

УДК 546.45

ХИМИЯ

В. А. СИПАЧЕВ, А. И. ГРИГОРЬЕВ, академик А. В. НОВОСЕЛОВА

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭТОКСИАЦЕТАТА БЕРИЛЛИЯ СОСТАВА $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

Ранее были описаны способ получения и некоторые свойства оксимоноэтоксипентаацетата бериллия, $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OC}_2\text{H}_5)$ (¹). Это соединение образуется в виде возгона при термическом разложении $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)$ в вакууме ($t \approx 200^\circ$, $p \approx 1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) и может быть очищено перекристаллизацией из горячего *n*-октана, или, лучше, экстракцией *n*-пентаном в аппарате Сокслета. Дальнейшие исследования показали, что, кроме $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OC}_2\text{H}_5)$, возгон содержит существенные количества

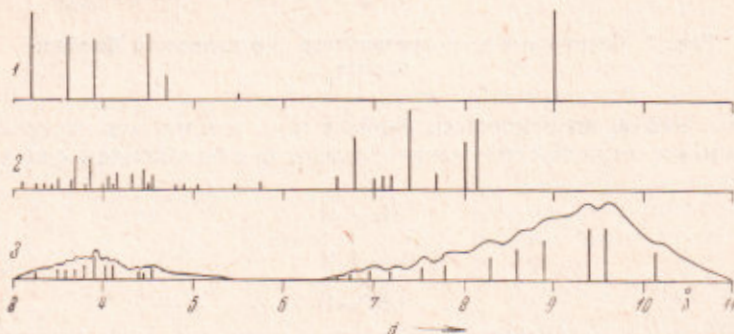


Рис. 1. Рентгенограммы порошка: 1 — кубический $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OC}_2\text{H}_5)$; 2 — $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OC}_2\text{H}_5)$; 3 — $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

еще одного соединения, обладающего сравнительно высокой растворимостью в неполярных растворителях, в частности в бензоле, CCl_4 и углеводородах. В этом отношении новый продукт намного превосходит как оксиацетат, так и моноэтоксипентаацетат бериллия.

Для получения нового соединения маточник, оставшийся после выделения $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OC}_2\text{H}_5)$, упаривают до небольшого объема, еще раз отфильтровывают и откачивают в вакууме (сначала при $10\text{--}12$, окончательно при $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) при комнатной температуре. В процессе откачки образуются вязкие пересыщенные растворы, из которых в дальнейшем наступает моментальная кристаллизация. Результаты анализов полученного таким образом бесцветного мелкокристаллического порошка соответствуют формульному составу $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$:

Найдено, %:	BeO 27,40;	C 38,43;	H 6,23;	CH_3COO^- 56,37
Вычислено, %:	BeO 27,82;	C 38,16;	H 6,04;	CH_3COO^- 56,28

При криоскопическом определении молекулярного веса в бензоле получено значение 604 (вычислено для формульной единицы 629).

Два атома кислорода в $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ играют, по-видимому, такую же роль, как в бериллиевых оксисолях карбоновых кислот, и являются координационно четырехвалентными. Можно предположить, что в основе структуры описываемого соединения лежит скелет, состоящий из

двух тетраэдров OBe_4 с общей вершиной. Для насыщения координационной валентности атомов бериллия все алкоксильные и ацетатные группы должны быть бидентатными. Что касается последних, значения частот валентных колебаний CO и CS , найденные в и.к. спектрах поглощения, ($\nu_{\text{as}} \text{CO} = 1621$, $\nu_{\text{s}} \text{CO} = 1474$, $\nu \text{CS} = 972 \text{ см}^{-1}$) находятся в пределах, характерных для мостиковых бидентатных групп (²).

Как уже отмечалось, $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ обладает тенденцией к образованию плохо кристаллизующихся пересыщенных растворов; на дифрактограмме порошка, полученного при выделении этого соединения из

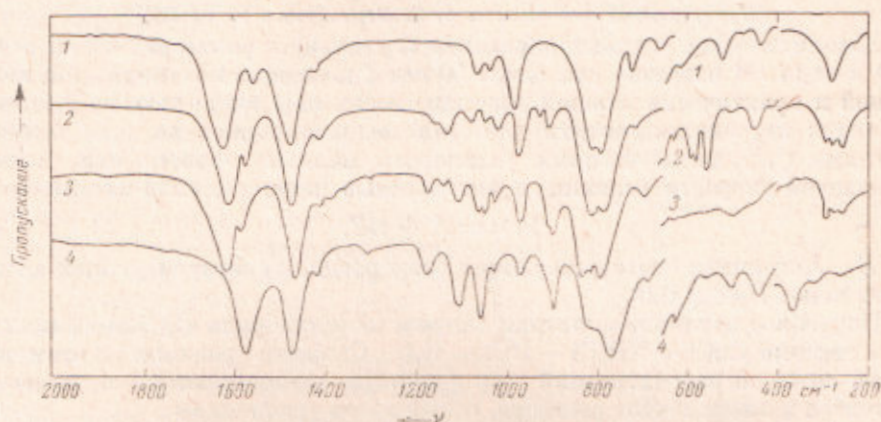


Рис. 2. И.к. спектры поглощения кристаллических $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ (1), $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OC}_2\text{H}_5)$ (2), $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (3) и $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ (4).

n-углеводородов, наблюдаются весьма широкие максимумы со слабо выраженной структурой (рис. 1). Для сравнения на том же рисунке приведены дифрактограммы кубического $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ и одной из модификаций $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OC}_2\text{H}_5)$.

На рис. 2 представлены и.к. спектры $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$, $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OC}_2\text{H}_5)$, $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Обращает на себя внимание изменение относительной интенсивности и положения полос, обусловленных колебаниями алкоксильных групп, при переходе от оксимоноэтоксипентаацетата бериллия к «нормальному» этоксиацетату бериллия. Однако наиболее характерные изменения в спектрах наблюдаются в области $850\text{--}200 \text{ см}^{-1}$, где следует ожидать проявления колебаний бериллий — кислородного скелета. Ниже перечислены частоты, найденные в и.к. спектре поглощения $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (в см^{-1}): 3160 о.сл.; 2989 и.; 2942 и.; 2905 сл.; 2882 о.сл.; 1621 о.и.; 1590 сл.; 1474 о.и.; 1419 сл.; 1393 сл.; 1366 сл.; 1300 сл.; 1172 ср.; 1143 о.сл.; 1107 ср.; 1070 ср.; 1052 ср.; 1031 ср.; 972 и.; 911, 898 и.; 832, 815, 792 о.и.; 692 сл.; 624 сл.; 552 о.сл.; 516 о.сл.; 485 сл.; 296 и.; 276—254 ср.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Григорьев, В. А. Сипачев, А. В. Новоселова, ДАН, **189**, 318 (1969). ² А. И. Григорьев, Т. Ю. Орлова, А. В. Новоселова, Неорганические материалы, **1**, 1246 (1965).