

УДК 54.06

*Е.Г. Ильина***Синтез и исследование физико-химических свойств октаноатов лантана (III) и иттрия (III)***E.G. Ilyina***Synthesis and Investigation of Physico-chemical Properties of Lanthanum (III) and Yttrium (III) Octanoates**

Синтезированы октаноаты лантана (III) и иттрия (III). Полученные соединения исследованы методами рентгенофазового, термогравиметрического, химического и ИК-спектроскопического анализа, установлен их состав.

Ключевые слова: карбоксилат, алканоат, октаноат, лантан, иттрий, ИК-спектр, термогравиметрия.

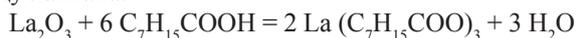
Алканоаты металлов применяют в химии и химической промышленности благодаря ряду ценных физико-химических свойств, высокой химической активности, растворимости в полярных и неполярных растворителях, летучести [1, с. 889], термической устойчивости. Алканоаты металлов также используют для выделения и очистки металлов, для получения металлических и оксидных покрытий [2, с. 3–4], в аналитической химии как аналитические реагенты.

Исследование физико-химических свойств алканоатов металлов представляет как теоретический, так и практический интерес, в частности, алканоатов с длинными (более 5 атомов С) радикалами, так как в литературе до сих пор мало сведений о таких соединениях. В частности не изучены алканоаты состава $M(RCOO)_n$.

В данной работе изучены некоторые физико-химические свойства октаноата лантана (III) и октаноата иттрия (III).

Октаноаты лантана (III) и иттрия (III) синтезировали по отработанной ранее методике синтеза карбоксилатов меди [3, с. 2301].

Октаноат лантана (III) получен путем добавления пятикратного избытка октановой кислоты к оксиду лантана:



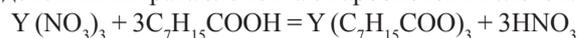
Оксид лантана (III) полностью растворился в кислоте. После завершения реакции, охлаждения смеси до комнатной температуры октаноат лантана высаливали этилацетатом. Осадок промывали горячим гексаном, сушили в эксикаторе в течение суток.

Октаноат лантана (III) представлял собой нерастворимое в воде вещество белого цвета, растворимое в концентрированных хлороводородной и азотной кислотах.

Lanthanum (III) and yttrium (III) octanoates were synthesized. The resulting compounds were studied by X-ray diffraction, thermogravimetric, chemical and IR-spectroscopic analysis, their composition was defined.

Key words: carboxylate, alkanoate, octanoate, lanthanum, yttrium, IR-spectrum, thermogravimetry.

Октаноат иттрия (III) синтезировали путем взаимодействия нитрата элемента с карбоновой кислотой:



Нитрат иттрия (III) хорошо растворился в октановой кислоте при комнатной температуре. Раствор кипятили до удаления оксидов азота. Целевой продукт высаливали ацетоном. Полученный осадок отфильтровывали и промывали горячим гексаном, в котором растворяли избыток октановой кислоты. Затем вещество сушили в эксикаторе в течение суток.

Октаноат иттрия (III) представлял собой нерастворимое в воде вещество белого цвета и растворимое в концентрированных хлороводородной и азотной кислотах.

Синтезированные октаноаты лантана и иттрия проанализированы методом рентгенофазового анализа на отсутствие в полученных соединениях примесей исходных веществ. Исследования проводили на приборе ДРОН-2 с кобальтовым $K\alpha$ излучением, Ni — фильтр. Анализ рентгенограмм показал, что полученные продукты рентгеноаморфны. На рентгенограммах отсутствуют линии, соответствующие исходным соединениям (оксиду лантана и нитрату иттрия). Рентгенофазовый анализ в пределах чувствительности метода (1% примеси) не выявил в данных соединениях примеси исходных оксида лантана и нитрата иттрия.

Термогравиметрический анализ полученных соединений проводили на Q-дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия).

Образец октаноата лантана (III) нагревали в атмосфере азота со скоростью 10 °/мин до 1000 °С, TG=50 мг, DTA=1/5, DTG=1/5, масса навески 24,4 мг. Результаты термогравиметрического анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты термогравиметрического анализа октаноата лантана

| Соединение | Температурный интервал разложения, °С | Изменение массы | | Продукт разложения |
|--|---------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | $\Delta M_{\text{теор.}}, \%$ | $\Delta M_{\text{практ.}}, \%$ | |
| La (C ₇ H ₁₅ COO) ₃ | 340–430 | 28,60 | 28,64 | La ₂ O ₃ |

Разложение октаноата лантана (III) происходило в одну стадию, что свидетельствует об отсутствии дополнительных лигандов, и сопровождалось экзотермическим эффектом с максимумом при 385 °С.

Согласно литературным данным [4, с. 266] для ацетата лантана (III) разложение на воздухе идет через стадию образования карбоната до оксида лантана (III). В случае октаноата лантана отдельную стадию обра-

зования карбоната лантана на термограмме мы не регистрировали.

Образец октаноата иттрия (III) нагревали со скоростью 5 °/мин до температуры 500 °С, TG=100 мг, DTA=1/5, DTG=1/5, масса навески 92,4 мг. Разложение проводили в атмосфере азота. Октаноат иттрия разлагается в две стадии. Результаты термогравиметрического анализа представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты термогравиметрического анализа октаноата иттрия

| Соединение | Температурный интервал разложения, °С | Изменение массы | | Продукт разложения |
|--|---------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---|
| | | $\Delta M_{\text{теор.}}, \%$ | $\Delta M_{\text{практ.}}, \%$ | |
| Y (C ₇ H ₁₅ COO) ₃ · 0,5C ₇ H ₁₅ COOH | 240–300 | 12,19 | 12,23 | Y (C ₇ H ₁₅ COO) ₃ |
| Y (C ₇ H ₁₅ COO) ₃ | 330–445 | 78,23 | 78,85 | Y ₂ O ₃ |

На первой стадии происходило отщепление молекул октановой кислоты, на второй — разложение октаноата иттрия (III) до оксида иттрия (III).

Таким образом, результаты термогравиметрического анализа показали, что синтезированы октаноат лантана состава La (C₇H₁₅COO)₃ и октаноат иттрия (III) состава Y (C₇H₁₅COO)₃ · 0,5C₇H₁₅COOH.

Химический анализ октаноатов на содержание металлов проводили оксалатным методом [5, с. 107]. Содержание лантана в исследуемом веществе составило (24,42±0,07)%, что соответствует теоретическому содержанию лантана (24,43%) в соединении состава

La (C₇H₁₅COO)₃. Содержание иттрия в исследуемом октаноате составило (15,04±0,02)%, что соответствует теоретическому содержанию иттрия (15,06%) в соединении состава Y (C₇H₁₅COO)₃ · 0,5C₇H₁₅COOH.

ИК-спектры октаноатов лантана и иттрия были получены с помощью Specord RI 75 в интервале частот 400–4000 см⁻¹. Для приготовления образцов использовали КВг квалификации «для спектроскопии», который растирали с навеской исследуемого вещества в соотношении КВг : М (C₇H₁₅COO)₃ как 100 : 1 (табл. 3).

Таблица 3

ИК-спектроскопическое исследование октаноатов лантана и иттрия

| Соединение | ν_s (COO), см ⁻¹ | ν_{as} (COO), см ⁻¹ | ν (C=O), см ⁻¹ | ν (CH), см ⁻¹ |
|---|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| La (C ₇ H ₁₅ COO) ₃ | 1440, 1450, 1460 | 1550, 1565, 1575 | — | 2880, 2920 |
| Y (C ₇ H ₁₅ COO) ₃ · 0,5 C ₇ H ₁₅ COOH | 1440, 1450, 1460 | 1535, 1540, 1545 | 1670 | 2950, 2920, 2850 |

Карбоксилат-ион имеет низкую симметрию, поэтому в ИК-спектрах карбоксилатов элементов наблюдается большое число полос поглощения. При рассмотрении спектров карбоксилатов основное внимание уделялось положению полос поглощения, относящихся к колеба-

ниям карбоксильных групп, наиболее чувствительных к изменениям в характере координации аниона.

Наиболее информативной является область антисимметричных валентных колебаний COO-группы, лежащая в диапазоне 1540–1680 см⁻¹. Эти полосы по-

глощения регистрировали в более низкочастотной области, чем полосы таких же колебаний свободной кислоты (1700 см^{-1}). Им соответствовала полоса поглощения симметричных валентных колебаний СОО-группы в области $1400\text{--}1450\text{ см}^{-1}$. В области остальных колебаний СОО-группы (деформационных, веерных, маятниковых) наблюдалось наложение колебаний других групп (СН-группы, скелетные колебания углеродной цепи).

В ИК-спектрах аддуктов карбоксилатов с кислотами наблюдается интенсивная полоса поглощения с частотой около 1700 см^{-1} валентных колебаний карбонильной группы ($\text{C}=\text{O}$). В области $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ регистрировали полосу валентных колебаний ОН-группы координированной кислоты. В ИК-спектрах аддуктов алканоев металлов с водой присутствуют широкие полосы, соответствующие колебаниям ОН-группы молекулы воды.

Валентные колебания $\nu_s(\text{COO})$ и $\nu_{as}(\text{COO})$ высокочувствительны к строению карбоксилатного комплекса.

Диакон и Филипс в работе [6, с. 227–250] предложили применять данные ИК-спектроскопии для определения типа координации ацетатного лиганда, а в качестве критериев определения типа связи ацетатного лиганда использовать следующие:

- 1) смещение $\nu_s(\text{COO})$ и $\nu_{as}(\text{COO})$;
- 2) числовая разность $\Delta\nu = \nu_{as}(\text{COO}) - \nu_s(\text{COO})$.

Эти критерии не абсолютные, но позволяют в ряде случаев установить структуру ацетата металла.

Располагая данными рентгеноструктурного и ИК-спектроскопического анализа, авторы провели корреляцию между значением Δ и структурой ацетатного комплекса [6, с. 227–250] и обнаружили следующее:

1) монодентатные комплексы проявляли значение разности $\Delta\nu$ гораздо больше, чем ионные комплексы ($\geq 200\text{ см}^{-1}$);

2) хелатные бидентатные комплексы характеризовались величиной $\Delta\nu$ значительно меньшей, чем у ионных соединений ($\leq 105\text{ см}^{-1}$);

3) мостиковые комплексы обладали величиной $\Delta\nu$ большей, чем у хелатных бидентатных комплексов, и близкой к ионным комплексам ($\leq 150\text{ см}^{-1}$).

Однако, по мнению других авторов [7, с. 371–380], эти критерии не дают надежных результатов вследствие того, что возможно смещение валентных колебаний СОО-группы и колебаний других групп комплекса. Поэтому ими предложен еще один критерий: монодентатная ацетатная группа дает три полосы в области $720\text{--}929\text{ см}^{-1}$ ($\delta(\text{COO})$) и сильную полосу при 540 см^{-1} ($\pi(\text{COO})$). Эти полосы отсутствовали, если ацетатная группа мостиковая или бидентатная. Этот новый критерий полезен, если используется с двумя упомянутыми выше.

По мнению авторов [6, с. 227–250; 8, с. 867–871], для высших карбоксилатов справедливы те же за-

кономерности, что и для ацетатов. Однако отсутствие достаточного числа спектроскопических данных не дает возможности указать для них величину $\Delta\nu$. Можно говорить только о тенденции $\Delta_{\text{монодентатный}} > \Delta_{\text{ионный}} > \Delta_{\text{мостиковый}} > \Delta_{\text{хелатный}}$ [6, с. 227–250].

В ИК-спектрах октаноев лантана и иттрия обнаружено присутствие полос поглощения, характерных для валентных симметричных и антисимметричных колебаний карбоксильной группы, связанной в карбоксилатные комплексы. В качестве дополнительных лигандов могут выступать молекулы растворителя (в данном случае молекулы октановой кислоты) и воды, которые могут либо образоваться в процессе синтеза, либо содержаться в исходном веществе. В ИК-спектре октаноев лантана (III) отсутствовали полосы поглощения координированных молекул воды ($\nu(\text{OH}) = 3300\text{--}3550\text{ см}^{-1}$, $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1600\text{--}1630\text{ см}^{-1}$) и кислоты ($\nu(\text{OH}) = 3100\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1700\text{--}1720\text{ см}^{-1}$). То есть синтезированный нами октаноев лантана (III) не содержал в своем составе дополнительных лигандов. В ИК-спектре октаноев иттрия (III) есть интенсивная полоса при 1670 см^{-1} валентных колебаний карбонильной группы координированных молекул кислоты. Синтезированный нами октаноев иттрия (III) содержал координированные молекулы октановой кислоты, что экспериментально подтверждало результаты химического и термогравиметрического анализа.

Расщепление полос валентных симметричных и антисимметричных колебаний карбоксильной группы в ИК-спектрах октаноев лантана и иттрия свидетельствовало о присутствии СОО-групп, координированных различным образом. В работе [9, с. 240] представлены рентгеноструктурные данные ацетата лантана (III), для которого наблюдается расщепление в области валентных антисимметричных колебаний СОО-группы. Авторы объясняют данный факт (расщепление) мостиковой структурой ацетата лантана (III). Однако предполагать, что октаноев лантана и иттрия имеют такую же структуру, нельзя, так как в гомологическом ряду ацетат — октаноев может отсутствовать аналогия в структуре, а рентгеноструктурных данных по октаноевам лантана и иттрия в литературе нет. Поэтому на основании данных только ИК-спектроскопии нельзя однозначно подтвердить структуру синтезированных нами октаноев.

Таким образом, результаты ИК-спектроскопического исследования синтезированных нами соединений полностью согласуются с результатами термогравиметрического и химического методов анализа. Синтезированный октаноев лантана (III) не содержал дополнительных лигандов и имел состав $\text{La}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_3$, а синтезированный октаноев иттрия (III) содержал координированные молекулы октановой кислоты: $\text{Y}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_3 \cdot 0,5\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$.

Библиографический список

1. Ильина Е. Г., Троянов С. И., Дунаева К. М. Кристаллическое строение и летучесть алканоатов меди (II) // Координационная химия. — 1992. — Т. 18, № 8.
2. Чарыков А. К., Осипов Н. Н. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. — Л., 1991.
3. Ильина Е. Г., Санталова Н. А., Дунаева К. М. Термическое разложение алкилацетатов меди (II) // Журнал неорганической химии. — 1991. — Т. 36, № 9.
4. Mchrotra R. C., Bohra R. Metal carboxylates. — London, 1983.
5. Радзиковская С. В., Марченко В. И. Сульфиды редкоземельных металлов и актиноидов. — Киев, 1966.
6. Deacon G. B., Phillips R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination // Coordination Chemistry Reviews. — 1980. — № 33.
7. Stoilova D., Nikolov G. St., Balarev Ch. Structural data from infrared spectra of metal (II) acetate crystal hydrates // Болгарская академия наук. — 1976. — Т. 21, № 2.
8. Ambrozini B., Dametto P. R., Ionashiro M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state tartrates of heavy trivalent lanthanides and yttrium (III) // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2011. — V. 105, № 3.
9. Cotton F. Complexes of simple carboxylic acid // Progress in inorganic chemistry. — 1968. — V. 10.