

УДК 541.49 + 547.1 + 546.07

А.И. Герасимчук, Е.А. Мазуренко, В.М. Панашенко, Л.И. Железнова

РАСКРЫТИЕ ХЕЛАТНОГО ЦИКЛА В β -ДИКЕТОНАТНЫХ ЛИГАНДАХ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ И ОЛИГОМЕРОВ

Рассмотрено раскрытие хелатного цикла в β -дикетонатах металлов. Методом MM+ и ZINDO/1 проведены систематические расчеты оптимальной структуры и особенностей электронного строения олигомеров различных металлов. Раскрытие лиганда является предпосылкой для мостикового координирования и получения одно- и разнометалльных полиядерных комплексов, способных образовывать полиядерные цепочки различной длины, замкнутые и пространственные конструкции. Показана термодинамическая допустимость образования таких комплексов. Синтезированы и исследованы биядерные анионные комплексы типа NaLnL_4 , $\text{TiLa}(\text{AA})_6\text{Cl}$ и $\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$ (где Ln = Ce, Nd, Eu, Er; L = AA, TFA, GFA).

Рентгеноструктурные исследования β -дикетонатов металлов показали, что амбидентность β -дикетонатов как лигандов весьма характерна [1], она проявляется и в немостиковой, и в мостиковой функции. Мостиковая функция β -дикетонатного лиганда поливариантна и может осуществляться восемью способами. Принципиально разные способы образования лигандом связей с двумя атомами металла одновременно могут реализовываться как с сохранением структурной функции лиганда по отношению к обоим атомам металла, так и с различной функцией по отношению к ним. В первом случае лиганд считается монофункциональным, во втором — бифункциональным. Возможны три варианта монофункционального мостикового координирования с двумя атомами металла: через γ -углерод; через α -углерод; координированными одним атомом кислорода к одному атому металла, а другим — к другому. Лишь в третьем случае монофункционального мостикового координирования связь металл—лиганд может считаться донорно-акцепторной, то есть координационной.

Бифункциональность при мостиковом координировании β -дикетонатов к двум атомам металлов проявляется в донорно-акцепторном связывании одного атома металла с атомами кислорода кетогрупп и валентном связывании второго атома с углеродом в γ -положении (для кетонной формы β -дикетона). Для енольной формы мостиковая функция может также реализовываться при смешанном валентно-координационном связывании одного металла и координировании

(при помощи второй неподеленной пары) со вторым атомом металла.

Случаи связывания β -дикетонатов с тремя атомами металлов, рассмотренные в работе [2], представляют дополнительные возможности координирования с атомами металлов, которые могут проявляться моно- и бифункциональными мостиковыми комплексами. Множество случаев такого мостикового координирования экспериментально выявлено, однако с точки зрения электронного строения и квантовой химии они практически не исследованы. Между тем биметалльные биядерные комплексы представляют значительный теоретический и практический интерес. В настоящей работе исследуется квантово-химический аспект мостиковой функции β -дикетонатного лиганда.

Квантово-химический расчет проводился для димеров меди, марганца, тетрамеров меди, гексамера железа. Устойчивость таких олигомеров с квантово-химической точки зрения зависит от строения валентной оболочки центрального атома металла. Распределение электронной плотности концевых и мостиковых лигандов различно. Степень олигомеризации, то есть энергетическая выгодность той или иной длины цепочки олигомера, зависит от природы центрального атома.

Раскрытие хелатного цикла β -дикетонатов металлов и их аналогов. Монодентатное координирование лигандов, имеющих две или более донорно-активные группы, было известно ранее [2, 3] и рассматривалось как альтернативный способ координирования при комплексообразовании. Нами впервые [4] поставлен вопрос о пере-

ходе от бидентатно-координированного лиганда к монодентатному в результате внутримолекулярных превращений.

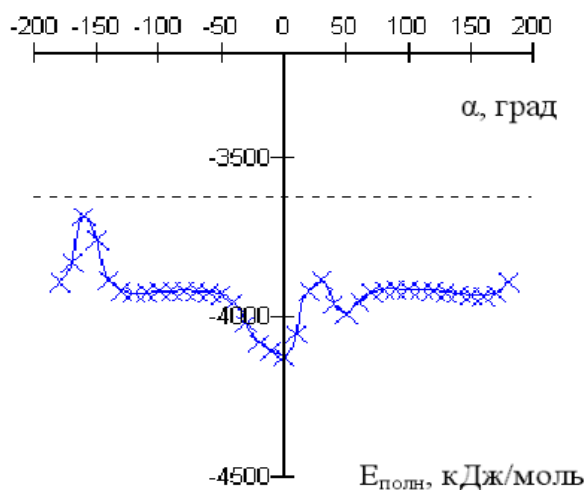


Рис. 1. Зависимость полной энергии молекулы $Ti(AA)_3$ от угла α — торсионного вращения группы атомов вокруг углерод-углеродной связи лигандного скелета.

Для оценки возможности раскрытия хелатного цикла β -дикетонатных комплексов металлов было рассчитано изменение полной энергии молекулы комплекса трис-2,4-пентандионата титана $Ti(AA)_3$ при торсионном раскрытии цикла посредством вращения вокруг оси, проходящей через атомы углерода лигандного скелета в α и β положениях (рис. 1). Как видно из расчета, при небольших углах кручения потенциальная кривая вдоль координаты торсионного угла имеет глубокий минимум и энергетически более выгодным является симметричное расположение атомов кислорода относительно хелатируемого металла с образованием плоского хелатного кольца. Форма кривой указывает на то, что наряду с глобальным существует локальный минимум, который соответствует удаленному положению донорно-активной одной кетогруппы и координированному положению — второй. Способность свободной кетогруппы к координационным связям с атомом металла соседнего комплекса является предпосылкой образования мостиковых биядерных комплексов.

Квантово-химическим методом ZINDO/1 рассчитаны свободные радикал-лиганды ацетилацетона в цис- и транс-конфигурациях. Выбор радикал-лигандов, а не ацетилацетонат-иона обусловлен тем, что рассмотрение последнего уместно для первичного комплексобразования.

Различия в электронном строении, валентной и донорно-акцепторной активностях данных изомерных форм видны из сравнения их расчетных энергетических характеристик и зарядов на скелетных атомах. В табл. 1 приведены значения величин полной энергии, энергии связи, теплоты образования, величины зарядов на скелетных атомах O, C β , C α , C γ (левой и правой частей относительно γ -углерода).

Энергетически состояние *a* (рис. 2, *a*) является

Т а б л и ц а 1

Расчетные характеристики электронного строения радикал-лигандов

Параметры	Закрытое положение <i>a</i> (рис. 2, <i>a</i>)	Открытое положение <i>b</i> (рис. 2, <i>b</i>)
Полная энергия, кДж/моль	-187351.14	-187164.37
Энергия связи	-16760.63	-16576.31
Теплота образования, ккал/моль:		
$q(O)$	-0.133	-0.307
$q(C\beta)$	0.133	0.083
$q(C\alpha)$	-0.162	-0.158
$q(C\gamma)$	-0.136	-0.075
$q(C\beta)$	0.133	0.497
$q(C\alpha)$	-0.162	-0.233

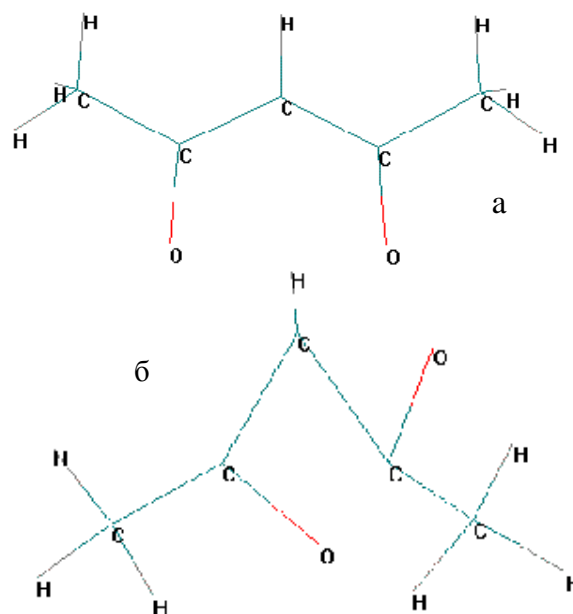


Рис. 2. Изомерные формы радикал-лиганда ацетилацетона.

ся более выгодным и расположено ниже на 184 кДж/моль, чем "открытое" транс-изомерное состояние. Распределение электронной плотности, которое иллюстрируется расчетными величинами зарядов на атомах, показывает, что переход к изомерному транс-состоянию сопровождается значительным увеличением заселенности донорных групп (атомов кислорода), а следовательно, активизацией их донорно-акцепторной активности. В комплексных соединениях такая внутримолекулярная изомеризация лиганда отвечает раскрытию хелатного цикла.

Раскрытие хелатного кольца в комплексе металла как стадия образования биядерного комплекса эквивалентно комплексообразованию соседнего атома металла с транс-радикал-лигандом, поэтому представляет интерес изучение трансформации валентно-активных орбиталей в комплексе при таком внутримолекулярном превращении, изменений его полной энергии и величин заселенности (зарядов) основных атомов. Проведены многочисленные расчеты координационных соединений различных металлов, наиболее иллюстративные — для комплексов меди и марганца.

На рис. 3 представлено распределение электронной плотности на валентно активной молекулярной орбитали основного и "раскрытого" состояния ацетилацетоната меди. Из рисунка видно, что раскрытие хелатного цикла сопровождается трансформацией ВЗМО комплекса так, что не только делает доступной донорно-активные неподеленные пары открытой кетогруппы, но и выпускает (делает более пространственно ориенти-

Т а б л и ц а 2

Расчетные характеристики электронного строения ацетилацетоната меди

Параметры	Основное состояние – <i>a</i> (рис. 3, <i>a</i>)	Состояние с раскрытым хелатным циклом – <i>б</i> (рис. 3, <i>б</i>)	
Полная энергия, кДж/моль	-513404.03	-513742.51	
Энергия связи	-33781.69	-34120.13	
Теплота образования, ккал/моль:	-22228.75	-22567.21	
q (Cu)	-0.068	-0.242	
q (O)	-0.321	-0.373	-0.228*
q (C _{β})	0.370	0.388	0.302**
q (C _{α})	-0.213	-0.223	-0.188
q (C _{γ})	-0.187	-0.236	-0.010
q (C _{β'})	0.386	0.401	0.254
q (C _{α'})	-0.213	-0.222	-0.155
q (O')	-0.355	-0.380	-0.245

* Значение для раскрытого цикла; ** величина относится к координированной к атому меди кетогруппе.

рованный в стерически незэкранированную область) лепесток орбитали, локализованной на атоме металла, повышая валентную активность атома металла в комплексе. Различия в электронном строении и энергии этих изомеров видны по данным, приведенным в табл. 2.

Энергетически более предпочтительное состояние комплекса с раскрытым циклом, которое следует также и из расчетов для комплексов других металлов, по-видимому, отражает состоя-

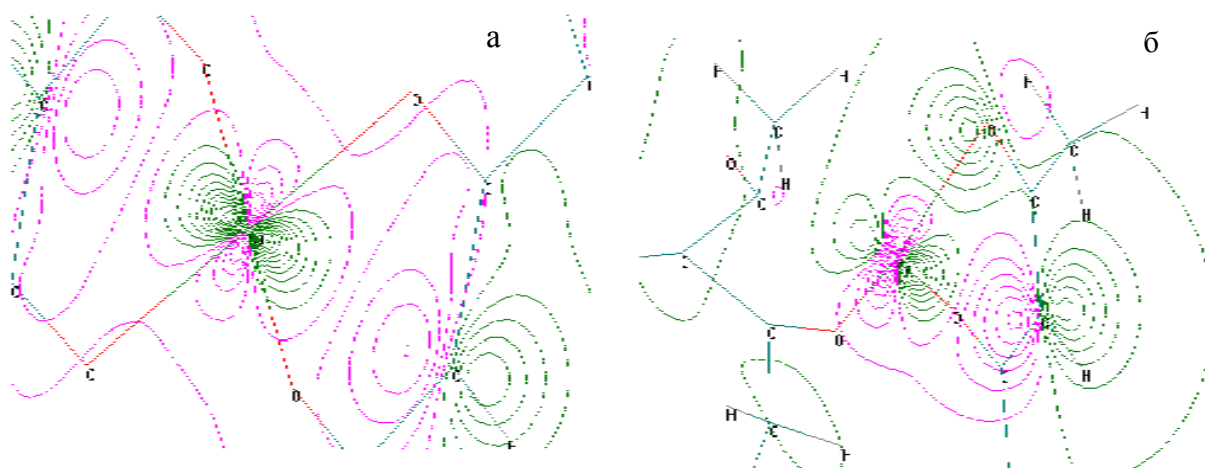


Рис. 3. Изменение ВЗМО при переходе из основного состояния (*a*) к состоянию с раскрытым хелатным циклом (*б*).

ние лиганда в комплексе в газовой фазе. Разница в величинах энтальпии образования этих форм сравнима с тепловым эффектом перехода комплексов в газовую фазу. Распределение зарядов в лигандах комплекса соответствует распределению зарядов в свободных радикал-лигандах.

Стерический (увеличение телесного угла открытой, неэкранированной области координационного узла) и орбитальный (свободные, не участвующие в координационной связи орбитали "открытой" кетогруппы) факторы определяют метастабильное состояние такой формы координационного соединения. Оно проявляется в том, что молекула комплекса стремится прореагировать с такой же молекулой в гомогенной системе либо с активным центром в гетерогенной системе. Координирование с соседним центром приводит к образованию биядерного комплекса с ацетилацетонатными лигандами мостиковой ко-

ординации. В качестве примера рассмотрим образование биядерных комплексов (мостиковых олигомеров) меди и марганца и биядерных разнометалльных комплексов $MnCu(AA)_4$.

Так же, как и для меди, были рассчитаны энергетические характеристики и распределение электронной плотности мономеров (закрытой и открытой форм) и биядерных мостиковых комплексов.

На рис. 4 показано распределение электронной плотности ВЗМО мономера и мостикового димера марганца. Расчет показывает, что граничная орбиталь димера образуется путем комплементарного взаимодействия ВЗМО ацетилацетонатов марганца, активированных раскрытием хелатного цикла (см. рис. 3, б и 4, б). В табл. 3 приведены расчетные характеристики замкнутой и открытой форм ацетилацетоната марганца, мостиковых димеров меди и марганца, а также биядерного мостикового комплекса меди и марганца.

Из результатов расчетов нетрудно оценить ΔH_v — теплоту образования биядерного комплекса. Для комплексов марганца эта величина составляет 377.26, меди — -1185.5, биметалльного комплекса меди и марганца — -502.8 кДж/моль. Это свидетельствует о том, что термодинамически образование мостиковых структур выгодно, однако для осуществления этого процесса от стадии раскрытия цикла до полимеризации необходимо преодолеть энергетический барьер, высота которого определяется путем прохождения этой реакции. Зарядовое распределение в биядерном комплексе соизмеримо с перераспределением зарядов на атоме вдоль координаты раскрытия хелатного цикла. Поэтому даже в мостиковых олигомерах два атома кислорода мостикового β -дикетона неравноценны. И явно можно в каждом из них отличить "свой" кислород кетогруппы от "соседнего" по величине заряда на атоме.

Подобные тенденции наблюдаются для всех рассчитанных β -дикетонатных комплексов металлов. В олигомере состояние лигандов однородных β -дикетонатов металлов не одинаково и зависит от их положения в олигомерной цепочке. Различают концевые лиганды, не выполняющие мостиковую функцию, и внутренние, мостиковые, лиганды. Отличается также и характер связей в координационных центрах в зависимости от того, где находится атом металла — ближе к концевому лиганду или координационный центр образован исключительно мостиковыми лиган-

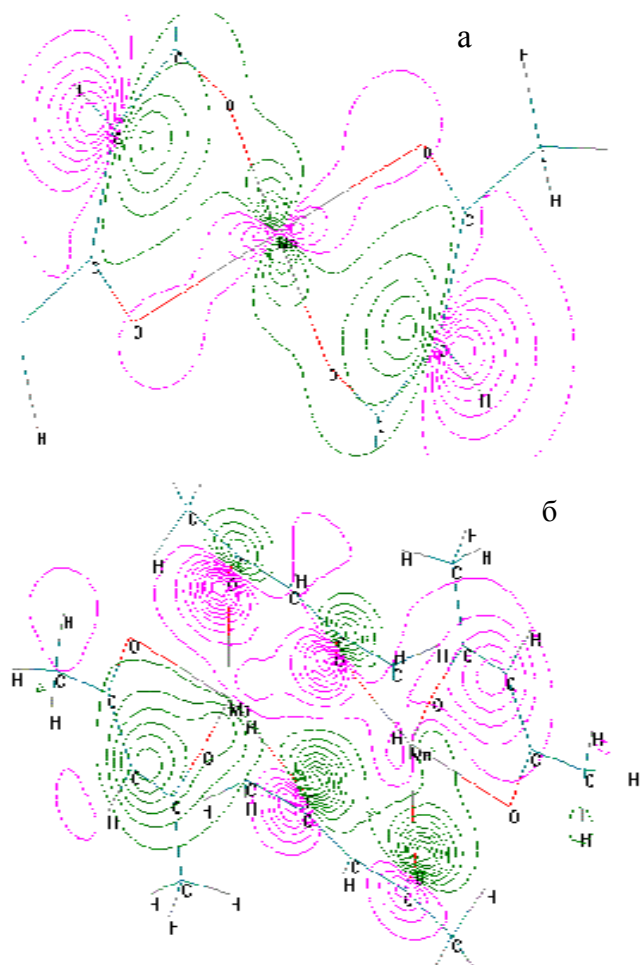


Рис. 4. Сравнение орбитальной плотности ВЗМО мономера (а) и мостикового димера (б).

Т а б л и ц а 3

Расчетные характеристики ацетилацетонатов марганца и биядерных комплексов марганца и меди

Параметры	Mn AA ₂	Mn AA ₂ -раскрытый		Mn ₂ AA ₄	
E_F , кДж/моль	-98719.21	-98797.11		-197528.47	
E_b	-7913.79	-7991.69		-15917.623	
H_f	-5169.53	-5247.43		-10429.095	
q (M)	0.443	-0.094		0.480	
q (O)	-0.405	-0.405	-0.231	-0.460	-0.419
q (C _β)	0.374	0.386	0.275	0.374	0.396
q (C _α)	-0.218	-0.221	-0.178	-0.223	-0.297
q (C _γ)	-0.293	-0.225	0.005	-0.313	-0.285
q (C _β)	0.374	0.383	0.211	0.377	0.379
q (C _α)	-0.220	-0.221	-0.204	-0.221	-0.228
q (O)	-0.404	-0.396	-0.245	-0.416	-0.424

Параметры	Cu ₂ AA ₄		Cu Mn AA ₄			
E_F , кДж/моль	-245642.53		-221370.25			
E_b	-16705.85		-16096.48			
H_f	-11191.32		-10594.95			
q (M)	-0.212		Mn -0.076		Cu -0.125	
q (O)	-0.426	-0.449	-0.405	-0.359	-0.369	-0.035
q (C _β)	0.406	0.385	0.388	0.380	0.380	0.376
q (C _α)	-0.220	-0.284	-0.222	-0.211	-0.223	-0.212
q (C _γ)	-0.320	-0.225	-0.339	-0.199	-0.222	-0.106
q (C _β)	0.494	0.528	0.388	0.378	0.335	0.410
q (C _α)	-0.193	-0.281	-0.223	-0.214	-0.301	-0.222
q (O)	-0.351	-0.281	-0.401	-0.067	-0.329	-0.318

дами. Предварительная оценка таких различий проводилась методом молекулярной механики.

Методом молекулярной механики MM+ проведены расчеты 23 различных олигомеров, отличающихся атомами металла и способом их координирования. В частности, рассчитана оптимальная геометрическая структура тетрамеров Co, димеров Cr, Cu и Fe, тримеров Mn, Ni и Zn и гексамеров Fe. В качестве лиганда во всех случаях использовали 2,4-пентандион.

Показано, что образование олигомеров при мостиковой координации с помощью раскрытого хелатного цикла не имеет пространственных затруднений и напряжений. Установлены устойчивые различия в длинах связей мостиковых и концевых лигандов. Анализ оптимизированных

величин длин связей в олигомерных формах различных металлов, полученных мостиковым координированием исходных мономерных форм, тип координации которых определяют координационное число и число лигандов, показал, что для мостиковых лигандов длины связей C–C лигандного скелета выше, чем для концевых. Порядок величин этого различия составляет 0.01 Å.

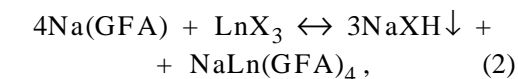
Квантово-химическое исследование и расчеты методом молекулярной механики β-дикетонатных комплексов различных металлов и кобальта показали, во-первых, возможность внутримолекулярного превращения, при котором лиганд переходит к монодентатному координированию, координационный узел открывается стерически и лепесток, деформированной в результате такого превращения орбитали, расширяется в область телесного угла раскрытия. Это является предпосылкой для образования мостиковой связи посредством "раскрытого" лиганда и образования одно- и разнометальных полиядерных комплексов, способных образовывать цепочки различной длины (в зависимости от количества атомов металла), замкнутые (без терминальных, немостиковых лигандов) и пространственные конструкции. Расчет показывает термодинамическую допустимость образования таких комплексов.

Синтез биядерных анионных комплексов типа NaLnL₄, где Ln = Ce, Nd, Eu, Er; L = AA, TFA, GFA. Для синтеза NaLn(AA)₄ брали 2.5 ммоль ацетилацетоната редкоземельного элемента, растворяли в кипящей смеси 50 мл 99 %-го этанола и 10 мл бензола (х.ч.). К этому раствору при постоянном помешивании приливали свежеприготовленный раствор Na(AA) (2.5 ммоль в 10 мл 99 %-го этанола). Образующийся осадок комплекса отфильтровывали, промывали абсолютным этанолом и сушили на воздухе.

NaLn(TFA)₄ и NaLn(GFA)₄ синтезировали в среде малополярных растворителей в отсутствие воды, что позволяет сдвинуть равновесие (1) влево и получить индивидуальные тетра-кис-хелаты с достаточным выходом:



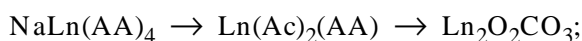
Реакция представляет собой гетерогенный процесс и осуществляется по схеме:



где X = Cl⁻, NO₃⁻.

При этом NaGFA получали кипячением раствора HGFA в среде малополярных растворителей с NaOH. В качестве растворителя использовали гексан, бензол, хлороформ. После полного растворения NaOH в полученную смесь вводили соль РЗЭ и продолжали кипятить до полного ее растворения. Через 1—2 ч после растворения соли лантаноида наблюдалось выпадение NaX в осадок. После отделения осадка NaX фильтрат упаривали до начала появления кристаллического осадка и оставляли на двое суток для окончательного его созревания. Полученное соединение очищали вакуумной сублимацией. Выход продукта составлял 60—75 %, в зависимости от характера соли РЗЭ. Полученные комплексные соединения были исследованы методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Данные приведены в табл. 4 и 5.

Исследование термических свойств тетрааксидов NaLnL₄ показало, что характер их термической диссоциации аналогичен характеру разложения соответствующих трисхелатов. Механизм разложения тетрааксидов можно представить следующим образом:



Тетрааксиды хорошо сублимируются на воздухе без разложения при 180—220 °С и разлагаются при температуре выше 250 °С. Синтезированные биядерные анионные комплексы сублимируются без разложения при температурах 150—250 °С и могут быть использованы в качестве летучих прекурсоров.

Синтез биядерных комплексов, основанный на ионном обмене в неполярных апротонных растворителях. Все синтезы на основе ионного обмена имеют общую черту — равновесие реакции смещается вправо, вследствие образования соединения с низкой растворимостью или большой устойчивостью в растворе. Молекулы растворителя являются слабыми донорами электронной пары. Для синтеза соединений со связью металл–металл можно использовать галогенсодержащие комплексы, которые вступают в реак-

Т а б л и ц а 4

Отнесение полос в ИК-спектрах комплексов NaNd(AA)₄, NaNd(TFA)₄, NaNd(GFA)₄

Частота, см ⁻¹			Отнесение
NaNd(AA) ₄	NaNd(TFA) ₄	NaNd(GFA) ₄	
455	475	470	Σν M–O, скелетные колебания хелатного кольца
520	490	535	
665	730	670	Σν C–CH ₃ , ν M–O
1380	1250	1250	
	1370		δ _s CH ₃ , δ CF ₃
1520	1510	1500	
1550	1560	1565	ν _{as} C–O
1570	1575	1610	ν _{as} C–C
			ν _s C–O

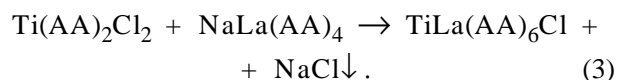
Т а б л и ц а 5

Термическая устойчивость координационных соединений NaLn(GFA)₄

Комплекс	Сублимация	Полиморфные превращения	Разложение
	°С		
NaCe(GFA) ₄	180	225	Выше 250
NaNd(GFA) ₄	190	250	~ 300
NaEu(GFA) ₄	210	250	~ 300
NaEr(GFA) ₄	190	240	~ 300

цию обмена с анионным комплексом.

Для синтеза TiLa(AA)₆Cl и TiLa₂(AA)₁₀ в качестве исходных соединений нами были взяты анионный комплекс натрия с тетрааксидом лантана и дихлорбисацетилацетонат титана. Реакцию проводили в среде тетрагидрофурана (соотношение исходных реагентов 1:1).



При избытке NaLa(AA)₄ получали TiLa₂(AA)₁₀. Выпавший осадок NaCl отфильтровывали, фильтрат упаривали до появления осадка и оставляли на двое суток. Осадок сушили в вакуумном сушильном шкафу.

Полученные соединения исследованы ИК-спектроскопически и термогравиметрически; проведен их элементный анализ. На рис. 5 показана дериватограмма комплекса TiLa₂(AA)₁₀.

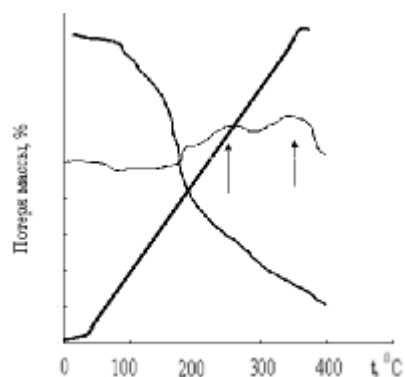


Рис. 5. Дериватограмма комплекса $\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$.

Кривую потери массы можно условно разделить на три области. В первой области при 60—220 °С проходит, по-видимому, сублимация комплекса, сопровождающаяся небольшим эндоэффектом и потерей массы до 45 %. В области температур 240—250 °С практически не наблюдается потери массы, однако фиксируется значительный экзоэффект. Можно предположить, что при этих температурах комплекс перестраивается с образованием триацетилацетоната лантана и хлорида триацетилацетоната титана. При дальнейшем повышении температуры вначале происходит разложение дикетонатного комплекса РЗЭ при 340 °С, сопровождающееся экзоэффектом, а при 450 °С разлагается дикетонатный комплекс титана. Эти процессы протекают с потерей массы, соответственно 19 и 11 %. Из анализа данной дериватограммы можно заключить, что синтезированный комплекс может быть использован в качестве сублимирующего прекурсора до температур порядка 200 °С.

Нами были сняты ИК-спектры β -дикетонатных комплексов лантана (III) и титана (IV), затем биметалльных комплексов этих металлов (табл. 6). ИК-спектроскопическое исследование подтверждает образование новых биметалльных комплексов. Кроме того, на основании анализа спектров можно сделать некоторые предположения о строении комплексов, о способе координации ацетилацетона к центральным ионам металлов. Положение, интенсивность и форма полос в ИК-спектрах изучаемых комплексов имеют схожий характер. Однако наблюдаются новые полосы, а также изменения положений отдельных полос, обусловленные изменениями в строении координационного узла комплексов. В ИК-спектре $\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$ такие изменения присутствуют. Полосы валентного колебания связи $\text{M}-\text{O}$ смещаются в коротковолновую область на 5—15 cm^{-1} и их интенсивность

возрастает. Смещение претерпевают также полосы, отнесенные к колебаниям связи $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}$. В области 1600—1700 cm^{-1} ИК-спектра биметалльного комплекса появляются интенсивные полосы, отнесенные нами к валентным колебаниям двойной связи $\text{C}=\text{O}$. Можно предположить, что в данном комплексе β -дикетонатный лиганд координируется к металлу различными способами — он выступает как мостиковый, бидентатно и монодентатно координируемый. Поэтому в ИК-спектре $\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$ (область 1250—1700 cm^{-1}) наблюдается большее количество полос, отнесенных к колебанию связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}$. Вопрос о наличии связи $\text{M}-\text{M}$ довольно сложный и требует дальнейших исследований.

Раскрытие хелатного цикла в β -дикетонатных комплексах приводит к образованию промежуточного комплекса, в котором один из лигандов переходит к монодентатному координированию. Такое состояние обладает большой активностью за счет увеличения телесного угла неэкранированной области координационного узла и увеличения лепестка валентно-активной орбитали в этой области. Это состояние является метастабильным и активированный таким образом комплекс взаимодействует с таким же активиро-

Т а б л и ц а 6

Отнесение полос в ИК-спектрах $\text{NaLa}(\text{AA})_4$, $\text{Ti}(\text{AA})_2\text{Cl}_2$, $\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$

Частота, cm^{-1}			Отнесение
$\text{NaLa}(\text{AA})_4$	$\text{Ti}(\text{AA})_2\text{Cl}_2$	$\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$	
415	430	445	$\Sigma \nu \text{M}-\text{O}$, скелетные колебания хелатного кольца
442	540	450	
545		550	
		560	$\Sigma \nu \text{C}-\text{CH}_3$, $\nu \text{M}-\text{O}$
665	660	668	
729		735	ρCH_3 , $\nu_s \text{C}-\text{C} + \delta_s \text{CH}_3$
931	935	1025	
1022	1034	1070	
1185	1192	1098	
1280	1280	1250	
1410	1380	1315	
		1400	
1455	1470	1465	$\nu_{as} \text{C}-\text{O}$
		1480	
1530	1540	1535	$\nu_{as} \text{C}-\text{C}$, $\nu_s \text{C}-\text{O}$, $\nu \text{C}=\text{O}$
1585	1580	1580	
		1660	
		1710	

ванним комплексом, комплексом другого металла или активным центром другой природы. В результате образуются полиядерные комплексы с мостиковой функцией β -дикетонатного лиганда. Расчет показывает, что цепочки полиядерных комплексов могут иметь произвольную длину, замыкаться, содержать атомы металлов разных групп.

Это является основой проектирования конструктивных элементов в современных молекулярных технологиях получения новых материалов. Полиядерные комплексы с различными атомами металлов могут быть конструктивными элементами для наномасштабного осаждения или имплементации при построении объектов молекулярной электроники и т.д.

Полиядерные кольца из однометалльных олигомеров, в которых магнитные моменты ядер металлов ориентированы определенным образом (при синтезе в электрическом или магнитном полях) сами могут быть конструктивными блоками в нанотехнологиях. Так, кольцевой олигомер, в котором магнитный момент металлов ориентирован по кольцу, может при достаточных размерах выполнять функции ионного затвора, разделяющего положительно и отрицательно заряженные ионы. Это может помочь в создании новых эффективных химических источников тока.

Линейные и пространственные конструкции, полученные в результате использования мостиковой функции раскрытых хелатных циклов, могут быть рассчитаны, спроектированы и реализованы для будущих нано-технологических нужд.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто розкриття хелатного циклу в β -дикетонатах металів. Методом MM+ і ZINDO/1

проведені систематичні розрахунки оптимальної структури й особливостей електронної будови олігомерів різних металів. Розкриття ліганду є передумовою для мостикового координування й одержання одно- і різнометальних поліядерних комплексів, здатних утворювати поліядерні ланцюжки різної довжини, замкнуті та просторові конструкції. Показано термодинамічну допустимість утворення таких комплексів. Синтезовано і досліджено біядерні аніонні комплекси типу NaLnL_4 , $\text{TiLa}(\text{AA})_6\text{Cl}$ і $\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$ (де $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}$; $\text{L} = \text{AA}, \text{TFA}, \text{GFA}$).

SUMMARY. A chelate cycle opening in β -diketonates of metals were studied. The systematic calculation of optimum frame and features of an electronic structures of different metal oligomers by the molecular mechanics MM+ and quantum-chemical method ZINDO/1 carried out. Ligand cycle opening is the reason for bridge coordination and formation single and different-metal of polynuclear complexes which are capable to derivate of a chain of different length, self contained and space frames. The thermodynamic admissibility of formation of such complexes is demonstrated. The anionic binuclear complexes such as NaLnL_4 , $\text{TiLa}(\text{AA})_6\text{Cl}$ and $\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$ (where $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}$; $\text{L} = \text{AA}, \text{TFA}, \text{GFA}$), are synthesized and studied.

1. Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А. // Итоги науки и техники. Кристаллохимия. -1982. -16. -С. 117—225.
2. Nonhebel D.C. // J. Chem. Soc. -1963. -№ 1. -P. 738—742.
3. West R. // J. Amer. Chem. Soc. -1958. -80, № 13. -P. 3246—3249.
4. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В., Железнова Л.И. // Координац. химия. -1987. -13, № 10. -С. 1313—1317.
5. Сиренко Н.С., Львов И.Б., Вовна В.И. // Там же. -2000. -26, № 10. -С. 773—778.
6. Сиренко Н.С., Львов И.Б., Вовна В.И. // Журн. структурн. химии. -2002. -43, № 5. -С. 786—793.

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

Поступила 31.03.2004

УДК 546.66'883

Ю.О. Тітов, Н.М. Белявіна, М.С. Слободяник, М.В. Тимошенко

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМУ УТВОРЕННЯ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА M^I -МОДИФІКАЦІЙ LnTaO_4

Встановлені основні риси механізму синтезу ортотанталатів LnTaO_4 ($\text{Ln} = \text{Eu—Lu}$) із структурою типу M^I -фергюсоніту з аморфних систем сумісно осаджених гідроксидів. Показано, що їх утворення відбувається шляхом незворотної трансформації первинної кристалічної фази $\text{Ln}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_2$ зі структурою типу

© Ю.О. Тітов, Н.М. Белявіна, М.С. Слободяник, М.В. Тимошенко, 2006