

22/2-72

3-177

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.

1724/2-72

P12 - 6355



Н.Г.Зайцева, Х.М.Исламова

ХЕЛАТЫ НЕКОТОРЫХ БЕТА-ДИКЕТОНОВ
И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ
(Обзор)

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

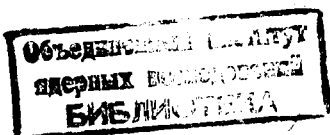
1972

P12 - 6355

Н.Г.Зайцева, Х.М.Исламова

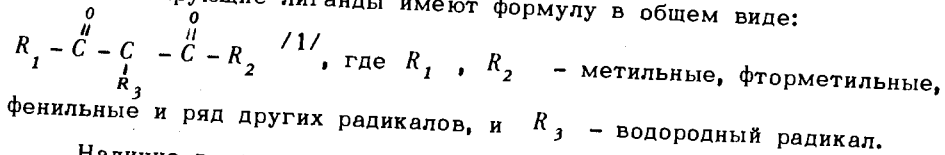
**ХЕЛАТЫ НЕКОТОРЫХ БЕТА-ДИКЕТОНОВ
И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ
(Обзор)**

Направлено в Журнал аналитической химии



Органические реагенты приобретают все большее значение в химическом анализе в силу своей высокой чувствительности и избирательности реакций с ионами металлов. В последние годы особое внимание уделяется реагентам, образующим хелатные комплексы, которые характеризуются наличием одного или более циклов, содержащих атом металла.

Хелатирующие лиганды имеют формулу в общем виде:



Наличие в хелатах циклических группировок очень сильно увеличивает их устойчивость по сравнению с соединениями подобного состава, но не имеющих циклов. Устойчивость самих хелатов в сильной мере зависит от типа циклов. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что наиболее устойчивыми являются пяти- и шестичленные циклы /2/. Практически можно получить хелатные комплексы любого металла. Термин "хелатные" (клевшевидные) используется для описания циклических соединений, в которых кольцо замкнуто координацией неподеленных пар электронов металла. Процесс образования таких соединений известен как хелатирование.

Хелатные соединения обладают следующими свойствами /3/:

1) хорошо растворяются в органических растворителях и не растворяются в воде; 2) очень слабо диссоциированы, т.е. являются неэлектролитами; 3) многие из них способны при повышенных температурах возгоняться без разложения; 4) часто имеют яркую окраску, отличающуюся от окраски обычных солей соответствующих металлов.

Химии хелатных соединений посвящено большое число работ, но в предлагаемом обзоре будут рассмотрены свойства комплексов некоторых наиболее характерных β - дикетонатов.

Металлические производные β - дикетонатов получают при взаимодействии с соединениями металлов (окислами, карбонилами, солями) и в обменных реакциях β - дикетоната меди с неорганическими солями других металлов. В практике приготовлены и изучены хелаты примерно 60 ацетилацетонатов, несколько меньшее число трифтор- и гексафторацетилацетонатов и производных других β - дикетонатов.

Бета-дикетонаты металлов плавятся при температурах ниже 200°C , часть из них разлагается при плавлении, т.е. они термически недостаточно стабильны, но некоторые обладают большой устойчивостью к температуре, например, ацетилацетонаты *Be*, *Al* и *Cr* улетучиваются без разложения при температурах свыше 300°C /4/.

Так как многие хелатные комплексы разлагаются при повышенной температуре, то направление исследований шло по пути поисков таких β - дикетонатов, которые давали бы термически более устойчивые металлические производные. Работы в этом направлении привели к получению достаточно устойчивых соединений фторзамещенных производных ацетилацетона.

Свойства β - дикетонатов металлов можно исследовать методами газохроматографического анализа благодаря летучести и относительной

термической стабильности этих соединений. При рассмотрении соединений, образуемых ионами металлов различной валентности, было найдено, что наиболее приемлемы для газовой хроматографии (ГХ) хелаты таких β -дикетонных, как ацетил-, трифторацетил- и гексафторацетилацетон, дипивалоиметан. Особого внимания заслуживают фторированные хелаты, так как относительно высокая летучесть этих соединений позволяет применить ГХ для анализа большого числа металлов /4/.

Ацетилацетонаты

Ацетилацетон (АА) $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_3$ - простейший представитель гомологического ряда β -дикетонных. Популярность его обусловлена доступностью, а также большим количеством информации, касающейся его металлических производных /4/. АА образует хелаты определенного состава со многими металлами /5-18/ и металлоидами, которые могут быть разделены на три группы /10/:

1. АА-ты металлов, в которых валентности металлов полностью замещены одновалентным радикалом $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$. Например: $\text{Tl}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$, $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, $\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$.

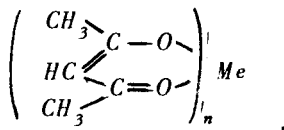
II. АА-ты металлоидов, в которых валентности элемента частично замещены радикалом ацетилацетона. Например: $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cl}$; $\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3\text{Cl}$; $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3\text{Cl}$.

III. Эту группу составляют такие АА-ты, которые ведут себя, как органические соединения, например, ацетилацетонат серы.

Такие свойства ацетилацетонатов, как их неионный характер, растворимость в органических растворителях, значительная стабильность при нагревании, аномальная окраска свидетельствуют о том, что в этих соединениях атомы металла связаны с ненасыщенными органическими

молекулами, причем не только через их основные валентности, но также посредством их остаточного сродства /7/.

Молекулярная структура ацетилацетонатов, установленная по содержанию в них металлов и спектрам УФ поглощения, соответствует формуле:

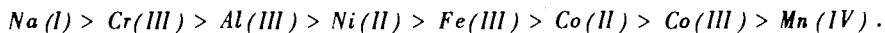


где Me - металл, а n - его валентность.

Общая формула для АА-тов металлов - $\text{Me}(\text{AA})_n$, лишь уран образует соединение типа $\text{UO}_2(\text{AA})_2 \cdot \text{HA}$.

Таблица 1 свидетельствует о большом числе работ, посвященных синтезу и изучению свойств АА-тов металлов, и, как видно, во многих из них уделяется внимание исследованиям, касающимся термических свойств этих хелатов.

Установлено, что термическая стабильность комплекса зависит от природы металла /31/. Так, АА-ты $\text{Cr}(\text{III})$ и $\text{Be}(\text{II})$ кипят при атмосферном давлении без разложения, а АА-РЗЭ разрушаются при температурах меньших, чем их температуры кипения. Было найдено, что основными продуктами разложения комплексов в отсутствие кислорода являются ацетон и двуокись углерода, а в некоторых случаях - ацетилацетон и метан /32/. Термическая стабильность АА- Me , определенная по образованию газообразных продуктов, уменьшается в ряду:



Исследованию летучести большого числа АА-тов были посвящены работы /34, 38-41/; в работах /34,39,41/ описан фракционный вакуумный сублиматор, с помощью которого был эффективно разделен ряд многокомпонентных смесей β - дикетонатов различных металлов. Однако оказалось, что АА-ты лантанидов и иттрия нелетучи /39/. Среди четырех тщательно изученных лантанидных комплексов (La , Sm , Ce ,

Таблица I
Некоторые физико-химические характеристики
известных ацетилацетонатов

Ацетилацетонаты:	Изученные свойства	Литература
I	2	3
<i>Li, Be, Na, Al, Sc, Cr, Co(II), Co(III), Ni, Zn, Y, Zr, Ag, Cd, Cs, PЗЗ, Hg, Te(I), Th, Np(II)</i>	Молекулярная структура	7,9,19-23 24
<i>Mg, Al, Sc, Mn(II), Fe(III), Co(III), Cu(II), Ga, Y, Cd, Jn, La, Nd, Sm, Eu</i>	Константы образования	25
<i>Be, Cu(II), Zn, PЗЗ</i>	Константы диссоциации	7,9,19-22, 25,26
<i>Li, Be, Na, Mg, Al, K, Sc, Ti, Cr, Mn(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cu(II), Zn, Y, Pd, Ag, Cs, PЗЗ, Pt, Te(II), Th, VO(II), MoO₂(II)</i>	УФ, ИФК-спектры, спектры в видимой области	7 19-20 27-29
<i>Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V(V), Cr, Mn(II), Mn(IV), Fe(III), Co(III), Ni, Cu, Ga, Zr, Rh, Pd, Cd, Jn, Pt, Hg(II), Te(I), Th, U(V), UO₂(II)</i>	Термические характеристики (температура плавления, летучесть, теплота сублимации)	9,10,19-22 30-34 35-41

Er) только безводный AA- La показал способность к возгонке. Высказывается предположение, что, если бы можно было получить безводные AA - Ln , они, вероятно, обладали бы высокой степенью летучести. Совершенно иное положение наблюдается для AA- Sc(III) , U(IV) , Th(IV) , UO_2^{++} (VI) ; все они - хорошо летучие и термически устойчивые соединения; анализы показали, что каждый из этих хелатов был безводным.

Определение температуры сублимации и зон рекристаллизации отдельных хелатов показало, что Sc(III) может быть легко отделен от U(IV) и UO_2^{++} (VI) фракционной вакуумной возгонкой смеси соответствующих AA-тов. Кроме того, Sc , U , Th можно отделить от всех лантанидов, используя различие в термической стабильности и летучести AA-тов этих двух групп элементов.

С 1955 года в литературе периодически появляются сообщения о разделении ацетилацетонатных комплексов металлов методом ГХ. В работе ^{42/} изучалось ГХ- поведение AA-тов двухвалентных (Ba , Be , Ca , Cd , Co , Cu , Mg , Mn , Ni , Zn , VO , MoO₂), трехвалентных (Al , Co , Cr , Fe , Mn , Ti) и четырехвалентных (Zr , Hf) металлов. Исследовалась возможность разделения смеси AA- Be , Cd , Hg(II) , Zn , Sc и Al ; хорошо сформированные пики были получены для Be , Sc , Zn ^{42/} ; успешно были разделены AA- Al , Cr , Fe(III) ^{43-45/} .

Общий обзор по ГХ-разделению ацетилацетонатов многих элементов был сделан Мошьером и Сиверсом ^{44/} . Обзор охватывает исследования, выполненные до 1965 года, и число подобных работ все увеличивается. Недавно была изучена ГХ AA- Me при высоком давлении (54-68 атм) ^{46/} , при этих условиях впервые было осуществлено ГХ-выделение AA-Ir(III) .

Свойства бета-дикетонатов металлов позволяют легко выделять их из смесей селективной экстракцией, чему посвящен подробный обзор

И. Стары^{/8/}. Так, например, экстракция хелатных соединений таких близких по свойствам элементов, как Zr и Hf ^{/47,48/}, Nb и Ta ^{/49/} была успешно применена для их разделения.

В последние годы стали довольно широко появляться работы, посвященные изучению поведения атомов, получающихся в результате различного рода ядерных превращений в органических комплексах металлов. В этом отношении интересными применительно к β - дикетонатам, являются работы Майнхолда и Райхолда, посвященные изучению реакции атомов отдачи с АА- Me в твердом состоянии ^{/50,52,53/}. Для исследований был использован метод, предложенный Баумгертнером ^{/51/} и заключающийся в том, что при облучении нейтронами порошкообразной смеси соли урана и комплексного соединения металла часть образующихся при расщеплении урана атомов отдачи, обладающих большой энергией, проникает в решетку комплексного соединения, что приводит к образованию свободных от носителей меченых комплексных соединений. В результате изучения реакций "горячих" атомов с АА- Me было найдено, что при облучении нейтронами смеси UO_2 и АА- Co образуются АА-ты ^{103}Ru , ^{105}Rh , ^{99}Mo ^{/50/}. Это исследование показало, что по отношению к образующимся атомам отдачи АА-т металла является типичным стабилизирующим соединением: выход радиоактивного атома в форме хелата зависит от количества комплекса в облучаемой смеси. Изучение механизма стабилизации атома отдачи в этой системе показало, что образование его ацетилацетоната происходит путем обмена центрального атома в кристаллической решетке стабилизирующего комплекса на радиоактивный атом или ион, а не по механизму горячей зоны ^{/54/}. Для проверки обменного механизма реакции были проведены прямые эксперименты с АА- Co , допированным ^{103}Ru ^{/52,55/}.

При изучении поведения "горячих" атомов ^{131}I и ^{133}I , образующихся при нейтронном облучении тех же самых систем /52,53/, оказалось, что происходит образование монойодированного АА- Me , причем йод замещал атом водорода у углеродного атома, связанного с центральным атомом металла в комплексе. Хроматографическое исследование показало, что большая часть йода стабилизируется в виде C_5H_6 $^{131}\text{I}\text{O}_2$ $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ и лишь незначительная часть его образует другие химические формы. Это свидетельствует о том, что реакция происходит по обычному механизму замещения при галоидировании.

Изучению химического поведения атомов отдачи, возникающих при облучении ацетилацетонатов нейтронами, посвящен ряд других работ /56-59/.

Для объяснения механизма реакций между атомами отдачи и ацетилацетонатами металлов необходимы дальнейшие эксперименты, поскольку это важно для разработки методов получения различных меченых соединений.

Хелаты фторированных бета-дикетонатов

Химия хелатов фторированных β - дикетонатов во многом аналогична химии ацетилацетонатов, однако существенные различия наблюдаются в степени их летучести и термостойкости /4/. Сиверс и др. /60/ считают, что:

1) увеличение летучести фторированных β - дикетонатов частично может быть обусловлено уменьшением вандерваальсовых сил и, возможно, уменьшением межмолекулярной водородной связи во фторсодержащих комплексах;

2) вероятно, большие атомы фтора нарушают плотную упаковку кристаллической решетки, что также может способствовать большей летучести.

Большинство фторированных комплексов быстро возгоняется при пониженном давлении в интервале температур от комнатной до 100°C. Такие свойства этих комплексов оказываются весьма ценными при применении метода ГХ для разделения металлов /4/.

Трифторацетилацетонаты и гексафторацетилацетонаты

Из фторированных β - дикетонатов эти соединения являются наиболее изученными. Формулы трифторацетилацетона (ТФАА), гексафторацетилацетона (ГФАА) и известные комплексы их с металлами даны в таблице 2. Исследования этих β - дикетонатов, исходя из их свойств, в основном, проводились в направлении их разделения методом ГХ. Была показана возможность ГХ разделения для ТФАА- $Tl(I)$, Be , $Cu(II)$, $Mn(II)$, Zn , Mg , Rb , Al , Cr , $Fe(III)$, Cs , Ga , In , Rh , Zr , Hf , Th , Mo /4,8,89-95/.

Кроме метода ГХ, для разделения ряда металлов в виде их фторированных β - дикетонатных комплексов использовались методы фракционной сублимации и экстракции. Так, смеси ТФАА- Mg , Cr и Be ; Mg , Fe и Al были разделены фракционной сублимацией /41/. Для хелатов РЗЭ /39/ было показано, что температуры их сублимации находятся в интервале 76-134°C, за исключением ТФАА- $Ce(III)$, для которого $t = 49-65^\circ C$. Однако оказалось, что ТФАА- РЗЭ недостаточно термически устойчивы, что уменьшает возможность их эффективного разделения фракционной сублимацией.

Комплексы ТФАА с Zr и Hf изучались в ряде работ /8,93,94/ и были использованы при разделении этих элементов жидкостной экстракцией /93/. Экстракционное извлечение металлов в виде комплексов с ТФАА использовалось и в других работах /96-99/.

Таблица 2

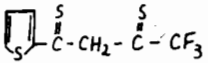
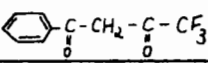
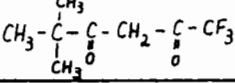
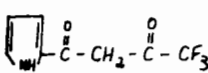
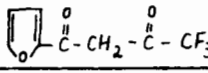
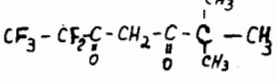
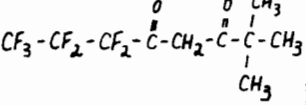
Некоторые бета-дикетоны (кроме АА) и их комплексы с металлами

β -дикетон	Код	Общая номенклатура	Формула	Приготовлены и исследованы комплексы следующих металлов:	Литература
I	2	3	4	5	6
Бензоилацетон	БА	I-фенил-I,3-бутандион		Be, Al, Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni, Cu(II), PЗЗ	8,6I-63
Дибензоилметан	ДБМ	I,3-дифенил-I,3-пропандион		Ca, Mn(II), Ni, Cu(II), Pd, PЗЗ	8,2I,63
Дипивалоиметан	ДПМ	2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандион		Li, Be, Na, K, PЗЗ, Th(IV), U(IV)	8,39,64-67
Фууроилацетон	ФА	I-(2-фууроил)-I,3-бутандион		Zr, Hf	18,68
Трифторацетил-ацетон	ТФАА	I,I,I-трифтор-2,4-пентадион	$CF_3-C(=O)-CH_2-C(=O)-CH_3$	Be(II), Al, Cr, Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni, Cu(II), Ga, Zr, Mo, Ru, Rh, Ir, PЗЗ, Hf, Pb, U(IV)	5,8,39,4I,63 69-7I
Гексафторацетилацетон	ГФАА	I,I,I,5,5,5-гексафтор-2,4-пентадион	$CF_3-C(=O)-CH_2-C(=O)-CF_3$	Al, Sc(III), Cr, Mn, Fe(II), Fe(III), Co(III), Ni, Cu(II), Zn, Zr, Mo, Ru, Rh, PЗЗ, Hf, Th	39,63,69,70 72-78
Теноилтрифтор-ацетон	ТТА	I-(2-теноил)-4,4,4-трифтор-I,3-бутандион		Be, Mg, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Pd, Cd, PЗЗ, Hf, Te(III), Pb	18,20,2I,25, 27,28,30-33, 38,43,6I,68 79-82

продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6
Тиотеноилтрифторацетон	СТТА	I-(2-теноил)-4,4,4-трифтор-I,3-дитиобутандион		Co(II), Ni, Cu(II), Zn, Cd, Pb	83
Бензоилтрифтор-ацетон	БТФА	I-фенил-4,4,4-трифтор-I,3-бутандион		Be, Al, Mn, Fe(III), Co(III), Ni, Cu(II)	6I
Пивалоилтрифтор-ацетон	ПТА	2,2-диметил-6,6,6-трифтор-3,5-гександион		S, Y, PЗЗ	8,44,79,84
Пирроилтрифтор-ацетон	ПТФА	I-(2-пирроил)-4,4,4-трифтор-I,3-бутандион		Zr, Hf	18,19
Фууроилтрифтор-ацетон	ФТФА	I-(2-фууроил)-4,4,4-трифтор-I,3-бутандион		Be, Al, Mn, Fe(III), Co(III), Co(II), Ni, Cu, Zr, Hf	18,6I,85
Пентафтороацетон		I,I,I,2,2-пентафтор-6,6-ди-	$CF_3-CF_2-C(=O)-CH_2-C(=O)-CF_3$	Li, Na, K, PЗЗ	13,44,86

продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6
Тиотеноилтрифторацетон	СТАА	I-(2-теноил)-4,4,4-трифтор- I,3-диэтиобутандион		Co(II), Ni, Cu (II), Zn, Cd, Pb	83
Бензоилтрифторацетон	БТАА	I-фенил-4,4,4-трифтор- I,3-бутандион		Be, Al, Mn, Fe(III), Co(II), Ni, Cu (II)	6I
Пивалоилтрифторацетон	ПТА	2,2-диметил-6,6,6-трифтор 3,5-гександион		S, Y, PЗЗ	8,44,79,84
Пирроилтрифторацетон	ПТОА	I-(2-пирроил)-4,4,4-трифтор I,3-бутандион		Zr, Hf	18,19
Фуруилтрифторацетон	ФТОА	I-(2-фуруил)-4,4,4-трифтор- I,3-бутандион		Be, Al, Mn, Fe(III), Co(II), Co(III), Ni, Cu, Zr, Hf	18,61,85
Пентафторпропанонпивалоиметан	ПОПМН	I, I, I, 2,2-пентафтор-6,6-ди- метил-3,5-гептандион		Li, Na, K, PЗЗ	13,44,86
Гептафтордиметиллоктандион	ГФДОМ	I, I, I, 2,2,3,3-гептафтор- 7,7-диметил-4,6-октандион		Be, Al, Cr, Fe(II), Ni, Cu, Y, Pd, PЗЗ, Th, U, Np, Pu	43,66,81,87 88

Поскольку ТФАА несимметричен, изучение комплексов этого лиганда позволяет получать ценную информацию о пространственном строении этих соединений ^{/4/}. ТФАА-ты трехвалентных ионов металлов могут существовать в виде двух изомерных конфигураций (цис,- транс-), и в ряде работ было исследовано разделение геометрических изомеров ТФАА- *Cr* , *Co* , *Rh* , *Al* , *Ga* , *In* , *Fe(III)* ^{/100,101/}.

Хелаты ГФАА представляют еще больший интерес по сравнению с хелатами ТФАА. ГХ-разделение их возможно при сравнительно более низких температурах, что исключает разложение вещества. Хорошие хроматограммы были получены при количественном определении ГФАА - *Be* , *Al* , *Cr* , *Ga* , *Fe(III)* , *Rh* ^{/102/}, удовлетворительные результаты были получены при разделении ГФАА- *Co* , *Rh* ^{/89/}. Имеющиеся данные по ГХ ГФАА- *Zr* и *Hf* показали, что эти хелаты разделить нельзя ^{/74/}.

Берг и др. ^{/39/}, исходя из определенных ими температур сублимации-рекристаллизации хелатов РЗЭ, предположили возможность разделения смесей ГФАА-тов хелатов *La - Dy* , *La - Er* , *La - Lu* , а также отделение *Sc* и *Th* от ГФАА-тов всех лантанидов. ГФАА образует с РЗЭ гидратированные хелаты, которые плохо экстрагируются. Однако добавление нейтральных доноров к системе повышает степень их экстрагируемости ^{/103/}, причем удается разделить газохроматографически комплексы РЗЭ при введении экстракта в колонку. На рис. 1 показано разделение некоторых РЗЭ после экстракции их смешанных комплексов (ГФАА-ТБФ) циклогексаном, а на рис. 2 - изменение времени удерживания в зависимости от величины ионного радиуса металла.

Таким образом, среди хелатов для дальнейших исследований интересными оказываются хелаты ТФАА и ГФАА, поскольку они термически устойчивее и сублимируются при более низких температурах, чем хелаты АА (табл. 3).

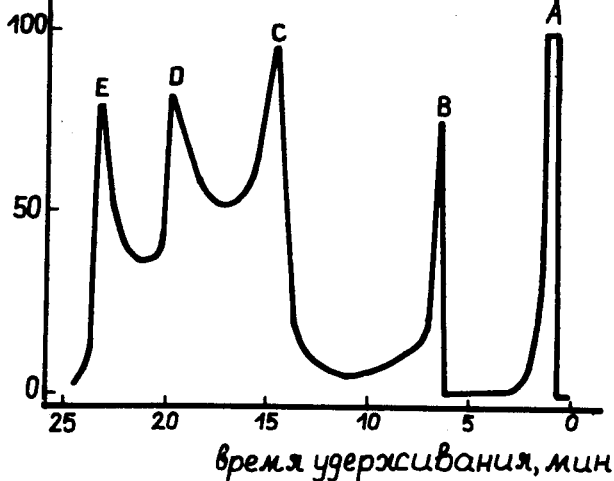


Рис. 1. Хроматограмма, полученная при ГХ смешанных комплексов Yb^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} с ГФАА и ТБФ /103/. А-циклогексан; В - ТБФ; С - Yb (ГФАА)₃ · 2ТБФ; Д - Er (ГФАА)₃ · 2 ТБФ; Е - Dy (ГФАА)₃ · 2 ТБФ.

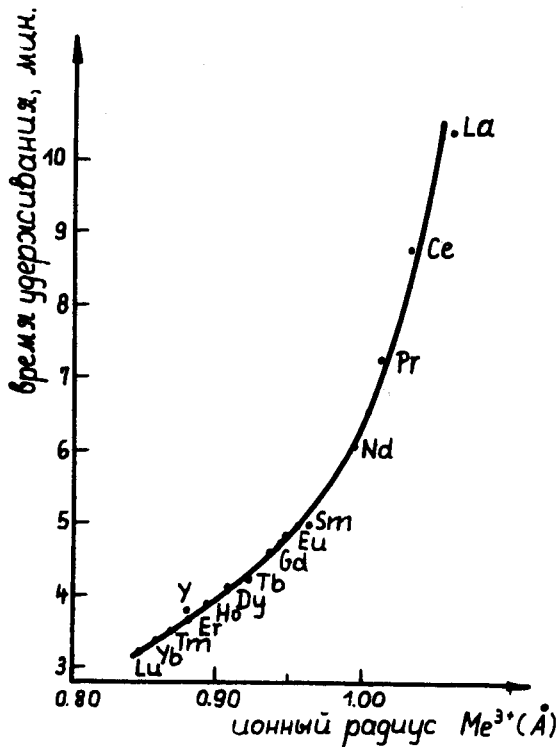


Рис. 2. Газохроматографические данные по удерживанию на колонке комплексов РЗЭ с ГФАА в зависимости от ионного радиуса /103/.

Таблица 3

Температуры плавления некоторых металл-дикетонатов, °С/74/

Металл	AA	ТФАА	ГФАА
Al (III)	198	117 и 121-122 (транс)	73-74
Cr (III)	214	112-114 (цис)	84-85
	216	154,5-155,0 (транс)	
Fe (III)	181,3	114 (транс)	49
Rh (III)	260	148,5 -149,0 (цис) 189,5- 190,0 (транс)	114-115
U (IV)	176-177 (разл.)	142-144	90
Zr (IV)	194-195	128-130	152-154 39-42
Hf (IV)	193-195	125-128	27,5-49,5

Другие бета-дикетонаты

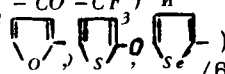
В процессе химических исследований хелатных соединений металлов было синтезировано и охарактеризовано значительное число комплексов, содержащих в качестве лигандов β - дикетоны. В таблице 2 представлен далеко не полный перечень имеющихся β - дикетонов, для которых уже известны комплексы с металлами. В качестве отдельных примеров можно упомянуть некоторые из них. Так, перспективным из фторированных β - дикетонов, кроме рассмотренных нами выше, является пивалойтрифторацетон (ПТА). Он успешно был использован в ГХ комплексов РЗЭ /84/. Интересными являются работы Берг и др. /39,64/ по исследованию комплексов РЗЭ и с дипивалойметаном (ДПМ), нефторированным β - дикетоном. Эти комплексы в силу их хорошей термической стабильности могут быть количественно сублимированы при температуре ниже 140°C и разделены на две группы: одна от *La* до *Gd*, другая, более летучая, от *Tb* до *Lu*. Были разделены следующие смеси:

La - Tm *Pr - Tm* *Ce - Th* *Nd - Tm*

La - Yb *Pr - Yb* *Ce - Yb* *Nd - Yb*.

Следует упомянуть о хелатных соединениях тио- β - дикетон-
нов /83,104-108/, у которых замещение атома кислорода на атом серы должно вызывать большие изменения в селективности и стабильности β - дикетонных комплексов /105/. Металлические производные тио- β -дикетонов летучи, достаточно стабильны на воздухе, что позволяет проводить их ГХ разделение /83/.

Общие заключения о свойствах бета-дикетонатов

При сравнении эффективности экстракции различных β -дикетонатов металлов было показано, что устойчивость внутрикислотных соединений металлов находится в определенной зависимости от природы радикалов-заместителей. Характер заместителей влияет на свойства исходного реагента и определяет его диссоциацию, растворимость в органическом растворителе и воде. Установлено, что фторированные β -дикетоны ($R-CO-CH_2-CO-CF_3$) и β -дикетоны, содержащие пятичленный гетероцикл () являются наиболее эффективными комплексообразователями /68/. Электроотрицательные атомы фтора в хелатах в результате индукционного эффекта повышают чувствительность реакций более чем в 100 раз, что позволяет, используя эти соединения, производить анализ металлов в следовых количествах (например, $Be - 4 \cdot 10^{-13} \text{ г /109/}$, $Cr - 10^{-12} \text{ г /4/}$).

Изучение летучести β -дикетонатов различных металлов показало, что факторами, определяющими степень летучести, являются симметрия и полярность молекул /40/. По имеющимся данным тетраэдрическая и октаэдрическая координация фторированных лигандов вокруг центрального атома металла приводит к меньшей теплоте сублимации, чем для нефторированных (рис. 3) (теплота сублимации, обычно рассчитываемая из данных зависимости давления паров от температуры, является критерием летучести соединения).

Имеется более 50 примеров, подтверждающих, что фтор, входящий в состав молекулы, увеличивает легкость элюирования при ГХ, что, в свою очередь, перспективно для изучения координационных соединений металлов этим методом /110/.

Летучесть хелатов увеличивается с уменьшением ионного радиуса металла /111/.

В заключение следует отметить, что общие правила в поведении хелатов часто не выполняются. Так, в ряде случаев замещение метильной группы на трифторметильную увеличивает летучесть одних хелатов, но уменьшает летучесть других. Таким образом, оказывается, что соотношение между летучестью, молекулярной структурой, теплотой испарения и температурой сублимации довольно сложное, и поэтому предсказания о поведении хелатов часто не подтверждаются в эксперименте /61/. Более того, в имеющейся литературе встречаются разногласия в оценке величины температуры плавления одного и того же хелата, степени гидратации и летучести.

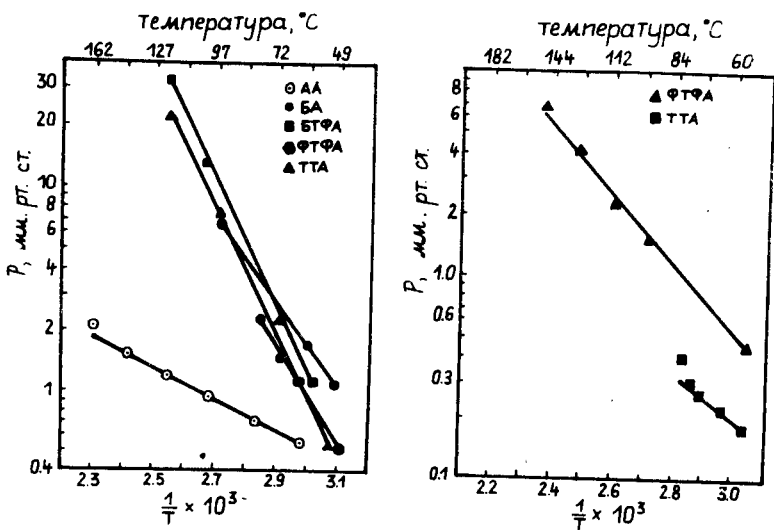


Рис. 3. Летучесть некоторых β - дикетонатов $Co(III)$ и $Fe(II)$ в зависимости от температуры: слева - $Co(III)$, справа - $Fe(II)$ /40/.

Применение бета-дикетонатов

Бета-дикетоны и их производные, как это видно из вышеизложенного и из других работ, например, /112-117/, широко применяются в аналитической химии при экстракционном и ГХ разделении элементов, а также для микроанализа. Кроме того, β - дикетонаты металлов находят все большее применение для различных технологических целей. Эти соединения в силу своих свойств оказались очень перспективными для получения пленок и осадков высокочистых металлов и окислов металлов. Так, для осаждения металлов на стекле была использована относительно высокая летучесть и легкая разрушаемость ацетилацетонатов металлов. При доступе воздуха или кислорода в газовую фазу, содержащую пары хелата, происходит разрушение хелата и осаждение окисла металла, что было использовано для получения диэлектрических слоев.^{/22/} Относительно низкие температуры (300-350⁰С), при которых происходит разрушение комплексов, позволяют использовать в качестве подложек различные материалы: стекло, покрытую эпоксидной смолой бумагу, полимерные нити /118/. На рисунке 4 представлена схема аппаратуры, с помощью которой изучалось осаждение металлического кобальта из газовой фазы, содержащей ацетилацетонат кобальта и водород /119/. Образец хелата в фарфоровой лодочке 4 помещался в кварцевую трубку 5 для нагревания. Испаряемый хелат захватывался током водорода при атмосферном давлении. Водород одновременно играл роль и восстановителя и газа-носителя. Восстановление кобальта до металла и осаждение его на стенках кварцевой трубки происходило в той ее части, которая находилась в дополнительной печи 6, в зоне высокой температуры (275-300⁰С).

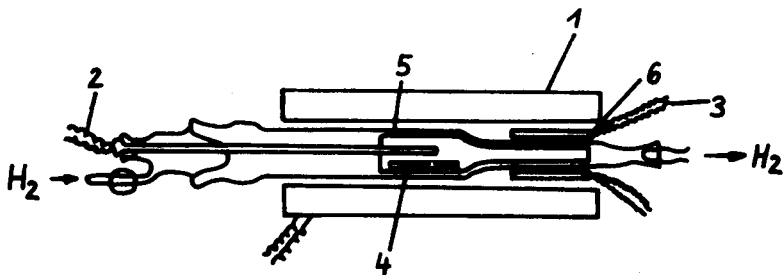


Рис. 4. Схема аппаратуры для термического разложения $Co(AA)_3$ /119/
 1 - трубчатая печь; 2,3 - термопара; 4 - лодочка с образцом; 5 - кварцевая трубка; 6 - кольцевая печь.

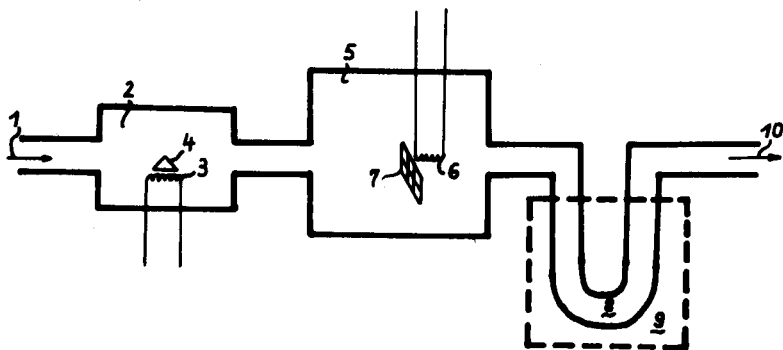


Рис. 5. Установка для получения чистых металлических поверхностей при использовании ТФАА и ГФАА металлов /120/. 1,10 - водород; 2 - камера для сублимаций; 3,6 - нагреватели; 4 - образец; 5 - камера для осаждения; 7 - подложка для осаждения; 8 - ловушка; 9 - баня для охлаждения.

На рис. 5 показана установка для получения чистых металлических поверхностей при использовании фторированных β -дикетонатов /120/. Так, ГФАА- Cu сублимировался при 80–95⁰С в камере 2, далее поступал в осадительную камеру 5, которая имела температуру 250–500⁰С. Разложение паров хелата начиналось при 250⁰С в восстановительной атмосфере и при 350⁰С в атмосфере инертного газа. В таблице 4 приведены хелаты тех металлов, которые использовались в этой работе для получения металлических покрытий при определенных температурных условиях.

В работе /74/ описывается получение ZrO_2 и HfO_2 при термическом разложении летучих ГФАА - Zr и Hf (600⁰С и 500⁰С, соответственно).

Для многих хелатных соединений была найдена лазерная активность /121,122/. Лазерные свойства оказались характерными для соединений европия с БА, ДБМ, ТТА, БТФА и их производных с заместителями в бензольном кольце, что создает большие перспективы для использования этих соединений.

Известны работы, когда β -дикетонаты были использованы для получения обогащенных меченых соединений. Так, радиоактивный марганец был получен при нейтронном облучении АА- Mn и БА- Mn /123/. Однако обогащение было небольшим из-за быстрого обмена между ионогенным марганцем и марганцем в органическом соединении. В работе /124/ $[\text{UO}_2]^{++}$ БА был использован для получения обогащенного ^{239}U .

В последние два десятилетия стал расти интерес к β -дикетонам с целью их широкого промышленного применения, т.к. оказалось, что небольшие добавки их в различные материалы приводили к заметному

Таблица 4

Условия получения металлических покрытий при использовании
в качестве исходных соединений фторированных хелатов

Хелаты	Температура зоны сублимации, °С	Температура зо- ны осаждения, °С
Гексафторацетилацетонат меди	80-95	250-500
Трифторацетилацетонат меди	135-160	250-500
Гексафторацетилацетонат никеля	140-190	250-450
Трифторацетилацетонат никеля	150-190	250-450
Гексафторацетилацетонат кобальта	110-130	250-500
Трифторацетилацетонат кобальта	120-150	250-500
Гексафторацетилацетонат свинца	150	375-500

изменению свойств продукции. Так, например, добавление 0,1-1% по весу АА к полифениловым эфирам дает жидкости с высокой термической стабильностью, хорошей сопротивляемостью к пенообразованию. Такие жидкости используются как хладоагенты в атомных реакторах. При введении АА улучшаются адгезионные свойства органических покрытий и стабилизация силиконовых и смазочных жидкостей, используемых для работ в высокотемпературном режиме /118/ .

Ацетилацетонаты металлов благодаря своей растворимости в органических растворителях дают возможность введения проводящих ионов металлов в такие материалы, как резина, пластики, смазочные масла и др., в которых металлы могут проявлять характерные свойства, например, каталитические. АА-ты ряда металлов используются как катализаторы в процессах окисления углеводородов, полимеризации ненасыщенных углеводородов, для получения водонепроницаемых покрытий /118/ .

АА- *Me* служат также промежуточными продуктами для синтеза других веществ. Так, на основе АА- *Ve* и дифенилфосфониевой кислоты были получены новые сополимеры, стабильные до 530°С /22/ .

Ацетилацетон используется для извлечения металлов непосредственно из минералов /22/ . На рисунке 6 приведены результаты исследования экстракции *Mn* из твердых марганцевых руд при обработке их АА.

Фторированные β -дикетоны и их металлические производные по своим свойствам были бы весьма удобны для технологических целей, однако из-за малой коммерческой доступности их промышленное применение пока ограничено. Вместе с тем границы использования β -дикетонов и их металлических производных расширяются, несмотря на дефицитность β -дикетонов из-за больших трудностей, сопряженных с их синтезом.

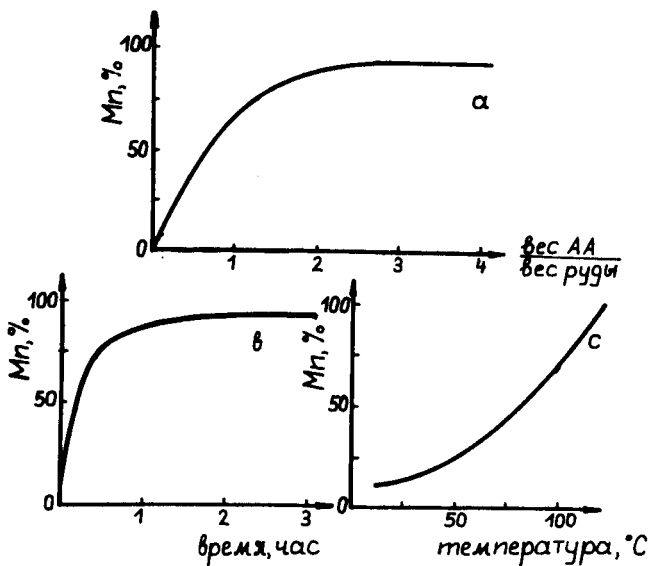


Рис. 6. Извлечение Mn при обработке твердых марганцевых минералов ацетилацетоном /22/. Условия: а) $129^{\circ}C$, 2 ч; в) $129^{\circ}C$, руда: АА = 1:4; с) 2 ч, руда: АА = 1:4.

Настоящий обзор по хелатным соединениям представляет те проблемы, для решения которых эффективным оказывается использование этого класса соединений. Здесь мы рассмотрели только часть известных β -дикетонатов, показав, в основном, наиболее интересные их свойства, и не представили подробно ряд их физико-химических характеристик, ограничившись ссылками на имеющиеся работы, опубликованные до сентября 1971 года.

1. J.S.Brinen, F.Halverson, J.R.Leto. J.Chem.Phys., 42, 12, 4213 (1965).
2. А.Е. Чичибабин. Основные начала органической химии. Госхимиздат, М., 1953, 1, 436.
3. Б.А. Павлов, А.П. Терентьев. Курс органической химии. Госхимиздат, М., 1955.
4. Р. Мошьер, Р. Сиверс. Газовая хроматография хелатов. "Мир", М., 1967.
5. Неорганические синтезы. ИЛ., М., 1951, II, 19, 25.
6. J.G.Stites, C.N.McCarty, Z.Z.Quill. J.Amer.Chem.Soc., 70, 3142 (1948).
7. G.T.Morgan, H.W.Moss. J.Chem.Soc., 105, 189 (1914).
8. И. Стары. Экстракция хелатов. "Мир", М., 1966.
9. M.Hassanein, I.F.Hewaidy. Z.Anorg,Allg.Chem., 737,80 (1970).
10. G.T.Morgan, H.D.K.Drew. J.Chem.Soc., 117, 1457 (1920).
11. D.Purushotnam, V.Ramachandra Rao, Ih.S.V.Raghavarao. Anal.Chim.Acta, 33, 182 (1965).
12. R.Belcher, J.R. Majer, R.Perry, W.I.Stephen. Anal.Chim. Acta., 43,451 (1968).
13. R.Belcher, J.R.Majer, R.Perry, W.I.Stephen. Anal.Chim. Acta, 45, 305 (1969),
14. G.T.Morgan, H.D.K. Drew, J.Chem.Soc., 119, 1058 (1921).
15. F.P.Dwyer, A.M.Sargeson. J.Amer.Chem.Soc., 75, 984 (1953).
16. R.D.Peacock. Chem.Educ., 48, 2, 133 (1971).
17. W.P.Criffith. The Chemistry of the Rarer Platinum Metals. L.N.Y. Sydney, 1967, 75, 156, 251, 334.
18. E.M. Larsen, G.Terry, J.Leddy. J.Amer.Chem.Soc., 75 5107 (1953).

19. Успехи в химии и технологии РЗЭ, под ред. А. Айринга. "Металлургия", М., 1970, 291.
20. T. Moeller, W.F.Ulrich. J.Inorg.Nucl.Chem., 2, 164 (1956).
21. G.Pope, J.E.Steinbach, W.E.Wagner. J.Inorg.Nucl.Chem., 20, 3/4, 304 (1961).
22. H.Lamprey. Annals N.Y.Acad.Sci., 88, 519 (1960).
23. J.A.Runuingham, D.E.Sands, W.F.Wagner. Inorg. Chem., 6, 499 (1967).
24. H.Tutze, B.Allard. Acta Chem.Scand., 24,2,715 (1970).
25. R.Izatt, W.C.Fernelius, G.G.Haas, B.P.Block. J.Phys. Chem., 59, 170 (1955).
26. J.E.Steinbach, H.Freiser. Anal.Chem., 25, 6,881 (1953).
27. T.S.Piper, R.L.Carlin. Inorg.Chem., 2, 260 (1963).
28. R.West, R.Riley. J.Inorg.Nucl.Chem., 5, 295 (1958).
29. Sh.Sasaki, Y.Itagaki, T.Kurokawa, K.Nakanishi. Bull. Chem.Soc.Japan., 40, 1, 76 (1967).
30. L.F.Hatch, G.Suterland. J.Org.Chem., 13, 249 (1948).
31. R.G.Charles, M.A.Pawlikowski. J.Phys.Chem., 62, 440 (1958).
32. J. Von Hoene, R.G.Charles, W.M.Hickam. J.Phys.Chem., 62, 1098 (1958).
33. J.L. Wood, M.H.Jones. Inorg.Chem., 3, 1553 (1964).
34. E.W.Berg, F.A.Hartlage. Anal.Chim.Acta, 33,173 (1965).
35. А.А.Гринберг, Л.К. Симонова. ЖПХ, 26, 880 (1953).
36. T.P.Melia, R.Merrifield. J.Inorg.Nucl.Chem.,32, 2573 (1970).
37. W.Biltz, J.A.Clinch. Z.Anorg.Chem., 40, 218 (1904).
38. E.W.Berg, J.T.Truemper. J.Phys.Chem., 64, 487 (1960).
39. E.W.Berg, J.J.Chiang Acosta. Anal.Chim.Acta., 40, 101 (1968).
40. E.W.Berg, H.W.Dowling. J.Chem.Eng.Data., 6, 556 (1961).

41. E.W.Berg, F.A.Hartlage. Anal.Chim.Acta., 34,
46 (1966).
42. K.Vawakawa, K.Tanikawa, K.Arakawa. Chem.Pharm.Bull.,
11, 1405 (1969).
43. P.C.Uden, C.R.Jenkins. Talanta, 16, 893 (1969).
44. R.Belcher, C.R.Jenkins, W.I.Stephen, P.C.Uden. Talan-
ta, 17, 455 (1970).
45. W.I.Biermann, H.Gesser. Anal.Chem., 32, 1525 (1960).
46. N.M.Karayannis, A.H.Corwin. J.Chrom.Sci., 8, 251(1970)
47. E.U.Huffman, C.I.Blaufait, J.Amer.Chem.Soc., 71,3179
(1949).
48. W.Fischer, W.Chalybacus, C.Zumbusch. Z.Anorg.Chem.,
255, 277 (1948).
49. J.V.Ellenburg, G.W.Leddicotte, F.L.Moore. Anal.Chem.,
26, 1045 (1954).
50. H.Meinhold, P.Reichold. Naturwissenschaften, 55,
7, 344 (1968).
51. F.Baumgärtner, P.Reichold. Chem.Effects Nucl.Trans-
form.Proc.Symp.Prague, 1960, Vienna (1961),2, 319.
52. H.Meinhold, R.Reichold. Radiochim. Acta., 11,
175 (1969).
53. H.Meinhold, R.Reichold. Radiochim.Acta., 15,
76 (1971).
54. G.Harbottle, N.Sutin. Adv.Inorg.Chem. and Radiochem.,
267, Academie Press. N.Y., (1959), 1, 267.
55. H.Meinhold, P.Reichold. Inorg.Nucl.Chem.Lett., 6,
253 (1970).
56. M.Machado, CEA-R-3786 (1969).
57. J.Gainar, A.Ponta.Rev.Roum.Phys., 13, 888 (1968).
58. J.Gainar, A.Ponta.Radiochem.Radioanal.Lett., 7, 79
(1971).
59. E.Belgrave.Radiochem.Radioanal.Lett., 7 , 325
(1971).
60. R.E.Sievers, B.W.Ponder, M.L.Morris, R.W.Moshier.
Inorg.Chem., 2, 693 (1963).

61. E.W.Berg, J.T.Truemper. Anal.Chim.Acta., 32, 245 (1965).
62. И. Стары, Н.П. Руденко. ЖНХ, 4, 10, 2405 (1959).
63. K.Nakamoto, Y.Morimoto, A.E.Martell. J.Phys.Chem., 66, 2, 346 (1962).
64. L.Wolf, D.Stather. J.Pract.Chem., 2, 329 (1955).
65. G.S.Hammond, D.C.Nonhebel, C.S.Wu., Inorg.Chem., 2, 73 (1963).
66. U.A.Swain, D.G.Karrarer. Inorg.Chem., 9, 1766 (1970).
67. D.R.Gere, R.W.Moshier, J.Gas.Chromat., 6, 89 (1968).
68. Е.Н. Лебедева. Органические реагенты в химии циркония. "Наука", М., 1960.
69. G.K.Sweitzer, B.P.Pullen, Yi-Hung Fang., Anal.Chim.Acta., 43, 332 (1968).
70. C.Reichert, G.M.Bancroft, J.B.Westmore. Can.J.Chem., 48, 1362 (1970).
71. R.N.Haszeldine, W.K.R.Musgrave, F.Smith, L.M.Turton, J.Chem.Soc., Febr., 609 (1951).
72. K.Christ, H.L.Schläfer. Z.Anorg. Allg. Chem., 334, 1 (1964).
73. M.L.Morris, R.W.Moshier, R.E.Sievers.Inorg.Chem., 2, 411 (1963).
74. S.C.Chattoraj, C.T.Lynch,,K.S.Mazdiyashi. Inorg.Chem., 7, 2501 (1968).
75. F.Halverson, J.S.Brinen, J.R.Leto, J.Chem.Phys., 40, 3142 (1964).
76. F.Halverson, J.S.Brinen, J.R.Leto. J.Chem.Phys., 40, 2790 (1964).
77. S.C.Chattoraj, R.E.Sievers.Inorg.Chem., 6, 408 (1967).
78. М.С. Гуревич, Б.Д. Степин, В.В. Зеленцов. ЖНХ, 15, 3, 890 (1970).
79. R.G.Charles, R.C.Ohlmann. J.Inorg.Nucl.Chem., 27, 255 (1968).
80. S.Lis, S.Siekierski. Report, 1247/v/c, Warszawa (1970).
81. R.E.Sievers, J.W.Connolly, W.D.Ross. J.Gas.Chromat., 5, 5, 241 (1967).

82. E.W.Berg, K.P.Reed. Anal.Chim.Acta., 42, 207 (1968).
83. E.W.Berg, K.P.Reed. Anal.Chim.Acta., 36, 372 (1966).
84. T.Shigematsu, M.Matsui, K.Utsunomiya. Bull.Chem.Soc. Japan, 42, 5, 1278 (1969).
85. M.Tanaka, T.Shono, K.Shinra. Anal.Chim.Acta., 43, 157 (1968).
86. C.S.Springer, Jr.D.W.Meek, R.E.Sievers. Inorg.Chem., 6, 1105 (1967).
87. R.E.Sievers, K.J.Eisentraut, Ch.S.Springer. Lanthanide/Actinide Chemistry, Adv. in Chemistry Series, 71, 141 (1967).
88. B.R.Kowalski, R.E.Sievers, T.L.Isenhour. Anal.Chem., 41, 998 (1969).
89. H.Velning, W.E.Bachman, D.M.Wilkinson. J.Gas.Chromat., 5, 248 (1968).
90. J.E.Schwarberg, R.W.Moshier, J.H.Walsh. Talanta, 11, 1213 (1964).
91. R.W.Moshier, J.E.Schwarberg. Talanta, 13, 445 (1965).
92. K.Tanikawa, K.Hirano, K.Arakawa. Chem.Pharm.Bull., 15, 7, 915 (1967).
93. B.G.Schaltz, E.M.Larsen. J.Amer.Chem.Soc., 72, 3610 (1950).
94. E.M.Larsen, G.Terry. J.Amer.Chem.Soc., 75, 1560 (1953).
95. G.P.Moric, Th.P.Sweet. Anal.Chem., 37, 1552 (1965).
96. C.Genty, C.Houin, P.Malherbe, R.Schott. Anal.Chem., 43, 2, 235 (1971).
97. W.G.Scribner, W.J.Treat, J.D.Weis, R.W.Moshier. Anal.Chem., 37, 1136 (1965).
98. W.G.Scribner, A.M.Kotecki. Anal.Chem., 37, 1304 (1965).
99. W.C.Butts, Ch.V.Banks. Anal.Chem., 42, 1, 133 (1970).
100. R.C.Fay, T.S.Piper. J.Amer.Chem.Soc., 85, 500 (1963).
101. R.C.Fay, T.S.Piper. Inorg. Chem., 3, 348 (1964).
102. K.Arakawa, K.Tanikawa. Jap.Analyst, 16, 812 (1967).

103. N.C.Li, J.M.Wang, W.R.Walker. J.Inorg.Nucl.Chem., 27, 2263 (1965).
104. R.E.Sievers, J.C.Bailar, Jr., Symp.Coordn.Chem., June, 1969.(Edited by S.Kirschner) Plenum Press (1969) 273.
105. A.Yokoyama, Sh.Kawanishi, M.Chikuma, H.Tanaka. Chem. Pharm.Bull., 15, 540 (1967).
106. R.Belcher, W.I.Stephen, I.J.Thomson, P.C.Uden. J. Inorg.Nucl.Chem., 33, 1851 (1971).
107. R.Belcher, W.I.Stephen, I.J.Thomson, P.C.Uden. Chem. Comm., 1019 (1970).
108. W.I.Stephen, I.J.Thomson, P.C.Uden. Chem.Comm., 269 (1969) .
109. W.D.Ross, R.E.Sievers. Talanta, 15, 87 (1968).
110. R.E.Sievers, K.J.Eisentraut, D.W.Meek, C.S.Springer. Jr., Proc. IX-th Int.Conf.Coordn.Chem., St.Moritz-Bad., Switzerland, Sept. (1966) 479.
111. K.J.Eisentraut, R.E.Sievers. J.Inorg.Nucl.Chem., 29, 1931 (1967).
112. M.H.Noweir, J.Cholak.Environ. Sci. and Technology, 3, 10, 927 (1969).
113. British Patent. 895 (1965).
114. N.Suzuki, T.Omori. Bull.Chem.Soc.Japan, 35, 4, 595 (1962).
115. J.Stary, E.Hladky. Anal.Chim.Acta, 28, 227 (1963).
116. R.J.Majer. Sci.Tools, 15, 1, 11 (1968).
117. T.Shigematsu, M.Matsui, K.Umsunomiya. Bull.Chem.Soc. Japan, 41, 3, 763 (1968).
118. J.H.Harwood. Chem.Process Engineering. 50, 6,75(1969).
119. R.G.Charles, R.G.Haverlack. J.Inorg.Nucl.Chem., 31, 995 (1969).
120. R.W.Moshier, R.E.Sievers, L.B.Spendlove. US Patent, 3, 356, 527 (1967).

121. M.F.Richardson, W.F.Wagner, D.E.Sands. J.Inorg.Nucl. Chem., 30, 1275 (1968).
122. D.L. Ross, J.Blanc. Lantanide/Actinide Chemistry. Advances in Chemistry Series, 71, 155 (1967).
123. U.Drehmann . Z.Physikal.Chem., 53B, 227 (1943).
124. K.Starke. Naturwissenschaften, 30, 38/39, 577 (1942).

Рукопись поступила в издательский отдел
29 марта 1972 года.