

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ТРИС(ДИПИВАЛОИЛМЕТАНО)ЛАНТАНОИДОВ (III)

В. П. Корсун, Н. А. Костромина

Обнаруженные авторами [1] различия в ИК-спектрах трис(дипивалоилметанато)лантаноидов (III) цериевой и иттриевой подгрупп хорошо согласуются с данными [2] об образовании димеров в первой и мономеров во второй подгруппах. При этом спектрально-структурные корреляции интерпретировали, исходя из расчетных и экспериментальных данных для ацетилацетонатов переходных металлов, ИК-спектры которых изучены более подробно [3—7]. Однако до настоящего времени нет однозначного определения полос поглощения, относящихся к колебаниям связей $M-O$, $C=O$ и $C=C$ в ацетилацетонатных хелатах. Из приведенных в работе [3] спектров поглощения можно сделать вывод, что одновременно со смещением максимума полосы поглощения при 1570 см^{-1} наблюдается также ее значительное уширение, что указывает на наличие нескольких близко расположенных компонент. Некоторые из этих компонент действительно являются чувствительными к ^{18}O -замещению и представляют валентные колебания связи $C=O$, но не исключается также присутствие в составе этой полосы и компонент, имеющих отношение к валентному колебанию связи $C=C$ [7].

В настоящей работе исследованы ИК-спектры ряда трис(дипивалоилметанато)лантаноидов (III) в твердом состоянии (таблетки с KBr) и растворенных в CCl_4 . Проведено эмпирическое отнесение и определение наиболее важных полос поглощения, относящихся к колебаниям связей $M-O$, $C=O$, $C=C$. Использованы данные, полученные нами для бис(дипивалоилметанато)никеля (II) и (1,10-фенантролин)трис(дипивалоилметанато)неодима (III).

Синтез дипивалоилметана Н(ДПМ) осуществлен по методике, приведенной в работе [8]. Трис(дипивалоилметанато)лантаноиды (III) были получены из водно-спиртовых растворов взаимодействием нейтрализованного щелочью дипивалоилметана с растворимыми солями лантаноидов [9]. Аналогично были получены тетраакис(дипивалоилметанато)церий (IV) и бис(дипивалоилметанато)никель (II). Для синтеза хелатов использовали препараты лантаноидов квалификации «х.ч.». Все дипивалоилметанатные комплексы очищали путем двукратной сублимации их в вакууме (0,1—1,0 мм рт. ст.). Элементный анализ полученных соединений подтверждает их химический состав.

При синтезе $[Nd(ДПМ)_3(Phen)]$ смесь 1,3881 г (0,002 моля) трис(дипивалоилметанато)неодима (III) и 0,3607 г (0,002 моля) свободного основания 1,10-фенантролина нагревали до плавления в запаянной стеклянной ампуле. Ампулу встряхивали до полного смешивания компонентов. После остывания до комнатной температуры ампулу разрушали и извлекали ее содержимое. Выход продукта количественный с т. пл. $220-222^\circ$.

ИК-спектры поглощения всех соединений были записаны на спектрофотометре «Перкин — Элмер-557» в области $4000-250\text{ см}^{-1}$ для образцов в виде таблеток с KBr и в виде растворов в CCl_4 . В работе обсуждаются спектры в области $1600-400\text{ см}^{-1}$, поскольку в более коротковолновой области ($\lambda > 1600\text{ см}^{-1}$) отсутствуют полосы поглощения, чувствительные к природе координируемого металла, а в более длинноволновой ($\lambda < 400\text{ см}^{-1}$) — имеют место искажения спектров.

ИК-спектры в ряду трис(дипивалоилметанато)лантаноидов (III) характеризуются значительным сходством. В спектрах растворов, в отличие от спектров таблеток с KBr (рис. 1), наблюдается отсутствие некоторых полос поглощения или же их значительное искажение в области 800 и 1600 см^{-1} вследствие сильного поглощения в этих областях спектра самого растворителя.

В длинноволновой области спектра находятся полосы поглощения при 605 и 475 см^{-1} , связанные с колебаниями связи M—O . Ранее к валентному колебанию связи M—O хелатного кольца была отнесена полоса 475 см^{-1} [1]. В таком случае она должна быть более чувствительна к изменению природы металла, чем полоса 605 см^{-1} . Однако сравнение спектров поглощения дипивалоилметанатов лютеция и ни-

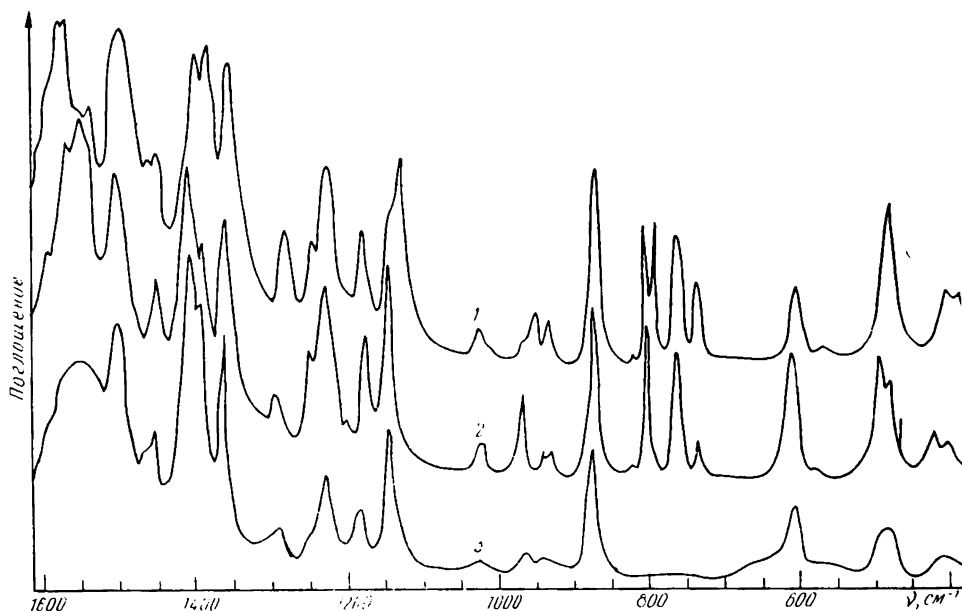


Рис. 1. ИК-спектры поглощения: 1, 3 — трис(дипивалоилметанато)диспрозий (III) в таблетках КВг и растворенный в CCl_4 соответственно; 2 — трис(дипивалоилметанато)гольмия (III) в таблетках КВг.

келя (рис. 2) показывает, что полоса при 605 см^{-1} , принадлежащая спектру $\text{Lu}(\text{ДПМ})_3$, сдвигается в коротковолновую область на 50 см^{-1} при переходе к спектру более ковалентного $\text{Ni}(\text{ДПМ})_2$, тогда как соот-

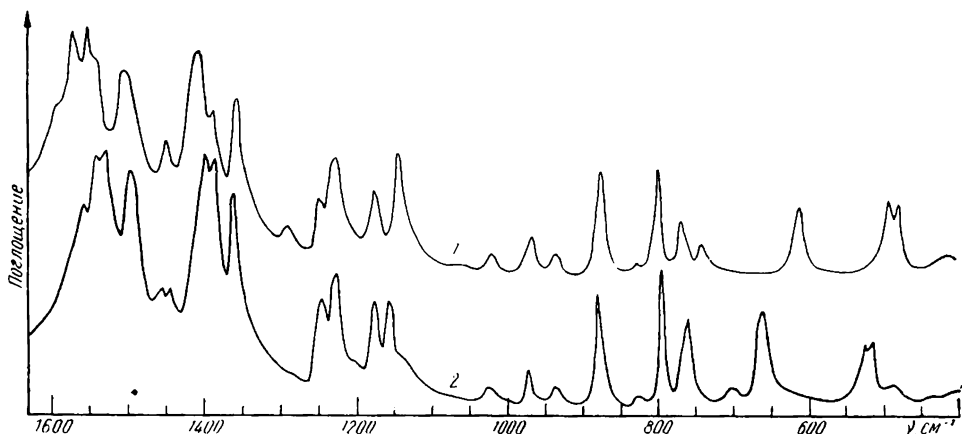


Рис. 2. ИК-спектры поглощения в таблетках КВг: 1 — трис(дипивалоилметанато)лютеций (III); 2 — бис(дипивалоилметанато)никель (II).

ветствующий сдвиг полосы 475 см^{-1} составляет только 37 см^{-1} . Поэтому в спектрах $\text{Lu}(\text{ДПМ})_3$ к валентному колебанию M—O мы относим полосу поглощения в области 605 см^{-1} , а полоса при 475 см^{-1} представляет, по-видимому, сложное колебание хелатного цикла, включающего валентное колебание M—O . В спектрах хелатов тяжелых РЗЭ (Ho—Lu), записанных для образцов в виде таблеток с КВг, наряду с полосой 475 см^{-1} присутствует новая полоса поглощения с максимумом около

495 см⁻¹. Эта полоса появляется также в спектрах трис(дипивалоилметанато)лантаноидов (III) цериевой подгруппы при их растворении в СС₄. Наши отнесения полос 475 и 605 см⁻¹ имеют соответствующую аналогию с выводами работы [3].

Повышение частоты валентных колебаний М—О в спектрах дипивалоилметанатных комплексов по сравнению с соответствующими аце-

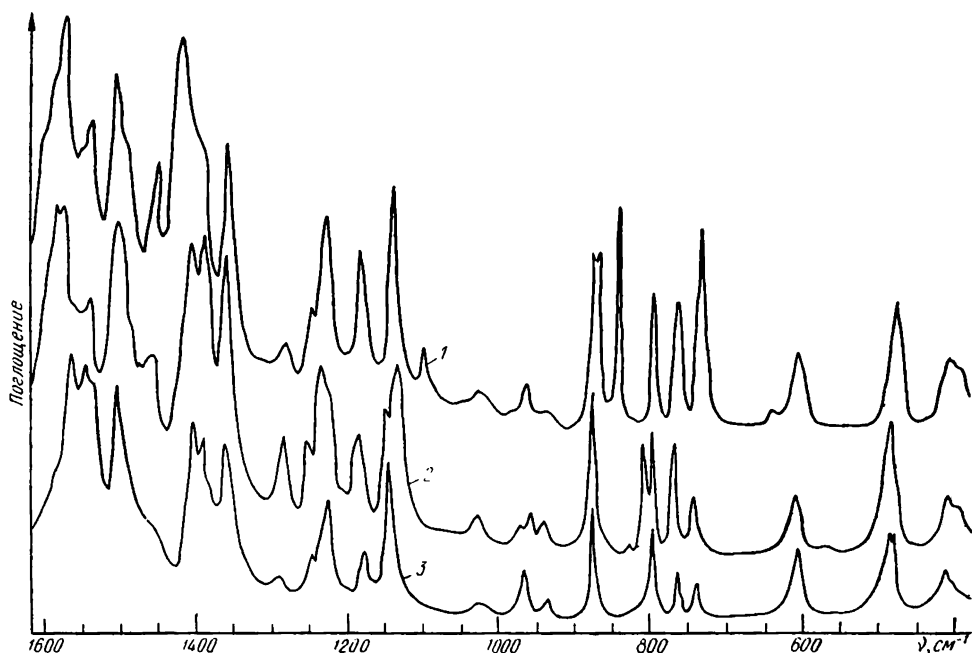


Рис. 3. ИК-спектры поглощения в таблетках КВг: 1 — (1,10-фенантролин)-трис(дипивалоилметанато)неодим (III); 2 — трис(дипивалоилметанато)неодим (III); 3 — тетракис(дипивалоилметанато)церий (IV).

тилацетонатными комплексами согласуется с данными работы [10] о влиянии индукционного эффекта алкильных заместителей на смещение полос валентных колебаний в ИК-спектрах β-дикетонатных хелатов металлов.

Две полосы поглощения в области 420 см⁻¹ вследствие их низкой частоты и незначительной чувствительности к изменению природы координируемого металла могут быть отнесены к внутривалентной деформации колебания О—М—О. Обе полосы имеют сдвиг на 10 см⁻¹ в коротковолновую область для трис-хелатов тяжелых РЗЭ.

Полосы ИК-поглощения в области 1140 см⁻¹ чувствительны к изменению природы металла. Причем если в спектрах дипивалоилметанатов тяжелых РЗЭ (Ho—Lu) в области 1140—1130 см⁻¹ имеется одна полоса поглощения с максимумом около 1140 см⁻¹, то для аналогичных соединений легких РЗЭ (La—Dy) наряду с полосой 1140 см⁻¹ характерно появление новой полосы поглощения, сминутой в длинноволновую область спектра примерно на 7—9 см⁻¹ (рис. 1). Аналогичная полоса поглощения в ацетилацетонате хрома, имеющая максимум при 1197 см⁻¹ [3], оказывается чувствительной к ¹⁸O-замещению.

По данным работы [2], молекулы дипивалоилметанатов цериевой подгруппы РЗЭ в твердом состоянии представляют собой димеры, образующиеся в результате выполнения одним из атомов кислорода каждой молекулы трис-хелата мостиковой функции. Появление полосы поглощения 1130 см⁻¹ в ИК-спектрах легких РЗЭ отражает, следовательно, наличие мостиковых атомов кислорода в димерной молекуле трис-хелата. Действительно, введение в состав димерной молекулы [Nd₂(ДПМ)₆] в качестве третьего компонента 1,10-фенантролина приводит к исчезновению полосы 1130 см⁻¹, что свидетельствует о равно-

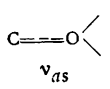



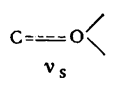
ценности всех атомов кислорода в молекуле $[\text{Nd}(\text{ДПМ})_3(\text{Phen})]$. Отсутствует полоса поглощения 1130 см^{-1} и в спектре тетракис(дипивалоилметанато)церия (IV), который также не имеет мостиковых атомов кислорода (рис. 3). Согласно данным [11, 12], при растворении в сухих органических растворителях, например в CCl_4 , все трис-дипивалоилметанаты РЗЭ находятся в мономерной форме. Отсутствие полосы поглощения 1130 см^{-1} в записанных нами ИК-спектрах для всего ряда $\text{Ln}(\text{ДПМ})_3$ в сухом CCl_4 подтверждают эти данные (см. рис. 1).

Таким образом, появление новой полосы поглощения 1130 см^{-1} в спектре $\text{Ln}(\text{ДПМ})_3$ для La—Dy может рассматриваться как результат возникновения неравноценности атомов кислорода в молекуле трисхелата вследствие димеризации. Если полосу поглощения 1140 см^{-1} отнести к сложному колебанию хелатного кольца с участием связи M—O , то полоса 1130 см^{-1} будет относиться к тому же самому колебанию с участием связи M—O , однако эта связь несколько ослаблена за счет мостиковой функции атома кислорода.

Неравноценность атомов кислорода в молекулах димерных трисдипивалоилметанатов легких РЗЭ (La—Dy) должна также приводить к соответствующей неравноценности связей $\text{C}=\text{O}$, что и наблюдается в действительности. Из рис. 1 видно, что в спектре $\text{Ho}(\text{ДПМ})_3$ в области $1580—1530 \text{ см}^{-1}$ имеются три полосы поглощения: 1570 , 1552 , 1540 см^{-1} , тогда как в спектре димера $[\text{Dy}(\text{ДПМ})_3]_2$ — четыре: 1579 , 1570 , 1552 и 1538 см^{-1} . Две полосы в спектре $[\text{Dy}(\text{ДПМ})_3]_2$ (1579 и 1552 см^{-1}) мы относим к валентному колебанию связи $\text{C}=\text{O}$ (см. таблицу), причем полосу 1552 см^{-1} в спектрах соединений всего ряда РЗЭ можно отнести к колебанию связи $\text{C}=\text{O}$, где атом кислорода не имеет мостиковых связей. Полоса 1579 см^{-1} появляется только в спектрах дипивалоилметанатов легких РЗЭ и может быть интерпретирована как колебание $\text{C}=\text{O}$, где атом кислорода выполняет мостиковую функцию между двумя атомами металла. Найдено, что в спектрах трисдипивалоилметанатов тяжелых РЗЭ полоса 1552 см^{-1} самая сильная во всем спектре, тогда как полоса 1579 см^{-1} отсутствует полностью, что свидетельствует об отсутствии мостиковых атомов кислорода в этих соединениях. Полоса поглощения при 1464 см^{-1} появляется в спектрах одновременно с полосой 1579 см^{-1} , и они представляют, вероятно, симметричные и асимметричные колебания связи $\text{C}=\text{O}$, где кислород мостиковый. Аналогично полосы поглощения 1552 и 1538 см^{-1} относятся к асимметричным и симметричным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$, где кислород немостиковый. Полосы поглощения 1500 и 1570 см^{-1} очень слабо чувствуют природу координируемого металла и могут быть отнесены к симметричным и асимметричным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ в хелатном кольце.

Полоса поглощения 1579 см^{-1} в спектре $[\text{Ln}(\text{ДПМ})_3]_2$ сдвигается постепенно в длинноволновую область в ряду РЗЭ от Dy к La , в спектре $[\text{La}(\text{ДПМ})_3]_2$ максимум этой полосы находится около 1574 см^{-1} . Следовательно, эта полоса поглощения редко имеет удовлетворительное разрешение с полосой 1570 см^{-1} (колебание связи $\text{C}=\text{C}$). Часто о присутствии в этой области спектра полосы поглощения связи $\text{C}=\text{O}$ можно судить по уширению и искажению контура полосы поглощения 1570 см^{-1} .

В области спектра 1600 см^{-1} всех трис(дипивалоилметанато)лантаноидов присутствует слабая полоса поглощения, отнесенная нами к обертому колебанию с максимумом полосы 800 см^{-1} . Обсуждаемая в работе [1] полоса поглощения при 1670 см^{-1} в ИК-спектрах трисдипивалоилметанатов лантаноидов от Gd до Er нами не наблюдалась. Представляет интерес полоса поглощения около $1407 \pm 10 \text{ см}^{-1}$, поскольку она подвержена значительному коротковолновому смещению в спектрах $\text{Ln}(\text{ДПМ})_3$ в ряду РЗЭ и имеет постоянную частоту для хелатов начала ряда РЗЭ (La—Eu). Начиная с Gd и до конца ряда РЗЭ, она постепенно увеличивает смещение в коротковолновую об-

Соединение	 ν_{as}	 ν_{as}	 ν_{as} ν_s		 ν_s	 ν_s	Сложное колебание		ν_{M-O}	M—O сложное	Деформация кольца O—M—O
			M—O	M—O							
La(ДПМ) ₃	1574	1570	1552	1538	1497	1464	1139	1128	603	— 473	403; 386
Pr(ДПМ) ₃	1574	1570	1552	1538	1498	1464	1142	1130	604	— 475	403; 388
Nd(ДПМ) ₃	1575	1570	1552	1538	1499	1466	1141	1130	605	— 476	403; 388
Sm(ДПМ) ₃	1576	1570	1552	1538	1499	1465	1142	1130	606	— 476	409; 390
Eu(ДПМ) ₃	1577	1570	1552	1538	1499	1465	1142	1131	607	— 478	409; 390
Gd(ДПМ) ₃	1578	1570	1552	1538	1499	1465	1142	1131	608	— 479	410; 391
Tb(ДПМ) ₃	1579	1570	1552	1538	1499	1464	1143	1130	605	— 475	408; 388
Dy(ДПМ) ₃	1579	1570	1552	1538	1499	1464	1143	1131	609	— 480	410; 390
Ho(ДПМ) ₃	—	1570	1552	1541	1505	—	1143	—	605	490; 476	418; 402
Er(ДПМ) ₃	—	1570	1552	1541	1505	—	1142	—	611	490; 478	420; 402
Tm(ДПМ) ₃	—	1570	1552	1541	1505	—	1143	—	607	490; 478	418; 402
Yb(ДПМ) ₃	—	1570	1552	1541	1505	—	1143	—	611	490; 478	420; 402
Lu(ДПМ) ₃	—	1571	1552	1541	1505	—	1144	—	610	492; 478	420; 404
Ni(ДПМ) ₂	—	1560	1529	1539	1498	—	1154	—	660	522; 515	— 402
Ce(ДПМ) ₄	—	1563	1545	1532	1500	—	1142	—	603	481; 478	409 —
[Nd(ДПМ) ₃ (Phen)]	—	1570	1550	1535	1503	—	1139	—	604	475	406; 390

ласть. Появление этой полосы и ее сдвиг, вероятно, связаны с межлигандным взаимодействием в дививалоилметанатных трис-хелатах РЗЭ. Интересно, что если в ДПМ-комплексах с различными металлами полоса $1407 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ — одна из самых интенсивных во всем спектре, то в свободном дививалоилметане она является одной из самых слабых.

1. ИК-спектроскопическое исследование комплексных соединений РЗЭ с дививалоилметаном и их аддуктов с некоторыми фосфорорганическими лигандами / Н. Г. Дзюбенко, Л. И. Мартыненко, А. С. Берлянд, В. И. Спицин. — В кн.: β -Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978, с. 34—38.
2. *Erasmus C. S., Voeysens J. C. A.* Crystal structure of the praseodymium β -diketonate of 2,2,6,6,-tetramethyl 3,5-heptanedione, $\text{Pr}_2(\text{thd})_6$. — *Acta Cryst.*, 1970, **В 26**, p. 1843—1854.
3. *Pinchas S., Silver B. L., Laulicht J.* Infrared absorption spectra of the ^{18}O -labeled acetylacetonates of Cr(III) and Mn(III). — *J. Chem. Phys.*, 1967, **46**, N 9, p. 1506—1510.
4. *Infrared spectrum of europium acetylacetonate* / C. Y. Liang, E. I. Schimitschek, D. H. Stephens, J. A. Trias. — *Ibid.*, N 10, p. 1588—1593.
5. Исследование β -дикетонатов редкоземельных элементов методом инфракрасной спектроскопии / А. И. Быркэ, Н. Н. Магдесиева, Л. И. Мартыненко, В. И. Спицин. — *Журн. неорганической химии*, 1967, **12**, вып. 3, с. 666—671.
6. *Грибов Л. А., Золотов Ю. А., Носкова М. П.* Исследование строения ацетилацетонатов методом инфракрасной спектроскопии. — *Журн. структур. химии*, 1968, **9**, № 3, с. 448—457.
7. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1966. — 390 с.
8. *Man E. H., Swamer F. W., Hauser C. R.* The claisen acylation of methyl ketones with branched chain aliphatic esters. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, N 3, p. 901—903.
9. *Eisentraut K. J., Sievers R. E.* Volatile rare earth chelates. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, N 22, p. 5254—5256.
10. *Nakamoto K., Morimoto Y., Martell A. E.* Infrared spectra of metal chelate compounds. V. Effect of substituents on the infrared spectra of metal acetylacetonates. — *J. Phys. Chem.*, 1962, **66**, N 2, p. 346—348.
11. *Complexes of nucleophiles with rare earth chelates. I. Gas chromatographic studies of lanthanide nuclear magnetic resonance shift reagents* / B. Feibuch, M. F. Richardson, R. E. Sievers, C. S. Springer. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, N 19, p. 6717—6724.
12. *Desreux J. F., Fox L. E., Relley C. M.* Aggregation studies of some nuclear magnetic resonance shift reagents by vapor phase osmometry. — *Anal. Chem.*, 1972, **44**, N 13, p. 2217—2219.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила 21 декабря 1981 г.
Вторично — 30 декабря 1982 г.

УДК 546.46'161

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБОНАТА МАГНИЯ С РАСТВОРАМИ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

В. И. Шаповал, И. Н. Дидаш, А. С. Середенко, В. Г. Луценко

Получение фторида магния из карбоната и раствора HF — наиболее простой метод, который может быть использован при синтезе фторида магния для оптической керамики. Поэтому в настоящей работе исследовали продукты взаимодействия HF квалификации «х. ч.» с карбонатом магния ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) квалификации «ч. д. а.». Применяли растворы фтористоводородной кислоты концентрацией 10—15%. Синтез проводили так же, как и в работе [1]. Полученные фториды сушили при температуре ниже 100° , а затем исследовали методами термогравиметрического, ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов. Измеряли насыщенной удельный вес и удельную поверхность.