

- 2004, Wiesbaden, Germany, 20–24 June 2004. -P. 316.
10. Ролдугин В.И. // Успехи химии. -2004. -73, № 2. -С. 123—156.
11. Огенко В.М., Дубровина Л.В., Волков С.В. // Журн.

- прикл. химии. -2005. -78, № 2. -С. 204—206.
12. Липатов Ю.С., Чорная В.Н., Годосийчук Т.Т., Храмова Т.С. // Высокомолекуляр. соединения. -1990. -А32, № 5. -С. 985—992.

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

Поступила 25.05.2005

УДК 541.49 + 546.07.09

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

ХИМИЯ ЛЕТУЧИХ КООРДИНАЦИОННЫХ β -ДИКЕТОНАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрены вопросы становления химии летучих термостабильных координационных соединений металлов в газовой (паровой) фазе на примере β -дикетонатов металлов. С использованием квантово-химических расчетов, ЭСП, ИК, ЭПР, масс-спектрометрии и других физико-химических методов исследованы основные закономерности взаимного влияния природы центрального атома металла и лигандов на образование термически стабильных легколетучих соединений.

В середине 60-х годов прошлого века интерес исследователей привлекли координационные соединения металлов, способные устойчиво существовать в газовой фазе при достаточно низких температурах, и были начаты первые опыты по использованию их в газовой хроматографии [1]. Ранее в качестве легколетучих соединений металлов были изучены и использованы металлоорганические соединения и простые легколетучие соединения, такие, как карбонилы металлов. Так, цикл работ Г.А. Разуваева с сотрудниками [2], начатый в середине 20-х годов и посвященный изучению химических свойств карбонилы металлов, воплотился в ряд промышленных процессов получения неорганических материалов: порошков и покрытий. Однако ограниченное число металлов, образующих эти соединения, а также ряд их неблагоприятных специфических химических свойств — легкая окисляемость воздухом, большая склонность к гидролизу, взрыво- и пожароопасность — не позволяли их широко использовать в промышленности.

Необходимость получения новых материалов с регулируемым составом и структурой, включающих многие металлы таблицы Менделеева, требовала поиска новых типов летучих координационных соединений металлов, изучения их строения и свойств. Такими соединениями яв-

ляются, например, внутрикислечные соединения металлов, в частности, β -дикетонаты, их фторированные производные и N-, S-аналоги, а также некоторые аддукты на их основе.

Успешное выявление и обоснование основных закономерностей взаимного влияния природы центрального атома металла и лиганда на образование термически стабильных легколетучих соединений, исследование процессов их перехода в газовую фазу и их строения в ней, изучение химизма реакций в гетерогенных процессах при их термической диссоциации являются одним из важных научных направлений химии координационных соединений в газовой фазе.

В ИОНХ АН УССР исследования по химии координационных соединений металлов в газовой фазе были начаты в отделе высокотемпературной неорганической химии под руководством академика НАН Украины С.В. Волкова в 1974 году. Это были одни из первых работ по изучению летучих координационных соединений металлов в паровой (газовой) фазе.

Потребности исследования и практического применения β -дикетонатов металлов предполагают необходимость синтеза и сопоставления свойств значительного количества комплексов, отличающихся набором как различных по своей природе металлов в качестве центральных атомов

* Е.А. Мазуренко — докт. хим. наук (1987), работает с С.В. Волковым с 1974 г., А.И. Герасимчук — канд. хим. наук (1984), Л.И. Железнова — канд. хим. наук (1985), работали с С.В. Волковым с 1975 по 1988 г.

комплексов, так и β -дикетонатов, содержащих различные по природе α -заместители. Все это требует дифференцированного выбора способов их синтеза. Кроме того, в связи с тенденцией расширения применения β -дикетонатов металлов возникает проблема перехода от их лабораторного синтеза к промышленному производству.

Группой сотрудников отдела, занимающихся химией летучих координационных соединений металлов (Е.А. Мазуренко, Л.И. Железнова, А.И. Герасимчук, В.Я. Зуб, Ж.Н. Бублик и др.), были синтезированы β -дикетонаты с различными α -заместителями, а с их участием и β -дикетонаты металлов *sp*-, *d*- и *f*-блоков, определен их химический состав и некоторые физико-химические свойства. Сравнение и анализ полученных нами и опубликованных в литературе данных позволили: классифицировать методы синтеза β -дикетонатов металлов (см. схему); оценить возможности каждого метода с точки зрения его эффективности (выход целевого продукта, время проведения синтеза), воспроизводимости состава и чистоты продукта; выявить круг металлов и β -дикетонатов, комплексы которых целесообразно синтезировать конкретным методом; определить перспективы практического использования каждого из методов.

Наиболее приемлемыми для синтеза β -дикетонатов металлов можно считать:

- гомофазный синтез в водных растворах, обладающий простотой выполнения процесса, высокими выходами конечных продуктов (60–90%). Метод позволяет синтезировать β -дикетонаты многих металлов, за исключением группы легко гидролизующихся или окисляющихся в водных растворах (например Ti (III,IV), V (II, III,V), Nb (IV,V) и др.) и использовать широкий набор β -дикетонатов, за исключением дикетонатов, содержащих перфторированные или длинноцепочные ($>C_4H_9$) алкильные α -заместители;

- электрохимический синтез [3], осуществляемый в одну стадию, за счет растворения–окисления анодов из металла (титан, цирконий, гафний, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, индий, алюминий и др.) в электролите, содержащем β -дикетонаты. Для некоторых металлов в зависимости от состава элект-

Синтез β -дикетонатов металлов



ролита возможно образование смешанолигандных комплексов;

- разработанный нами [4] новый метод синтеза — гетерофазный синтез β -дикетонатов, основанный на прямой реакции взаимодействия дисперсного порошка металла с аэрозолем (паром) β -дикетона, обладающий высокой производительностью (1–3 кг/ч), высокими выходами комплекса (90–100%), легкостью выделения целевого летучего продукта;

- гетерофазный синтез при взаимодействии солей металлов с β -дикетоном в органических растворителях, позволяющий работать с легкогидролизующимися ионами металлов и β -дикетонами, но ограниченный длительностью проведения процессов, трудоемкостью операций по очистке конечных продуктов.

Задача сознательного формирования β -дикетонатов металлов с необходимыми специфическими свойствами: высокой летучестью, термостабильностью и направленностью путей термораспада требовала детального изучения электронного и геометрического строения индивидуальных молекул комплексов (квантово-химический расчет, спектроскопия в газовой фазе), выяснения специфики их межмолекулярного взаимодействия, обеспечивающего их переход в паровую фазу, исследования термодинамики этого процесса и, наконец, механизма и кинетики их термодиссоциации.

Эти исследования в течение 14 лет проводи-

лись под руководством академика НАНУ С.В. Волкова, а затем были продолжены в специально созданном отделе газофазного синтеза неорганических материалов, возглавляемом профессором Е.А. Мазуренко.

В ИОНХ АН УССР была создана методическая и экспериментальная база для изучения комплексов в паровой (газовой) фазе. Были сконструированы высокотемпературные приставки к спектрофотометрам и разработаны методики снятия ЭСП и ИК-спектров в газовой фазе в интервале температур 50—400 °С и частот 50000—400 см⁻¹, а также спектров ЭПР магнитнонеразбавленных расплавов комплексов и их аддуктов при температурах 50—250 °С. Для определения температурной зависимости давления насыщенного пара комплексов был разработан газохроматографический экспресс-метод (метод потока) [5] и предложен метод "капилляра в газохроматографическом варианте" для определения вязкости комплексов в паровой фазе.

Квантово-химические исследования (методы РМХ (ЕНТ), ППДП, (CNDO), ЧПДП и его варианты — INDO, РМЗ, ZINDO) [6, 7] природы химической связи и устойчивости изолированных молекул β-дикетонатов металлов, подтвержденные прямыми экспериментальными измерениями энергий связи остовных электронов по данным рентгеноэлектронной спектроскопии [8], позволили установить, что в β-дикетонатах металлов распределение электронной плотности имеет делокализованный характер как по цепи лигандного скелета и атома металла, так и по цепи, связывающей α-заместитель через С-О группировку с атомом металла. Эти две делокализованные подсистемы практически могут рассматриваться как независимые, что отличает β-дикетонатные комплексы от классических органических гетероароматических систем.

Для разработки основных положений о строении комплексов в газовой фазе в зависимости от природы центрального атома — металла и индуктивного влияния α-заместителей дикетона были проанализированы данные впервые полученных спектров ЭСП, ИК и ЭПР комплексов в газовой фазе [9—11] и расплавах [12] в широком температурном диапазоне. Они подтвердили данные квантово-химических расчетов электронного и геометрического строения комплексов и выявили ряд особенностей их геометрического строения. Установлена тенденция к понижению координационного числа в комплексах при повышении температуры либо за счет отщеп-

ления молекул органического основания в аддуктах, либо за счет раскрытия хелатного цикла, а расщепление полос поглощения в ИК-спектрах газообразных комплексов свидетельствует о неравноценности связей в координационном узле β-дикетонатных комплексов. Полученные данные позволили впервые теоретически и экспериментально доказать политопность связи металл—кислород (сера) лиганда в координационном узле комплексов, то есть "динамическую нежесткость" координационного узла, и выявить ее ответственность за термическую стабильность комплексов [13].

Другой особенностью строения β-дикетонатов металлов является возможность реализации равновесия между комплексами, содержащими одновременно как бидентатно-, так и монодентатно координированный β-дикетон. Это позволило впервые обосновать раскрытие хелатных циклов комплексов в области их термической преддиссоциации и объяснить влияние природы лигандов на этот процесс [14], что позволяет регулировать пути фрагментации комплексов и влиять на целенаправленное получение продуктов заданного состава и строения.

Возможность обратимого молекулярного перехода твердое тело ↔ пар определяется силами межмолекулярного взаимодействия, в основном зависящих от электронного и геометрического строения. Нами была предложена и реализована модель расчета параметров парного потенциала межмолекулярного взаимодействия (ППМВ), которая была подтверждена сравнением их расчетных значений с величинами, полученными при использовании экспериментальных данных по вязкости газообразных β-дикетонатов металлов [15]. Параметры потенциала зависят от геометрического строения комплексов, координационной ненасыщенности атомов металла и природы молекулярной периферии комплексов.

Летучесть комплексных соединений обеспечивается как можно более полным экранированием координационного узла периферийными группами атомов. Стерическая доступность координационного узла и оценка экранирующих свойств лигандов по данным оптимизации геометрии затруднена. Нами разработана программа модельных расчетов, позволяющая на основе сканирования пространства координационной сферы вычислять углы экранирования. Расчеты комплексов с β-дикетонатными и β-иминокетонатными лигандами [16] показали, что

сама по себе величина телесного угла открытой неэкранированной области координационного узла комплекса недостаточна для того, чтобы быть определяющей характеристикой строения, обуславливающей летучесть. Другой важной характеристикой оказалась подвижность электронной плотности по цепям связей в молекуле. Она обеспечивает перетекание заряда на атомы периферии, смещая заряд на центральном атоме в сторону увеличения взаимодействия (отталкивания), поскольку радиус электростатической составляющей межмолекулярного потенциала значительно больше радиуса его невалентной составляющей.

Таким образом, летучесть координационных соединений металлов определяется совместным действием трех факторов: природы атомов периферии (их невалентным межатомным сродством), величиной угла стерического экранирования координационного узла и подвижностью электронной плотности в координационном соединении.

Величины электронных заселенностей связей в координационном соединении, в частности между атомом металла и донорными атомами, между атомами лигандного скелета и заместителей в хелатных комплексах, изменяются в соответствии с электрондонорной или акцепторной активностью заместителей или атомов металла и степенью делокализованности электронного распределения. Расчеты показали, что σ - и π -составляющие делокализованных систем распределения электронной плотности практически независимы и механизм передачи по этим цепям можно характеризовать как индуктивный и мезомерный соответственно. Для симметричных лигандов и их аналогов характерен индуктивный эффект, для несимметричных лигандов — мезомерный. Для разнолигандных комплексов расчет показывает также наличие эффекта транслигандного переноса.

Изменение электронной плотности, а также физических характеристик, связанных с ней (потенциалы ионизации, энергии разрыва связей и пр.), в случае индуктивного и мезомерного влияния хорошо описывается с помощью эмпирических констант Гаммета–Таффта.

На основании выявленных закономерностей электронного и геометрического строения β -дикетонатов металлов, термодинамики их парообразования [17], механизма и кинетики термораспада [18] сформулированы критерии летучести и термостабильности внутрикомплексных соединений металлов, основными из которых являются следующие:

- наличие высокой степени ковалентности связи металл–лиганд (соотношение ковалентной и ионной составляющих связи центральный атом — лиганд $\gg 1$), обеспечивающей делокализацию электронной плотности по всему комплексу и отсутствие не скомпенсированного кулоновского заряда на центральном атоме, требующего для стабильного существования комплекса нейтрализации последнего дополнительным лигандом — анионом;

- наличие подвижной электронной системы сопряжения, обеспечивающей значительную диссипацию энергии термического возбуждения по атомам и связям всей молекулы комплекса;

- наличие молекулярной периферии комплекса, состоящей из концевых групп атомов — заместителей в лиганде, обладающих достаточно свободным торсионным вращением и слабо взаимодействующих между собой и с другими подобными группировками;

- возможность экранирования координационного центра (как металла, так и донорных атомов) группами атомов периферии.

Не менее важной проблемой является термическая устойчивость координационных соединений и пути их фрагментации при нагреве.



Рис. 1. Влияние природы металла на температуры разложения β -дикетонатных комплексов в газовой фазе: а — *трис*-1,1,1-трифтор-2,4-пентандионаты 3d-металлов; б — *трис*-2,4-пентандионаты p-металлов; в — *тетра-кис*-1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандионаты титана (IV), циркония (IV), гафния (IV).

Методами масс-спектрометрии, термического и газохроматографического анализов продуктов пиролиза β -дикетонатов и β -аминокетонатов определены пути их фрагментации при реакциях мономолекулярного развала и оценена термическая устойчивость комплексов в этих реакциях. Сравнение полученных данных для β -дикетонатов одинакового состава и строения показало, что $T_{\text{разл}}$ в газовом объеме, коррелирующая со средними значениями энергии диссоциации металл—лиганд, для p -металлов уменьшается с увеличением атомного номера элемента одной группы, а для переходных металлов наблюдается противоположная картина. При переходе вдоль ряда $3d$ -металлов температура разложения (и соответственно энергия связи) уменьшается с увеличением атомного номера (рис. 1, *a*–*в*). Введение различных α -заместителей в β -дикетон, то есть перестройка сопряженной электронной системы комплексов, также изменяет температуры разложения комплексов в объеме. Уменьшение $T_{\text{разл}}$ линейно зависит от электронодонорной силы α -заместителей β -дикетона (рис. 2).

Полученные результаты являются, с одной стороны, обобщением, с другой — предпосылкой для решения новых задач, которые выдвигают-

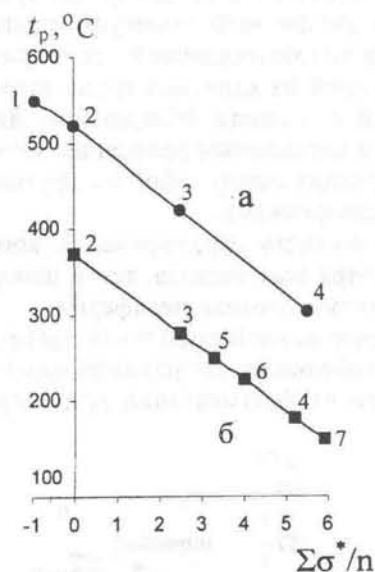


Рис. 2. Влияние природы α -заместителя в β -дикетоне на температуры разложения β -дикетонатов алюминия (III) (*a*) и меди (II) (*б*) в газовой фазе: 1 — 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандион; 2 — 2,4-пентандион; 3 — 1,1,1-трифтор-2,4-пентандион; 4 — 1,1,1,6,6,6-гексафтор-2,4-пентандион; 5 — 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-4,6-гептандион; 6 — 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7-этил-4,6-нонандион; 7 — 1,1,1,2,2,3,3,7,7,7-декафтор-4,6-гептандион.

ся практикой. До сих пор внимание исследователей акцентировалось на летучести и путях термического разложения летучих координационных соединений металлов. Вопросам формирования структуры осадков уделялось второстепенное внимание. Химия координационных соединений металлов заканчивалась на продуктах термического разложения. Между тем, все большее внимание должно быть направлено на осаждение продуктов неполного разложения, лигандного отщепления (когда на поверхности адсорбируется комплекс, у которого отщеплен только один лиганд). Агрегация таких фрагментов позволит получать в будущем материалы с новыми свойствами, проектировать их морфологию и структуры.

Таковыми объектами могут стать олигомерные наноагрегаты комплексов металлов или композиты, состоящие из органической полимерной матрицы с размещенными в ней округлыми конгломератами металла нанометрического размера. Последние могут образовываться в результате термолитиза полимерных матриц. Сама комбинация процессов получения таких материалов может рассматриваться как совмещенный метод химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод) и "золь-гель" метод.

Становится очевидным, что в настоящее время на первый план выдвигаются проблемы физико-химического изучения процессов синтеза и свойств летучих термостабильных бинарных и многоэлементных соединений. Это может стать не только основой получения композитных материалов с разнообразными электрическими, магнитными и другими свойствами, но и методом синтеза органических соединений и полимеров, которые нельзя получить иным методом.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто питання становлення хімії летких термостабільних координаційних сполук металів у газовій (паровій) фазі на прикладі β -дикетонатів металів. З використанням квантово-хімічних розрахунків, ЕСП, ІЧ, ЕПР, мас-спектроскопії та інших фізико-хімічних методів досліджено основні закономірності взаємного впливу природи центрального атома металу і ліганду на утворення термічно стабільних летких сполук.

SUMMARY. The foundation of chemistry of the volatile coordination metal compounds in a gas (vapor) phase is considered on the example of metals β -diketonates. The main aspects of mutual influences of nature of central metal atom and ligand on the forming of thermal stable volatile compounds, the processes of their transition in gas phase, are investigated by the quantum-chemistry calculations, electron, IR, ESR, mass-spectrometry and other physical-chemical methods.

1. Morris M.L., Moshier R.W., Sievers R.E. Infrared Spectra of Metal Chelate compounds // Inorg. Chem. -1963. -2. -P. 411—416.
2. Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Саламатин В.А. Металлоорганические соединения в электронике. -М.: Наука, 1972.
3. Mazurenko Y.A., Gerasimchuk A.I. // Green Industrial Appl. of Ionic Liquids (Ed. R.D. Rodgers). -Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 2003.-P. 511—516.
4. А.с. №1334645. -Опубл. 14.07.1987.
5. Бублик Ж.Н., Мазуренко Е.А., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -1978. -44, № 11. -С. 1214—1217.
6. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В. // Журн. структур. химии. -1980. -21, № 2. -С. 168—171.
7. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В., Маслов В.Г. // Теорет. и эксперим. химия. -1978. -15, № 2. -С. 220—226.
8. Волков С.В., Герасимчук А.И., Воробьев С.В. и др. // Укр. хим. журн. -1983. -49, № 9. -С. 899—901.
9. Волков С.В., Мазуренко Е.А., Железнова Л.И. // Там же. -1977. -43, № 3. -С. 289—291.
10. Волков С.В., Мазуренко Е.А., Железнова Л.И. // Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов. -М. Наука, 1982. -С. 133—136.
11. Волков С.В., Мазуренко Е.А., Железнова Л.И. // Сб. тр. XX Междунар. конф. по координац. химии. -Индия, Калькутта, 1979. -С. 203.
12. Ларин Г.М., Зуб В.Я., Мазуренко Е.А. // Координац. химия. -1980. -6, № 3. -С. 344—347.
13. Герасимчук А.И., Волков С.В., Мазуренко Е.А. // Теорет. и эксперим. химия. -1980. -17, № 2. -С. 249—253.
14. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В., Железнова Л.И. // Координац. химия. -1987. -13, № 10. -С. 1313—1317.
15. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Бублик Ж.Н. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 10. -С. 1011—1015.
16. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Панашенко В.М. // Там же. -2002. -68, № 9—10. -С. 7—10.
17. Бублик Ж.Н., Мазуренко Е.А., Волков С.В. // Там же. -1978. -44, № 11. -С. 1214—1217.
18. Мазуренко Е.А., Миропольская Л.Е. // Там же. -1983. -49, № 5. -С. 551, 552.

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

Поступила 17.07.2005

УДК 546.97.23.13

З.А. Фокина, Л.Б. Харькова, О.Г. Янко, Н.Г. Александрова *

СИНТЕЗ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КЛАСТЕРНЫХ СЕЛЕНОХЛОРИДОВ РОДИЯ

В зависимости от температуры синтеза и режима нагрев—охлаждение в неводной системе $\text{Se}_2\text{Cl}_2\text{—RhCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получены новые кластерные соединения $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$ (100 °С), $\text{Rh}_4\text{Se}_{16}\text{Cl}_{10}$ (150 °С), $\text{Rh}_4\text{Se}_{14}\text{Cl}_{10}$ (200 °С). На основании анализа ИК-, КР-спектров и РЭС $\text{Rh}3d_{5/2}$, $\text{Se}3d$ и $\text{Cl}2p_{3/2}$ предложено строение полученных селенохлоридов родия.

Исследование комплексообразования в неводных средах является традиционным научным направлением работ института. В последние десятилетия развитие этого направления нашло отражение в работах по химии комплексных соединений, в первую очередь, платиновых и тугоплавких металлов с галогенидами халькогенов, выполненных под руководством академика НАН Украины С.В. Волкова. Синтезирован новый класс халькогенгалогенидных комплексов платиновых металлов, би- и трехъядерные кластеры Mo, W, Re, Os, соединения родия сложного состава

с кубаноподобным остовом и др. Новые соединения изучены с применением современных методов: спектроскопии (ИК, КР, ЯКР, ЭСП, ДСО, РЭС), магнитных измерений, рентгеноструктурного анализа. В частности, синтезированные в неводных средах хлориды селена и серы новые халькогенхлориды родия различного состава исследованы с применением комплекса взаимодополняющих физико-химических методов: колебательной и рентгеновской электронной спектроскопии, рентгенофазового, термического, элементного химического анализа, позволившего устано-

* З.А. Фокина — докт. хим. наук (1987), работает с С.В. Волковым с 1974 г., Л.Б. Харькова — канд. хим. наук (1983), работает с С.В. Волковым с 1994 г., О.Г. Янко — канд. хим. наук (2000), работает с С.В. Волковым с 1991 г., Н.Г. Александрова — мл. науч. сотрудник, работает с С.В. Волковым с 1975 г.