

тительны к аксиальному замещению лигандов при атоме титана. Замещение атомов хлора на полифенольные аксиально координированные к фталоцианиновому макроциклу лиганды вызывает незначительное батохромное смещение Q-полосы.

Опираясь на результаты исследований и приведенные в литературе данные [8] о цис-строении комплекса I, можно утверждать, что полученные соединения VII—XI имеют близкую пространственную конфигурацию.

Таким образом, используя реакцию лигандного обмена, можно получить смешанные макроциклические комплексы титана, содержащие аксиально координированные органические лиганды. Полифенольные хелатообразующие лиганды дают устойчивые к гидролизу комплексы, которые отличаются по своим физическим свойствам, что позволяет использовать данный метод для синтеза новых фталоцианинов с заданными свойствами.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано нові комплекси фталоціаніну титану, які містять аксіально координовані хелатуючі ліганди. Всі отримані сполуки охарактеризовані ІЧ- та електронними спектрами. Склад підтверджено елементним аналізом на вміст титану.

SUMMARY. The synthesis of unknown axial substituted titanium phthalocyanines are described. All compounds were characterized by IR and UV/Vis spectra.

1. Hanack M., Heckmann H. // Eur. J. Inorg. Chem. -1998. -P. 367—373.
2. Brewis M., Clarkson G. J., Goddard V. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. -1998. -37, № 8. -P. 1092—1094.
3. Kraus G. A., Vander Louw S. J. // Synlett. -1996. -8. -P. 726.
4. Watkins J. J., Balch A. L. // Inorg. Chem. -1975. -14. -P. 2720—2727.
5. Костромина Н. А., Черный В. Я., Немцын В. Н., Комаров И. В. // Журн. неорган. химии. -1995. -40, № 9. -С. 1491—1495.
6. Bossard G. E., Abrams M. J., Darkes M. C. et al. // Inorg. Chem. -1995. -34. -P. 1524—1527.
7. Block B. P., Meloni E. G. // Inorg. Chem. -1965. -4, № 1. -P. 111—112.
8. Goedken V. L., Dessy G., Ercolani C. et al. // Inorg. Chem. -1985. -24. -P. 991—995.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 17.03.2000

УДК 541.6.63:66-536.423.1

Е. А. Мазуренко, Л. И. Цымбал, Л. И. Железнова, А. И. Герасимчук

ЭФФЕКТЫ СТЕРИЧЕСКОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАЗАНОМ И ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Изучена стереохимия молекул гексаметилдисилазанатов металлов. Количественно оценена степень пространственного экранирования центрального иона металла гексаметилдисилазаном и дополнительными донорными лигандами с помощью расчета телесных углов. Показана возможность использования расчета телесного угла в определении строения комплексных соединений.

Осуществление направленного синтеза веществ с заранее заданными свойствами предполагает знание строения комплексов. При изучении возможности комплексообразования с пространственно разветвленными лигандами, в частности имеющими две метильные или фторметильные группы, необходимым является рассмотрение возможного экранирования, стерической доступности координирования того или иного лиганда. Особенно важно такое рассмотрение при изучении возможностей образования комплексов с несколькими лигандами и др.

В настоящей работе исследовалась стереохимия молекул гексаметилдисилазанатов металлов,

а именно степень пространственного экранирования активного центра молекулы (атома металла) гексаметилдисилазаном и дополнительными донорными лигандами, на основе модельных расчетов.

Одним из факторов летучести комплексных соединений является максимальное экранирование центрального иона металла. Гексаметилдисилазанаты — это комплексы, содержащие группу $-N[Si(CH_3)_2]_2$. Эта группа обладает уникальными для монодентатных лигандов экранирующими свойствами, что связано с присутствием двух объемных триметилсилильных групп и с тем, что разветвление осуществляется непосредственно на

© Е. А. Мазуренко, Л. И. Цымбал, Л. И. Железнова, А. И. Герасимчук, 2000

донорном атоме, т.е. близко от центрального иона, что позволяет реализовать островную структуру комплексов, избежать их полимеризации, а значит, увеличить их летучесть (рис. 1). Изучение кристаллической структуры гексаметилдисиланатов металлов (III) методом рентгеновской кристаллографии [1—4] показало, что они имеют пропеллерную структуру, т.е. атом металла находится в центре, а от него отходят три оси, которыми он связан с тремя атомами азота, т.е. реализуется D_3 -конфигурация.

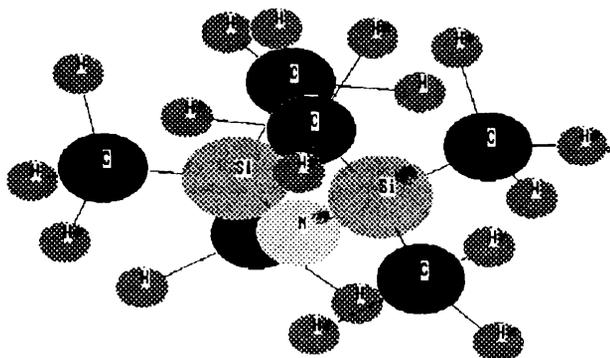


Рис. 1. Молекула гексаметилдисилазана.

С целью рассмотрения степени пространственного экранирования атома металла гексаметилдисилазаном и дополнительными донорными лигандами был вычислен телесный угол для комплексов металлов с тремя, двумя и одной молекулами ГМДС и некоторыми донорными лигандами. Полный телесный угол дает информацию о наличии или отсутствии свободного

пространства вокруг центрального атома металла, а его величина — конкретную цифру в стерadiansах, что позволяет определить, какой лиганд может его занять по своим стерическим характеристикам. Для количественной оценки степени пространственного экранирования атома металла в соединениях типа $M\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$ ($M = Fe, Sc, Al, Eu, Nd$), $Eu\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2 \cdot (dme)_2$, $Co\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2 \cdot (PPh_3)$, $Yb\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2 \cdot (dmpc)$, $Mn_2\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_4$ и др. использовали телесные углы с вершиной в атоме металла, заполняемые ГМДС и донорными лигандами [4—8]. Оценка телесного угла экранирования гексаметилдисилазана, дополнительных лигандов и фрагментов аддуктов проводилась на основе расчетов. Геометрическая структура исследуемых объектов строилась, исходя из литературных рентгеноструктурных данных по длинам связей и углам, с помощью программы "Атом". При отсутствии исходных рентгеноструктурных данных проводилась оптимизация геометрии исследуемых объектов.

Телесный угол экранирования атома металла рассчитывали путем численного интегрирования при сканировании пространства, содержащего лиганд с учетом валентных радиусов атомов, входящих в этот лиганд. Сканирование проводилось при многошаговом изменении величин сферических углов ϑ и φ ($\vartheta = 0 - \pi$) ($\varphi = 0 - 2\pi$). Исходная картина затенения в исходной точке (принимаемой за ноль) положения атома металла строилась для наглядности в прямоугольной проекции. Соответствующие карты приведены на рис. 2. После этого проводился пошаговый расчет

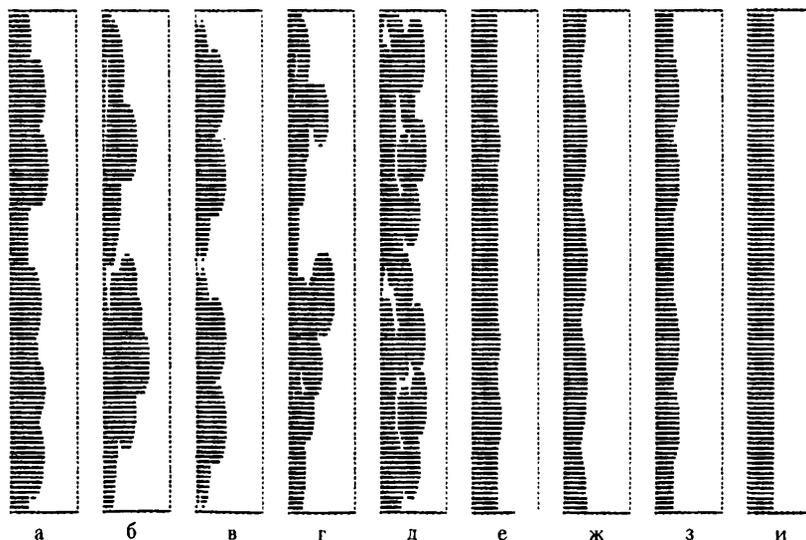


Рис. 2. Карты затенения исследуемых объектов: а — ГМДС, б — dme, в — ТГФ, г — PPh_3 , д — dmpc, е — MnГМДС, ж — BH_4 , з — LiТГФ, и — Na.

телесного угла, затененного лигандом, при удалении от исходной точки от нуля до 4 Å. Оценку телесного угла закрытия для любого соединения проводили, исходя из данных длин связи металл—лиганд и отвечающим этим данным положениям на оси абсцисс соответствующего графика. Из значения ординат получали требуемое значение телесного угла.

Расчет проведен для фрагментов молекул, строение которых определяли, используя литературные данные, либо моделировали на основании оптимизированной геометрии. В последнем случае за величины длин связей М—Х принимали суммы ковалентных радиусов Полинга [9]. На рис. 3 приведены зависимости телесных углов (q) гексаметилдисилазана и некоторых дополнительных донорных лигандов от расстояния М—Х (Х — атом лиганда, связанный с М).

Как известно, телесный угол — это часть пространства, ограниченная некоторой конической поверхностью, которая измеряется соотношением площади S той части сферы с центром в вершине конической поверхности, которая вырезается этим телесным углом, к квадрату радиуса сферы. Рассмотрим степень пространственного экранирования атома металла, используя зависимости, представленные на рис. 3. В таблице приведены расчетные суммы телесных углов для гексаметилдисилазанов и некоторых дополнительных донорных лигандов. Полная сфера образует телесный угол 4π стерадиан (ср) = 12.56.

Для проведения расчетов из литературы [1—8, 10—12] были взяты данные по расстоянию М—N ($l, M - N, \text{Å}$). Получив сумму телесных углов ($q_1 + q_2$) больше 12.56, и, соответственно, q_3 (свободное пространство, не занятое донорными заместителями) меньше нуля, мы вычисляли оптимальные расстояния между М—N и М—дополнительный лиганд ($l, M - N, \text{Å}$ выч.; $l, M - D, \text{Å}$ выч.), при которых сумма телесных углов равна 12.56 ср. Необходимо отметить, что величину $q_1 + q_2$ можно использовать для априорной оценки возможности существования молекулы по стерическим причинам, поскольку указанная сумма должна быть меньше или равна 4π ср. Величина $q_1 + q_2$ больше 12.56 ср свидетельствует о стерической напряженности в молекуле (источником превышения величины $q_1 + q_2 > 12.56$ ср полного телесного угла может быть также занижение расстояний М—N, используемых при оценке q) [13].

Анализ расчетных данных, которые приведены в таблице, показывает, что для комплексов, в состав которых входят металл и три молекулы

ГМДС, величины телесных углов лежат в области 12.56 ср или больше этого значения. В реальной молекуле реализуется такое расположение лигандов, которое энергетически наиболее выгодно и при котором меньше всего внутримолекулярное напряжение. Однако полученные данные позволяют сделать вывод, что комплексы $\text{Al}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_3\}$ и $\text{Fe}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_3\}$ испытывают стерическое напряжение ($q_1 = 16.56$ ср и 17.84 ср) и, следовательно, эти молекулы будут нестабильны.

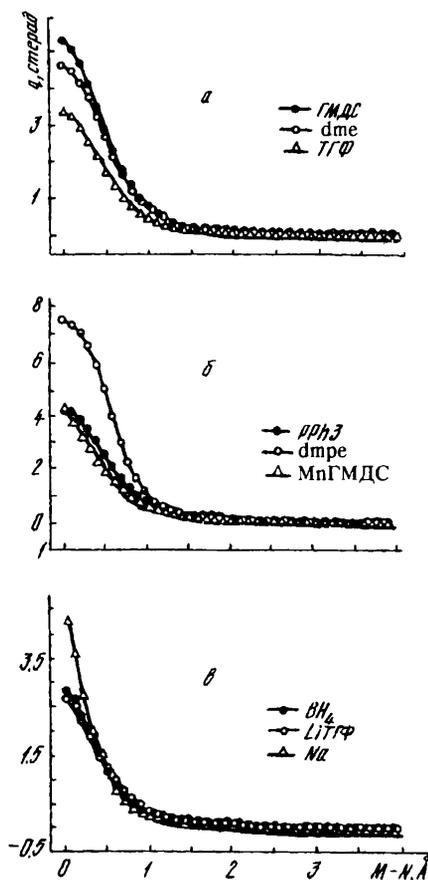


Рис. 3. Зависимость телесного угла q от расстояния М—Х для ГМДС и дополнительных донорных лигандов: ГМДС, dme, TGF (а); PPh_3 , dmpe, MnГМДС (б); BH_4^- , LiTGF, Na (в).

Комплексы $\text{Eu}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_3\}$ и $\text{Sc}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_3\}$ могут существовать в двух модификациях, имеющих различное строение — пирамидальное и планарное. И, как показывает расчет, меньшее стерическое напряжение возникает в комплексах, имеющих пирамидальное строение. Значит, эти комплексы будут более устойчивые, что и подтверждается на практике [2].

Оптимальная картина полного экранирования атома металла наблюдается для молекул

Соединение	Длины связей			Сумма телесных углов		
	$l, \text{M} - \text{N}, \text{Å}$	$l, \text{M} - \text{N}$	$l, \text{M} - \text{D}$	$q_1, \Sigma_{\text{ГМДС}}$	$q_2, \Sigma_{\text{Д}}$	$q_3, 4\pi - \Sigma[\Sigma_{\text{ГМДС}} + \Sigma_{\text{Д}}]$
		$\text{Å}_{\text{выч}}$		стерадиан		
Fe{N[Si(CH ₃) ₃] ₂] ₃	1.918 [1]	2.28	—	16.56	—	-4.0
	1.917(4) [2]					
Al{N[Si(CH ₃) ₃] ₂] ₃	1.78(2) [3]	2.28	—	17.84	—	-5.28
Eu{N[Si(CH ₃) ₃] ₂] ₃	2.259 ¹ , 2.168 ² [4]	2.28	—	13.2 ¹ , 14.4 ²	—	-0.64 ¹ , -1.84 ²
Sc{N[Si(CH ₃) ₃] ₂] ₃	2.049 ¹ , 1.963 ² [4]	2.28	—	15.3 ¹ , 16 ²	—	-2.74 ¹ , -3.46 ²
Nd{N[Si(CH ₃) ₃] ₂] ₃	2.29 [5]	2.28	—	12.54	—	0.02
ThBH ₄ {N[Si(CH ₃) ₃] ₂] ₃	2.32(2) [7]	—	—	11.94	0.22	0.4
Yb{N[Si(CH ₃) ₃] ₂] ₂ · (dmpe)	2.33(13) [9]	—	—	7.84	0.16	4.56
Eu{N[Si(CH ₃) ₃] ₂] ₂ · (dme) ₂	2.53(4) [6]	2.57	2.108	5.4	8.6	-1.44
Co{N[Si(CH ₃) ₃] ₂] ₂ · (PPh ₃)	1.924(13)	1.95	2.49	11.02	1.84	-0.3
	1.931(14) [8]					
Ni{N[Si(CH ₃) ₃] ₂] ₂ · (PPh ₃)	1.88(1) [8]	—	—	5.66	2.92	3.98
YbNa{N[Si(CH ₃) ₃] ₂] ₃	2.38(2) [10]	—	—	9.84	0.04	2.68
	2.45(2)					
	2.47(2)					
EuNa{N[Si(CH ₃) ₃] ₂] ₃	2.448(1) [10]	—	—	10.03	0.04	2.49
	2.554(4)					
	2.239(4)					
Mn{N[Si(CH ₃) ₃] ₂] ₃ · Li(TГФ)	2.143(2) [11]	2.29	3.02	14.92	0.08	-2.44
	2.143					
	2.023					
Mn ₂ {N[Si(CH ₃) ₃] ₂] ₄	2.174 [11]	2.3	2.92	14.74	0.26	-2.18
	2.174					
	1.997					
Co ₂ {N[Si(CH ₃) ₃] ₂] ₄	1.992 [11]	2.32	2.72	15.36	0.4	-2.8
	2.062					
	2.062					

Примечание. Д — донорная молекула, ¹ — пирамидальная, ² — планарная.

Nd{N[Si(CH₃)₃]₂]₃ и ThBH₄{N[Si(CH₃)₃]₂]₃. Можно ожидать, что эти соединения достаточно летучи.

К центральному атому комплексных соединений, молекулы которых содержат две или одну молекулу ГМДС, как правило, может подойти еще один или несколько других дополнительных донорных лигандов. Так, например, вокруг европия в молекуле Eu{N[Si(CH₃)₃]₂]₂ · (dme)₂ координируются два бидентатных заместителя 1,2-диметоксиэтана, помимо двух молекул ГМДС. В состав молекулы Yb{N[Si(CH₃)₃]₂]₂ · (dmpe) входят 3 заместителя — 1,2-бис(диметилфосфино)этан и 2 молекулы ГМДС.

Расчетные данные для молекулы Co{N[Si(CH₃)₃]₂]₂ · (PPh₃), в состав которой входят 2 молекулы ГМДС и 1 молекула трифенилфосфина, свидетельствуют о стерической стабильно-

сти в молекуле. В состав молекулы Ni{N[Si(CH₃)₃]₂]₂ · (PPh₃) входит одна молекула ГМДС и 1 молекула трифенилфосфина, поэтому для молекулы не характерны эффекты стерического затруднения, $q_3 = 3.98$ ср, значит, пространство вокруг центрального атома металла занято лишь на 3/4. Свободное пространство может быть заполнено еще одной молекулой PPh₃, так как телесный угол этой молекулы равен 2.92, или любым другим донорным заместителем, чей телесный угол не превышает 3.98 ср. Интересны молекулы M₂{N[Si(CH₃)₃]₂]₄. Они рассматривались как комплексы, состоящие из металла и трех молекул ГМДС, а четвертый заместитель представляли в виде МГМДС, где М = Mn, Co. Двухвалентный кобальт, несмотря на такой объемный лиганд — ГМДС, стремясь насытить свое

координационное число, присоединяет дополнительный лиганд или образует димер (рис 4, а), увеличивая его до трех. Сравнение димера с аддуктом свидетельствует о большей стерической нестабильности.

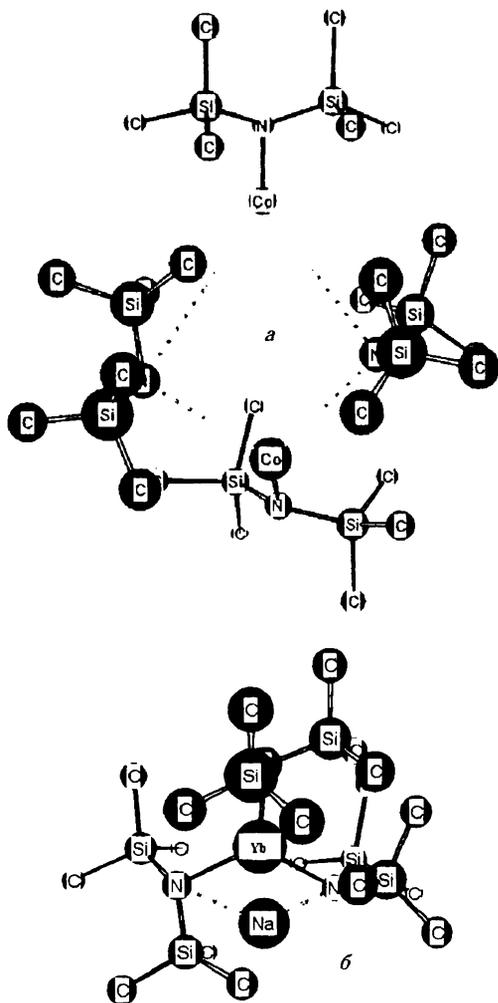


Рис. 4. Геометрия молекул $\text{Co}_2\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\}_4$ (а) и $\text{YbNa}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\}_3$ (б).

Анализируя данные расчета для молекул $\text{YbNa}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\}_3$, $\text{EuNa}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\}_3$, можно заключить, что их молекулы стерически устойчивы, а мостиковая координация Na, который имеет небольшой (0,04 ср) телесный угол, выполняет роль перекоординирующего фактора (рис. 4, б).

Сравнение данных для молекул $\text{EuNa}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\}_3$ и $\text{Eu}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\}_3$ показывает, что вследствие изменения координации европия к лиганду снимается напряжение в молекуле, из-за стерического фактора лиганда наблюдаются низкие координационные числа для редкоземельных металлов в этих комплексах.

Таким образом, редкоземельные металлы экранируются гексаметилдисилазаном, вследствие чего реализуется низкое координационное число — 3. Расчет телесного угла можно использовать для наилучшего подбора донора с целью получения комплекса с островным строением. Такие соединения, как правило, летучи и могут найти применение в CVD-процессах.

РЕЗЮМЕ. Вивчено стереохімію молекул гексаметилдисилазанатів металів. Кількісно оцінено міру просторового екранування центрального іону металу гексаметилдисилазаном та додатковими донорними лігандами з допомогою розрахунку тілесних кутів. Показано можливість використання розрахунку тілесного кута у визначенні будови комплексних сполук.

SUMMARY. The researches on study of the stereochemistry of molecules hexamethyldisylasanatoves of metals are conducted. A degree of spatial shielding of the central ion of metal by hexamethyldisylasane and additional donor ligands is appreciated by account of solid angles quantitatively. The possibility of use of account of a solid angle in determination of a structure of complex compounds is shown.

1. *Sheldrick G. M., Sheldrick W. S. // J. Chem. Soc. A. -1969. -P. 2279—2282.*
2. *Ghotra J. S., Hursthouse M. B., Welch A. J. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1973. -P. 669—670.*
3. *Andersen R. A., Templeton D. H., Zalkin A. // Inorg. Chem. -1978. -17, № 8. -P. 2317—2318.*
4. *Tilley T. D., Andersen R. A., Zalkin A. // Inorg. Chem. -1984. -23. -P. 2271—2276.*
5. *Tilley T. D., Zalkin A., Andersen R. A., Templeton D. H. // Inorg. Chem. -1981. -20. -P. 551—554.*
6. *Bradley D. C., Hursthouse M. B., Smallwood R. J., Welch A. J. // J. Chem. Soc. Chem. Com. -1972. -P. 872—873.*
7. *Tilley T. D., Andersen R. A., Zalkin A. // J. Amer. Chem. Soc. -1982. -104, № 13. -P. 3725—3727.*
8. *Murray D. B., Power P. P. // Ibid. -1984. -23, № 26. -P. 4584—4588.*
9. *Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. -Л.: Химия. 1983.*
10. *Turner H. W., Andersen R. A., Zalkin A., Templeton D. H. // Ibid. -1979. -18, № 5. -P. 1221—1224.*
11. *Bradley D. C., Hursthouse M. B., Rodesiler P. F. // J. Chem. Soc., Chem Commun. -1969. -P.14—15.*
12. *Hursthouse M. B., Rodesiler P. F. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1972. -P. 2100—2102.*
13. *Захаров Л. Н., Домрачев Г. А., Стручков Ю. Т. // Журн. структур. химии. -1983. -24, № 3. -С. 75—82.*