

УДК 54-386+544.16

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

**ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ
ДЛЯ СБОРКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ**

Показано, что координационные соединения металлов обладают свойством внутримолекулярного переноса электронной плотности по цепям связей заместителей и скелета лиганда. Это свойство позволяет управлять состоянием и путями реакции молекул КС, используя особенности их потенциальных поверхностей. Приведены результаты, свидетельствующие о возможности контролируемого образования биядерных комплексов хелатных соединений за счет сшивания ненасыщенными заместителями, а также регулируемого изменения геометрии координационного узла и других внутримолекулярных превращений. Это позволяет применять хелатные координационные соединения металлов как элементную базу молекулярной электроники.

Современная тенденция создания устройств нано- и молекулярной электроники состоит в использовании отдельных молекул как стандартных наименьших блоков для строительства основных ее элементов (кубиты, молекулярные проводники и ассемблеры). В этой связи актуальной является задача установления корреляции между строением молекул и их способностью к контролируемому переносу электронов по атомным цепям и связям. Не менее важной задачей является разработка молекулярных строительных блоков, способных к самопроизвольному упорядочению в цепные структуры при соответствующих условиях.

Решить эти две задачи в комплексе можно, используя современные методы, одним из которых является химическое осаждение из газовой фазы (Chemical vapor deposition — CVD) координационных соединений металлов, в частности, органометаллических координационных соединений (ОМ CVD). Выбор этих прекурсоров обусловлен очевидной возможностью построения за счет многоатомных разветвленных лигандов сложных по геометрии и разнообразных по электронному строению молекулярных ансамблей при их агрегации в процессе CVD.

Наиболее распространенным классом таких прекурсоров являются хелаты металлов. Благодаря особенностям строения они способны образовывать гетероциклы, включающие атомы металла и лигандов. Теоретическими предпосылками для использования хелатов металлов в качестве молекулярных строительных блоков могут быть исследования координационных соединений металлов как прекурсоров CVD [1], выявление основных

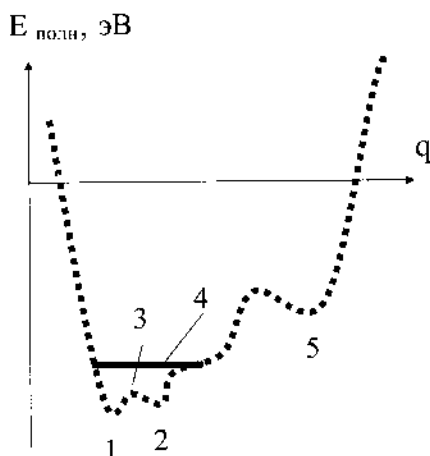
закономерностей взаимного влияния природы центрального атома металла и лигандов на образование термически стабильных легколетучих соединений, рассмотрение химизма реакций осаждения в процессах CVD.

Квантово-химические исследования координационных соединений металлов базировались преимущественно на расчетах молекул эффективными методами квантовой химии, такими как РМХ (ЕНТ), ППДП (CNDO), ЧПДП и его варианты (INDO, РМ3, ZINDO). Эффективность выбранного приближения определялась его наибольшей пригодностью для осуществления стратегических задач на данном этапе исследований.

Цель квантово-химических исследований изолированных молекул КС металлов состояла в установлении особенностей изменения электронного распределения в координационном узле, шестичленном цикле для хелатов металлов, на заместителях, выявлении зависимости этого распределения при изменении центрального атома и заместителей, описании закономерностей этого изменения [2, 3]. Кроме того, необходимо детальное изучение изменения полной энергии молекул при варьировании какой-либо ее внутренней координаты. Построение таких кривых требует масштабных и длительных квантово-химических расчетов. Их общий вид показан на рисунке.

Минимумы потенциальных кривых, получаемых из квантово-химических расчетов, можно разделить на глобальный и локальный (см. рисунок). В зависимости от положения этих минимумов относительно первого колебательного уровня переходы между ними обуславливают различ-

© А.И. Герасимчук, Л.И. Железнова, Е.А. Мазуренко, 2006



Особенности потенциальных кривых в молекулах летучих КС: 1 — основное состояние; 2 — мета-состояние; 3 — барьер между локальными минимумами; 4 — 1-й колебательный уровень; 5 — локальный минимум.

ные эффекты. Расположение глобальных или/и локальных минимумов ниже первого колебательного уровня (мета-состояние) свидетельствует об ангармонизме. Достаточно высокий (выше 1-го колебательного уровня) барьер указывает на возможность внутримолекулярного туннелирования [4]. Если локальные минимумы разделены одним или несколькими колебательными уровнями, переход между основным и локальным уровнями соответствует внутримолекулярным превращениям. Таким превращением, в частности, является выявленная нами возможность раскрытия хелатного цикла β -дикетонатов металлов [5].

Теоретические предпосылки использования хелатов металлов в качестве молекулярных строительных блоков основаны на выявленной квантово-химическим расчетом, термическими и масс-спектрометрическими данными зависимости их летучести от координационной насыщенности комплексов, строения лигандов, природы металла, а также газофазной термостабильности и структурных изменений в молекулах прекурсоров, происходящих при переходе их в газовую фазу.

Обобщение инструментальных и расчетных (атом-атомных) результатов по летучести КС металлов, систематизированных с помощью формализованного представления в виде потенциала Кригера:

$$u(R) = 4 \cdot \epsilon \cdot \left[\left(\frac{r_0}{R} \right)^{12} - \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \right] - 2 \cdot \frac{\mu^2}{R^3}, \quad (1)$$

показало, что наиболее существенный вклад в минимизацию межмолекулярного взаимодей-

ствия вносят в параметры ϵ и R_0 невалентные взаимодействия, а также зарядовое распределение и электростатические поляризационные взаимодействия в молекулах КС, ответственные за величину дипольного момента μ . Очевидно, что в первом случае главную роль играют атомы молекулярной периферии, их природа. Невалентные взаимодействия остальных атомных групп практически полностью экранированы вследствие быстрого уменьшения их с расстоянием. Это объясняет давно установленный факт, что наибольшую летучесть координационно-насыщенных хелатных соединений обеспечивают фторированные заместители (при прочих равных условиях). Становится очевидным, что эмпирическая оценка с помощью правил Трутона не может быть пригодной даже для качественного прогноза.

Для второй составляющей в уравнении (1) определяющими являются величины стерического угла доступности координационного узла. Летучесть комплексных соединений обеспечивается как можно более полным экранированием координационного узла периферийными группами атомов.

Стерическая доступность координационного узла определяет и реакционную способность внутримолекулярного соединения, в частности, присоединять дополнительные лиганды, взаимодействовать при гетерогенных реакциях и др. Для осуществления направленного синтеза координационных соединений необходимо знать эту характеристику для каждого из лигандов. Оценка экранирующих свойств лигандов по данным оптимизации геометрии затруднена. Нами разработана программа модельных расчетов, позволяющая на основе сканирования пространства координационной сферы вычислять углы экранирования с точностью до сотой доли стерадиан. Расчеты комплексов с β -дикетонатными и иминокетонатными лигандами [6] показали, что сама по себе величина телесного угла открытой неэкранированной области координационного узла комплекса недостаточна для того, чтобы быть характеристикой строения, определяющего летучесть. Таковой 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 невалентной. Таким образом, летучесть координационных соединений металлов определяется совместным действием трех факторов —

невалентным межатомным сродством атомов периферии, 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 электронно-донорной или акцепторной активностью заместителей или атомов металла, степенью делокализации электронного распределения. Расчеты показали [7], 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 β -дикетонатов и их аналогов характерен индуктивный эффект [8], для несимметричных лигандов — мезомерный [9]. Для разнолигандных комплексов расчет показывает также эффект транслигандного переноса. Описание изменения электронной плотности, а также физических характеристик, связанных с ней (потенциалы ионизации, энергии разрыва связей и пр.), для случаев индуктивного и мезомерного влияния хорошо описываются с помощью эмпирических констант Гаммета–Таффта. Для разнолигандных комплексов корреляционные константы, описывающие кооперативный эффект, берутся из серии квантово-химических расчетов соответствующих комплексов.

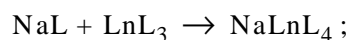
Пути фрагментации координационных систем могут быть предсказаны согласно динамической теории на основании величин двухцентровых компонент энергии связи, полученных из квантово-химических расчетов. Однако не все комплексы могут быть рассчитаны, поэтому для создания прогностической модели необходимо исходить из модели изменения величин энергии связи при воздействии на нее внешнего возбуждения, выработанной на основе квантово-химических расчетов и масс-спектрометрических исследований. При разработке этой модели необходимо учитывать свойства координационной связи, изменения заселенности связи, определяющие пути элиминации фрагментов при термической фрагментации в реакциях гетерогенного развала комплексов. Согласно путям такой элиминации (лигандному, кислородному, углекислому и др.) образуются соответствующие фрагменты при осаждении из газовой фазы.

Все эти результаты и модели составляют основу для целенаправленного синтеза летучих координационных соединений с заданными свойствами. Возможность "конструирования" молекул путем сборки скелетной группы атомов лиганда, "подстановки" заместителей и "вставки" центрального атома предполагает гибкое использование различных методов синтеза, по существу, разработку новых методов.

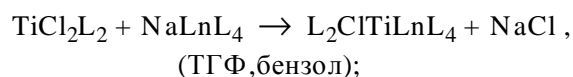
По современным требованиям необходимо изучение возможности не только распада, но и гетерогенного бимолекулярного взаимодействия адсорбированных координационных соединений с последующим образованием димерных, олигомерных и полимерных комплексных соединений. В этом аспекте актуальным является синтез моно- и биметальных летучих координационных соединений металлов, исследование их свойств и направлений деструкции в газовой фазе, установление закономерностей влияния их строения на летучесть и стабильность в газовой фазе. В качестве объектов исследования выбирались *s*-, *p*-, *d*- и *f*-металлы (Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Zn, Ti, Zr, Hf, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, La, Ce, Eu, Er), а лиганды — β -дикетоны (их фторированные производные и N-аналоги), амиды (гексаметилдисилозан), карбоновые кислоты. Основные методы исследования — ЭСП, ИК-спектроскопия, термогравиметрия, масс-спектрометрия, химический элементный анализ.

В каждом конкретном случае предложены оптимальные методики синтеза координационного соединения. Пользуясь разработанными подходами и методами, мы провели следующие работы по синтезу летучих моно- и биядерных β -дикетонатов и амидов металлов:

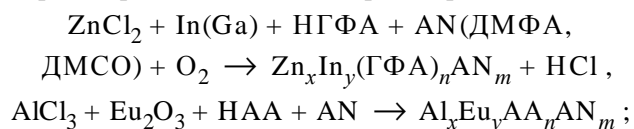
– синтез анионных комплексов типа NaLnL_4 , где Ln — Ce, Nd, Eu, Er; L — АА, ТФА, ГФА:



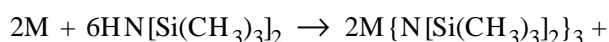
– синтез через ионный обмен в неполярных апротонных растворителях:

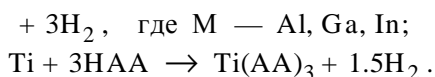


– растворение в неводных растворах:



– механохимический синтез:





Термические характеристики, полученные для этих комплексов, свидетельствуют, что они имеют широкий интервал стабильности в газовой фазе и низкие температуры сублимации, то есть удовлетворяют требованиям, предъявляемым к прекурсорам.

Были также синтезированы смешанолигандные комплексы редкоземельных элементов. Известно, что РЗЭ образуют с ацетилацетоном малолетучие комплексы. Летучими являются такие комплексы, в которых в качестве β -дикетонатов используются, как правило, лиганды: бензоилацетилацетон, дибензоилметан, тиноилтрифторацетон, бензоилтрифторацетон, гексафторацетилацетон. Большая летучесть в данном случае объясняется лучшей экранировкой центрального иона более объемными лигандами (объемные R_1 и R_2 заместители в ацетилацетоне), создающими островную структуру комплекса. Поиск летучих соединений РЗЭ с ацетилацетоном привел нас к синтезу смешанолигандных комплексов [10]. Так, проведен синтез иттрия с ацетилацетоном, уксусной (пропионовой кислотой) и донорным лигандом (пиридин, ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид, ортофенантролин, α, α' -дипиридил). Синтезированные комплексы были использованы в химическом осаждении из газовой фазы.

Важным для молекулярной агрегации свойством органометаллических прекурсоров является раскрытие хелатного цикла, например в β -дикетонатах металлов, как путь образования полиядерных комплексов β -дикетонатов металлов. Методом молекулярной механики MM+ и квантово-химическим методом ZINDO/1 проводились систематические расчеты оптимальной структуры и особенностей электронного строения олигомеров различных металлов. Изучение энергетической, стерической и орбитальной картины этого процесса позволило создать модель для мостикового координирования 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. Показана термодинамическая допустимость образования таких комплексов [11].

Полиядерные комплексы с различными атомами металлов могут быть конструктивными элементами для наномасштабного осаждения или им-

плементации при построении объектов молекулярной электроники и т. п.. Линейные и пространственные конструкции из элементов с мостиковыми связями раскрытых хелатных циклов могут быть рассчитаны, спроектированы и реализованы в будущем в нанотехнологиях. Это позволяет решать новые задачи, одной из которых является синтез, исследование атомной и электронной структуры, физико-химических свойств и превращений координационных и элементоорганических соединений — молекулярных прекурсоров процессов получения неорганических материалов. Таковыми могут быть, например, летучие разнолигандные координационные соединения на основе диизобутилдитиофосфинатов, диметилдитиокарбаминатов, гексаметилдисилазанатов азотистых гетероциклов, пиразолилборатов металлов — потенциальных прекурсоров для получения пленок состава $A^{(III)}B^{(VI)}$.

До сих пор внимание исследователей акцентировалось на факторе летучести и путях термического разложения летучих координационных соединений металлов. Вопросы формирования структуры осадков оставались второстепенными. Химия координационных соединений металлов ограничивалась получением продуктов термического разложения. Между тем все больше исследовались процессы осаждения продуктов неполного разложения, лигандного отщепления (когда на поверхности адсорбируется комплекс, у которого отщеплен только один лиганд). Агрегация фрагментов комплекса с отщепленным лигандом позволит получать в будущем материалы с новыми свойствами, проектировать их морфологию и структуру. В частности, из таких молекулярных строительных блоков можно построить олигомерные наноагрегаты комплексов металлов или композиты, состоящие из органической полимерной матрицы с размещенными в ней округлыми конгломератами нанометрического размера. Конгломераты содержат органический полимер и частицы металла Cu, Ni, Co размером приблизительно 5 нм, которые могут образовываться в результате термолиза полимерных матриц. Сама комбинация процессов получения таких материалов может рассматриваться как чередование химического осаждения из газовой фазы и золь-гель процесса. Это может быть основой для получения композитных материалов с разнообразными электрическими, магнитными, поверхностными и другими свойствами, а также синтеза органических соединений и полимеров, которые нельзя получить другими методами.

Становится очевидным, что на первый план выдвигаются проблемы физико-химического изуче-

ния процессов синтеза бинарных и многоэлементных неорганических соединений, роста их кристаллов, факторов кристаллоструктурной стабильности и стехиометрии, без решения которых невозможен синтез новых функциональных материалов, исследование электронных, фононных и магнитных подсистем высокотемпературных сверхпроводников.

Работы по созданию методов получения и систематическому изучению супрамолекулярных органическо-неорганических гибридных структур, построенных из полиядерных гомо- и гетерометаллических координационных соединений только начинаются. Исследуется [11] склонность к образованию квазиодномерных структур, наличие в некоторых структурах больших полостей между цепями, построение пространственно упорядоченных супрамолекул с магнитно упорядоченными антиферромагнитными, метамагнитными и слабоферромагнитными свойствами в зависимости от ориентации в магнитном поле.

Выявленные особенности строения молекул координационных соединений металлов показали, что они обладают свойствами внутримолекулярного переноса электронной плотности по цепям связей в заместителях и скелете лиганда. Потенциальная поверхность этих молекул, обладая несколькими минимумами, позволяет в принципе регулировать переход между этими минимумами, используя упомянутое выше свойство электронного распределения. Поэтому координационные соединения металлов могут рассматриваться как объекты для создания кубитов. Кроме того, подвижность функциональных групп, возможность раскрытия хелатного цикла, связывания молекул с помощью ненасыщенных заместителей у внутрикомплексных соединений металлов может быть использована при молекулярном проектировании и создании олигомерных и дендромерных структур в качестве базы молекулярной электроники.

РЕЗЮМЕ. Показано, що молекули координаційних сполук металів мають властивості внутрішньо-молекулярного переносу електронної густини по ланцюгах зв'язків у замісниках і кістяку ліганду. Потенційна поверхня цих молекул має декілька мінімумів і дозволяє в принципі регулювати перехід між цими мінімумами,

використовуючи вищезгадану властивість електронного розподілу. Приведено результати, що свідчать про можливість контрольованого утворення біядерних комплексів хелатних комплексів за рахунок зшивання ненасиченими заступниками, можливість регульованої зміни геометрії координаційного вузла й інших внутрішньо-молекулярних перетворень. Це дозволяє потенційно розглядати хелатні координаційні сполуки металів як елементну базу молекулярної електроніки.

SUMMARY. It's shown, that the molecules of coordination compounds of metals have properties of intramolecular electron density transition on circuits of bonds in the assistants and the ligands skeleton. The potential surface of these molecules has several minima allows basically to adjust transition between these minima using the above mentioned property of electronic distribution. The results showing of an opportunity of the controlled formation binuclear chelate complexes of complexes by linking of the not sated assistants, opportunity of the regulated change of geometry of coordination unit and others intramolecular transformations are given. It allows potentially to consider coordination chelate compounds of metals as element base of molecular electronics.

1. Мазуренко Е.А., Герасимчук А.И. // Укр. хим. журн. -1993. -**59**, № 5. -С. 526—536.
2. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В. // Журн. структурн. химии. -1980. -**21**, № 2. -С. 168—171.
3. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В., Маслов В.Г. // Теорет. и эксперим. химия. -1978. -**15**, № 2. -С. 220—226.
4. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В. // Там же. -1980. -**17**, № 2. -С. 249—253.
5. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В., Железнова Л.И. // Координац. химия. -1980. -**17**, № 2. -С. 249—253.
6. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Панашенко В.М. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 9—10. -С. 7—10.
7. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В., Маслов В.Г. // Координац. химия. -1979. -**5**, № 3. -С. 360—366.
8. Волков С.В., Герасимчук А.И., Воробьев С.В. и др. // Укр. хим. журн. -1983. -**49**, № 9. -С. 899—901.
9. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Посильский О.А. // Там же. -1992. -**58**, № 2. -С. 122—128.
10. Железнова Л.И., Мазуренко Е.А., Слюсарчук Л.И. // Там же. -2003. -**69**, № 11. -С. 8—12.
11. Мазуренко Е.А., Цымбал Л.И., Железнова Л.И. // Там же. -2000. -**66**, № 10. -С. 3—5.
12. Бережницька О.С., Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А. та ін. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 10. -С. 69—73.

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

Поступила 28.07.2005