

УДК 546.07:546'621'681'682'547.412

ГЕТЕРОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ

ТРИС- β -ДИКЕТОНАТОВ Al (III), Ga (III) и In (III)

Е. А. Мазуренко, Г. Н. Новицкая, Ж. Н. Бублик, С. В. Волков

С целью исследования взаимодействия металлов с β -дикетонами было изучено растворение Al (III), In (III) и Ga (III) в пентандионе-2,4 (АА) и 1,1,1-трифторпентандионе-2,4 (ТФА) при комнатной температуре и температурах кипения этих β -дикетонатов или их смесей с тетрагидрофураном в *n*-гексане.

Растворение проводили следующим образом. В колбы с притертыми пробками вносили определенную навеску (0,3—0,5 г) металлических образцов алюминия, галлия или индия квалификации «ос. ч.», прибавляли полуторакратный избыток по сравнению с эквивалентным количеством свежеперегнанных β -дикетонатов и оставляли стоять в течение 20 сут при температуре $25 \pm 3^\circ$. За это время алюминий и индий полностью прореагировали с дикетоном, образуя хорошо сформировавшиеся монокристаллы. Галлий растворялся лишь частично (15 % от веса навески), образуя полупрозрачные корочки на поверхности металла.

По данным химического анализа во всех случаях образуются *трис*-пентандионаты-2,4 и *трис*-1,1,1-трифторпентандионаты-2,4 алюминия, галлия и индия (табл. 1). Аналогичные результаты были получены и при использовании смеси β -дикетонатов с тетрагидрофураном (ТГФ) в гексане.

При взаимодействии алюминия, галлия и индия с пентандионом-2,4 в смеси с тетрагидрофураном и *n*-гексаном образуются *трис*-пентандионаты-2,4 этих металлов, при взаимодействии с 1,1,1-трифторпентандионом-2,4 также образуются *трис*- β -дикетонаты, а трифторпентандионат-2,4 индия кристаллизуется в виде аддукта с тетрагидрофураном (см. табл. 1).

Во всех случаях, за исключением галлия, были получены прозрачные, хорошо отражающие свет, монокристаллы средних размеров $3 \times 5 \times 2$ мм, имеющие вид прямоугольных параллелепипедов для *трис*- β -дикетонатов и искаженных параллелепипедов для аддукта *трис*-1,1,1-трифторацетилацетоната-2,4 индия с тетрагидрофураном. Кристаллы Al (III) при извлечении из маточного раствора на воздухе быстро мутнели и становились рыхлыми. Монокристаллы In (III) более устойчивы, и только после 10 сут хранения на воздухе теряли прозрачность и становились рыхлыми. При растворении металлов в кипящих β -дикетонах или в их смеси с тетрагидрофураном в *n*-гексане образовывались мелкокристаллические осадки такого же состава.

Полученные монокристаллы и поликристаллические осадки были исследованы рентгенографически в камерах РК ОП и КФОР на медном и молибденовом излучениях соответственно. Дифрактограмма *трис*-1,1,1-трифторпентандионата-2,4 In (III) снята на автоматическом дифрактометре ДРОН-1 на Fe и K_{α} -излучении (табл. 2). Получены следующие результаты.

Трис-пентандионат-2,4 индия $[\text{In}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами кристаллической решетки $a = 8,30 \pm 0,04$, $b = 13,40 \pm 0,05$, $c = 16,48 \pm 0,07$; число формульных единиц 4, объем элементарной ячейки 1821,86 Å. Полученные параметры близки к опубликованным [1].

Трис-1,1,1-трифторпентандионат-2,4 индия $[\text{In}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{F}_3)_3]$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами кристаллической решетки $a=7,28\pm 0,04$, $b=13,70\pm 0,05$, $c=19,76\pm 0,08$ Å; 4 формульных единицы и объем элементарной ячейки 1970,78 Å. Экспериментальная плотность $\rho_{\text{эксп}}$, определенная в додекане, равна 1,97 г/см³, расчетная $\rho_{\text{рент}} - 1,95$.

Таблица 1

Элементный состав ацетилацетонатов и трифторацетилацетонатов Al, Ga, In и аддукта In (ТФА)₃ с тетрагидрофураном

β-Дикетон или его аддукт	Элементный состав, %									
	Вычислено					Найдено				
	М	С	Н	О	Ф	М	С	Н	О	Ф
Al (AA) ₃	8,32	55,60	6,53	29,63	—	8,27	55,82	6,38	29,39	—
Al (ТФА) ₃	5,55	37,07	2,49	19,75	35,19	5,48	37,32	2,26	19,65	34,76
Ga (AA) ₃	19,01	49,12	5,77	26,18	—	18,83	49,26	5,63	26,02	—
Ga (ТФА) ₃	13,34	34,46	2,31	18,36	32,16	13,57	34,41	2,37	18,31	32,02
In (AA) ₃	27,88	43,74	5,14	23,31	—	27,67	43,60	4,89	23,18	—
In (ТФА) ₃	20,01	31,39	2,11	16,73	29,80	19,76	31,04	2,19	16,63	29,63
In (ТФА) ₃ ·2ТГФ	15,99	38,47	3,93	17,83	23,81	15,75	38,95	3,68	17,28	24,35

Таблица 2

Данные дифрактометрического исследования *трис*-1, 1, 1-трифторпентандионата-2,4 индия

$I_{\text{макс}}$	$d_{\text{эксп}}$, Å	hkl	$d_{\text{расч}}$, Å	$I_{\text{макс}}$	$d_{\text{эксп}}$, Å	hkl	$d_{\text{расч}}$, Å
100	9,84	002	9,88	27	3,65	200	3,64
22	6,85	020	6,85	28	3,33	133	3,34
21	6,55	003	6,59	11	3,26	042	3,24
35	5,63	022	5,63	10	3,07	134	3,06
40	5,42	112	5,40	10	2,97	026	2,97
9	4,95	004	4,94	18	2,50	240; 225	2,49; 2,49
7	4,45	031; 122	4,45; 4,45	10	2,46	234	2,47
16	4,14	032	4,15	6	2,34	108; 243	2,34; 2,33
80	4,02	024	4,01	7	2,11	056; 245	2,11; 2,11
52	3,98	123	3,98	6	2,05	033	2,04
38	4,01	024	4,01				

Аддукт *трис*-1,1,1-трифторпентандионата-2,4 индия с тетрагидрофураном кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами $a=6,90\pm 0,04$, $b=8,20\pm 0,04$, $c=14,90\pm 0,08$ Å; $\beta=107^\circ$; имеет 2 формульные единицы, объем элементарной ячейки 806,20 Å. Экспериментальная плотность, определенная в бензоле, равна 2,07 г/см³, расчетная — 2,04.

Из приведенных кристаллографических данных для соединений индия видно, что в результате замены метильных групп на трифторметильные в молекуле β-дикетона объем элементарной ячейки соединений увеличивается, мало затрагивая общую кристаллическую структуру *трис*-β-дикетонатов. При аддуктообразовании симметрия комплекса снижается (переходит из ромбической в моноклинную) и образуется менее плотная упаковка (число формульных единиц в объеме элементарной ячейки уменьшается вдвое).

Таким образом, можно сделать вывод, что даже в случае координационно-насыщенных соединений, какими являются *трис*-β-дикетонаты алюминия, галлия, индия, при введении сильных электронно-акцепторных заместителей типа CF₃, снижающих электронную плотность на

металле [2], возможно образование аддуктов с донорными молекулами растворителей для металлов, имеющих относительно большой ионный радиус.

1. *Справочник химика*: В 5-ти т.— Л.: Химия, 1971.— Т. 1, с. 1071.

2. Волков С. В., Герасимчук А. И., Мазуренко Е. А. Исследование геометрического и электронного строения пентандиона-2,4,1,1,1-трифторпентандиона-2,4,1,1,1-трифторпентандиона-2,4,1,1,1,5,5,5-гексафторпентандиона-2,4 и литий-пентандиона-2,4 методом CNDO.— *Журн. структур. химии*, 1980, 21, № 2, с. 168—171.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 01.07.83

УДК 541.49+546.666+535.34

СМЕШАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЭРБИЯ С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОМ И НИТРИЛОТРИАЦЕТАТОМ

Н. Н. Тананаева, Н. А. Костромина

Ранее были изучены разнолигандные комплексы элементов начала (La, Nd), середины (Eu) и конца (Lu) ряда РЗЭ с этилендиаминтетраацетатом ($\text{EDTA}=\text{A}^{4-}$) и нитрилотриацетатом ($\text{NTA}=\text{B}^{3-}$) [1—3].

Установлено строение комплексов и равновесие комплексообразования, которые при одинаковых соотношениях $\text{Ln}:\text{EDTA}:\text{NTA}$ (1:1:2,5) изменяются в ряду РЗЭ: для La^{3+} и Nd^{3+} разнолигандный комплекс находится в равновесии с комплексом LnB_2^{3-} , для Eu^{3+} — в равновесии с комплексом EuA^{1-} , для Lu^{3+} в равновесии находятся комплексы

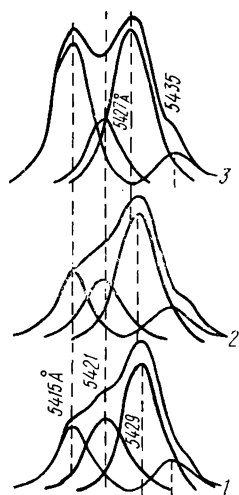


Рис. 1. Характерные спектры поглощения комплексов эрбия в системе $\text{Er}:\text{EDTA}:\text{NTA}=1:1:2,5$; $C_{\text{Er}}=0,1$ моль/л; 1 — pH 5; 2 — 7; 3 — 9.

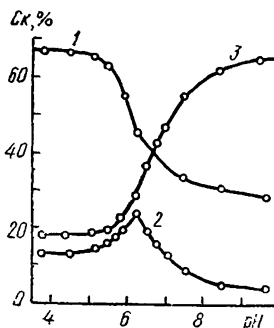


Рис. 2. Диаграмма распределения комплексов в системе $\text{Er}:\text{EDTA}:\text{NTA}$ от pH раствора: 1 — ErA^{1-} ; 2 — ErAB^{4-} ; 3 — ErB_2^{3-} .

LuA^{1-} , LuAB^{4-} и LuB_2^{3-} . Цель настоящего исследования — изучить смешанное комплексообразование РЗЭ с еще одним элементом середины иттриевой группы — эрбием. Такие данные позволяют получить более полную картину и сделать однозначным вывод об изменении схемы образования смешанных комплексов в ряду РЗЭ, по крайней мере с двумя полидентатными лигандами EDTA и NTA.

Изучены спектры поглощения в смеси эрбий — этилендиаминтетраацетат — нитрилотриацетат при соотношении компонентов $\text{Er}:\text{EDTA}:\text{NTA}=1:1:2,5$ [3]. Были исследованы растворы с концентрацией эрбия, равной $C_{\text{Er}}=0,1$ моль/л в кювете $l=8$ см. Изучена область спектра ≈ 5400 Å, соответствующая переходу ${}^4I_{15/2}\rightarrow{}^4S_{3/2}$. Спектрограммы сни-