

УДК 546.45

ХИМИЯ

А. И. ГРИГОРЬЕВ, Л. Н. РЕШЕТОВА, академик А. В. НОВОСЕЛОВА

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ДИОКСИГЕКСААЦЕТАТА БЕРИЛЛИЯ, $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_6$

Ранее ⁽¹⁾ сообщалось о получении и исследовании диоксиоктаацетата бериллия — $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8$. Строение последнего обсуждалось в ⁽²⁾. В работе ⁽¹⁾ указывалось, что $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8$ плавится $\sim 215^\circ \text{C}$ с разложением. Вскоре после плавления наблюдается полное затвердевание расплава (при $t > 215^\circ$). Для исследования образующихся продуктов термического разложения 3 г диоксиоктаацетата бериллия нагревали в запаянной ампуле 30 мин. при 220° . По охлаждении ампула вскрывалась, присоединялась к масляному насосу и нагревалась 2—3 часа при $\sim 200^\circ$ и давлении $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. При этом происходила возгонка некоторой части продукта. Вес возгона составлял 1,6 г, остатка 1,4 г. Соотношение весов возгона и остатка в разных опытах оставалось постоянным.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния в кристаллических решетках
 $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_6$, $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_6$ (α и β) и $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8$ (α и β)

$\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_6$ исходный	$\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_6$ (кристаллизация из бензола)	$\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8$ (α)	$\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8$ (β)	$\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_6$ (α)	$\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_6$ (β)
9,72 и.	9,61 и.	9,53 и.	—	9,93 о. сл.	8,05 о. и.
8,16 о. сл.	8,09 о. сл.	8,96 ср.	8,32 сл.	9,01 о. и.	7,54 о. и.
7,31 и.	7,29 и.	8,56 о. сл.	7,97 и.	5,53 о. сл.	7,18 и.
6,15 ср.	6,12 ср.	8,11 сл.	7,24 о. сл.	4,71 ср.	6,69 и.
5,76 сл.	5,75 о. сл.	7,79 и.	6,98 ср.	4,52 и.	6,46 ср.
5,40 о. сл.	5,37 о. сл.	7,34 и.	6,35 ср.	3,91 и.	5,39 сл.
5,11 сл.	5,09 о. сл.	7,01 сл.	6,05 о. сл.	3,59 и.	4,37 сл.
4,91 сл.	4,90 сл.	6,59 сл.	5,78 о. сл.	3,53 о. сл.	4,22 ср.
4,84 сл.	4,82 ср.	6,38 ср.	4,60 ср.	3,20 о. и.	4,10 и.
4,54 сл.	4,52 сл.	4,99 ср.	4,52 о. сл.	3,02 о. сл.	4,01 ср.
4,24 и.	4,22 и.	4,87 сл.	4,40 о. сл.	2,77 ср.	3,85 и.
4,19 ср.	4,17 ср.	4,81 сл.	4,30 о. сл.	2,65 ср.	3,80 ср.
4,09 о. и.	4,08 о. и.	4,71 о. сл.	4,16 сл.	2,48 ср.	3,68 о. и.
3,94 и.	3,93 и.	4,51 сл.	4,00 о. сл.	—	3,49 сл.
3,86 о. сл.	3,86 о. сл.	4,29 сл.	3,93 о. сл.	—	3,06 сл.

Как показали результаты элементного анализа и измерений температуры плавления, возгон представляет собой чистый оксаацетат бериллия $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_6$. Остаток от возгонки — белый мелкокристаллический порошок, сравнительно хорошо растворяющийся в CHCl_3 , а также CH_2Cl_2 , согласно результатам элементного анализа, содержит значительно больше окиси, чем $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_6$ или $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8$.

Найдено %: BeO 28,96; CH_3COO^- 81,01; C 34,12; H 4,32

$\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_6$. Вычислено %: BeO 29,00; CH_3COO^- 82,13; C 33,41; H 4,35

Продукт был перекристаллизован из кипящего бензола и вновь проанализирован:

Найдено %: BeO 28,90; CH_3COO^- 81,60; C 34,08; H 4,34

Оказалось, что полученное соединение возгоняется без разложения в вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. при 240—250°.

Найдено %: BeO 28,96; CH_3COO - 81,54; C 33,92; H 4,35

Как видно, анализы и перекристаллизованного и возогнанного продукта хорошо соответствуют составу $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_6$. Ниже указаны частоты и.к. спектра (в см^{-1}) кристаллического $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_6$, а также отнесения важнейших полос, сделанные нами на основании имеющихся данных и.к. спектров аналогичных соединений ⁽³⁾. $\nu(\text{CH}_3)$: 3016 и., 2933 ср.; $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$: 1624 о.и., 1603 ср.; $\nu_s(\text{CO})$: 1480 о.и., 1409 пл.; $\rho(\text{CH}_3)$: 1056 ср., 1039 и.; $\nu(\text{CC})$ 991 и.; $\nu(\text{BeO}_4)$: 800 пл., 779 пл., 769 о.и., 736 пл.; 715 ср.; 696 ср.; 626 пл.; 564 ср.; 522 и.; 482 ср.; 450 ср.; $\delta(\text{BeO}_4)$: 382 и.

316 ср., 271 и., 226 ср.; 210 ср.; 155 ср.; 100 ср. (и. — интенсивная, ср. — средняя, сл. — слабая, пл. — плечо, о. — очень). И.к. спектры в области 3500—250 см^{-1} снимались на спектрометрах ИКС-14 и ИКС-21, а в области 250—30 см^{-1} на спектрометре FIS-3. В табл. 1 приведены межплоскостные расстояния $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_6$, полученные при помощи дифрактометра ДРОН-1, а также для сравнения межплоскостные расстояния $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCCH}_3)_6$ и $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_8$ ⁽⁴⁾. И.к. спектры, рентгенографический и химический анализы свидетельствуют о том, что $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_6$ представляет собой вполне индивидуальный продукт

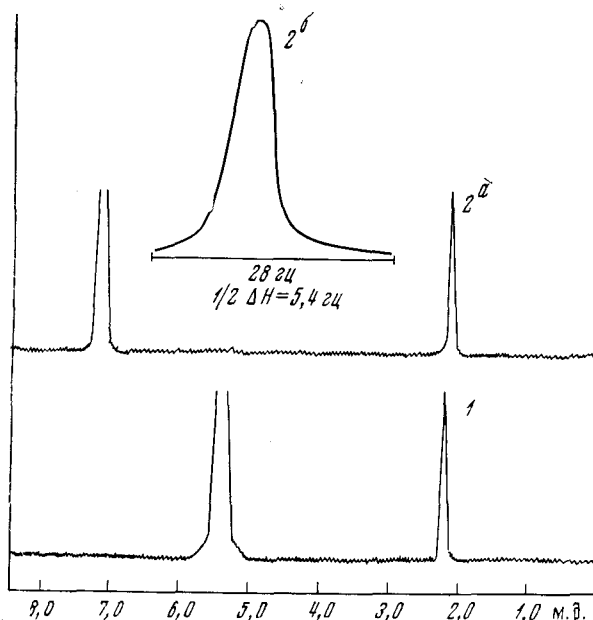
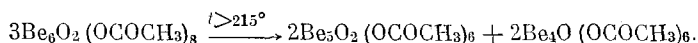


Рис. 1. Спектры п.м.р. $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_6$: 1 — в CH_2Cl_2 ($C = 0,0234$ мол/л); 2a — в CHCl_3 ($C = 0,0472$ мол/л); 2б — сигнал ацетатной группы в том же растворе

дукт и является новым, ранее неизвестным оксиацетатом бериллия.

На основании анализа возгона и остатка, а также соотношения весов этих продуктов, реакцию термического разложения можно представить уравнением:



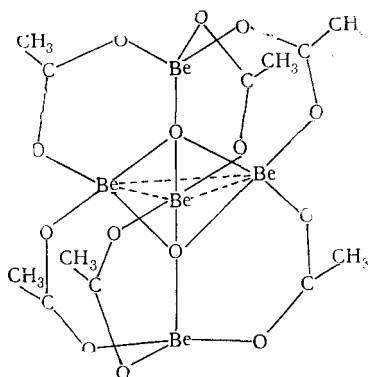
Теоретически из этой реакции из 3 г $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_8$ должно получиться 1,54 г $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_6$. Параметрическим методом на приборе для определения молекулярных весов фирмы «Хитачи» модель 115 в растворе хлороформа * был найден для $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_6$ молекулярный вес 445; вычислен 431.

Исследование термогравиметрических свойств $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_6$ с помощью дериватографа не выявило каких-либо полиморфных превращений продукта вплоть до 290°. В капиллярах $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_6$ плавился $\sim 300^\circ$ с разложением. Среди продуктов термического распада рентгенографиче-

* Хлороформ специально очищался от находящихся в нем небольших примесей спирта и хорошо сушился. Вода и спирт разлагают $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_6$ в растворах, хотя в кристаллическом состоянии на воздухе он весьма устойчив.

ски были обнаружены $\text{Be}_3\text{O}(\text{OSOCCH}_3)_6$ и BeO . В абсолютном $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_6$ нерастворим и не обнаруживает взаимодействия с ними при контакте в течение нескольких часов при комнатной температуре.

Исследование спектра п.м.р. диоксигексаацетата бериллия в растворах CHCl_3 и CH_2Cl_2 (прибор «Varian S-60 T», в качестве внутреннего стандарта использовались сигналы растворителя, см. рис. 1) обнаружило только один сигнал от группы CH_3 ацетатных ионов. В этом отношении спектр подобен спектру $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCCH}_3)_6$ и отличается от спектров п.м.р. $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_8$ и $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCCH}_3)_5\text{OC}_2\text{H}_5$ ⁽²⁾. Отсюда можно сделать вывод, что все ацетатные группы в молекуле $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_6$, так же как и в $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCCH}_3)_6$ эквивалентны. С другой стороны, большая аналогия в и.к. спектре $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_6$ со спектром $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCCH}_3)_6$ ⁽³⁾ в области частот колебаний ацетатной группы и связей $\text{Be} - \text{O}$ показывает, что эти соединения построены из одинаковых структурных элементов: бидентатных мостиковых ацетатных групп, четырехкоординационных атомов бериллия и, следовательно, четырехкоординационных атомов кислорода. На основании этих соображений можно предложить следующую модель молекулы $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_6$:



Основу ее составляют два OBe_4 -тетраэдра с общей гранью (показана пунктиром). Таким образом, $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_6$, по-видимому, является третьим членом ряда полученных недавно диоксиацетатов: $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_6 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ⁽⁵⁾, $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_8$ ^(1, 2) и, наконец, $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_6$. Молекула первого соединения содержит два тетраэдра OBe_4 с одной общей вершиной, молекула второго — два таких же тетраэдра с одним общим ребром, молекула третьего — два тетраэдра с общей гранью *.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Григорьев, В. А. Сипачев, А. В. Новоселова, ДАН, **192**, 808 (1970). ² А. И. Григорьев, В. А. Сипачев, А. В. Новоселова, ДАН, **199**, № 3 (1971). ³ В. А. Сипачев, А. И. Григорьев, Колебательные спектры в неорганической химии, сборн. статей, «Наука», 1971, стр. 123. ⁴ А. И. Григорьев, В. А. Сипачев, А. В. Новоселова, ЖНХ, **16**, № 2 (1972). ⁵ В. А. Сипачев, А. И. Григорьев, А. В. Новоселова, ДАН, **196**, 834 (1971).

* Простые расчеты показывают, что отклонения в значениях углов OBeO и BeOBe в указанных моделях от соответствующих значений в молекуле $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCCH}_3)_6$ иногда достигают величины $\pm 15-20^\circ$. По нашему мнению, эти отклонения не превышают разумно допустимых пределов.