

лучною H_3Mal). Синтезовано ряд комплексів складу $(HA)_2[Ge(HCitr)_2]_nH_2O$ ($n=0-3$), $(HA)_2[Ge(Mal)_2]_nH_2O$, $(HA)_2[Ge_2(\mu-Tart)_2(OH)_2]_nH_2O$ ($n=2-4$), де А — нікотинова кислота (Nic), нікотинамід (Nad), дифенілгуанідин (Dphg), цитозин (Ctz), гідразид ізонікотинової кислоти (Ind), діантипірилметан (Dam), пірацетам (Pam). Знайдено структурні особливості комплексних аніонів. Проведено порівняння будови германійвмісного аніону нових комплексів з тими, що вивчались раніше.

SUMMARY. The results of investigation of germanium (IV) complexation with oxyacids (tartaric H_4Tart , citric H_4Citr , malic H_3Mal) are presented. The series of complexes of composition $(HA)_2[Ge(HCitr)_2]_nH_2O$ ($n=0-3$), $(HA)_2[Ge(Mal)_2]_nH_2O$, $(HA)_2[Ge_2(\mu-Tart)_2(OH)_2]_nH_2O$ ($n=2-4$), where A — nicotinic acid (Nic), nicotinamide (Nad), diphenylguanidine (Dphg), cytosine (Ctz), isonicotinic acid hydrazide (Ind), diantipyrylmethane (Dam), pyracetam (Pam) have been synthesized. The complex anions structural characteristics have been found. The comparison of germanium containing anion structure of novel complexes with earlier studied ones has been carried out.

1. Ілюхін А.Б., Школьников Л.М., Сейфулліна І.І., Баталова Т.П. // Координац. химия. -1991. -17, № 6. -С. 795—800.
2. Сейфулліна І.І., Баталова Т.П., Колчинский Е.В., Бельский В.К. // Там же. -1990. -16, № 6. -С. 773—779.
3. Сейфулліна І.І., Марцинко Е.Э., Ілюхін А.Б., Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. -1998. -43, № 10. -С. 1628—1631.
4. Марцинко Е.Э., Сейфулліна І.І., Вербецкая Т.Г. // Координац. химия. -2005. -31, № 8. -С. 953—960.
5. Марцинко Е.Э., Сейфулліна І.І., Миначева Л.Х.

и др. // Журн. неорган. химии. -2007. -52, № 10. -С. 1621—1628.

6. Rusakova N., Smola S., Martsinko E. et al. // J. Fluoresc. -2008. -18. -P. 247—251.
7. Сейфулліна І.І., Марцинко Е.Э., Александров Г.Г., Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. -2004. -49, № 6. -С. 928—937.
8. Марцинко Е.Э., Сейфулліна І.І., Сергиенко В.С., Чураков А.В. // Там же. -2005. -50, № 6. -С. 572—575.
9. Сейфулліна І.І., Марцинко Е.Э., Ткаченко В.Н. и др. // Вісн. ОНУ. -2005. -10, № 8. -С. 5—13.
10. Сейфулліна І.І., Марцинко Е.Э., Батракова О.А. та ін. // Мікробіологічн. журн. -2002. -64, № 4. -С. 3—11.
11. Кресюн В.Й., Годован В.В., Сейфулліна І.Й. // Журн. АМН України. -2008. -14, № 1. -С. 3—71.
12. Пат. № 19965 України, (19)UA, (51) МПК (2006), А61К 31/19 (2006.01), А61К 33/12 (2006.01), А61К 33/24. -Опубл. 15.01.2007.
13. Пат. № 20658 України, (51) МПК (2007), А61К 31/19 (2007.01), А61К 33/00. -Опубл. 15.02.2007.
14. Лукевиц Э.Я., Гар Т.К., Игнатович Л.М., Миронов В.Ф. Биологическая активность соединений германия. - Рига: Зинатне, 1990.
15. Белоусова Е.М., Сейфулліна І.І., Пожарицкий А.Ф., Бобровская М.М. // Журн. неорган. химии. -1973. -18, № 10. -С. 2766—2771.
16. Сейфулліна І.І., Песарогло Л.Г., Миначева Л.Х. и др. // Там же. -2006. -51, № 12. -С. 2010—2017.
17. Сейфулліна І.І., Песарогло Л.Г., Миначева Л.Х. и др. // Там же. -2007. -52, № 4. -С. 550—555.
18. Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Сейфулліна І.І. и др. // Тез. докл. Международ. конф. по химии и хим. технол. -Ереван, 2007. -С. 264.
19. Пат. № 20555 України, (19)UA, (51) МПК (2006), А61К 35/30. -Опубл. 15.01.2007.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 28.09.2008

УДК 541.128.3:541.127:542.943.7:547,534.1:546.732

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

СИНТЕЗ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ БИМЕТАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ Al (III), Cr (III), Fe (III) С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ И УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Методами квантовой химии, ИК-спектроскопии и термического анализа показана возможность образования мостиковых димеров разнолигандных комплексов металлов, сопряженных с помощью раскрытых хелатных циклов. Проведенные синтез и исследования комплексов $M_1M_2(AA)_5Ac$ для $M = Al, Cr, Fe$ (AA — ацетилацетон, Ac — ацетат-лиганд) подтверждают расчетные теоретические выкладки. Показана возможность теоретического проектирования таких комплексов, которые могут выступать как прекурсоры CVD-процессов или образовываться в результате латеральных гетерогенных реакций на субстрате при низкотемператур-

© А.И. Герасимчук, Л.И. Железнова, Е.А. Мазуренко, 2009

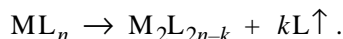
ном плазмохимическом осаждении. Получающиеся молекулярные продукты осаждения, и в том и в другом случае, представляют интерес для развития нанотехнологий в молекулярной электронике.

На начальных стадиях развития метода химического осаждения из газовой фазы (Chemical vapor deposition — CVD) основное внимание обращалось на образование твердого осадка, состоящего из продуктов полной деструкции молекулы прекурсора. Например, широко применяются CVD-методы получения молибдена, тантала, титана и вольфрама из галогенидов: $MCl_n + n/2H_2 \rightarrow M + nHCl$; $WF_6 \rightarrow W + 3F_2$; $WF_6 + 3H_2 \rightarrow W + 6HF$.

В настоящее время CVD-процесс применяется для производства высокочистых, твердых материалов (металлы, нестехиометрические и стехиометрические оксиды и пр.). В полупроводниковой промышленности процесс часто используется для производства тонких пленок.

CVD-метод также применяют для получения нано- и микроматериалов.

За период своего развития метод CVD получил большое число модификаций, сочетающих химическое взаимодействие реагирующих веществ и воздействие на среду осаждения внешних физических полей. В последнее время, в связи с переходом нанотехнологий на новый уровень и становлением молекулярной электроники, возникла потребность исследования возможности синтеза методом CVD более сложных продуктов. Например, актуальной является задача осаждения кластерных оксидов, оксикарбидов стехиометрического или нестехиометрического состава, которые могли бы быть получены осаждением координационных соединений. Особый интерес в связи с этим возникает к получению новых прекурсоров — координационных олигомеров, гомополиядерных и гетероядерных летучих комплексов. Перспективным, без сомнения, является возможность агрегации координационных соединений, которые подверглись частичной фрагментации, адсорбировались к подложке и затем, взаимодействуя с латеральными продуктами, образовали биядерное координационное соединение:



Особый интерес представляет возможность получения бигетероядерных координационных соединений металлов.

Квантово-химические и спектроскопические исследования [1] показали возможность раскрытия хелатного цикла в β -дикетонатных комплексах,

приводящего к образованию промежуточного комплекса, в котором один из лигандов переходит к монодентатному координированию. Такое состояние обладает большой активностью за счет увеличения телесного угла незкранированной области координационного узла и увеличения лепестка валентно-активной орбитали в этой области. Активированный таким образом комплекс взаимодействует с таким же активированным комплексом. В результате образуются полиядерные комплексы с мостиковой функцией β -дикетонатного лиганда. Расчет показывает, что цепочки полиядерных комплексов могут иметь произвольную длину, могут замыкаться, содержать атомы металлов различной природы.

Это может служить 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 имплантации при построении объектов молекулярной электроники и т.д.

В связи с этим представляется важным квантово-химическое исследование образования мостиковых олигомеров биядерных координационных соединений металлов. Нами рассчитывались смешанолигандные комплексы Al, Cr, Fe с ацетилацетоном и уксусной кислотой. С чисто стерической точки зрения в комплексах $M_1M_2(AA)_5Ac$ (для $M = Al, Cr, Fe$) ацетат-ион может быть только терминальным лигандом, а мостиковым — лишь “раскрытый” ацетилацетон.

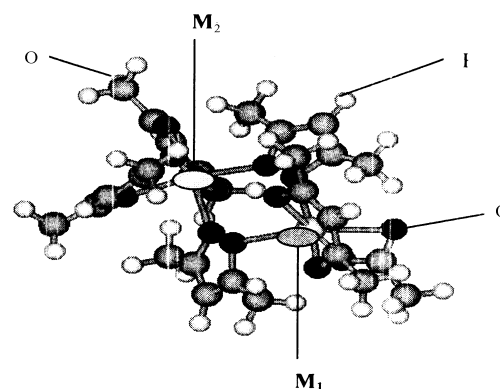


Рис. 1. Пространственное строение рассчитываемых биядерных комплексов.

На рис. 1 показано пространственное строение рассчитываемых биядерных комплексов. Рассчитывались как гомо-, так и гетероядерные мостиковые структуры.

Все характеристики электронного и геометрического строения лигандов и комплексов рассчитывались с использованием квантово-химического пакета ZINDO/1 [2].

Поочередно, для оценки возможности образования биядерных комплексов, проводились расчеты лигандных форм ацетилацетона, уксусной кислоты и возможных вариантов мостиковых структур, образованных раскрытым циклом. В табл.1 приведены расчетные характеристики лигандной формы ацетилацетона и ацетат-иона.

Наиболее интенсивными расчетными колебательными модами для ацетилацетона (АА) являются

Т а б л и ц а 1

Характеристики строения лигандной формы ацетилацетона (АА) и ацетат-иона (Ас)

Расчетный параметр	Значение, ккал/моль	
	АА	Ас
Полная энергия	-44504.34555	-30604.9163
Теплота образования	-2452.29	-1077.7812
Энергия связи молекулы	-3790.57	-1694.985

Т а б л и ц а 2

Расчетные характеристики мономеров и гомобиядерных комплексов (ккал/моль)

Комплексы	$E_{\text{полн}}$	$H_{\text{образ}}$	$E_{\text{св}}$	Неад. 1	Неад. 2	Неад. 3
Al(AA) ₃	-133528.744	-7372.5716	-11337.4176	-15.71	-15.70	-34.29
Al(AA) ₂ Ac	-121332.190	-6419.8471	-9793.1510	-1718.58	-437.49	-517.03
Al ₂ (AA) ₆	-267937.959	-15624.5059	-23654.4259	-911.8857	-910.7659	-911.0059
Al ₂ (AA) ₅ Ac	-257008.3645	-14658.7564	-22126.3504	-2147.43	-866.34	-995.78
Cr(AA) ₃	-133541.038	-7385.3110	-11400.7700	-28.00	-28.44	-29.06
Cr(AA) ₂ Ac	-126237.031	-6363.7550	-9752.4350	-6623.42	-381.39	-476.31
Cr ₂ (AA) ₆	-267100.116	-14788.6631	-22818.5830	-74.0427	-74.9231	-75.163
Cr ₂ (AA) ₅ Ac	-265911.535	-13639.7570	-21138.8970	-6133.47	109.31	14.31
Fe(AA) ₃	-134051.2386	-7895.0660	-11909.9120	-538.2	-538.2	-538.2
Fe(AA) ₂ Ac	-134018.668	-6461.35967	-9854.4277	-14405.0606	-478.99847	-578.3027
Fe ₂ (AA) ₆	-267532.9974	-15220.6521	-23250.3441	-506.9241	-506.9121	-506.9241
Fe ₂ (AA) ₅ Ac	-282039.5412	-14400.0010	-21907.2150	-13969.6346	-43.57533	-142.8753

ются 5387, 3714, 2672, 1920, 1597, 1474 см⁻¹, разрешенными в ИК-спектрах и 4471, 1404 см⁻¹ в КР, а для ацетат-иона (Ас) — 2739, 2402, 1639, 1623, 971, 509 см⁻¹, разрешенными в ИК-спектрах, и 218 см⁻¹ в КР.

Результаты расчетов лигандных форм являются исходными для квантово-химической оценки устойчивости мономеров и би-гомоядерных мостиковых комплексов. Соответствующие результаты приведены в сводной табл. 2.

Для более удобной ориентировки в устойчивости той или иной молекулы вычислялись величины неаддитивности энергетических характеристик различных составляющих молекул. Под неаддитивностью 1 понимается разность полной энергии комплекса и суммы полной энергии лигандных форм:

$$а) \Delta E(M_I M_{II} [L_I]_n [L_{II}]_m) = E_{\text{полн}}(M_I M_{II} [L_I]_n [L_{II}]_m) - E_{\text{полн}}(M_I [L_I]_n) - E_{\text{полн}}(M_{II} [L_{II}]_m).$$

Для мономеров эта величина вычислялась без учета энергии изолированного центрального атома (по причине вырожденности параметров метода для изолированного атома):

$$б) \Delta(M [L_I]_n [L_{II}]_m) = E_{\text{полн}}(M [L_I]_n [L_{II}]_m) - n \cdot E_{\text{полн}}(L_I) - m \cdot E_{\text{полн}}(L_{II}).$$

В первом случае (а) эта величина характеризует чистый энергетический эффект образования

биядерного комплекса, во втором (б) — то же, в сумме с полной энергией атома металла.

Аналогично, неаддитивностью 2 мы называем подобные выражения для теплот образования:

$$а) \Delta H_{\text{образ}}(M_I M_{II} [L_I]_n [L_{II}]_m) = H_{\text{образ}}(M_I M_{II} [L_I]_n [L_{II}]_m) - H_{\text{образ}}(M_I [L_I]_n) - H_{\text{образ}}(M_{II} [L_{II}]_m);$$

$$б) \Delta H_{\text{образ}}(M [L_I]_n [L_{II}]_m) = H_{\text{образ}}(M [L_I]_n [L_{II}]_m) - n \cdot H_{\text{образ}}(L_I) - m \cdot H_{\text{образ}}(L_{II}).$$

Соответственно неаддитивностью 3 — подобные выражения для энергий связи:

$$а) \Delta E_{\text{св}}(M_I M_{II} [L_I]_n [L_{II}]_m) = E_{\text{св}}(M_I M_{II} [L_I]_n [L_{II}]_m) - E_{\text{св}}(M_I [L_I]_n) - E_{\text{св}}(M_{II} [L_{II}]_m);$$

$$б) \Delta E_{\text{св}}(M [L_I]_n [L_{II}]_m) = E_{\text{св}}(M [L_I]_n [L_{II}]_m) - n \cdot E_{\text{св}}(L_I) - m \cdot E_{\text{св}}(L_{II}).$$

В табл. 3 приведены расчетные результаты энергетических характеристик для различных вариантов гетероядерных комплексов.

Расчеты показывают допустимость существования всех без исключения гомо- и гетеробиядерных комплексов в любом сочетании. Каждый расчет проводился с полной оптимизацией геометрии, поэтому наиболее существенный вопрос в комплексах с ацетат-лигандом — это способ координации ацетат-иона. Бидентатный — мостиковый способ координации ацетат-иона — следует исключить по той причине, что мостиковая координация ацетилацетонатным лигандом с раскрытым циклом связана с меньшими стерическими

напряжениями, поэтому в равновесном состоянии с минимальной энергией такой форме мостиковой связи отдается предпочтение. В большинстве рассчитанных случаев оптимальное состояние является бидентатным, однако положение атома металла является промежуточным, несимметричным относительно кислотной группы COO^- . Величины порядков связей между атомом металла и обеими кислородами ацетат-иона описывают, какая доля каждого “чистого” (монодентатный и симметричный бидентатный) состояния присутствует в реальном комплексе. Экспериментальную информацию можно получить из ИК-спектров. ИК-спектры комплексов карбоновых кислот изучены достаточно полно. Установлено [3], что частота антисимметричного валентного колебания группы COO^- наиболее чувствительна к изменению иона металла. Критерием координации является разность в частотах антисимметричного и симметричного валентных колебаний — наибольшее расщепление наблюдается в случае монодентатно координированного ацетат-иона, а наименьшее — бидентатного. Вообще говоря, в комплексах с монодентатно координированным ацетат-лигандом с увеличением прочности связи $M-O$ частота асимметричного колебания COO^- группы увеличивается, а частота симметричного валентного колебания уменьшается. Теоретически эта тенденция подтверждается из расчетов колебательных мод в интервале $1500-1650 \text{ см}^{-1}$ в комплексах, в которых с COO^- -группой координирован Al, Cr, Fe .

Нами были синтезированы и изучены комплексы состава $M_1 M_2 (AA)_5 Ac$. Синтез проводили

Т а б л и ц а 3

Расчетные характеристики гетероядерных комплексов (ккал/моль)

Комплексы	$E_{\text{полн}}$	$H_{\text{образ}}$	$E_{\text{св}}$	Неад. 1	Неад. 2	Неад. 3
$Al(AA)_3 Cr(AA)_2 Ac$	-261955.8014	-14644.872	-22127.912	-8829.15735	-1305.6408	-1480.077
$Al(AA)_3 Cr(AA)_3$	-266455.4918	-14143.1464	-22172.8384	570.5815	570.5936	570.5816
$Al(AA)_3 Fe(AA)_2 Ac$	-269023.9699	-14029.3958	-21516.7998	-15897.3258	-690.1646	-868.9648
$Cr(AA)_3 Al(AA)_2 Ac$	-261386.1452	-14075.4523	-21558.5563	-8259.50115	-736.2211	-910.7213
$Cr(AA)_3 Fe(AA)_3$	-267100.9117	-14788.5663	-22818.2583	-74.8384	-74.8263	-74.8383
$Cr(AA)_3 Fe(AA)_2 Ac$	-273860.1610	-13904.5020	-21407.4160	-20733.519	-565.2708	-759.581
$Fe(AA)_3 Al(AA)_2 Ac$	-268899.2897	-13904.7156	-21392.1196	-15772.64565	-565.4844	-744.2846
$Fe(AA)_3 Al(AA)_3$	-267347.2222	-15034.8768	-23064.5688	-321.1489	-321.1368	-321.1488
$Fe(AA)_3 Cr(AA)_2 Ac$	-274325.29629	-14369.63727	-21872.55127	-21198.65224	-1030.40607	-1224.71627

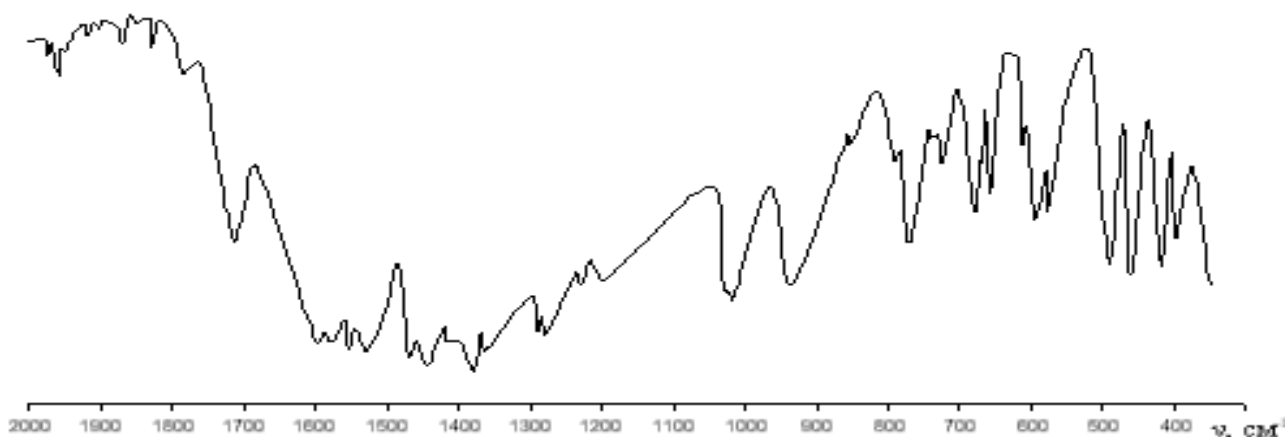


Рис. 2. ИК-спектр биметального комплекса $\text{CrAl}(\text{AA})_5\text{Ac}$.

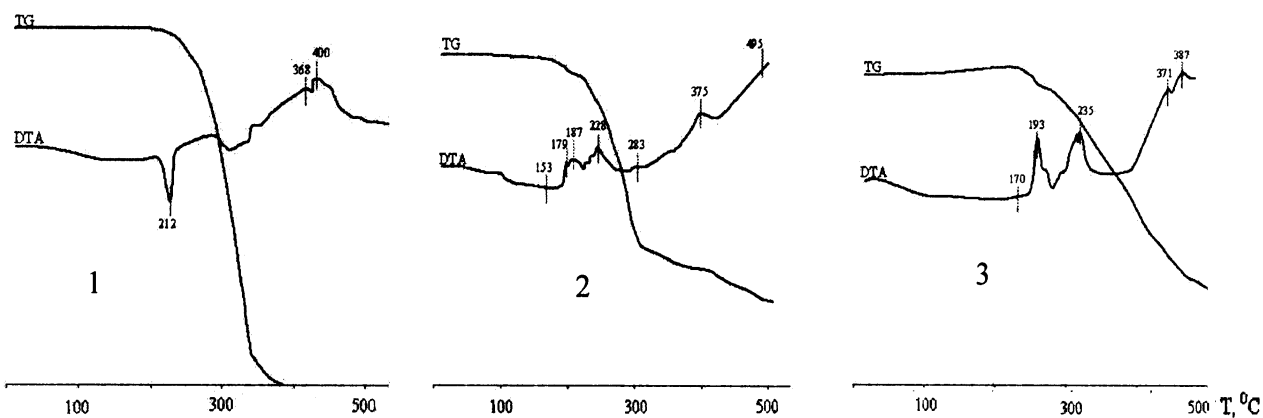
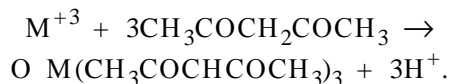


Рис. 3. Дериватограммы комплексов: 1 — $\text{CrAl}(\text{AA})_5\text{Ac}$; 2 — $\text{AlFe}(\text{AA})_5\text{Ac}$; 3 — $\text{CrFe}(\text{AA})_5\text{Ac}$.

по методике [4] получения хелатов металлов, вводя в реакцию бензольные растворы исходных ацетилацетонатов двух металлов в соотношении 1:1 и добавляли уксусную кислоту. Раствор нагревали при температуре $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Затем раствор упаривали. Полученный осадок перекристаллизовывали и исследовали методами ИК-спектроскопии и термического анализа. Исходные ацетилацетонаты металлов были получены взаимодействием соли металла с β -дикетоном (его натриевой или аммониевой солью) в водных растворах при контролируемом pH по реакции:



Выпавший осадок комплекса отфильтровывали и очищали перекристаллизацией.

На рис. 2 в качестве примера приведен ИК-спектр биметального комплекса $\text{CrAl}(\text{AA})_5\text{Ac}$.

Отнесение основных полос в спектре было проведено с учетом литературных и рассчитанных нами данных. Были сняты ИК-спектры β -дикетонатных комплексов хрома (III), алюминия (III), железа (III) и затем биметальных комплексов (рис. 2, табл. 4). Анализируя и сопоставляя эти ИК-спектры, однозначно можно сказать, что комплексы $\text{M}_1\text{M}_2(\text{AA})_5\text{Ac}$ являются индивидуальными соединениями. Кроме того, можно сделать некоторые предположения о способе координации ацетилацетона к ионам металлов. В спектрах биметальных комплексов появляются новые полосы, а также изменения положений отдельных полос, обусловленные изменениями в строении координационного узла. В ИК-спектре $\text{CrAl}(\text{AA})_5\text{Ac}$ наблюдаем следующие изменения. Полосы валентного колебания связи $\text{M}\text{--}\text{O}$ смещаются в высокочастотную область на $5\text{--}15\text{ cm}^{-1}$ и их интенсивность возрастает, что, вероятно, связано с перераспределением электронной плотности в комплексе при образо-

Т а б л и ц а 4

Экспериментальные и расчетные значения частот (см^{-1}) ИК-спектров моно- и биметальных комплексов

Эксперимент			Расчет			Отнесение
Cr(AA) ₃	Al(AA) ₃	CrAl(AA) ₅ Ac	Cr(AA) ₃ Al(AA) ₂ Ac	Al(AA) ₃ Cr(AA) ₂ Ac		
370	390	360	-340	549	-492	Σν M–O, скелетные колебания хелатного кольца
		400	340	553	-432	
415		420	371	568	-365	
442	430	462	401	581	391	
		493	406	589	424	
545	540	578	422	602	451	
		596	441		493	
			498		549	
			518		602	
			543			
665	660	614	614	778	-847	Σν C–CH ₃ ν M–O
729		660	619	851	-715	
		682	631		669	
		724	650		716	
		777	665		725	
			681		741	
			690		758	
			717		795	
					897	
931	935	935	944	1113	958	
1022	1034	1019	968	1168	1023	
1185	1192	1192	1042	1176	1194	
			1081			
			1093			
1280	1280	1278	1288		1276	ν _s C–C δ _s CH ₃
1410	1380	1290	1340		1290	
		1380	1369		1385	
		1448	1380		1409	
			1394		1443	
			1460		1464	
1455	1470	1470	1465		1492	ν _{as} C–O
		1480	1480		1499	
1530	1540	1530	1519		1541	ν _s C–C
		1540	1601		1554	
		1552				
1585	1580	1578	1611		1582	ν _s C–O
		1600	1612		1590	
			1619		1616	
			1632		1674	
					1693	
		1715	1703		1712	
			1730		1780	

вании мостиковой связи ацетилацетона. Также смещение претерпевают полосы, отнесенные к колебаниям связи C–C и C–O. В области 1600–1700 см^{-1} ИК-спектра биметального комплекса появляются новые интенсивные полосы, отнесенные нами к валентным колебаниям двойной связи C=O. Можно предположить, что в данном комплексе ацетилацетонатный лиганд координируется к металлу различными способами — бидентатно и монодентатно. Поэтому в ИК-спектре CrAl(AA)₅Ac (область 1250–1700 см^{-1}) наблюдается большее количество полос, чем в монокомплексах, отнесенных к колебанию связей C–C и C–O.

Дериватограммы биметальных соединений приведены на рис. 3. Термограммы ацетилацетонатов алюминия и хрома одноподобны [5], эти соединения хорошо переходят в газовую фазу в области температур 160 и 180 °C соответственно и при температурах выше 300 °C разлагаются. У ацетилацетоната железа термическое поведение отличается, а именно, при температуре ≈190 °C наблюдаем частичное отщепление лиганда и происходит олигомеризация комплекса с дальнейшей сублимацией. При температуре выше 320 °C соединение разлагается.

Анализируя термограммы биметальных комплексов M₁M₂(AA)₅Ac, отмечаем, что это — новые соединения, а не механическая смесь исходных продуктов. Комплекс CrAl(AA)₅Ac хорошо сублимируется при температуре 210 °C, имеет интервал стабильности в газовой фазе 140 °C и претерпевает разложение выше 350 °C. Дериватограммы комплексов CrFe(AA)₅Ac и AlFe(AA)₅Ac имеют более сложный характер. В области температуры 190 °C наблюдается небольшая потеря веса, сопровождаемая экзо-эффектом, что соответствует перестройке комплекса, при которой образуются олигомеры. Дальнейшее повышение температуры приводит к второй ступени пре-

образований, начинающихся (проходящих) при 230 °С. В этой области температур проходит сублимация олигомеров, сопровождающаяся раскрытием ацетилацетонатных циклов. Термодеструкция соединений проходит выше 300 °С.

Проведенные квантово-химические расчеты комплексов $M_1M_2(AA)_5Ac$ и экспериментальные результаты (синтез и исследование методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии) показывают, что эти комплексы могут быть как гомо-, так и гетероядерными и образовываться как в гомогенных реакциях, так и гетерогенных, причем поглощенные теплоты их образования и, соответственно, константы устойчивости довольно высоки. Энергии связи и характеристики неаддитивности для гомоядерных комплексов показывают, что наиболее устойчивым является комплекс алюминия $Al_2(AA)_5Ac$, наименее — хрома $Cr_2(AA)_5Ac$. Устойчивость комплексов в ряду металлов следующая: $Al > Fe > Cr$.

Для гетероядерных комплексов сравнение их расчетных величин полной энергии дает следующий ряд:

$$\begin{aligned} E_{\text{полн}}(Al(AA)_3Cr(AA)_2Ac) &< \\ E_{\text{полн}}(Cr(AA)_3Al(AA)_2Ac); \\ E_{\text{полн}}(Al(AA)_3Fe(AA)_2Ac) &< \\ E_{\text{полн}}(Fe(AA)_3Al(AA)_2Ac); \\ E_{\text{полн}}(Fe(AA)_3Cr(AA)_2Ac) &< \\ E_{\text{полн}}(Cr(AA)_3Fe(AA)_2Ac). \end{aligned}$$

Таким образом, квантово-химически показана возможность образования мостиковых димеров разнолигандных комплексов металлов, сопряженных с помощью раскрытых хелатных циклов. Проведенные синтез и исследования комплексов $M_1M_2(AA)_5Ac$ подтверждают расчетные теоретические выкладки. Такой результат обосновывает возможность теоретического проектирования комплексов, которые, с одной стороны, могут выступать как прекурсоры CVD-процессов, а с другой — образовываться в результате латеральных гетерогенных реакций на субстрате при низкотемпературном осаждении. Получающиеся молекулярные продукты осаждения, и в том и в другом слу-

чае, представляют интерес для развития нанотехнологий в молекулярной электронике.

РЕЗЮМЕ. За допомогою квантово-хімічних, спектроскопічних і термічних досліджень показано можливість утворення місткових димерів різнолігандних комплексів металів, з'єднаних за допомогою розкритих хелатних циклів. Проведено синтез і дослідження комплексів $M_1M_2(AA)_5Ac$ для $M = Al, Cr, Fe$ (AA — ацетилацетон, Ac — ацетат-ліганд), які підтверджують розрахункові теоретичні припущення. Показана можливість теоретичного проектування таких комплексів, які, з одного боку, можуть слугувати рекурсором CVD-процесів, а, з іншого — утворюватися в результаті латеральних гетерогенних реакцій на субстраті при низкотемпературному осажденні. Отримувані молекулярні продукти осаждения в обох випадках представляють інтерес для розвитку нанотехнологій та в молекулярній електроніці.

SUMMARY. By means of the quantum chemistry, IR-spectra and thermal analysis the opportunity of formation bridged dimmers of different — ligand complexes the metals interfaced by means of opened chelate cycles is shown. Lead synthesis and researches of complexes $M_1M_2(AA)_5Ac$ for $M = Al, Cr, Fe$ (AA — acetylaceton, Ac — acetat-ligand) confirm settlement theoretical calculations. The opportunity of theoretical designing of such complexes which on the one hand can act as CVD processes precursors, and, on the other hand, is shown to be formed as a result lateral heterogeneous reactions to a substratum at low-temperature deposition. Turning out molecular products of sedimentation, both in that and in other case, are of interest for development of nano-technologies in molecular electronics.

1. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Панашен В.М., Железнова Л.И. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 1-2.-С. 77—84.
2. Zerner M.C., Ridley J.E., Bacon A.D. et al. ZINDO-MN1.1, Quantum Theory Project, University of Florida, Gainesville, and Department of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, 2002.
3. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
4. Fernelius W.C., Bryant B.E. // Inorg. Syn. -1957. -5. -P. 105—113.
5. Мазуренко Е.А. Дис. ... докт. хим. наук. -Киев, 1987.