

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

УДК 541.6.118.135+546.07.791.664.76.74.73.56.

КОСТИК НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
РЯДА ХЕЛАТОКОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

02.00.04 - физическая химия

02.00.01 - неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск 1993

549
980.2
546

кв. 36.486

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00760633 (P)

На правах рукописи

УДК 541.6.118.135+546.07.791.664.76.74.73.53.

КОСТИК НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
РЯДА ХЕЛАТОКОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

02.00.04 - физическая химия

02.00.01 - неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

ЛНБ им. В. Стефаника
АН Украины

Минск 1993



Работа выполнена в лаборатории люминесценции НИИ прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор Д.С. Умрейко
кандидат химических наук, старший
научный сотрудник В.Л. Широкий

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Мазуренко Е.А.
кандидат химических наук В.С. Хоменко

Ведущая организация: Научно-исследовательский институт
химии при Нижегородском государственном
университете им. Н.И. Лобачевского

Защита состоится " 29 " июня 1993 года в _____ часов на заседании специализированного Совета Д 056.03.04 по присуждению ученой степени кандидата наук в Белорусском государственном университете (220080, г. Минск, Университетский городок, Главный корпус, ауд. 206).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белгосуниверситета.

Автореферат разослан " _____ " _____ 1993 г.

Ученый секретарь специализированного
Совета, доктор химических наук

Л.П. Круль

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. β -дикетонаты металлов, способные возгоняться без разложения при умеренно высокой температуре, в последнее время привлекают все большее внимание исследователей и практиков в связи с расширением областей применения свойства летучести. К важным технологическим процессам, в которых используются эти летучие соединения, относятся такие, как выделение и очистка металлов методами сублимации или газотранспортных реакций, получение металлосодержащих покрытий, изготовление катализаторов, разделение изотопов. Перспективными направлениями использования β -дикетонатов металлов являются также газохроматографический и масс-спектрометрический анализы, аналитическая химия.

Особенно большой интерес в практическом плане представляют собой соединения β -дикетонатов с переходными металлами: актиноидами и лантаноидами, благородными металлами и 3d-элементами. Это связано с использованием их при получении пленок неорганических материалов (металлических, оксидных, карбидных), имеющих защитные, полупроводниковые и токопроводящие свойства, для разделения металлов фракционной сублимацией, очистки последних методом зонной плавки. Они применяются в качестве рабочей среды в оптических усилительных системах - газовых лазерах, в спектрофотометрическом и люминесцентном анализах. Что касается летучих соединений урана, то их практическая важность в значительной степени связана с разработкой новых перспективных методов разделения изотопов, а также с оптимизацией и удешевлением технологии такого разделения, основанной в настоящее время на применении химически агрессивного, сильно ядовитого вещества - гексафторида урана.

Многоплановость использования летучих комплексов приводит ко все более возрастающей потребности в соединениях данного класса. Это стимулирует быстрое развитие исследований в области химии 1,3-дикарбонильных хелатокомплексов металлов и, в свою очередь, ставит задачу их получения и идентификации. Следует отметить, что все известные методы получения β -дикетонатов металлов имеют ряд недостатков. Так, в частности, широко распространенный способ синтеза, основанный на взаимодействии β -дикетоната натрия

или калия с нитратом или хлоридом соответствующего металла, часто приводит к гидролизу целевого продукта из-за выделения воды на первом этапе синтеза - взаимодействии соответствующего гидроксида щелочного металла с β -дикетоном. Разделение же процесса получения β -дикетоната натрия или калия и отдельного проведения обменной реакции с нитратами или хлоридами других металлов приводит к многостадийности синтеза и необходимости выделения, очистки и идентификации промежуточных продуктов. Помимо таких недостатков как гидролиз и многостадийность, ряд методов имеет ограниченный круг исходных объектов (например, при экстракционном способе получения β -дикетонатов могут быть использованы лишь β -дикетоны с сильно выраженными кислотными свойствами).

Вместе с тем известно, что перечисленные недостатки менее всего касаются электрохимического метода получения ацетилацетонатов никеля, марганца, кобальта и железа. При этом электролиз проводят в среде безводного органического растворителя, а попутная генерация воды исключена полностью; процесс идет в одну стадию. К достоинствам электрохимического метода нужно отнести также отсутствие вредных побочных продуктов и возможность проведения синтеза в режиме замкнутого цикла, что в целом обеспечивает экологическую чистоту.

Цель работы состояла в обосновании эффективности применения электрохимического синтеза хелатокомплексов урана, диспрозия, хрома, кобальта, никеля, меди с кетоиминим и β -дикетонами, содержащими фторированные, фенильные, алкильные, тиенильные группы, а также в физико-химическом исследовании получаемых в результате электролиза простых, аддуктированных и полимерных β -дикетонатов.

Практическая значимость. Результаты проведенных исследований условий электрохимического синтеза хелатокомплексов ряда переходных металлов позволяют использовать их в организациях, занимающихся синтезом данного класса соединений, и на предприятиях полупромышленного производства. Оптимизированный синтез β -дикетонатов урана (IV) и (VI) за счет нового анодного материала может быть рекомендован как более безопасный способ получения летучих комплексов этого металла, исключаящий какие бы то ни было

пылящие операции.

Способ получения безводных β -дикетонатов уранила внедрен в Радиовом институте им. В.Г. Хлопина (г. Санкт-Петербург).

Апробация работы. Основные результаты докладывались на IX и X Всесоюзном совещании "Физические и математические методы в координационной химии" (г. Новосибирск, 1987 г., г. Кишинев, 1990 г.), VI Всесоюзном совещании по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений (г. Ростов на Дону, 1987 г.), VII, IX и X Республиканских конференциях молодых ученых по спектроскопии и квантовой электронике (г. Паланга, 1987, 1989, 1990 г.г.), IV Всесоюзном совещании "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (г. Иваново, 1989 г.), XII Всесоюзном совещании "Применение колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений" (г. Минск, 1989 г.), X Всесоюзном совещании по термическому анализу (г. Ленинград, 1989 г.), VI Всесоюзном совещании "Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов" (г. Нижний Новгород, 1991 г.), XVIII Межвузовской конференции молодых ученых "Современные проблемы физической химии растворов" (г. Ленинград, 1991 г.), Всесоюзном семинаре "Современные проблемы интенсификации электрохимических процессов" (г. Красноярск, 1991 г.).

Основные результаты диссертационной работы изложены в 8 статьях, II тезисах докладов и 2-х авторских свидетельствах.

Научная новизна.

1. Впервые использован метод электрохимического синтеза для получения β -дикетонатов хрома (с НТФА, НЕА, НДЕМ), кобальта (с НТФА, НТТА, НЕА, НДЕМ), никеля (с НДЕМ, НКИ) и урана (IV) и (VI) (с НДПМ, НПТА, НЕА).

2. Предложен и апробирован новый анодный материал для электрохимического получения хелатокомплексов урана (IV) и (VI), обладающий рядом преимуществ по сравнению с металлическим ураном.

3. Показана возможность применимости электрохимического метода синтеза для получения β -дикетонатов, имеющих в своем составе различные периферийные группы.

4. Предложен способ получения безводных β -дикетонатов уранила, используя устойчивый при обычных условиях на воздухе тринитратоуранилат аммония.

5. На основании модельных представлений проведен расчет частот и форм нормальных колебаний (НК) и распределения потенциальной энергии (РПЭ) по естественным колебательным координатам для фрагмента структуры хелатокомплекса плоского бициклического строения и исследовано влияние кинематических параметров (массы центрального атома, длин связей металл-кислород, кислород-углерод, массы периферийных групп) на характеристичность и положения частот CO и CS колебаний.

6. Используя результаты исследования силовых полей модельных систем, проведен спектрально-структурный анализ комплекса $[(UO_2)_2(НБА)(БА)_4]$ с применением расчета колебательных частот на ЭВМ, что позволило высказать обоснованные предположения о его димерном строении.

7. Получены и исследованы методами физико-химического анализа (ИК и КР спектроскопия, люминесценция, ТТ и ДТА, масс-спектроскопия) сложные комплексы диспрозия (III) и уранила.

Основные защищаемые положения.

1. Возможность использования электрохимического синтеза для получения широкого ряда хелатокомплексов 3-d и f-элементов с β -дикетонами, содержащими в своем составе различные периферийные группы.

2. Эффективность электрохимического синтеза β -дикетонатов переходных металлов, связанная с чистотой и высоким выходом целевого продукта.

3. Образование неаддуктированных хелатокомплексов путем термоллиза аддуктов, полученных электролизом и содержащих в качестве нейтральных лигандов β -дикетоны и (или) этанол.

4. Применение в качестве анодного материала сплавов урана вместо металлического урана при электрохимическом синтезе его β -дикетонатов.

5. Получение безводных β -дикетонатов уранила методом, основанном на использовании в качестве исходного соединения устойчивого на воздухе тринитратоуранилата аммония.

6. Димерность предлагаемой структуры тетрабензоилацетонато-бензоилацетондиуранила, полученного электрохимическим методом.

7. Смешанный характер колебаний CO, CS связей, проявляющихся в области $1500-1700 \text{ см}^{-1}$, их независимость от кинематических

факторов, а также невозможность их использования в качестве аналитических при определении типа координации.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и приложения. Общий объем работы - 162 страницы, включая 22 таблицы, 33 рисунка и библиографию (106 названий).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава является обзорной. В ней изложены вопросы, касающиеся ныне существующих методов получения β -дикетонатов металлов. Основное внимание уделено хелатокомплексам 3-d и f-элементов, которые составили основу диссертационной работы. Чтось не утонуть в море огромного количества публикаций о β -дикетонатах металлов и способах их получения, все известные в настоящее время синтезы рассматривались с точки зрения реакций, положенных в их основу. Именно химизм методов и стал базой для классификации методов в данном обзоре. Каждый известный способ получения хелатокомплексов проиллюстрирован наиболее яркими примерами.

Вторая глава является методической. В ней кратко изложены основные методы, использованные при проведении экспериментальных физико-химических исследований (термических, потенциостатических, рентгенофазовых, спектральных). Подробно описаны условия электрохимического синтеза хелатокомплексов металлов. Так, электрохимический синтез проводился в бездиафрагменной ячейке цилиндрической формы с анодом из соответствующего металла. В качестве катода использовалась никелевая фольга, расположенная вдоль внутренних стенок ячейки. Фоновыми электролитами служили 0,1 М растворы хлористого лития в этаноле или бромиды тетраэтиламмония в ацетонитриле. Концентрация β -дикетона составляла 0,5 - 1 М. Напряжение от стабилизированного источника питания не превышало 3 В, что было достаточным для получения необходимых плотностей тока. Для определения прошедшего через ячейку количества электричества применяли медный кулонометр. Ячейка была снабжена термостатирующей рубашкой, подключенной к термостату, что позволяло выдерживать заданную температуру в пределах 290-350 К с точностью $\pm 0,5$ К.

Перемешивание раствора электролита осуществляли с помощью магнитной мешалки.

В третьей главе описаны условия электрохимического синтеза хелатокомплексов 3-d элементов (хрома, меди, кобальта, никеля), представленные в таблице. Электрохимический синтез нефторированных β -дикетонатов хрома в отличие от остальных синтезов проводили при повышенной температуре, что позволяло достичь необходимых плотностей тока. Кроме того было установлено, что электролиз может протекать в среде ацетонитрила, в то время как использование в качестве растворителя этанола не приводит к желаемым результатам. Что касается фторированных хелатокомплексов, то как видно из таблицы на примере трифторацетилацетоната хрома, достаточные для синтеза плотности тока можно достичь при 313 К, что можно объяснить большей степенью кислотности фторсодержащих β -дикетонатов. Исходя из зависимостей плотности тока от концентрации лиганда была определена оптимальная концентрация β -дикетона для проведения электрохимического синтеза хелатокомплексов хрома, которая составила 0,5 М.

Электрохимический синтез β -дикетонатов кобальта в этанольной среде привел к выделению аддуктированных хелатокомплексов. Синтез в среде ацетонитрила создал условия для образования фторированных неаддуктированных хелатокомплексов кобальта.

Полученные хелатокомплексы 3d-элементов были идентифицированы на основе данных элементного анализа, колебательной и масс-спектрографии.

Путем термоллиза аддуктированных β -дикетонатов были получены неаддуктированные хелатокомплексы. Так, в частности, был получен бензоилацетонат кобальта из аддуктированного комплекса, содержащего в своем составе один моль этанола. Исходя из результатов термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термического (ДТА) анализов были найдены температурные условия образования неаддуктированного комплекса кобальта с бензоилацетонатом. Термоллиз протекал по следующей схеме:

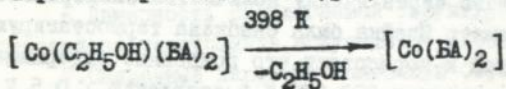
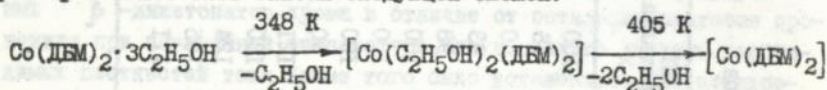


Таблица
Условия электрохимического синтеза хелатокомплексов 3-d элементов

№	Формула соединения	Т, К	Электролит	Плотность тока, $\frac{2}{\text{MA/CM}}$	Время элект- ролиза мин	Кол-во элект- ричест. Кл	Выделено комплекса, г	ВТ	ВТ
								%	%
1.	$[\text{Cr}(\text{AA})_3]$	323	ацетонитрил	27-17	340	3032	2,2570	100	86
2.	$[\text{Cr}(\text{ДЕМ})_3]$	333	ацетонитрил	25-10	255	1945	1,8715	56	55
3.	$[\text{Cr}(\text{ТФА})_3]$	313	ацетонитрил	25-10	400	2065	1,5019	50	42
4.	$\text{Co}(\text{ДЕМ})_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	323	этанол	8-2	100	223	0,6088	93	82
5.	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{БА})_2]$	293	этанол	15-4	200	540	0,1617	98	94
6.	$[\text{Co}(\text{ТФА})_2]$	288	ацетонитрил	45-30	160	4825	1,5500	100	77
7.	$[\text{Co}(\text{ТТА})_2]$	293	ацетонитрил	17-8	240	1248	2,0733	100	63
8.	$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{ДЕМ})_2]$	293	этанол	8-2	120	481	1,3705	100	100
9.	$[\text{Ni}(\text{КИ})_2]$	293	ацетонитрил	24-19	210	777	0,8038	90	88
10.	$[\text{Cu}(\text{AA})_2]$	283	ацетонитрил	15	30	2700	5,7589	121	88
11.	$[\text{Cu}(\text{ТФА})_2]$	283	ацетонитрил	15	30	2700	6,2067	130	60
12.	$[\text{Cu}(\text{КИ})_2]$	283	ацетонитрил	15	30	2700	6,3265	124	98
13.	$[\text{Cu}(\text{ТТА})_2]$	283	ацетонитрил	15	30	2700	10,6098	106	75
14.	$[\text{Cu}(\text{ГФА})_2]$	283	ацетонитрил	15	30	2700	5,8828	III	44

ВТ - выход по току.

Состав продукта изотермического прогревания (ППП) был определен на основе данных элементного анализа и ИК-спектроскопии. Установлено, что разложение аддуктированного дибензоилметанатного комплекса кобальта $\text{Co}(\text{ДБМ})_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ имеет двустадийный характер и может быть описан следующей схемой:



Такой тип разложения находится в соответствии с тем фактом, что для $\text{Co}(\text{II})$ характерными являются координационные числа 4 и 6, которые имеет место соответственно для первого и второго ППП. Вхождение во внутреннюю координационную сферу молекул этанола в ППП было подтверждено данными анализа спектров ИК поглощения.

Синтез фторированных неаддуктированных β -дикетонатов кобальта был проведен в среде ацетонитрила. В этих условиях кобальт растворяется с выходом по току около 100%. Согласно предложенным спектральным критериям оценки цис-транс-изомерии хелатокомплексов плоского бициклического строения (подробно см. гл. 4) высказаны предположения о строении неаддуктированных комплексов кобальта. Так, комплекс $[\text{Co}(\text{TFA})_2]$ в ИК спектре поглощения которого были обнаружены 6 абсорбционных полос в области $1700\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$, соответствующих колебаниям карбонильных групп и связей C-C квазиароматического металлоцикла, имеет транс-положение периферийных радикалов относительно оси, проходящей через центральный атом в C_2 -металлоцикла. В то же время соединение $[\text{Co}(\text{TFA})_2]$, в ИК спектре которого найдены лишь 3 полосы поглощения в интервале $1700\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$, согласно предлагаемым критериям должен иметь цис-форму.

Результаты проведенных исследований позволили установить, что хелатокомплексы никеля могут быть получены электрохимическим методом как в среде ацетонитрила, так и этанола. Отметим, что в данном случае наблюдаются высокие выходы по току как для металла, так и для комплексов (см. табл.). Электрохимический синтез дибензоилметаната никеля в этанольной среде привел к образованию аддуктированного соединения $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{ДБМ})_2]$, состав которого подтвержден данными элементного анализа, ИК и масс-спектроскопии. Как и в случае кобальтовых β -дикетонатов, неаддук-

тированное соединение никеля было получено путем термоллиза, за счет отщепления моля этанола в течение двух часов при 363 К.

В среде ацетонитрила был получен кетоиминный комплекс никеля, который, как известно, обладает высокой летучестью и может быть использован при получении паяемых пиролитических никелевых покрытий. Исследование термоллиза кетоимината никеля позволило установить на основании данных формальной кинетики, что реакция разложения комплекса относится к цепному типу. Кажущаяся энергия активации $E_a = 349,87 \pm 0,62$ кДж/моль. Для получения металлических никелевых покрытий рекомендуется проводить термоллиз $[Ni(КИ)_2]$ в атмосфере, насыщенной водородом при температуре 658-673 К.

Условия электрохимического синтеза хелатокомплексов меди оказались отличными от условий проведения электролиза для никеля, кобальта и хрома. Так, по ходу электролиза наблюдалось рафинирование меди: растворение анода и осаждение металла на катоде. Поскольку для одновалентной меди нехарактерно образование β -дикетонатов, необходимо было доокислять в растворе $Cu(I)$ до двухвалентного состояния. С этой целью через ячейку во время электролиза барбатировался умеренный ток осушенного воздуха.

Вторым условием оптимизации электрохимического синтеза комплексов $Cu(II)$ явилась необходимость пониженной температуры (283 К). Показано, что данная температура ведет к увеличению выхода по току комплекса и дает достаточные для проведения электрохимического синтеза плотности тока. Как видно из таблицы, выход по току $Cu(I)$ во всех случаях более 100%, что может быть объяснено параллельной реакцией взаимодействия меди непосредственно с β -дикетоном.

Выходы по току комплексов меди с фторированными β -дикетонами ниже, чем в случае ацетилацетонатного и кетоиминного хелатокомплексов $Cu(I)$. Это связано с тем, что НГФА и НГФА обладают более высокой летучестью и частично уносятся током воздуха. В связи с этим во время проведения электрохимического синтеза фторированных β -дикетонатов меди необходимо применять улавливающие ловушки для предотвращения потерь дефицитных лигандов.

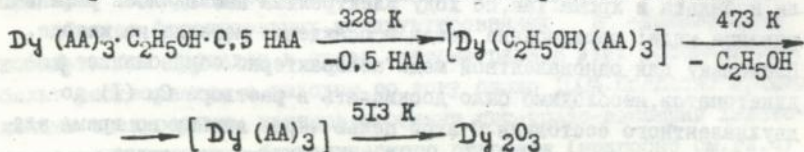
В четвертой главе объектами исследования являлись β -дикетонаты диспрозия, шестивалентного и четырехвалентного урана, полученные

методом электрохимического синтеза.

Электрохимический синтез β -дикетонатов диспрозия проводили в среде этанола. В качестве фонового электролита использовали 0,1 М раствор хлористого лития. Согласно данным медного кулонометра выход по току металла составил практически 100% в пересчете на трехвалентный диспрозий.

По окончании электролиза после отгонки растворителя и экстракции твердого осадка эфиром были получены продолговатые белые матовые кристаллы ацетилацетонатного комплекса диспрозия. Состав выделенного соединения установлен на основании элементного анализа, данных ИК и масс-спектров и может быть выражен брутто-формулой $Dy(AA)_3 \cdot C_2H_5OH \cdot 0,5 H_2O$.

Термолиз полученного хелатокомплекса протекал по схеме:



Прогревание исходного комплекса в течение 4-х часов при 473 К привело к образованию неаддуктированного трис-ацетилацетоната диспрозия.

Электролиз дибензоилметанатного раствора позволил получить комплекс $[Dy(HDBM)(DBM)_3]$. Также как и предыдущие хелатокомплексы диспрозия данное соединение идентифицировано на основе данных элементного анализа и колебательной спектроскопии. Исследование термической устойчивости $[Dy(HDBM)(DBM)_3]$ показало, что при 340 К происходит отщепление моля НДБМ и образование $[Dy(DBM)_3]$ часть которого (~10%) возгоняется. Конечным продуктом разложения является оксид металла.

Для проведения электрохимического синтеза хелатокомплексов урана предварительно было проведено исследование, направленное на поиск нового анодного материала. Это связано с тем, что металлический уран подвергается окислению кислородом воздуха, что, в свою очередь, приводит к необходимости очистки поверхности электрода от радиоактивного диоксида урана перед очередным синтезом.

Избежать пылящей операции, связанной с очисткой поверхности электрода возможно при использовании в качестве анодного материала сплавов урана.

Согласно данным потенциостатических исследований и показаниям медного кулометра в результате анодного растворения в инертной атмосфере происходит окисление урана до его четырехвалентного состояния. Так, электролиз ацетилацетонатного и бензоилметанатного этанольных растворов с использованием в качестве анода сплава урана приводит к образованию хелатокомплексов $[U(AA)_4]$ и $[U(BA)_4]$ соответственно.

Проведение электрохимического синтеза в окислительной атмосфере (кислород, воздух) создает условия для получения дикетонатов уранила. Образование иона уранила происходит за счет доокисления $U^{4+} \rightarrow UO_2^{2+}$ путем барбатирования осушенного тока воздуха через ячейку во время электролиза. Таким способом были синтезированы из этанольного раствора комплексы $[UO_2(ДПМ)_2]$, $[UO_2(ШТА)_2]$, $[UO_2(НАА)(АА)_2]$. Для всех перечисленных хелатокомплексов выход по току металла (IV) составил более 90%, а самих комплексов 59, 74, 89% соответственно.

Идентификация неаддуктированных комплексов уранила проводилась на основании данных элементного анализа, ИК спектроскопии. Состав комплекса $[UO_2(НАА)(АА)_2]$ был дополнительно подтвержден сравнением наших данных его термической устойчивости и продуктов прогрева с обнаруженными в литературных источниках.

Бензоилацетонатный комплекс уранила с 56% выходом получается при проведении электролиза в присутствии 30% H_2O_2 , причем соотношение пероксида водорода к электролиту составляло 1 : 25. Исходя из брутто-формулы соединения соотношение $U : НБА$ оказалось равным 1 : 0,5. В связи с этим было высказано предположение о димерном строении полученного хелатокомплекса, в котором 4 молекулы бензоилацетона входят в состав соединения как ацидолиганды, присоединяясь попарно к двум ионам уранила, а одна молекула НБА, являясь мостиком, выступает как нейтральный лиганд в кето-форме.

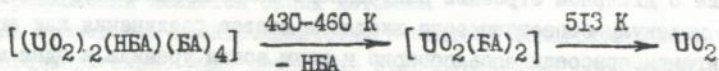
Отличительной особенностью предлагаемой структуры служит двойственная природа карбонильных связей, проявление которых

можно наблюдать в спектре ИК поглощения. Для корректной интерпретации частот колебаний связей CO, лежащих в спектральном интервале 1600-1500 см⁻¹, а также для подтверждения правильности выбранной физической модели фрагмента структуры полученного комплекса был проведен расчет частот и форм НК и РИЭ по естественным колебательным координатам. Расчет проводился для идеализированной плоской бициклической модели в гармоническом приближении.

Расчет РИЭ позволил выделить частоты, обусловленные преимущественно колебаниями квазиароматических металлоциклов и лиганда в кето-форме, а также оценить степень их характеристичности. Из анализа полученных данных сделан вывод о том, что в спектре ИК поглощения нельзя выделить полосы, относящиеся только к колебаниям CO-связей, поскольку они имеют смешанный характер. Вместе с тем, проведенный расчет позволил разделить колебания двух типов координированных β-дикетонов в комплексе и тем самым предложить спектральные признаки их различия в ацидо- и нейтральной формах. Одновременно установлено, что дативное взаимодействие НБА в кето-форме с ионом уранила приводит к фактическому понижению кратности двойной связи CO, приближая ее к полуторной.

Синглетная структура полосы, отвечающей симметричному и антисимметричному колебаниям ионов уранила в спектрах КР и ИК поглощения соответственно, позволила высказать обоснованное утверждение о том, что в исследуемом комплексе присутствует равноценные уранильные группы. Этот факт, а также результаты исследования термической устойчивости (ТТ, ДТА, изотермические прогревания) подтвердили предположение о димерном строении тетрабензоилацетонатобензоилацетондиуридила.

Термолиз хелатокомплекса $[(UO_2)_2(НБА)(БА)_4]$ протекал по схеме



и позволил в процессе прогревания получать неаддуктированный бензоилацетонат уранила.

Поскольку наиболее информативной областью в спектре ИК поглощения, свидетельствующей о характере координации β-дикетонов к металлу-комплексообразователю, является 1500-1650 см⁻¹, на-

ме было проведено исследование влияния кинематических параметров на поведение частот в данном спектральном интервале и оценена степень их характерности. Для выявления тенденций изменения спектральных характеристик (частот и форм НК, РПЭ) в зависимости от кинематических факторов в качестве физической модели был выбран фрагмент плоской островной структуры с двумя лигандами в ацидоформе, характерный для комплексов двухвалентных металлов.

Результаты расчета показали, что вариация массы центрального атома в пределах от 52 (хром) до 270 (ион уранила), а также изменение длины координационной связи металл-кислород хелата от 0,19 до 0,27 слабо влияет на значения частот НК и РПЭ.

Аналогичная задача решена при установлении зависимости частот и форм НК от вариации длин валентных связей карбонильных групп в квазиароматическом металлоцикле. Хотя длина связи является опосредованной характеристикой ее жесткости, оказалось, что изменение только данного кинематического параметра без вариации силовой постоянной связи CO не приводит к изменению частот колебаний в диапазоне 1500-1650 см^{-1} . Длина связи оказывает незначительное влияние лишь на РПЭ: при удлинении связи CO происходит некоторое перераспределение вклада колебаний CO и CC связей в рассматриваемые полосы поглощения.

Исследована также зависимость частот НК CO, CC связей и РПЭ от массы периферийных радикалов и их пространственного расположения. В качестве объектов, имеющих разные периферийные радикалы, брались β -дикетонатные комплексы уранила с лигандными заместителями $-\text{CH}_3$, $-\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$. В этом случае образование металлоциклов может происходить двояким образом: с одной стороны, с симметричным расположением периферийных радикалов относительно центрального атома (когда заместители имеют одну и ту же природу); а с другой — с несимметричным (при координации к металлу-комплексообразователю β -дикетонов с радикалами различной природы). Промоделировав два возможных варианта структуры и проварьировав массы лигандных заместителей в обоих фрагментах, в результате расчета частот и форм НК и РПЭ было установлено, что в случае симметричного хелата увеличение массы периферийного радикала приводит к понижению всех частот в исследуемой спектральной

области примерно на $10-15 \text{ см}^{-1}$. Что касается РПЭ, то оно остается неизменным для коротковолновой полосы и наблюдается антибатное изменение вклада колебаний карбонильных групп в другие полосы (происходит увеличение вклада CO -связей для более высокочастотной составляющей и уменьшение для низкочастотной компоненты). В случае асимметричного металлоцикла изменений в спектре не обнаружено.

Предложены спектральные критерии цис-транс-изомерных форм хелатокомплексов двухвалентных металлов. Так, для цис-изомеров характерным является наличие трех полос поглощения, соответствующих колебаниям CO , CS связей в области спектра $1500-1650 \text{ см}^{-1}$, а в случае транс-формы должны проявляться шесть абсорбционных полос.

В связи с тем, что из всех перечисленных выше лигандов электрохимическим методом не удалось синтезировать лишь β -дикетонат уранила с ацетоацетилферроценом был разработан метод его получения из аммонийуранилнитрата. Преимуществом использования в качестве исходного соединения данного реагента связано с его устойчивостью при нормальных условиях.

Основываясь на результатах уже разработанного метода получены несольватированные хелатскоплексы уранила: $[\text{UO}_2(\text{ДПМ})_2]$, $[\text{UO}_2(\text{ПТА})_2]$, $[\text{UO}_2(\text{ПФА})_2]$, $[\text{UO}_2(\text{ААФ})_2]$. Первые три комплекса идентифицированы на основании данных элементного анализа на уран, данных спектров ИК поглощения, а также температур возгонки.

Выводы о составе комплекса $[\text{UO}_2(\text{ААФ})_2]$ и его возможном строении сделаны на основе результатов полного элементного анализа, ИК спектроскопии, люминесценции, термоллиза (ТТ, ДТА), а также рентгенофазового анализа продуктов его изотермического прогревания. Установлено, что при 455 K в диацетоацетилферроценоураниле происходит структурный переход из α в β -форму, причем форма характеризуется насыщением координационной сферы иона уранила за счет кислородных атомов соседних лигандов (по типу диацетилацетонатуранила). β -форму характеризует входение во внутреннюю координационную сферу UO_2^{2+} -илового кислорода соседней уранильной группы, в результате чего образуется Т-образный димер. Термоллиз диацетоацетилферроценоуранила позволил устано-

вить, что полученный комплекс устойчив до температуры 510 К; выше этой температуры начинается его разложение. В среде отходящих продуктов термоллиза обнаружен и идентифицирован ферроцен.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены возможности анодного растворения переходных металлов (хром, кобальт, никель, медь, диспрозий, сплавы урана) в этанольных и ацетонитрильных растворах электролитов; подтверждена эффективность использования процесса электролиза для элиминирования протона β -дикетона, находящегося в γ -положении.

2. Определены условия электролиза ацетонитрильных и этанольных растворов электролитов, позволяющие исключить попутный гидролиз хелатокомплексов.

3. На основании исследований термической устойчивости аддуктированных β -дикетонатов установлены закономерности отщепления нейтральных лигандов из состава хелатокомплексов.

4. Исследована возможность анодного растворения ряда сплавов урана в ацетонитрильных и этанольных растворах. Определены условия выхода в раствор только ионов урана, что позволяет использовать данный сплав в качестве анодного материала, заменяющего металлический уран.

5. Предложен новый способ получения безводных β -дикетонатов уранила методом, основанным на использовании в качестве исходного соединения устойчивого на воздухе тринитратоуранилата аммония.

6. На основании расчета частот и форм НК, РПЗ по естественным колебательным координатам для плоской бидицической модели комплексов двухвалентных катионов с β -дикетонами, установлены спектральные признаки координации нейтральных лигандов к ЦА.

7. Установлен смешанный характер колебаний CO_2 , CC -связей, проявляющихся в области $1500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$; сделан вывод о независимости этих колебаний от кинематических факторов и невозможности их использования в качестве аналитических при определении типа координации.

8. Сформулированы спектральные критерии цис- и транс-изомер-



ных форм хелатокомплексов двухвалентных металлов: для цис-изомера характерно наличие трех полос поглощения, для транс-изомера - шесть абсорбционных полос в спектральной области 1500-1650 см⁻¹.

9. На основании исследований газофазного пиролиза кетоимина никеля определены оптимальные условия получения тонких поликристаллических паяемых никелевых пленок, не содержащих примесей кислорода и азота.

10. Обобщая изложенные в настоящей работе результаты по возможности получения β -дикетонатов металлов электрохимическим методом, можно утверждать, что данный метод обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционно используемыми методами синтеза: 1) полностью исключается гидролиз целевого продукта; 2) обеспечивается экологическая чистота, поскольку отсутствует выделение токсичных и агрессивных побочных продуктов; 3) наработку целевого продукта можно вести в режиме замкнутого цикла, что особенно важно в промышленных условиях, т.к. такой режим значительно уменьшает расход материалов, необходимых для синтеза и, соответственно, удешевляет производство; 4) в ряде случаев получаемое вещество не нуждается в дополнительной очистке.

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Костюк Н.Н., Колевич Т.А., Широкий В.Л., Умрейко Д.С.

Электрохимический синтез и исследование β -дикетонатов урана // Коорд. химия. - 1989. - Т. 15. - №12. - С. 1704-1707.

2. Колевич Т.А., Костюк Н.Н., Луговский А.П. и др. Способ получения β -дикетонатов уранила. - Авт. свидет. №1405283 (СССР) от 22.02.1985.

3. Колевич Т.А., Костюк Н.Н., Широкий В.Л., Умрейко Д.С.

Анод для электрохимического синтеза летучих соединений урана. - Авт. свидет. №1570351 (СССР) от 12.07.1988.

4. Костюк Н.Н., Колевич Т.А., Широкий В.Л., Умрейко Д.С. ИК-спектроскопическое исследование β -дикетонатов уранила, полученных электрохимическим методом // Физические и математические методы в координационной химии: Тез. докл. IX Всесоюзн. совещ. - Новосибирск, 1987. - Т. I. - С. 271.

5. Костюк Н.Н., Колевич Т.А., Умрейко Д.С., Широкий В.Л. Син-

тез β -дикетонатов уранила электрохимическим методом из неводных растворов // Материалы VI Всесоюзн. совещ. по химии неводных растворов и неорганических комплексных соединений.-Ростов на Дону, 1987.-С.23-24.

6. Костик Н.Н. Исследование некоторых β -дикетонатов уранила методом колебательной и ЯМР-спектроскопии // Исследования в области спектроскопии и квантовой электроники: Тез. докл. VIII Республ. научн. конф. молодых ученых.-Вильнюс, 1987.-С. 78.

7. Костик Н.Н., Дик Т.А., Колевич Т.А., Умрейко Д.С. Исследования взаимодействия ацетоацетилферроцена с металлами в неводных средах // Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах: Тез. докл. LV Всесоюзн. совещ.-Иваново, 1989.-Ч.2.-С.267.

8. Костик Н.Н., Дик Т.А., Умрейко Д.С. Особенности комплексообразования уранила с ацетилацетоном в неводных средах // Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах: Тез. докл. LV Всесоюзн. совещ.-Иваново, 1989.-Ч.2.-С.268.

9. Дик Т.А., Костик Н.Н. Исследование особенностей координации бензоилацетона в $[(UO_2)_2(NBA)(BA)_4]$ методами колебательной спектроскопии // Применение колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений: Тез. докл. XII Всесоюзн. совещ.-Минск, 1989.-С. 104.

10. Костик Н.Н., Умрейко Д.С. Исследование диацетоацетилферроценоуранила методом ИК спектроскопии // Применение колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений: Тез. докл. XII Всесоюзн. совещ.-Минск, 1989.-С. 151.

11. Костик Н.Н., Дик Т.А., Клавсуть Г.Н., Умрейко Д.С. Спектрально-термическое исследование тетрабензоилацетоната бензоилацетондиуранила // Журн. неорг. химии.-1989.-Т.34.-№11.-С.2810-2814.

12. Костик Н.Н., Умрейко Д.С. Исследование тетрабензоилацетоната бензоилацетондиуранила методами термического анализа // Материалы X Всесоюзн. совещ. по термическому анализу.-Ленинград, 1989.-С. 183.

13. Костик Н.Н. Спектрально-структурный анализ тетрабензоилацетоната бензоилацетондиуранила // Исследования в области спектроскопии и квантовой электроники: Тез. докл. IX Республ. конф. молодых ученых.-Вильнюс., 1989.-С. 120.

14. Дик Т.А., Костик Н.Н., Умрейко Д.С. Влияние кинематическо-

ких факторов на спектральные характеристики летучих β -дикетонатов // Физические методы в координационной химии: Тез. докл. X Всесоюз. совещ.-Киев, 1990.-С.207.

15. Костяк Н.Н., Клавсуть Г.Н., Бойков В.Н. и др. Синтез и спектрально-термическое исследование ди(ацетоацетилферроцен)уранила // Журн. неорг. химии.-1991.-Т.36.-№9.-С.2275-2278.

16. Костяк Н.Н., Широкий В.Л., Дяк Т.А. и др. Электрохимический синтез и спектрально-термическое исследование три(добензоилметанато)добензоилметандиспрозия // Коорд. химия.-1991.-Т.17.-№11.-С.1573-1575.

17. Дяк Т.А., Костяк Н.Н., Умрейко Д.С. Роль кинематических факторов в формировании CO, CS-колебаний в β -дикетонатных металлокомплексах // Журн. прикл. спектр.-1991.-Т.54.-№6.-С.736-739.

18. Дяк Т.А., Костяк Н.Н., Умрейко Д.С. Анализ колебаний β -дикетонов в комплексном соединении $[(UO_2)_2(NBA)(BA)_4]$ // Журн. прикл. спектр.-1991.-Т.54.-№6.-С.899-902.

19. Костяк Н.Н., Клавсуть Г.Н., Винокуров И.И. и др. Исследование закономерностей термического поведения хелатокомплексов меди (II) // Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов: Тез. докл. VI Всесоюз. совещ.-Нижний Новгород.-1991.-Ч.1.-С.150-151.

20. Костяк Н.Н., Широкий В.Л., Винокуров И.И. и др. // Электрохимический синтез и спектрально-термическое исследование бензоил-ацетонатных и добензоилметанатных комплексов кобальта (II) // Журн. неорг. химии.-1992.-Т.37.-№1.-С.68-71.

21. Костяк Н.Н., Умрейко Д.С. Спектрально-термический анализ гидратированных комплексов уранилнитрата с мочевиной // Журн. неорг. химии.-1990.-Т.35.-№4.-С.987-992.

Подписано в печать 11.05.93. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая №1, 65г.

Печать офсетная. Тираж 100 экз. Заказ № 88.

АП ПТИ "Белгипрострой" корпорация БЕЛБУД

220015, г. Минск, ул. Пономаренко, 41А

440189

AB 36.486