

УДК 541.64:546.65

**ПОЛИХЕЛАТЫ ЭРБИЯ И ИТТЕРБИЯ НА ОСНОВЕ
ТЕТРААЦЕТИЛЭТАНА**

*Бержанова С. К., Салтыбаев Д. К., Жубанов Б. А.,
Гуцалюк Е. В.*

Рассмотрены получение и некоторые характеристики полимерных хелатов, содержащих редкоземельный элемент в составе хелатного узла. В качестве исходных соединений были использованы ацетаты эрбия и иттербия, тетраацетилэтан (3,4-диацетилгександион-2,5), имеющий необходимые для координации с металлом две пары донорных групп. На основе данных элементного анализа, ИК-спектров поглощения, спектров отражения, снятых в видимой области (400–800 нм), а также дериватограмм установлен функциональный состав и строение полихелатов эрбия и иттербия на основе тетраацетилэтина.

При помощи реакции поликоординации получено большое количество полихелатов, все возрастающее применение которых выдвигает требования по модификации некоторых их свойств [1, 2]. Известно, что соединения редкоземельных элементов обладают рядом уникальных свойств и в последние годы находят широкое применение в некоторых областях промышленности [3]. В связи с этим создание полимерных хелатов на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) представляет научный и практический интерес.

В литературе известны полихелаты *d*-переходных металлов на основе (3,4-диацетилгександиона-2,5) – тетраацетилэтана (ТАЕ), представляющие собой окрашенные, неплавкие и нерастворимые порошки [4–7]. По составу атомов, окружающих металл, такие структуры относятся к группе бис-диоксахелатов, где состав хелатного узла соответствует формуле $2(O,O)-M$ [2].

Настоящая работа посвящена синтезу полимерных хелатов эрбия и иттербия на основе ТАЕ по реакции поликоординации, а также изучению их спектроскопических и термических характеристик.

3,4-Диацетилгександион-2,5 или ТАЕ – $(CH_3CO)_2CHCH(COCH_3)_2$ получали по известной методике, основанной на реакции окисления ацетилацетоната натрия свободным йодом в среде абсолютного эфира [4]. Продукт очищали перекристаллизацией из метанола; выход 30%, т. пл. 190–191,5° (лит. данные 190–192° [4]). ТАЕ растворим при нагревании в этаноле, метаноле, нерастворим в воде.

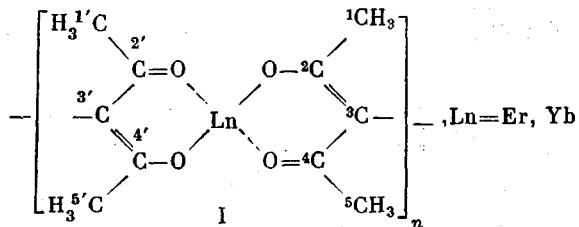
Бис-диоксахелаты эрбия и иттербия 2(0,0)–Er и 2(0,0)–Yb получены путем взаимодействия раствора (10^{-4} моль/л) ацетата металла $Ln(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ в 12 мл воды с раствором (10^{-4} моль/л) ТАЕ в 15 мл метанола. Осаждение полихелатов проводили при pH реакционной смеси 7, создаваемой водным раствором амиака концентрации 0,1 моль/л. Полученные нерастворимые порошки полихелатов тщательно промывали горячей водой, метанолом, ацетоном и сушили в вакууме над P_2O_5 до постоянного веса. Выход 50–40%.

Элементный анализ образцов проводили по известной методике [8]. Оценку ММ полихелатов ввиду их нерастворимости проводили по содержанию концевых групп [9]. В качестве легко идентифицируемой концевой группы был выбран катион натрия (осаждение полихелатов в этом случае проводили в присутствии водного раствора NaOH). Полихелаты обрабатывали 0,1 н. раствором HCl, фильтрат анализировали на содержание натрия методом пламенно-ионизационной фотометрии [10].

Термические характеристики образцов оценивали на дериватографе в интервале температур 20–900°; скорость нагревания 10 град/мин.

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20. Спектры комбинационного рассеяния для ТАЕ и полихелатов эрбия и иттербия были сняты на спектрометре «Ramanor HG2S» фирмы «Jobin Jvon». Для возбуждения комбинационного рассеяния использовали линию 514,5 нм Аг-лазера. Спектры отражения в видимой области (400–800 нм) для синтезированных полихелатов и описанных ранее гидратных форм ацетилацетонатов эрбия и иттербия [11] сняты в виде порошков на спектрофотометре СФ-16.

Реакция поликоординации между солью редкоземельного элемента и тетракетоном ТАЕ приводит к образованию полихелатов следующего строения:



Элементный анализ и характеристика полихелатов указаны в табл. 1. ММ, рассчитанные по концевым группам, имели значения $(3-15) \cdot 10^3$. ИК-спектры ТАЕ и полихелатов на его основе представлены на рис. 1.

Таблица 1

Элементный анализ, выход и внешняя характеристика тетраацетилэтановых полихелатов эрбия и иттербия

Состав полихелата	Элементный анализ						Выход, вес. %	Цвет порошка		
	Вычислено, вес. %			Найдено, вес. %						
	C	H	Ln	C	H	Ln				
$x[C_{10}H_{12}O_4Er]_n \cdot 0,3y \cdot 0,2H_2O$	33,05	3,53	43,46	33,22	3,58	43,67	41	Светло-розовый		
$x[C_{10}H_{12}O_4Yb]_n \cdot 1,5y \cdot H_2O$	32,70	3,77	36,27	33,15	3,54	35,90	55	Светло-желтый		

Примечание. Ln — редкоземельный элемент, $x = H$, $y = CH_3COO^-$. При больших значениях n , x и y можно пренебречь.

Сравнение спектра лиганда (рис. 1, кривая 1) со спектрами полученных на его основе полихелатов эрбия (кривая 2) и иттербия (кривая 3) показывает, что спектры полихелатов, являясь подобными между собой, существенно отличаются от спектра исходного лиганда. Это отличие заключается, во-первых, в заметном сдвиге частот колебаний и изменении характера поглощения карбонильных групп от широкой полосы с максимумом при 1600 см^{-1} (рис. 1, кривая 1) до 1580 см^{-1} (рис. 1, кривые 2, 3); во-вторых, в появлении новой полосы поглощения при $3400-3200 \text{ см}^{-1}$, характерной для связанной кристаллизационной воды. Присутствие этой полосы поглощения наблюдали в ИК-спектрах тетраацетилэтановых полихелатов других металлов [5].

Отнесение основных полос поглощения, характерных для полихелатов эрбия и иттербия, дано в табл. 2. Отнесения основаны на интерпретации спектров ацетилацетонатов d -переходных металлов и РЗЭ [12, 13].

Ранее в работе [11] было показано, что для гидратных форм ацетилацетонатов эрбия и иттербия характерно появление полосы поглощения при $1535-1525 \text{ см}^{-1}$, относящейся к колебаниям двойной связи хелатного цикла. Известно, что ацетилацетонаты различных металлов, замещенные в положении C_3 , не имеют полосы поглощения в этой области [12]. Структура I не имеет протона при двойной связи в положении C_3 [6], следовательно, наблюдаемое исчезновение полосы поглощения с частотой $1535-1525 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах полихелатов (рис. 1, кривые 2, 3) в отли-

чие от низкомолекулярных аналогов является аналитическим признаком образования тетраацетилэтановых полихелатов РЭЭ.

В литературе сравнительно мало данных относительно колебаний связи Ln—O [14]. Спектры комбинационного рассеяния порошков полихелатов эрбия и иттербия, снятые в области $400\text{--}30\text{ см}^{-1}$, указывают на сложные колебания связи Ln—O. Появление полос поглощения в области $364\text{--}270\text{ см}^{-1}$ для полихелатов эрбия и иттербия и их отсутствие в спектрах комбинационного рассеяния исходного ТАЕ свидетельствует об образовании в структуре полихелата I связи «металл — кислород». В табл. 3 при-

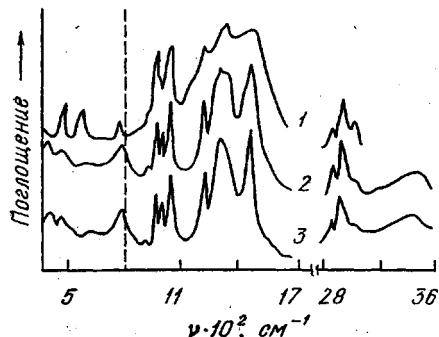


Рис. 1. ИК-спектры ТАЕ (1), полихелата эрбия (2), полихелата иттербия (3)

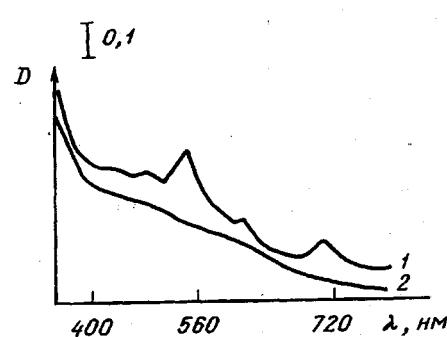


Рис. 2. Спектры отражения порошков полихелата эрбия (1) и иттербия (2)

ведены частоты основных полос поглощения ТАЕ в спектрах комбинационного рассеяния (область $20\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) в сравнении с литературными данными [15].

Таким образом, отмеченные качественные изменения, произошедшие в ИК-спектрах и спектрах комбинационного рассеяния ТАЕ в результате взаимодействия его с солями эрбия и иттербия, вполне определенно свидетельствуют об образовании полимерных хелатов.

Известно, что прозрачность полимеров является основной характеристикой, определяющей их использование в качестве оптических материалов. Оптические характеристики хелатов и полихелатов редкоземельных элементов на основе неокрашенных лигантов определяются двумя обстоятельствами: во-первых, большинство лантанидов в форме трехзарядных ионов имеет линии поглощения в видимой области спектра [16]; во-вторых, при образовании хелатных связей возникает, как правило, спектр переноса заряда — полоса с большим коэффициентом экстинкции, расположенная при длинах волн, значительно больших, чем длинноволновые полосы поглощения исходного лиганда [17].

Следовательно, появляющаяся окраска полихелата (табл. 1) обусловлена структурным поглощением лантанида и бесструктурным поглощением, связанным с переносом заряда.

На рис. 2 приведены спектры отражения порошков полихелатов эрбия и иттербия на основе ТАЕ, а для сравнения на рис. 3 (кривая 1) — спектры отражения кристаллических хлорида и хелатов эрбия с ацетилацетоном (рис. 3, кривые 2—4). Известно, что соединения иттербия не имеют полос поглощения в исследуемой области спектра ($400\text{--}800\text{ нм}$) [16].

Особенностью спектров отражения порошков полихелатов на основе ТАЕ (рис. 2) по сравнению со спектрами кристаллических хлорида и хелатов этих металлов с ацетилацетоном (рис. 3) является увеличение поглощения от 450 нм в сторону коротких длин волн — длинноволновый склон полосы переноса заряда.

При сопоставлении спектров отражения представленных соединений эрбия (рис. 2, кривая 1, рис. 3, кривые 1—4) видно, что эрбий при поликоординации с ТАЕ сохраняет в видимой области тот же набор электронных переходов, который наблюдается для его кристаллической соли (рис. 3, кривая 1) и хелатов с ацетилацетоном (рис. 3, кривые 2—4). Сле-

Таблица 2

Отнесение основных полос поглощения (см^{-1}) в ИК-спектрах ТАЕ и полихелатов эрбия и иттербия на его основе

Полоса поглощения ТАЕ	Отнесение	Полоса поглощения		Отнесение
		полихелата эрбия	полихелата иттербия	
3030 ср	$\nu(\text{C}-\text{H})$	3400 шир. с	3400 шир. с	$\nu(\text{OH})$
2990 ср	$\nu_{as}\text{CH}_3$	3010 сл	3020 сл	$\nu(\text{C}-\text{H})$
2945 с	$\nu_{as}\text{CH}_3$	2980 пл	2980 пл	$\nu_{as}\text{CH}_3$
2875 ср	$\nu_s\text{CH}_3$	2950 с	2945 с	$\nu_{as}\text{CH}_3$
2600 шир. сл	$\nu(\text{OH})$	2860 ср	2875 ср	$\nu_s\text{CH}_3$
1600 шир. с	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1580 с	1580 с	$\nu(\text{C}=\text{O}) +$ + $\nu(\text{C}=\text{C})$
1420 шир. с	$\nu_{as}\text{CH}_3 + \nu(\text{C}-\text{O})$	1420 с	1420 с	$\nu(\text{C}=\text{O}) +$ + $\nu(\text{C}-\text{H})$
1375 с	$\delta_s\text{CH}_3$	1380 с	1380 о. с	$\delta_{as}\text{CH}_3$
1270 ср	$\nu(\text{C}-\text{C})$	1340 с	1340 с	$\delta_s\text{CH}_3$
1010 с	$j\text{CH}_3$	1270 с	1270 с	$\nu(\text{C}-\text{C}) +$ + $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
1030 с	τCH_3	1030 с	1030 с	$j\text{CH}_3, \tau\text{CH}_3$
950 пл	$\nu(\text{C}-\text{O}) +$ + $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$	960 с	955 с	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) +$ + $\nu(\text{C}-\text{O})$
930 с	$j(\text{OH})$	920 с	920 с	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
685 ср	A	890 о. сл	885 о. сл	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
550 ср		695 ср	690 ср	
490 ср	$\delta(\text{C}-\text{CH}_3)$	660 сл	660 сл	
410 сл	$j(\text{C}-\text{CH}_3)$	575 сл	580 сл	$\nu(\text{Ln}-\text{O}) + A$
		475 ср	475 ср	
		425 ср	435 ср	

Примечание. Интенсивность: шир — широкая, с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, о. сл — очень слабая, пл — плечо. A — деформационные колебания β-дикетонатного кольца.

Таблица 3

Частоты основных полос поглощения (см^{-1}) ТАЕ в КР-спектре (1700–30 см^{-1})

Полоса поглощения ТАЕ		Отнесение
эксперимент	лит. данные [15]	
1600 (шир, о. сл)	1604 (20)	$\nu(\text{C}=\text{O}), \nu(\text{C}-\text{O})$
1411 (сл)	1428 (18)	$\nu_{as}\text{CH}_3$
1371 (с)	1371 (100)	$\nu_s\text{CH}_3$
1280 (ср)	1280 (пл)	$\nu(\text{C}-\text{C})$
1190 (ср)	1190 (25)	$j\text{CH}_3 + \tau\text{CH}_3$
1020 (сл)	1024 (пл)	Деформации в плоскости кольца
900 (сл)	915 (10)	
661 (с)	662 (95)	
560 (ср)		Деформации в плоскости кольца
484 (с)	481 (100)	$\delta(\text{C}-\text{CH}_3)$
400 (ср)	400 (33)	$j(\text{C}-\text{CH}_3)$
371 (сл)	370 (20)	Деформации в плоскости кольца
	214 (10)	Решеточные колебания
136 (пл)	136 (пл)	
96 (о. с)	106 (пл)	
61 (ср)	42 (7)	

Примечание. Интенсивность отмечена в скобках.

дует отметить, что положение и интенсивность полос поглощения в спектрах отражения практически совпадают в случае моноосновной формы ацетилацетоната эрбия (рис. 3, кривая 4) и полихелата эрбия с ТАЕ (рис. 2, кривая 1), т. е. соответствующие этим соединениям хромофоры имеют одинаковое строение. Действительно, структура моноосновной формы ацетилацетоната лантанида $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot \text{OH}$ представляет собой модель полихелата на основе ТАЕ I.

Из литературы известно, что моноосновные формы β -дикетонатов лантанидов представляют собой полимеры [18]. Однако имеющиеся данные не дают прямого ответа на вопрос о степени полимеризации комплексов [19].

Таким образом, полученные данные показывают, что спектры отражения порошков полихелатов имеют много общего со спектрами их низкомолекулярных аналогов, и последние характеризуют главным образом свойства координационных узлов полимерного хелата.

Подробные исследования термостабильности проведены для полихелатов магния, никеля, кобальта, меди, цинка, кадмия с различными тетра-

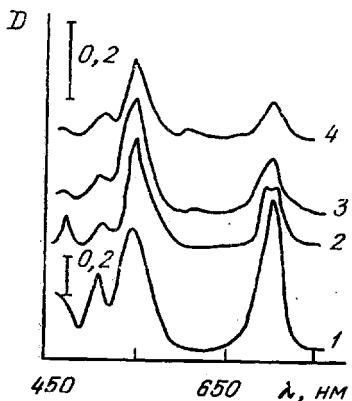


Рис. 3

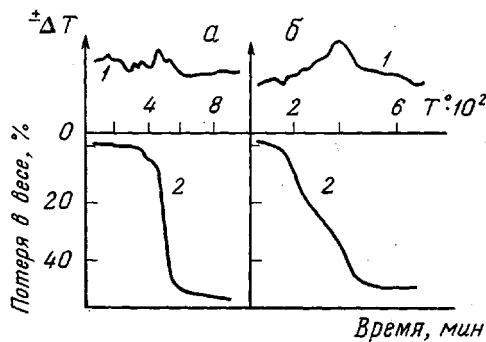


Рис. 4

Рис. 3. Спектры отражения кристаллических хлоридов и ацетилацетонатов эрбия: 1 — $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{Er}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{Er}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 4 — $\text{Er}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot \text{OH}$

Рис. 4. Кривые ДТА (1) и ТГА (2) иттербия с ТАЕ (а) и моноосновного ацетилацетоната иттербия $\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot \text{OH}$ (б)

кетонами и в том числе с ТАЕ [5, 6]. Установлено, что при $\sim 200^\circ$ происходит потеря связанной воды. Собственно пиролиз начинается при $225-350^\circ$. Выше 350° тетраацетилэтановые полихелаты цинка и магния разлагаются до окислов, а полихелаты меди, никеля и кобальта образуют чистые металлы.

Анализ кривых ДТА и ТГА полихелата иттербия (рис. 4, а) показывает, что наблюдаемые эндотермические эффекты в температурных интервалах $280-325$ и $345-410^\circ$, сопровождающиеся незначительными потерями в весе, следует отнести к процессам дегидратации. Известно, что отщепление связанной воды при относительно высокой температуре обусловлено прочностью межмолекулярных водородных связей, которые образуют молекулы координационной воды [20].

Расчет кривой ТГА свидетельствует об образовании при 430° безводного полихелата иттербия с ТАЕ. Следует отметить, что эндотермический процесс при 345° перекрывается экзотермическим процессом окисления летучих продуктов разложения с экстремумом при 370° , в результате чего на соответствующем участке ТГА имеется перегиб (убыль массы составляет 3%). На кривой ДТА имеется экзоэффект с экстремумом при 500° и потерей в весе 21.5% , отвечающей окислению органической части молекулы. В интервале температур $480-550^\circ$ происходит распад структуры полихелата, который при температуре выше 600° заканчивается образованием окисла иттербия Yb_2O_3 .

По аналогии с известными данными по термической устойчивости β -дикетонатов мы наблюдали в случае нагревания низкомолекулярного аналога — $\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot \text{OH}$ (рис. 4, б) следующие процессы: плавление, дегидратация, частичное разложение с образованием полимеризованных комплексов [19, 21], распад органической части молекулы (экзотермическое окисление) и на последней стадии образование окисла металла [11].

Из сравнения дериватограмм (рис. 4) видно, что полимерный хелат на основе ТАЕ обладает повышенной термостабильностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградова С. В., Виноградова О. В. В кн.: Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. М.: Наука, 1980, с. 10.
2. Родэ В. В. В кн.: Прогресс полимерной химии. М.: Наука, 1969, с. 347.
3. Разуваев Г. А., Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Саламатин Б. А. Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972, с. 50.
4. Чарльз Р. В кн.: Синтезы органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, т. 11, с. 52.
5. Charles R. G. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 1, p. 267.
6. Charles R. G. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, № 11, p. 1747.
7. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Шеина В. Е. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 10, с. 1456.
8. Базалицкая В. С., Джусубалиева Д. М., Алексеева И. Н. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1976, № 8, с. 68.
9. Миржамирова М. С., Родэ В. В. Узб. хим. ж., 1970, № 3, с. 27.
10. Полуэткот Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1967, с. 202.
11. Бержанова С. К., Есжанова П. Р., Гутсалюк Е. В., Салтыбаев Д. К., Агашкин О. В. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1980, № 2, с. 15.
12. Dryden R. P., Wingston A. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, № 5, p. 635.
13. Nacamoto K., McCarthy P. I., Martell E. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 6, p. 1272.
14. Панюшкин В. Т., Афанасьев Ю. А., Гарновский А. Д., Осинов О. А. Успехи химии, 1977, т. 46, № 12, с. 2105.
15. Taggari S. F., Zeegers-Huysmans Th., Wood J. L. Spectrochim. acta A, 1979, v. 35, № 12, p. 1289.
16. Ельяшевич М. А. Спектры редких земель. М.: Гос. изд-во технико-теор. лит., 1953, с. 420.
17. Ермолаев В. Л., Казанская И. А., Петров А. А., Херузе Ю. И. Оптика и спектроскопия, 1970, т. 20, № 1, с. 208.
18. Pope C. W., Wagner G. F., Steinbach G. F. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 20, № 3/4, p. 304.
19. Мартыненко Л. И., Муравьева И. А., Халмурзаев Н. К. В кн.: Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1978, с. 35.
20. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 5, с. 974.
21. Гуревич М. З., Сас Т. М., Лебедева Н. Е., Зеленцов В. В., Степин Б. Д. Ж. неорг. химии, 1972, т. 17, № 4, с. 1073.

Институт химических
наук АН КазССР

Поступила в редакцию
14.V.1982

POLYCHELATES OF ERBIUM AND YTTERBIUM PREPARED FROM TETRAACETYL ETHANE

Berzhanova S. K., Saltybaev D. K., Zhubanov B. A.,
Gutsalyuk Ye. V.

Summary

Synthesis and some characteristics of polymeric chelates containing erbium and ytterbium are discussed. As initial compounds erbium and ytterbium acetates and tetraacetyl ethane (3,4-diacetylhexane dione-2,5) having two pairs of donor groups being necessary for coordination with metal were used. The functional composition and structure of polychelates of erbium and ytterbium on the basis of tetraacetyl ethane were found from the data of elemental analysis, absorptional IR-spectra, reflection spectra in visible region (400-800 nm) and TGA curves.