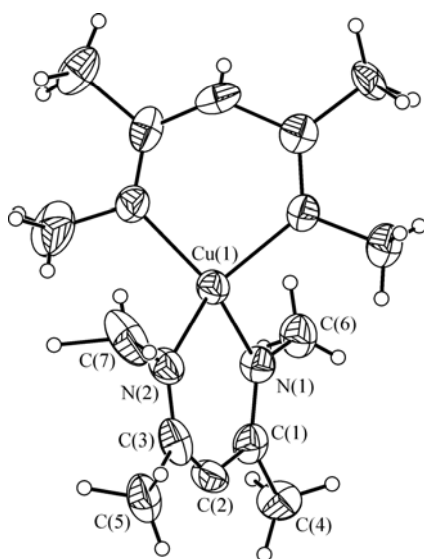


Рис. 1. Строение молекулы **2**

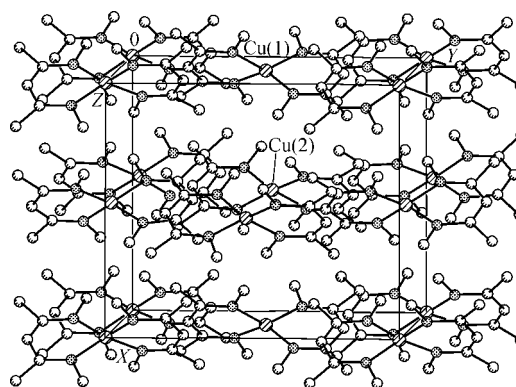


Рис. 2. Упаковка молекул **2** в кристалле

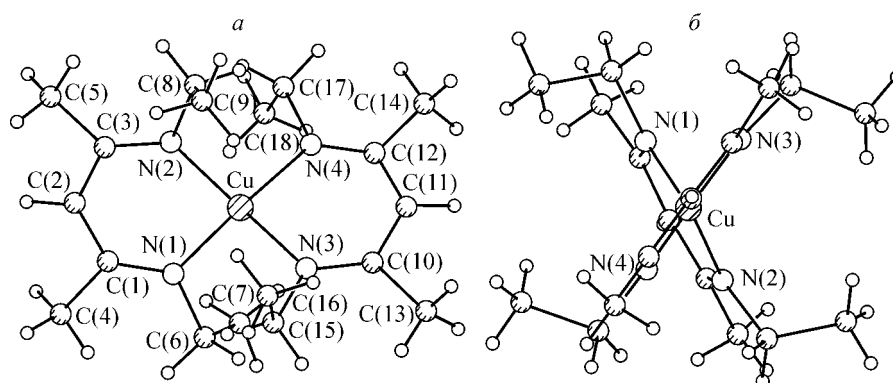


Рис. 3. Два способа ориентации молекулы комплекса 3

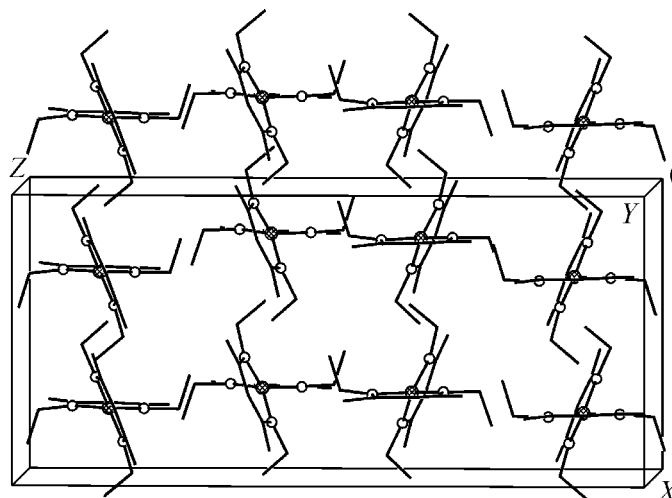


Рис. 4. Упаковка молекул комплекса 3 в кристалле

расстояниями между центрами Cu...Cu 6,981—9,370 Å. Упаковка молекул в исследуемой структуре приведена на рис. 4.

Структура $\text{CH}_3\text{—}(\text{C}=\text{NCH}_3)\text{—CH}=\text{C}(\text{—NHCH}_3)\text{—CH}_3$ (HL). Соединение кристаллизуется в виде бесцветных прозрачных пластинок, весьма неустойчивых на воздухе, поэтому для исследования кристалл помещали в капилляр. Структура молекулярная, состоит из изолированных молекул, строение и упаковка которых в кристалле приведена на рис. 5. Молекула со-

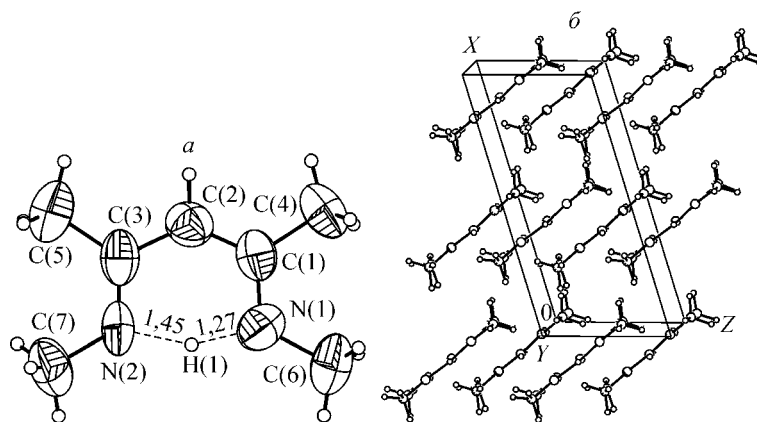
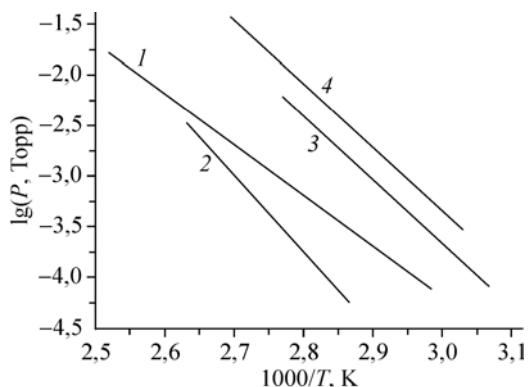
Рис. 5. Структура изолированных молекул $\text{CH}_3\text{—CNCH}_3\text{—CH}_2\text{—CNCH}_3\text{—CH}_3$ — а, и упаковка молекул в кристалле — б

Рис. 6. Температурная зависимость давления насыщенного пара хелатов меди(II): соединения **1** — 1; **2** — 2; **3** — 3; **4** — 4



единения практически плоская, все неводородные атомы в пределах $0,02 \text{ \AA}$ лежат в одной плоскости. Средние длины внутренних и концевых связей N—C равны $1,324$ и $1,452 \text{ \AA}$, соответствующие значения связей C—C в молекуле равны $1,394$ и $1,506 \text{ \AA}$. Валентные углы на атомах углерода C(1) и C(3) отличаются от идеальных 120° не более чем на $2,5^\circ$. Валентный угол C(1)C(2)C(3) составляет $129,6^\circ$. Атом водорода H(1) хорошо локализован у атомов азота, является мостиковым и расположен несимметрично. Расстояния N(1)—H(1) и H(1)—N(2) равны соответственно $1,27$ и $1,45 \text{ \AA}$, угол N(1)H(1)N(2) составляет 154° . В кристалле молекулы упакованы в стопки вдоль кратчайшего направления c , угол наклона плоскости молекулы к оси стопки — $49,4^\circ$, в структуре каждая такая стопка окружена четырьмя идентичными. Межмолекулярные взаимодействия определяются контактами H...H, имеющими нижней границей $2,59 \text{ \AA}$.

Расчет энергии ван-дер-ваальсова межмолекулярного взаимодействия. На основе полученных структурных данных проведен расчет энергии ван-дер-ваальсова межмолекулярного взаимодействия методом атом-атомных потенциалов. Параметры потенциалов Букингема для расчетов были взяты из работы Зоркого [17]. Параметры потенциалов для атома меди рассчитывали исходя из глубины потенциальной ямы, равной $1,21 \text{ кДж/моль}$, и равновесного расстояния $4,00 \text{ \AA}$ [18]. Энергию рассчитывали по формуле

$$U = 1/2 \sum_{k=2}^N \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[-A_{i,j} / R_{i,j}^6 + B_{i,j} \cdot \exp(-\alpha_{i,j} \cdot R_{i,j}) \right],$$

где k — номер соседней молекулы; N — число молекул из ближайшего окружения; i — номер атома первой молекулы; j — номер атома k -й молекулы; n — число атомов в молекуле; $R_{i,j}$ — расстояние между атомами i и j ; $A_{i,j}$, $B_{i,j}$, $\alpha_{i,j}$ — параметры атом-атомных потенциалов.

Координаты атомов водорода рассчитывали геометрически. Однако в структуре **2** метильные заместители при атоме азота разупорядочены, поэтому для этих атомов так же, как и в работе [18], были взяты параметры группы CH_3 с равновесным расстоянием $R_0 = 4,2 \text{ \AA}$ и глубиной потенциальной ямы в $1,13 \text{ кДж/моль}$. Расчетные значения энергии ван-дер-ваальсова межмолекулярного взаимодействия для упаковки **2** равны $120,3 \text{ кДж/моль}$, для упаковки **3** — $114,5 \text{ кДж/моль}$, для упаковки лиганда — $66,5 \text{ кДж/моль}$. Полученные величины согласуются с экспериментальными значениями энтальпии сублимации (см. табл. 5).

Заниженное значение для соединения **2** можно объяснить вращением групп CH_3 при атомах азота и трудностью оценки энергетике взаимодействия этих групп в межмолекулярном взаимодействии. В расчетах не учитывали электростатическое взаимодействие, вносящее поправку до 10% .

Таким образом, строение молекул и их упаковка в кристаллах для хелатов меди **2** и **3** близки, однако расчеты показывают, что интенсивность ван-дер-ваальсового взаимодействия в комплексе **3** меньше, чем в комплексе **2**. Это можно объяснить большим экранированием атома меди более объемными заместителями C_2H_5 , что делает упаковку кристалла более рыхлой.

Измерение давления пара. Для определения влияния природы лиганда на летучесть β -дииминатов меди(II) эффузионным методом Кнудсена были исследованы параметры температурной зависимости давления насыщенного пара соединений (рис. 6) и вычислены термодинамические параметры (ΔH_T^0 , ΔS_T^0) процессов сублимации (см. табл. 5). Необходимо отметить, что все исследуемые соединения практически полностью сублимировались из ячейки Кнудсена, остаток составлял порядка 1 — 2% от исходной массы. Рисунок 6 показывает, что вариация

заместителей R^2 при атоме азота и концевых заместителей R^1 в лиганде для комплексов меди(II) может существенно изменять относительную летучесть — практически на два порядка. Полученные экспериментальные данные для хелатов меди **2** и **3** показывают бóльшую летучесть комплекса **3**, что подтверждается выводами, сделанными из приведенных выше расчетов.

Таким образом, в настоящей работе определены структуры 2-(метиламино)-4-(метилимино)-2-пентена и комплексных соединений меди(II) с β -димиинными производными ацетилацетона общей формулы $\text{Cu}(\text{R}^1\text{C}(\text{NR}^2)\text{CHC}(\text{NR}^2)\text{R}^1)_2$, где R^1 , R^2 — алкильные заместители, а также исследованы термические свойства летучих комплексных соединений меди(II).

Авторы выражают благодарность Т.И. Лисковской за помощь в проведении синтетических экспериментов и Ю.В. Гатилову за проведение рентгеноструктурного эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Norman J.A.T. // J. Phys. IV France. — 2001. — **11**. — P. Pr3-497 – Pr-3-503.
2. Gardini P., Glaze J., Williams O. // Solid State Technol. — 1998. — **41**. — P. 73 – 76.
3. Arita Y., Awaya N., Amazawa T., Mutsuda T. // Intl. Electron Devices Meet. Tech. Digest IEEE. — 1989. — P. 893 – 895.
4. Lim B.S., Rahtu A., Park J.-S., Gordon R.G. // Inorg. Chem. — 2003. — **42**. — P. 7951 – 7958.
5. Doppelt P. // Coord. Chem. Rev., Pt. 2. — 1998. — **178–180**. — P. 1785 – 1809.
6. Вертопрахов В.Н., Круподер С.А. // Успехи химии. — 2000. — **69**. — С. 1149 – 1177.
7. Petersen G.A., Parmeter J.E., Apblett C.A. et al. // J. Electrochem. Soc. — 1995. — **142**. — P. 939 – 946.
8. Li Z., Barry S.T., Gordon R.G. // Inorg. Chem. — 2005. — **44**, N 6. — P. 1728 – 1735.
9. McGeachin S.G. // Canad. J. Chem. — 1968. — **46**. — P. 1903 – 1912.
10. Park K.-H., Marshall W.J. // J. Amer. Chem. Soc. — 2005. — **127**. — P. 9330 – 9331.
11. Morozova N.B., Gelfond N.V., Liskovskaya T.I. et al. // Proc. Internat. Conf. EUROCVTD-15. — 2005, Electrochemical Society, NJ, USA, P. V. 2005-09. — P. 667 – 674.
12. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б., Полстянко Л.Л. и др. // Журн. общ. химии. — 1961. — **31**. — С. 313 – 323.
13. Fisher B. // Ber. — 1912. — **45**. — P. 1983.
14. Sheldrick G.M. SHELX-97. Release 97-1. University of Göttingen, 1997.
15. Semyannikov P.P., Igumenov I.K., Trubin S.V. et al. // Thermochim. Acta. — 2005. — **432**. — P. 91 – 98.
16. Igumenov I.K., Gelfond N.V., Galkin P.S. et al. // Desalination. — 2001. — **136**. — P. 273 – 279.
17. Тимофеева Т.В., Черникова Н.Ю., Зоркий П.М. // Успехи химии. — 1980. — **6**. — С. 966 – 997.
18. Стабников П.А., Игуменов И.К., Белослудов В.Р. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. — 1985. — Вып. 1. — С. 37 – 42.