

Н. Н. КОСТЮК, Т. А. ДИК

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ХЕЛАТОКОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Особое место среди координационных соединений занимают хелатокомплексы, представителями которых являются β -дикетонаты металлов. Они нашли свое применение при газофазном разделении изотопов, для выделения и разделения металлов методами транспортных реакций, получения высокочистых металлов и высокотемпературной и сверхпроводящей керамики, при получении металл-содержащих пленок, при изготовлении катализаторов, в газохроматографическом и масс-спектрометрическом анализах, в аналитической химии и т. д. [1–4]. Возрастание масштабов потребления хелатокомплексов стимулирует проведение исследовательских работ по оптимизации и масштабированию методов их получения [5]. Особый интерес в последние годы представляют собой β -дикетонаты редкоземельных элементов (РЗЭ). Это связано с постоянным расширением областей применения РЗЭ в современной промышленности и научных исследованиях. Известно более ста важных областей использования РЗЭ [6–15].

В настоящее время на территории Республики Беларусь найдено бабнезитное месторождение металлов иттриевой подгруппы. Вторым отечественным источником РЗЭ могут послужить отвалы фосфогипса, скопившиеся в результате деятельности Гомельского химического завода. Содержание РЗ металлов в них составляет 0,5 %, что считается приемлемым с точки зрения их промышленного извлечения. Разработку технологии получения РЗЭ из фосфогипса уже ведет ряд научных учреждений республики. Кроме того, в последние десятилетия значительно возрос транзит металлов в западном направлении по территории республики, что поставило перед таможенными службами и МВЦ РБ задачу оперативного контроля провозимых металлов и их соответствия сопровождаемой документации. В плане решения данного вопроса нами была разработана специальная методика количественного определения РЗ металлов, основанная на методе газовой хроматографии их хелатокомплексов. Учитывая постоянное расширение областей применения РЗЭ в промышленности, технике и науке, становится очевидным, что развитие химии редкоземельных элементов представляет вполне определенный и сформировавшийся интерес для Беларуси.

Осуществление многих технологических процессов как по извлечению и очистке РЗЭ из руд и концентратов, так и в промышленности и технике тесно связаны с химией их хелатокомплексов. Для синтеза координационных соединений применяют самые разнообразные методы: прямое взаимодействие компонентов (лигандов

и источника металла-комплексообразователя); обмен лигандов и металлов; темплатный синтез, включающий и метод возникающих реагентов; электрохимический [16]. Сюда же необходимо добавить метод доокисления или восстановления центрального атома-комплексообразователя. Все перечисленные способы синтеза с тем или иным успехом применимы для получения β -дикетонатов РЗЭ.

К методу прямого взаимодействия компонентов относятся способы получения β -дикетонатов РЗЭ путем взаимодействия лигандов (β -дикетонов) с оксидами, гидроксидами, карбонатами, карбонилами РЗ металлов. Получение хелатокомплексов из оксидов, гидрооксидов и карбонатов выгодно с экономической точки зрения [5], т. к. используемые реагенты доступны, дешевы и устойчивы при нормальных условиях, не требуют дополнительной переработки. Однако по ходу реакции при синтезе выделяется вода, что может приводить к гидролизу целевого продукта. Кроме того, требуется достаточно высокая кислотность β -дикетона, а это возможно только для фторированных соединений. Указанные ограничения делают это направление слабоэффективным при промышленном и полупромышленном синтезах β -дикетонатов РЗЭ.

Взаимодействие β -дикетонов с карбонилами металлов приводит к неплохим результатам, но приходится использовать неустойчивые на воздухе, высокотоксичные карбонилы. Данный процесс длителен и его можно использовать в лабораторной практике при наличии сухих боксов и соответствующих мер защиты [5].

Более оптимальным является метод прямого взаимодействия РЗ металла с β -дикетоном. Но здесь надо иметь достаточно активный металл и сильный с точки зрения кислотности β -дикетон. Большинство РЗ металлов имеют довольно высокую активность, чего нельзя сказать о нефторированных β -дикетонах. Немаловажную роль играет и способ проведения реакции. Возможны три варианта: газофазный, жидкофазный и трибохимический [16].

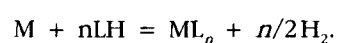
Координационные соединения в газовой фазе получают в вакуумной установке путем непосредственного взаимодействия парообразных атомарных металлов и лигандов. Проведение этих реакций ограничено устойчивостью хелатокомплексов в высокотемпературной среде. Зачастую такие реакции сопровождаются разложением целевого продукта и превращением лигандных систем. Наибольшая эффективность в газофазных синтезах достигается при соконденсации паров металлов и лигандов при низких температурах (криосинтез).

Проведение прямого синтеза координационных соединений в газовой фазе требует определенного аппаратного оформления, причем с увеличением температуры плавления и кипения металла синтез затрудняется. Слабоэффективен газофазный синтез и с точки зрения повышенных энергозатрат.

Трибохимический метод синтеза (или механосинтез) координационных соединений основан на условиях граничного трения [16]. Синтезы в плаве и трибохимические реакции могут рассматриваться как твердофазные, сопровождающиеся переходом в жидкую фазу или, что не исключено, как протекающие в плазме. Считается, что образование комплексов в условиях граничного трения через хемосорбционные процессы связано с переносом электрона с атома металла на лиганд и переориентацией адсорбированных молекул в соответствии с геометрией комплекса. Важным фактором успешного проведения трибохимического син-

теза координационных соединений является появление в области фрикционного контакта зон с локальной температурой выше 1273 К. Это приводит к образованию трибоплазмы в микрообъемах, в которой происходят реакции комплексообразования. Помимо необходимости определенного аппаратного оформления, механосинтез дает низкие выходы целевого продукта. Зачастую реакции протекают медленно. Возможно загрязнение целевого продукта компонентами сплава контртела пары трения.

Синтезы координационных соединений из нульвалентных металлов в жидкой фазе основываются на непосредственном взаимодействии металлов и лигандов, а также на окислительном растворении компактных металлов в неводных средах. Метод прямого взаимодействия металлов с лигандами, в отличие от газофазного и трибохимического методов, не требует специальной аппаратуры. Сама реакция описывается простой схемой:



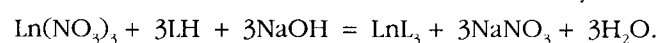
Простота аппаратного оформления реакции в данном случае сочетается с отсутствием побочных веществ, что ведет к максимально возможной чистоте целевого продукта. Однако данный метод не нашел еще широкого препаративного применения, с одной стороны, из-за невысокой активности металлов-комплексообразователей и слабой кислотности многих β -дикетонатов, а с другой стороны – из-за недостаточного внимания исследователей к данному методу [17].

Нами была исследована возможность получения пивалоилтрифторацетоната скандия путем прямого взаимодействия металлического скандия с пивалоил-трифторацетоном [5, 18]. Реакцию проводили в закрытом сосуде в среде метанола при комнатной температуре. К навеске скандия 7,5 ммоль было добавлено 23 ммоль пивалоилтрифторацетона (НПТА) в 15 мл метанола. Растворение металла происходило в течение двух месяцев. Из полученного раствора было выделено кристаллическое вещество с желтоватым оттенком. Температура его плавления составила 57 °С. Согласно данным весового анализа содержание металла в составе хелатокомплекса – 6,95 % (вычислено для $Sc(ПТА)_3$ – 7,13 %). В масс-спектре полученного соединения наблюдались сигналы m/z со значениями 434 (100 %), 435 (14,6 %), 628 (22,2 %), 629 (5,8 %), свидетельствующие о наличии трис-пивалоил-трифторацетоната скандия. Первые два сигнала соответствовали иону $[Sc(ПТА)_3]^+$ и имели максимальную интенсивность. Такое поведение в масс-спектре, когда максимальная интенсивность принадлежит бис-ионам, характерно при фрагментации трис-хелатокомплексов РЗЭ [19]. Как видно из приведенных данных, прямое взаимодействие скандия с пивалоилтрифторацетоном приводит к получению трис-пивалоилтрифторацетоната скандия с практически количественным выходом. Однако данный процесс весьма затянут по времени, что еще раз указывает на необходимость поиска путей ускорения реакции.

Таким образом, из всех возможных путей получения β -дикетонатов РЗЭ за счет прямого взаимодействия компонентов определенного внимания с точки зрения перспектив масштабирования заслуживает жидкофазный метод синтеза с использованием нульвалентных РЗ металлов. Жидкофазный синтез позволяет получать чистые целевые продукты, прост при его проведении, экологичен и не

требует сложного аппаратного оформления. Однако для его использования в промышленности необходимо провести цикл исследовательских работ по поиску приемов ускорения протекания процесса синтеза.

В настоящее время метод обмена лигандов и металлов является наиболее востребованным методом синтеза β -дикетонатов металлов вообще и хелатокомплексов РЗЭ в частности. Синтез обычно описывается следующим уравнением:



Вместо нитрата может быть использован хлорид РЗ металла, а вместо гидроксида натрия – гидроксид калия.

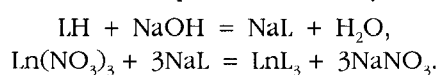
Как видно из приведенного уравнения реакции, по ходу синтеза выделяется нитрат натрия и вода, загрязняющие целевой продукт. Если от хлорида или нитрата натрия технически избавиться несложно путем перекристаллизации хелатокомплекса из неводного растворителя (спирты, ацетонитрил, ароматические углеводороды), то наличие воды обычно приводит к гидратированию и далее к гидролизу хелатокомплекса. Гидролиз β -дикетонатов РЗЭ значительно снижает их летучесть или вообще приводит к ее потере [1].

По приведенной выше схеме одностадийного синтеза могут быть получены аддуктированные трис- β -дикетонаты РЗЭ. Нами были синтезированы 16 комплексных соединений Eu с теноилтрифторацетоном (НТТА), дибензоилметаном (НДБМ), бензоилацетоном (НБА), 2-нафтилтрифторацетоном (ННТФА), бензоилтрифторацетоном (НБТА) в качестве ацидолигандов и с 1,10-фенантролином (1,10 Phen), пиперидином (НР), диантипирилметаном (ДАПМ), диантифенилметаном (ДАФМ), трибутилфосфатом (ТБФ) и водой в качестве нейтральных лигандов [20].

Синтез проводился по следующей методике: навеску 1,3-дикетона и нейтрального лиганда растворяли в соответствующем растворителе (ацетон или этанол) и при интенсивном перемешивании по каплям добавляли водный раствор (рассчитанное количество) 1 н NaOH. Продолжая перемешивание, по каплям добавляли водный раствор нитратной или хлоридной соли европия (III) в соответствующем количестве. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали смесью воды и растворителя 1:1 или чистым растворителем и сушили до постоянного веса в эксикаторе над P_2O_5 . Состав полученного соединения подтверждали данными элементного анализа на металл, углерод и водород, а также данными колебательной спектроскопии.

Анализ спектров ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ флуоресценции кристаллических порошков $\text{Eu}(\text{БТА})_3 \cdot 2\text{ДАМФ}$, $\text{Eu}(\text{БТА})_3 \cdot 1,10 \text{ Phen}$, $\text{Eu}(\text{БТА})_3 \cdot 2\text{ДАПМ}$, $\text{Eu}(\text{НТФА})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{НТФА})_3 \cdot 2\text{ДАПМ}$, $\text{Eu}(\text{НТФА})_3 \cdot 1,10 \text{ Phen}$, $\text{Eu}(\text{ТТА})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{ТТА})_3 \cdot 2\text{НР}$, $\text{Eu}(\text{ТТА})_3 \cdot 6\text{ТБФ}$, $\text{Eu}(\text{ТТА})_3 \cdot \text{ДАФМ}$, $\text{Eu}(\text{ТТА})_3 \cdot \text{ДАПМ}$, $\text{Eu}(\text{ТТА})_3 \cdot \text{НТТА}$, $\text{Eu}(\text{ТТА})_3 \cdot 1,10 \text{ Phen}$, $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3 \cdot 1,10 \text{ Phen}$, $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3 \cdot \text{НР}$, $\text{NaEu}(\text{БА})_4$ и их растворов в толуоле показал, что состав и строение хелатокомплексов сохраняются при растворении в толуоле. Отсутствие расщепления и симметричность полосы ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ перехода в спектре флуоресценции однозначно указывают на однородность состава полученных комплексов.

Для исключения процессов гидратации и гидролиза целевого продукта процесс синтеза β -дикетонатов РЗЭ можно проводить по двухстадийной схеме:



Как видно из приведенных уравнений реакций, контакт воды и хелатокомплекса лантаноида исключается, а очистку целевого продукта нужно проводить только от нитрата (хлорида) натрия.

В качестве конкретного и типичного примера получения хелатокомплексов РЗЭ мы приводим синтез трис-пивалоилтрифторацетоната празеодима. Навеску $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 2,47 г (6,9 ммоль) растворяли в 10 мл 96 % этанола. К раствору празеодима при интенсивном перемешивании добавляли раствор 22,8 мл (21 ммоль) пивалоилтрифторацетоната натрия. Наблюдалось выпадение хлопьевидного белого осадка, который далее отфильтровывали. Фильтрат упаривали на 2/3 объема и снова фильтровали, отделяя выпавший белый осадок. Полученные белые осадки представляли собой хлорид натрия (проведена качественная реакция с нитратом серебра). При дальнейшем упаривании маточного раствора наблюдалось отслоение маслообразной жидкости зеленоватого цвета. Маслянистый продукт отделялся на делительной воронке и был оставлен на воздухе до стабилизации веса. В течение 10–14 дней происходило затвердевание маслообразного продукта и образование парафинообразного светло-салатового вещества. Вес полученного продукта составил 6,4 г. Рассчитанный для $\text{Pr}(\text{ПТА})_3 \cdot 2\text{EtOH}$ выход составил 91,2 %. Состав полученного хелатокомплекса был подтвержден анализом на металл: Pr – 17,06 %, вычислено для $\text{Pr}(\text{ПТА})_3 \cdot 2\text{EtOH}$ – 17,16 %. Данные элементного анализа на металл находились в соответствии с данными, полученными из анализа ИК спектра хелатокомплекса. В области валентных колебаний OH-групп наблюдалось поглощение в виде широкой полосы с максимумом 3330 см^{-1} . О процессе хелатообразования свидетельствовали также полосы поглощения в области $1620\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям CO и CC полуторных связей квазиароматического металлоцикла.

Аналогичным методом был получен $\text{Nd}(\text{ПТА})_3$. Полученный продукт парафинообразной консистенции розовато-сиреневого цвета был испытан на растворимость в различных растворителях. В спиртах, ацетоне и диэтиловом эфире хелатокомплекс растворялся полностью, но растворы либо сразу были мутными, либо мутнели через непродолжительное время (1–1,5 ч). За несколько часов растворы осветлялись и наблюдалось выпадение светлого порошкообразного вещества. В ароматических углеводородах растворение пивалоилтрифторацетоната неодима было полным и выпадение осадка не наблюдалось в течение нескольких суток. Неполлярный растворитель гексан растворял лишь частично комплексное соединение, образуя прозрачный раствор светло-сиреневого цвета и осадок белого или белого с сиреневатым оттенком цветов. После удаления гексана из маточного раствора получалось парафинообразное вещество сиреневого цвета. Таким образом, с помощью гексана хелатокомплекс неодима разделялся на две формы: $\alpha\text{-Nd}(\text{ПТА})_3$ – парафинообразное вещество сиреневого цвета и $\beta\text{-Nd}(\text{ПТА})_{2,5}$ – кристаллическое вещество с сиреневатым оттенком.

Из данных элементного анализа следовало, что $\alpha\text{-Nd}(\text{ПТА})_3$ по своему составу является трис-хелатокомплексом, в то время как $\beta\text{-Nd}(\text{ПТА})_{2,5}$ представляет собой нестехиометрическое соединение.

В ИК спектрах выделенных соединений наблюдались значительные различия: в области валентных колебаний CO-, CC-связей $1700\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$, характеризующих

образование квазиароматического металлоцикла в спектре β -Nd(ПТА)_{2,5} наблюдалось снижение интенсивности полос поглощения и ее усиление в области 1450–1250 см⁻¹, что свидетельствовало об ослаблении СО-, СС-связей. Такое ослабление характерно при полимеризации в результате образования донорно-акцепторных связей между атомами кислорода и атомами неодима соседних молекул. Можно высказать предположение, что полимеризация ведет к образованию более напряженных молекулярных структур и, как следствие, к потере части лиганда. Пивалоилтрифторацетон имеет одну трет-бутильную группу и одну трифторметильную группу, поэтому близкое расположение двух молекул Nd(ПТА)₃ возможно только со стороны трифторметильных групп, тогда как наличие второго разветвленного периферийного радикала будет создавать напряженные структуры. Вероятно, возникающее напряжение и приводит к потере части лиганда при полимеризации.

Различия в ИК спектрах α - и β -форм наблюдались также и в области ниже 900 см⁻¹, характеризующей деформационные колебания хелатоцикла и связи Nd–O. Происходило перераспределение интенсивностей полос поглощения, лежащих в этом спектральном интервале, а также исчезновение ряда полос и появление новых.

Исходя из общих соображений, полимерная форма хелатокомплекса должна обладать пониженной летучестью. Из данных термогравиметрических исследований минимальные потери массы соответствовали β -Nd(ПТА)_{2,5} и составляли 77,4 %. Для исходного комплекса максимальные потери массы достигали 80,4 %, а для α -Nd(ПТА)₃ – 83,1 %. Процесс возгонки пивалоилтрифторацетонатов неодима сопровождался частичным разложением, и основные потери массы наблюдались в следующих интервалах температур: для β -формы – 170–315 °С, для исходного соединения – 165–300 °С и для α -формы – 175–300 °С. Начало процесса возгонки для α -Nd(ПТА)₃ и для исходного соединения начиналось в интервале температур 50–60 °С, а для β -Nd(ПТА)_{2,5} при 100 °С. Описанное термическое поведение соединений косвенно подтверждает предположение о более глубокой степени полимеризации β -формы хелатокомплекса. Более детальные сведения о степени полимеризации были получены из масс-спектроскопических исследований.

В масс-спектрах комплексов неодима с 1,3-дикетонами характерна последовательная потеря лигандов, и в масс-спектре могут наблюдаться три основных пика ионов: [Nd(ПТА)₃]⁺, [Nd(ПТА)₂]⁺, [Nd(ПТА)]⁺ [19]. Сигналы всех трех ионов проявлялись следующим образом: для [Nd(ПТА)₃]⁺ *m/z* составило 727–735, для [Nd(ПТА)₂]⁺ – 532–531 и для [Nd(ПТА)]⁺ – 338–341. Сигналы [Nd(ПТА)]⁺ для α -Nd(ПТА)₃ имели интенсивность не выше 1,5 %. Для трехлигандных ионов может проявляться только элиминирование алкильных групп [19], что и наблюдалось в масс-спектрах: для обоих лигандов происходило отщепление трет-бутильных групп. В случае двух- и однолигандных ионов возможны также перегруппировочные процессы [19]. В результате электронного удара двух- и трехлигандные ионы теряют трифторалкильные группы. При этом происходит отрыв CF₂-групп и присоединение третьего атома фтора к соответствующему иону. Данному процессу соответствовали сигналы *m/z* 482–490.

Идентификация моно-, бис- и трис-молекулярных ионов пивалоилтрифторацетоната неодима не вызывает затруднений, т. к. неодим имеет довольно характерный изотопный состав [4]. В связи с этим в масс-спектрах молекулярные ионы,

содержащие в своем составе неодим, проявляются весьма специфическими сигналами, состоящими из групп по 7–8 сигналов с интенсивностями, соответствующими изотопному составу неодима.

В области сигналов m/z более 900 в масс-спектрах обоих комплексов наблюдались сигналы слабой интенсивности со значениями m/z 907–921, 1088–1113, соответствующие фрагментам димеров состава $[\text{Nd}_2(\text{ПТА})_3\text{F}_2]^+$ и $[\text{Nd}_2(\text{ПТА})_4\text{F}]^+$. В масс-спектре исходного соединения наблюдалась также серия сигналов m/z 1183–1193 и 1267–1281, которые также идентифицируются как осколки димеров.

Таким образом, $\alpha\text{-Nd}(\text{ПТА})_3$ представляет собой как минимум димер. Масс-спектр $\beta\text{-Nd}(\text{ПТА})_{2,5}$ получить не удалось. Вероятно, комплекс является полимеризованным в гораздо большей степени, что сильно затрудняет регистрацию его масс-спектра.

Основываясь на приведенных выше результатах физико-химических исследований, можно предположить, что нестабильность трис-пивалоилтрифторацетоната неодима связана с дальнейшим углублением процесса полимеризации соединения, который происходит в течение продолжительного времени и приводит к деградации комплекса, т. е. потере части лиганда. Так, уже через полторы-две недели из $\alpha\text{-Nd}(\text{ПТА})_3$ путем обработки гексаном выделяется заметное количество $\beta\text{-Nd}(\text{ПТА})_{2,5}$.

Проведенные исследования условий получения и физико-химических свойств трис-пивалоилтрифторацетоната неодима позволили сделать заключение о том, что снижение летучести хелатокомплекса происходит в результате его полимеризации. Как известно, неодим относится к легким РЗЭ, хелатокомплексы которых имеют большую склонность к полимеризации, чем координационные соединения тяжелых редкоземельных металлов. Для установления возможных процессов полимеризации хелатокомплексов тяжелых РЗЭ, приводящих к потере летучести, нами были проведены синтез и исследование физико-химических свойств трис-пивалоилтрифторацетонатов РЗЭ, относящихся к иттриевой подгруппе.

Синтез пивалоилтрифторацетонатов гадолиния, диспрозия, гольмия, тулия, иттербия и лютеция (все трехвалентны) проводили методом обменных реакций в условиях аналогичных, описанным выше. Путем переосаждения из гексана были получены их α - и β -формы. Из результатов весового анализа трис-пивалоилтрифторацетоната диспрозия на металлы следовало, что его β -форма теряет часть лиганда (0,25 моля). Исследование термической устойчивости данного хелатокомплекса также свидетельствовало о более глубоком процессе полимеризации для $\beta\text{-Dy}(\text{ПТА})_{2,75}$. Так, максимальная степень превращения для α -формы составила 99,7%, а для β -формы – 86,7%. Основные потери массы начинались для α -формы при 208 °С, а для β -формы – при 228 °С.

Адекватные изменения наблюдались и в ИК спектре β -формы хелатокомплекса по сравнению с его α -формой. Так, в ИК спектре $\alpha\text{-Dy}(\text{ПТА})_3$ в области валентных колебаний карбонильных групп (1700–1500 cm^{-1}) появлялись три абсорбционные полосы: 1616 ос., 1535 пл. и 1510 ср., соответствующие колебаниям полуторных связей СО и СС квазиароматического металлоцикла. В ИК спектре β -формы проявлялась только одна слабая полоса с частотой 1590 cm^{-1} . По данным работы [21], эта частота относится к деформационным колебаниям CH_3 -групп. В области 1450–1250 cm^{-1} наблюдалось значительное усиление интенсивности полос поглощения.

Данные изменения свидетельствовали об ослаблении полуторных связей СО и СС в квазиароматическом металлоцикле в результате углубления процесса полимеризации, т. е. образования сильных донорно-акцепторных связей между атомами кислорода и атомами диспрозия соседних хелатокомплексов. Значительные изменения в ИК спектре β -формы наблюдались и в области деформационных колебаний хелатоцикла ниже 900 см^{-1} , что являлось дополнительным подтверждением предположения о происходящем процессе полимеризации.

Аналогичные α - и β -формы трис-пивалоилтрифторацетонатов были получены для гадолиния (III) и лютеция (III). Физико-химические исследования подтвердили идентичность процессов полимеризации, сопровождающейся деградацией хелатокомплексов указанных металлов, так же как и в описанных выше исследованиях для неодима и диспрозия.

Совершенно иной характер имели α - и β -формы трис-пивалоилтрифторацетоната иттербия (III). Растворение полученного вещества $\text{Yb}(\text{ПТА})_3$ в гексане происходило полностью. В течение двух недель не наблюдалось выпадения какого-либо осадка. Раствор оставался гомогенным, прозрачным. В течение 3–3,5 недель в растворе наблюдалась кристаллизация вещества в виде больших красных кристаллов, имеющих форму усеченной тетрагональной бипирамиды, которые образовывались на стенках стакана на границе раствора. На дне стакана наблюдалось выпадение мелкокристаллического осадка оранжево-красного цвета. Из данных элементного анализа следовало, что α - и β -формы $\text{Yb}(\text{ПТА})_3$ отличаются незначительно. Весьма близки также и их термические свойства: максимальная степень превращения, по данным термогравиметрии, наблюдалась для α -формы (крупные красные кристаллы) и составила 97,7%, для β -формы (мелкие оранжево-красные кристаллы) – 95,3%. Указанные значения степени превращения являлись максимально высокими для всей серии синтезированных нами пивалоилтрифторацетонатов.

Аномально максимальная летучесть пивалоилтрифторацетоната иттербия в ряду РЗЭ совпадает с аномально высоким значением атомного радиуса иттербия в том же ряду РЗЭ [22].

Проведенные исследования физико-химических свойств трис-пивалоилтрифторацетонатов РЗЭ позволили установить тот факт, что они являются полимерами. В ходе синтеза получают вещества парафинообразной вязкой консистенции, соответствующие димерной α -форме. В течение некоторого времени (от нескольких часов до нескольких недель), а также в зависимости от способа выделения вещества происходит застывание парафинообразной массы и образование мутного канифолеобразного вещества – β -формы, являющейся, по сути, продуктом дальнейшей полимеризации. Углубление процесса полимеризации приводит к деградации хелатокомплексов РЗЭ, проявляющейся в потере от 0,25 до 0,5 моля пивалоилтрифторацетона из состава молекулы. Процесс полимеризации и деградации хелатокомплексов приводит к понижению их летучести, что подтверждается данными термогравиметрии. Этот факт находит подтверждение и в результатах газохроматографических исследований. Так, не наблюдается даже выхода из насадочной короткой колонки сигнала при хроматографировании β -формы пивалоилтрифторацетонатов РЗЭ. Хроматографирование α -формы хелатокомплексов РЗЭ обязательно приводит к появлению сигнала в виде той или иной формы.

Известно, что аддукты трис-пивалоилтрифторацетонатов РЗЭ с различными дополнительными нейтральными лигандами представляют собой координационно насыщенные смешаннолигандные комплексы. Варьирование нейтрального лиганда позволяет модифицировать свойства хелатокомплексов в широких пределах [23]. Образование аддуктов существенно изменяет свойства пивалоилтрифторацетонатов РЗЭ: исключает возможность полимеризации, что повышает их растворимость и летучесть.

Для синтеза аддуктированных пивалоилтрифторацетонатов РЗЭ нами были использованы следующие методики.

1. Синтез $\text{LnL}_3 \cdot x\text{Phen}$ проводили в две стадии. На первой стадии получали трис-пивалоилтрифторацетонаты РЗЭ, затем их растворяли при нагревании в этаноле и добавляли спиртовой раствор *o*-фенантролина, взятого в мольном соотношении 1:1 по отношению к $\text{Ln}(\text{ПТА})_3$. При охлаждении раствора выпадал осадок аддуктированного хелатокомплекса.

2. Аддуктированные комплексы трис-пивалоилтрифторацетонатов РЗЭ с фенантролином получали, смешивая спиртовые растворы их гидратхлоридов, пивалоилтрифторацетоната натрия и фенантролина, содержащие реагенты в мольном соотношении 1:5:1 соответственно. Пивалоилтрифторацетонат натрия предварительно получали взаимодействием этанольного раствора пивалоилтрифторацетона с эквивалентным (1:1) количеством спиртового раствора гидроксида натрия.

Для обеих методик синтеза выход хелатокомплексов составил более 90 %.

Результаты ИК спектроскопического исследования $\text{Ln}(\text{ПТА})_3 \cdot x\text{Phen}$ показали, что наибольшие различия в спектрах неаддуктированных и аддуктированных комплексов наблюдаются в области валентных колебаний ОН-групп. В ИК спектрах аддуктов в этой области отсутствуют полосы валентных колебаний ОН-групп, поскольку фенантролин вытесняет воду из координационной сферы иона металла. Таким образом, о вхождении фенантролина в координационную сферу РЗЭ можно судить по отсутствию полос поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп [23].

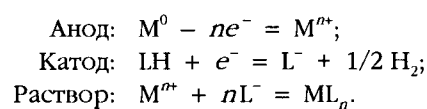
В отличие от аддуктированных ацетилацетонатных комплексов РЗЭ, в состав пивалоилтрифторацетонатных комплексов входит менее моля фенантролина. По данным химического анализа в описываемых условиях получен трис-пивалоилтрифторацетонат европия с 0,25 Phen, хелатокомплексы неодима и диспрозия с 0,5 Phen и пивалоилтрифторацетонат празеодима с 0,75 Phen. Данная картина состава комплексов указывает на инконгруэнтность при растворении аддуктированных комплексов хелатокомплексов с фенантролином в этаноле. Данный факт можно объяснить большими стерическими затруднениями при вхождении фенантролина в координационную сферу иона РЗЭ при наличии пивалоилтрифторацетона в качестве ацидолиганда по сравнению с ацетилацетоном [23].

Нами был также проведен синтез аддукта пивалоилтрифторацетоната европия с 2,2-дипиридиллом. Как и при использовании фенантролина, получен аддуктированный комплекс, где соотношение металл – нейтральный лиганд составляет 1:0,5. По данным ИК спектроскопии полос поглощения в области $3800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ в ИК спектре синтезированного комплекса не наблюдалось, что свидетельствовало о вхождении дипиридила в координационную сферу европия (III).

Таким образом, нами получены трис-пивалоилтрифторацетонаты РЗЭ (европия, диспрозия и неодима) с фенантролином. Мольные соотношения металл – нейтральный лиганд в составе комплексов составляют 1:0,75–1:0,5. Полученные нами соединения, несмотря на нестехиометричный состав, обладают значительно большей летучестью, чем трис-пивалоилтрифторацетонаты РЗЭ. Данный факт подтверждает, что для трис-пивалоилтрифторацетонатов как легких, так и тяжелых металлов главной причиной потери летучести является полимеризация из-за координационной ненасыщенности трис-хелатокомплексов. Введение в их состав нейтральных лигандов, таких как фенантролин, 2,2-дипиридил или β-дикетон, приводит к уменьшению межмолекулярных взаимодействий, насыщению координационной сферы металла и, как следствие, увеличивает летучесть хелатокомплексов.

Таким образом, показано, что с помощью реакций обмена лигандов и металлов можно получать в препаративных количествах β-дикетонаты РЗЭ. Однако для избежания гидратации и гидролиза целевого продукта предпочтительно проводить синтез по двухстадийной схеме, что увеличивает время проведения синтеза и его трудоемкость. Целевой продукт после проведения реакции необходимо отделять и очищать от побочных веществ.

Одним из наиболее доступных препаративных методов получения координационных соединений является электрохимический синтез. Электросинтезы проводятся с использованием растворяющихся анодов или катодов [16]. Обычно наиболее широко используется анодное растворение металла. Сущность электрохимического синтеза описывается простой схемой:



Очевидным является то обстоятельство, что в результате проведения электролиза исключено образование воды и, как следствие, исключается гидратирование и гидролиз целевого продукта. Сам процесс является экологически чистым, поскольку отсутствует выделение каких-либо вредных и агрессивных веществ. Синтез протекает в одну стадию, а аппаратное оформление намного проще, чем в случае газофазного или трибохимического методов получения β-дикетонатов металлов. Работы, связанные с электрохимическим получением β-дикетонатов f-элементов, появились во второй половине 1980-х гг. и были связаны, главным образом, с актиноидами. В работе [1] упоминается об электрохимическом растворении тория в присутствии ацетилацетона, а в [24, 25] – о синтезе β-дикетонатов урана (IV) и уранила. В работе [26] описан анод для электрохимического синтеза летучих соединений урана. Что касается β-дикетонатов РЗЭ, то только в работе [27] упоминается об электросинтезе ацетилацетоната иттрия. В связи с этим нами был проведен электрохимический синтез диспрозия с дибензоилметаном [28].

Для электролиза была использована бездиафрагменная ячейка объемом 70 мл. Анод из металлического диспрозия располагался в центре, а вдоль внутренней поверхности ячейки – катод из никелевой фольги. В качестве электролита применяли 0,1 н раствор хлорида лития в 96 %-ном этаноле, в котором растворяли 6 ммоль 1,3-дифенил-1,3-пропандиона (НДБМ). Плотность тока в синтезе изменя-

ли от 20 до 10 мА/см² при постоянном напряжении от стабилизированного источника питания 3 В. Электролиз прекращали при мольном отношении перешедшего в раствор металла к растворенному НДБМ 1:4,5. Продолжительность электролиза составила 3 ч, а количество прошедшего электричества равнялось 1512 К. Выход диспрозия по току оказался близким к теоретически рассчитанному для Dy(III).

По окончании электролиза раствор фильтровали, а растворитель отгоняли. Полученный осадок желтого цвета пересаждали из бензола, добавляя 10-кратный избыток гексана. Выход по току составил 84 %.

Найдено, %: Dy – 15,21; С – 68,08; Н – 4,43. Для [Dy(НДБМ)(ДБМ)₃] вычислено, %: Dy – 15,38; С – 68,15; Н – 4,26.

Уточнение состава соединения проводили на основе данных спектров ИК поглощения. Отсутствие полос в интервале 3200–3600 см⁻¹ свидетельствует о том, что в составе исследуемого соединения не содержатся ОН-группы, т. е. отсутствуют молекулы воды и этанола. Учитывая степень окисления диспрозия (+3), можно предположить наличие в комплексе трех молекул НДБМ в ацидоформе. Четвертая, являясь нейтральной, входит в состав соединения в кето-форме, на что указывает отсутствие поглощения в упомянутой области спектра. Для Ln(III) наиболее характерными координационными числами (КЧ) являются 7 или 8 [1]. В полученном нами комплексе три молекулы дибензоилметана в ацидоформе занимают шесть мест у центрального атома, а для молекулы НДБМ остается одно или два места. Чтобы уточнить количество координационных мест, занимаемых молекулой дибензоилметана, нами были привлечены дополнительные данные по термодизу и ИК спектроскопии синтезированных хелатокомплексов.

На основании этих данных можно сделать заключение, что в ИК спектре [Dy(НДБМ)(ДБМ)₃] не наблюдаются валентные колебания свободных карбонильных групп. Сдвиг полос поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ более 100 см⁻¹ может быть объяснен только координацией НДБМ диспрозием. Следовательно, молекула дибензоилметана в кето-форме координируется диспрозием через две карбонильные группы, при этом КЧ достигает 8.

Дальнейшее исследование возможности электрохимического получения β -дикетонатов диспрозия было осуществлено нами в работе [29]. Электролиз этанольного раствора ацетилацетона (НАА) на аноде из диспрозия приводил с практически количественным выходом по комплексу, которому на основании ИК и масс-спектров, данных ТГ, ДТА и элементного анализа был приписан состав Dy(AA)₃·EtOH·0,5 НАА(I).

В ИК спектре комплекса (I) наряду с абсорбционными полосами при 1600 и 1523 см⁻¹, обусловленными валентными колебаниями $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ квазиароматического металлоцикла, имелась интенсивная полоса поглощения при 1665 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ ацетилацетона в нейтральной форме. О наличии этанола в составе комплекса (I) свидетельствовали полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ при 3300 см⁻¹ и $\nu(\text{CC})$ при 890 см⁻¹. По сравнению с аналогичными полосами в ИК спектре чистого этанола полоса $\nu(\text{CC})$ сдвинута в более высокочастотную область почти на 20 см⁻¹, а полоса $\nu(\text{OH})$ – наоборот, в низкочастотную область, причем сдвиг ее составил 40 см⁻¹. Такое изменение в спектре

согласуется с представлением об увеличении прочности связи СС и ослаблении связи ОН в результате образования аддукта.

В масс-спектре комплекса (I) наряду с полосами, отвечающими ионам $[\text{Dy}(\text{AA})_3]^+$ и $[\text{Dy}(\text{AA})_2]^+$, присутствовали полосы ионов с отношением m/z 100 и 46, отвечающие соответственно ацетилацетону и этанолу.

Анализ кривых ТГ и ДТА комплекса (I) показал, что первый эндотермический эффект наблюдался при 83 °С. Ему соответствовал перегиб на кривой ТГ, отвечающий 8,4 % потери массы образца. При этом вещество не плавилось, а происходило лишь его вспучивание и разрыхление. Можно было предположить, что первой стадией термического разложения комплекса (I) является отщепление ацетилацетона, находящегося в его составе в нейтральной форме. Такому процессу должна соответствовать потеря 9 % массы, что близко к наблюдаемому значению.

Нами было проведено изотермическое прогревание комплекса (I) при 55 °С. При этом за 3 ч масса образца стабилизировалась, и ее потери достигли 8,9 %. По окончании прогревания с практически количественным выходом получено соединение $[\text{Dy}(\text{AA})_3 \cdot (\text{EtOH})]$ (II), строение которого установлено с помощью ИК и масс-спектров, а также элементного анализа.

В ИК спектре комплекса (II) отсутствовала полоса поглощения при 1665 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями $\nu(\text{C}=\text{O})$ нейтрального ацетилацетона. Полосы поглощения, относящиеся к $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{CC})$ этанола, оставались.

Таким образом, первый эндотермический эффект на кривой ДТА комплекса (I) и соответствующий ему перегиб на кривой ТГ (8,4 %) относятся к отщеплению ацетилацетона и образованию аддукта трис-ацетилацетоната диспрозия с этанолом – комплекса (II).

Дальнейшее прогревание образца приводило к дополнительной потере массы. При этом на кривой ТГ наблюдался двойной перегиб, и ему соответствовал двойной эндотермический эффект при 111 и 123 °С. Хотя, как видно из данных ТГ и ДТА, процесс термолиза идет в две стадии, выделить какой-либо стабильный промежуточный продукт методом изотермического прогревания не удалось. Общая потеря массы на втором (двойном) этапе составила 9,2 %, что близко к расчетному значению, исходя из отщепления этанола (8,3 %).

В ИК спектре продукта изотермического прогревания отсутствовали полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{CC})$ этанола. В его масс-спектре отсутствовал пик ионов с m/z 46, относящийся к этанолу, а интенсивность пика ионов с m/z 100, соответствующих молекулам ацетилацетона, значительно ослаблялась. Совокупность этих данных свидетельствует о том, что на второй стадии термолиза происходит отщепление этанола. При этом с количественным выходом образуется комплекс $[\text{Dy}(\text{AA})_3]$ (III). Элементный анализ подтвердил этот вывод.

Окончательное разложение комплекса происходило при температуре 240 °С, при которой наблюдался эндотермический эффект на кривой ДТА и соответствующий ему перегиб на кривой ТГ. Конечным продуктом термолиза комплекса (I) являлся Dy_2O_3 , идентифицированный методом рентгенофазового анализа.

Подобным образом нами был проведен электрохимический синтез комплексных соединений теноилтрифторацетона (НТТА) и ацетилацетона (НАА) с $\text{Gd}(\text{III})$ [30]. По ходу электролиза наблюдалось падение плотности тока и, в случае

использования НАА, выпадение белого осадка, который выделялся описанным выше образом. Время электролиза составляло 3 ч в обоих случаях. При использовании НТТА выпадение осадка не наблюдалось. В этом случае целевой продукт выделяли следующим образом: маточный раствор испаряли и проводили экстракцию твердого остатка диэтиловым эфиром. Эфирную вытяжку упаривали до окончательного выделения основного вещества, которое затем помещали в вакуумный эксикатор над P_2O_5 .

На основании данных ИК спектроскопии было установлено, что валентные колебания карбонильных групп НТТА 1660 и 1640 см^{-1} сместились на $45\text{--}65\text{ см}^{-1}$ в результате образования квазиароматического металлоцикла, и в ИК спектре комплексного соединения теноилтрифторацетоната гадолиния наблюдались абсорбционные полосы в интервале частот $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ (1595 , 1555 , 1532 , 1515 , 1500 см^{-1}), относящиеся к валентным колебаниям связей групп CO и CS. В области частот $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ наблюдались абсорбционные полосы, соответствующие валентным колебаниям связей групп CF: 1175 , 1125 , 1070 , 1050 , 1025 см^{-1} .

По смещению абсорбционных полос карбонильных групп НАА комплексного соединения ацетилацетоната гадолиния (III) был сделан вывод об образовании квазиароматического металлоцикла.

На основании данных элементного анализа было установлено, что в случае использования НТТА получено трис-комплексное соединение состава $Gd(TTA) \cdot nHTTA$, где n находится в пределах от одного до двух, а в случае применения НАА – $Gd(AA)_3 \cdot 0,5 НАА$. Наличие же лиганда в нейтральной форме в составе комплексных соединений было показано с помощью термических методов исследования (термогравиметрии (ТГ) и изотермического прогрева).

Как видно из приведенного выше материала, получение трис- β -дикетонатов РЗЭ электрохимическим методом не вызывает принципиальных трудностей. Процесс электролиза одностадийен, исключает гидратацию, а значит, и гидролиз получаемых хелатокомплексов. Не возникает проблем образования тетракис-комплексов, а также «самогидролиза» [1], сопутствующих методу обменных реакций. Кроме того, на наш взгляд, электролиз обладает еще одним весьма весомым преимуществом. С его помощью можно получать соединения лантаноидов нетрадиционной валентности.

Нами был проведен электрохимический синтез комплексного соединения Sm с НАА, где предполагалось, что самарий будет в 2-валентном состоянии [30]. В качестве анода был использован металлический Sm, катода – Ni. Фоновым электролитом служил $0,1\text{ М}$ раствор EtNBg в CH_3CN . Электролиз проводили при $19\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}$ при подаче напряжения 3 В от стабилизированного источника питания в бездиафрагменной ячейке объемом 70 мл , через которую постоянно барбатируется аргон. Электролиз сопровождался падением плотности тока, а его время составляло от 2 до 6 ч . В результате был выделен осадок белого цвета, который промывали этанолом, а затем сушили в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 до постоянного веса.

Элементный анализ на Sm выделенного осадка показал, что в результате электролиза происходит образование соединения типа $Sm(AA)_2 \cdot 0,75 НАА$ или $Sm(AA)_3 \cdot 3 НАА$. Можно предположить, что было получено соединение олигомерного типа. Sm^{3+} имеет ионный радиус, порядка 100 пм , радиус Sm^{2+} – 111 пм . Из литературных данных известно, что лантаноиды в двухвалентном состоянии имеют свойства, близкие к

щелочноземельным металлам, а радиус Sm^{2+} весьма близок к радиусу Ca^{2+} (106 пм) [9], поэтому следует ожидать, что их химические свойства будут аналогичными.

Предполагаемые данные о составе хелатокомплекса были подтверждены с помощью ИК спектрометрических исследований в области $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$. По полученным данным можно констатировать, что произошло образование квазиароматического хелатоцикла, т. к. абсорбционные полосы карбонильных групп ацетилацетона сместились в результате комплексообразования на $80\text{--}100\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную (длинноволновую) область.

Нами было проведено сравнение двух ИК спектров в области $1000\text{--}200\text{ см}^{-1}$: спектра полученного соединения и продукта его изотермического прогревания при 190 °C в течение 2 ч 30 мин. Изотермическое прогревание приводило к удалению трех молей ацетилацетона в нейтральной форме из состава комплекса, что далее вело к преобразованию олигомера $\text{Sm}_4(\text{AA})_8 \cdot 3\text{HAA}$ в соединение трехвалентного самария состава $\text{Sm}_4\text{O}_3(\text{AA})_6$. Данное предположение нашло свое подтверждение в результатах анализа масс-спектров исходного олигомера и продукта его изотермического прогревания при 190 °C . Так, в масс-спектре продукта прогревания исчезла серия сигналов с молекулярным весом иона $245\text{--}252$, соответствующая молекулярному иону $[\text{Sm}(\text{AA})]^{+}$, и появились сигналы с молекулярным весом иона: $254\text{--}255$, что соответствовало молекулярному иону $[\text{SmO}(\text{AA})]^{+}$. В обоих масс-спектрах оставались неизменными сигналы в области $444\text{--}450$, соответствующие молекулярному иону $[\text{Sm}(\text{AA})_3]^{+}$. Также в масс-спектре исходного соединения зафиксированы сигналы молекулярных ионов в областях $684\text{--}704$, $1026\text{--}1056$, $1369\text{--}1408$, которые принадлежат $[\text{Sm}_2(\text{AA})_4]^{+}$, $[\text{Sm}_3(\text{AA})_6]^{+}$, $[\text{Sm}_4(\text{AA})_8]^{+}$ соответственно, что подтверждало олигомерную структуру данного вещества.

Наличие примеси трехвалентного самария в составе целевого продукта потребовало дальнейших исследований условий электросинтеза с целью получения чистого хелатокомплекса $\text{Sm}(\text{II})$ [31].

Электролиз осуществляли в средах CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (абс.) и CH_3OH $0,45\text{--}0,65\text{ M}$ концентрации ацетилацетона при $19\text{--}20\text{ °C}$. Фоновыми электролитами служили $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ для CH_3CN и LiCl для спиртов децимолярной концентрации. Полученный в результате электролиза хелатокомплекс имел следующий состав: $x\text{Sm}(\text{AA})_2 \cdot y\text{Sm}(\text{AA})_3 \cdot z\text{HAA} \cdot k\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, причем коэффициенты x , y , z , k определялись количеством прошедшего через электрохимическую ячейку электричества.

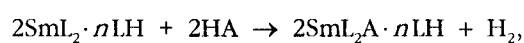
Наличие $\text{Sm}(\text{AA})_3$ было подтверждено на основе UV-VIS спектральных данных: спектр полученного продукта, растворенного в насыщенном аргоном ДМФА, в видимой области содержал сигнал в интервале $400\text{--}405\text{ нм}$, который согласно литературным данным является характеристичным для Sm^{3+} [32].

Соотношение $\text{Sm}(\text{II})$ и $\text{Sm}(\text{III})$ зависит от количества прошедшего через ячейку электричества. Чистый хелатокомплекс $\text{Sm}(\text{II})$ с ацетилацетоном получается при прохождении 860 K электричества.

Электролиз ацетонитрильного дибензоилметанатного раствора в течение 6 ч сопровождался уменьшением плотности тока от 18 до 4 mA/cm^2 . В результате электролиза наблюдалось выпадение светло-желтого осадка [33]. Согласно данным элементного анализа, содержание самария в составе выделенного продукта составило $21,19\%$, что соответствует хелатокомплексу состава $\text{Sm}(\text{ДБМ})_2 \cdot 0,5\text{HДБМ}$ (вычислено $21,21\%$).

На основании данных ИК спектроскопии сделан вывод об образовании квазиароматического металлоцикла, о чем свидетельствует смещение абсорбционных полос поглощения карбонильных групп дибензоилметана на $40\text{--}80\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область спектра.

Для подтверждения того, что самарий находится в двухвалентном состоянии, нами было проведено окисление продукта электрохимического синтеза кислотой-окислителем по схеме:



где SmL_2 – хелатокомплекс; HA – кислота-окислитель.

В качестве кислот-окислителей были взяты муравьиная, уксусная и трифторуксусная кислоты. Окисление проводилось следующим образом: к навеске продукта электрохимического синтеза добавляли ацетон, а затем кислоту-окислитель. Данную смесь интенсивно перемешивали, а затем ацетон испаряли. Состав полученных соединений контролировался на основании данных элементного анализа.

Полученные результаты свидетельствовали о переходе комплексного соединения в более устойчивое трехвалентное состояние вследствие окисления, что являлось дополнительным аргументом, подтверждающим состав продукта электрохимического синтеза $\text{Sm}(\text{ДБМ})_2 \cdot 0,5\text{НДБМ}$.

Кроме хелатокомплексов $\text{Sm}(\text{II})$ с ацетилацетоном и дибензоилметаном, нами было получено соединение $\text{Sm}_4(\text{БА})_8 \cdot 3\text{НБА}$, где НБА бензоилацетон [34]. Состав бензоилацетонатного хелатокомплекса установлен на основании данных элементного анализа, ИК, масс- и UV-VIS спектроскопии, данных ТГ и ДТА.

Таким образом, анализ литературных данных и проведенных исследований показывает, что для получения хелатокомплексов РЗЭ в промышленном и полупромышленном масштабах наиболее приемлемыми являются методы обмена лигандов и металлов и электрохимический. В качестве вспомогательного способа получения при достаточно высокой активности металла и кислотности лиганда может быть использовано прямое взаимодействие металла с лигандом. С целью исключения гидратации и последующего гидролиза целевого продукта реакцию обмена лигандов следует проводить в две стадии, что делает его менее оптимальным по сравнению с электрохимическим методом. Помимо одностадийности и отсутствия загрязняющих побочных продуктов, электролиз позволяет получать координационные соединения РЗЭ нетрадиционной валентности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суглобов Д. Н., Сидоренко Г. В., Легин Е. К. Летучие органические и комплексные соединения f-элементов. М., 1987.
2. Соколов Д. Н. Газовая хроматография летучих комплексов металлов. М., 1981.
3. Пешкова В. М., Мельчакова Н. В. β-Дикетонаты. М., 1986.
4. Волков С. В. // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1990. Т. 35, № 6. С. 686–696.
5. Костюк Н. Н., Дик Т. А., Требников А. Г. // Оптика и спектроскопия молекулярных и надмолекулярных функциональных систем: Сб. науч. тр. по респ. прогр. фундаментальных исследований «Фотон-БГУ». Мн., 2000. С. 44–53.
6. Методические рекомендации по прогнозированию, поискам и перспективной оценке экзогенных месторождений иттрия и иттриевых лантаноидов. М., 1991. С. 7.

7. Мандл Р. М., Мандл Г. Г. Успехи химии и технологии РЗЭ. М., 1970. С. 412–418.
8. Naple C. A. // Glass Ind. 1960. V. 41, № 2. P. 82.
9. Эмсли Дж. Элементы. М., 1993.
10. Применение РЗЭ иттриевой подгруппы, иттрия и самария в технике. Обзор литературы ГОСИНТИ, 1964.
11. Методические рекомендации по прогнозированию, поискам и перспективной оценке собственных месторождений скандия. М., 1991. С. 3.
12. Методические рекомендации по перспективной оценке различных типов скандийсодержащего сырья. М., 1991.
13. Лиопо В. А., Богдасаров А. А. // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Тр. 2-й науч.-техн. конф. Гродно, 1997. Ч. 1. С. 91–98.
14. Зык В. В., Воробьев Н. И. // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Тез. докл. 3-й науч.-техн. конф. Гродно, 1998. С. 247–248.
15. Можейко Ф. Ф. // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Тез. докл. 3-й науч.-техн. конф. Гродно, 1998. С. 114–115.
16. Гарновский А. Д., Харисов Б. И., Гохон-Зоррилла Г., Гарновский Д. А. // Успехи химии. 1995. Т. 64, № 3. С. 215–236.
17. Гарновский А. Д., Рябухин Ю. И., Кужаров А. С. // Координ. Химия. 1984. Т. 10, № 8. С. 1011–1032.
18. Костюк Н. Н., Дик Т. А. // Материалы и технологии-2000: Тез. докл. 4-й Респ. науч.-техн. конф. Гомель, 2000. С. 56.
19. Хоменко В. С., Лозинский М. О., Фиалков Ю. А., Расширина Т. А. // Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов. М., 1985. С. 75–85.
20. Костюк Н. Н., Цвирко М. П., Дик Т. А., Венчиков В. Я. // Лазерная физика и спектроскопия: Тр. III конф. по лазерной физике и спектроскопии. Мн., 1997. Т. II. С. 153–155.
21. Краденов К. В., Колесов Б. А. Анализ нормальных колебаний β-дикетонатов меди (II). Новосибирск, 1986. 40 с. (Деп. ВИНТИ 01. 12. 86, № 8696-в86).
22. Химическая энциклопедия. М., 1995. Т. 4. С. 433.
23. Дзюбенко Н. Г., Мартыненко Л. И. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31, № 7. С. 1699–1705.
24. Matassa L., Kumar N., Tuck Dennis G. // Inorg. chim. acta. 1985. V. 109, № 1. P. 19–21.
25. Костюк Н. Н., Колевич Т. А., Широкий В. Л., Умрейко Д. С. // Координ. химия. 1989. Т. 15, № 12. С. 1704–1707.
26. Колевич Т. А., Костюк Н. Н., Широкий В. Л., Умрейко Д. С. А. с. № 1570351. Приор. изобр. от 12. 06. 1988.
27. Алиханян А. С. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292, № 2. С. 376–379.
28. Костюк Н. Н. // Координ. химия. 1991. Т. 17, № 11. С. 1573–1575.
29. Костюк Н. Н., Широкий В. Л., Винокуров И. И., Майер Н. А. // Журн. общей химии. 1994. Т. 64, № 9. С. 1432–1434.
30. Костюк Н. Н., Дик Т. А., Требников А. Г., Широкий В. Л. // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Матер. 3-й науч.-техн. конф. Гродно, 1999. Ч. II (VI). С. 143–146.
31. Костюк Н. Н., Дик Т. А., Требников А. Г., Широкий В. Л. // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы конф. Мн., 2000. С. 274–275.
32. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М., 1966.
33. Костюк Н. Н., Дик Т. А., Требников А. Г. // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: Материалы междунар. науч.-техн. конф. Мн., 1999. С. 283–285.
34. Костюк Н. Н., Дик Т. А., Требников А. Г. // Материалы и технологии-2000: Тез. докл. 4-й Респ. науч.-техн. конф. Гомель, 2000. С. 163–164.