

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

ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
ДИОКСИДГИДРОКСИОКТАЦЕТАТА БЕРИЛЛИЯ



Ранее было показано, что при разложении комплексного соединения гидрооксациетата бериллия с пиридином ⁽¹⁾ состава $\text{Be}(\text{OSOCN}_3)\text{OH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ * в вакууме 0,1 мм рт. ст. при температуре 60° образуется рентгеноаморфный $\text{Be}(\text{OSOCN}_3)\text{OH}$, представляющий собой, вероятно, высокополимер, аналогичный $\text{Be}(\text{OSOCN}_3)\text{OR}$ ⁽³⁾. В и.-к. спектре поглощения в отличие от большинства других ацетатов бериллия он не проявляет полос в области 400–650 см⁻¹ (область смешанных скелетных колебаний тетраэдра BeO_4 и ацетатной группы) ⁽⁴⁾.

Если разложение пиридинового комплекса проводить в токе сухого воздуха при атмосферном давлении и температуре ~170°, то после полной потери пиридина (в соответствии со стехиометрией) образуется продукт, в котором отношение числа атомов бериллия к числу ацетатных групп, так же как и в $\text{Be}(\text{OSOCN}_3)\text{OH}$ равно 1:1. Согласно анализу, содержание окиси бериллия в нем составляет 29,80%, а ацетатных групп 70,50%. Однако в отличие от $\text{Be}(\text{OSOCN}_3)\text{OH}$ на дифрактограмме этого продукта отчетливо проступает ряд полос. Несколько полос проявляется также в и.-к. спектре в области 400–650 см⁻¹.

Вновь полученный продукт был подвергнут возгонке в вакууме ~5·10⁻² мм рт. ст. и температуре 170° в течение 2–3 час. При этом возгонилось всего 8–10% вещества. И.-к. спектр и дифрактограмма остатка от возгонки соответствовали первоначально полученному продукту. Для дальнейшей очистки остаток от возгонки перекристаллизовывался из горячего абсолютированного бензола. На 4 г вещества брали 60 мл бензола. Выход при перекристаллизации составлял 1,7 г. Из бензола выделялись более или менее крупные (в зависимости от условий кристаллизации) бесцветные, игольчатые кристаллы. Кристаллы промывались на фильтре бензолом и высушивались в вакууме.

Найдено %: BeO 29,40; C 31,99; H 4,39
 $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8(\text{OH})_2$. Вычислено %: BeO 29,44; C 31,95; H 4,36

Дополнительная перекристаллизация из горячего толуола не приводила к изменению состава вещества.

Найдено %: BeO 29,19; C 31,81; H 4,38

Молекулярный вес вещества, определенный в растворе хлороформа паромеретрическим методом при 30°, составлял 613; эбуллиоскопически в том же растворителе — 600. Оба результата удовлетворительно соответствуют теоретическому значению 601 для состава $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8(\text{OH})_2$.

Межплоскостные расстояния в решетке $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8(\text{OH})_2$ приведены в табл. 1. И.-к. спектры поглощения кристаллического соединения в виде суспензии в вазелиновом масле или гексахлорбутадиене и его раствора в хлороформе ($C = 6 \cdot 10^{-2}$ мол/л, $d = 0,5$ мм) даны на рис. 1. Следует

* Этот комплекс был впервые выделен Штейнметцем, который приписал ему состав $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_6 \cdot 3\text{NC}_5\text{H}_5$ ⁽²⁾.

Межплоскостные расстояния (Å) в кристаллических решетках

$\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8 \cdot (\text{OH})_2$	$\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$	$\text{Be}(\text{OSOCN}_3)\text{OH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	$\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8 \cdot (\text{OH})_2$	$\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$	$\text{Be}(\text{OSOCN}_3)\text{OH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$
9,25 о. п.	9,74 о. п.	9,97 и.	3,48 ср.	3,89 ср.	4,21 ср.
8,49 ср.	8,40 о. п.	8,42 и.	3,33 сл.	3,80 и.	4,14 сл.
7,63 ср.	6,92 сл.	7,34 сл.	3,04 сл.	3,73 ср.	3,91 и.
6,86 сл.	5,86 и.	6,61 сл.	2,87 сл.	3,59 ср.	3,80 сл.
4,64 и.	5,31 ср.	6,34 ср.		3,46 ср.	3,64 сл.
4,41 ср.	5,10 ср.	6,00 ср.		3,22 и.	3,43 ср.
3,96 сл.	4,54 и.	5,09 ср.		3,02 сл.	3,26 сл.
3,90 сл.	4,20 о. п.	4,82 и.			3,16 сл.
3,59 сл.	3,97 ср.	4,38 и.			2,87 ср.

отметить существенное смещение полосы $\nu(\text{OH})$ в область более высоких частот при растворении исследуемого гидроксидата бериллия в хлороформе (от 3530 до 3680 см^{-1}), очевидно происходящее вследствие разрыва водородных связей. При этом наблюдается также некоторое изменение в соотношении интенсивностей полос в области ниже 600 см^{-1} . Полосы в и.к. спектре кристаллического $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8(\text{OH})_2$ имеют следующие значения (см^{-1}): 3530 и. п.; 3015 ср.; 2925 ср.; 1626 о.п.; 1478 о.п.; 1424; 1090 и., 1056, 1035, 976 и., 905, 864, 818, 798 и., 760, 740, 722, 663 ср., 625 сл., 566 ср., 552 ср., 525 сл., 500 ср., 473 сл., 461 сл., 451 ср., 401 и., 372 сл., 325 ср., 290 пл., 285 ср.

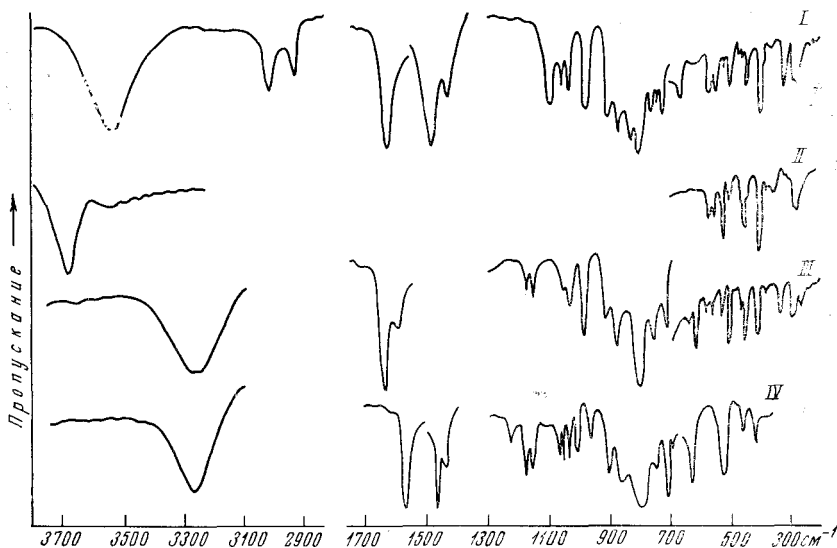


Рис. 1. И.к. спектры поглощения кристаллического $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8(\text{OH})_2$ (I), его раствора в CHCl_3 ($C = 6 \cdot 10^{-2}$ мол/л, $d = 0,5$ мм) (II), кристаллического $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$ (III) и кристаллического $\text{Be}(\text{OSOCN}_3)\text{OH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ (IV)

Методом спектрофотометрии хлороформенных растворов в и.к. области было установлено, что в исходном продукте, образующемся после термического разложения комплекса $\text{Be}(\text{OSOCN}_3)\text{OH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$, содержится ~70% $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8(\text{OH})_2$. Поскольку отношение $\text{CH}_3\text{COO}^-:\text{BeO}$ в последнем > 1 , то второй компонент продукта диссоциации (рентгено-аморфный и не имеющий интенсивных полос в спектре в области 400–600 см^{-1}) должен иметь это отношение < 1 .

На рис. 2 приведен спектр протонного магнитного резонанса $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8(\text{OH})_2$ в растворе хлороформа. Спектр был получен с помощью спектрометра «Varian» S-60T. В качестве внутреннего стандарта использовался сигнал растворителя. В спектре отчетливо проявляются три полосы с отношением интенсивностей 1:2:1, причем центральная полоса дополнительно расщепляется на два равных максимума. Этот спектр хорошо согласуется со структурами, изображенными на рис. 3. Обе

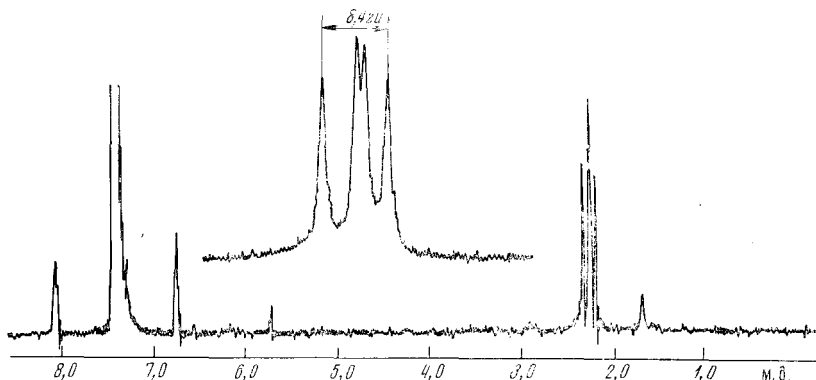


Рис. 2. Спектры п.м.р. $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8(\text{OH})_2$ в CHCl_3 ($C = 8,7 \cdot 10^{-2}$ мол/л)

эти весьма сходные структуры, обладающие осями симметрии второго порядка, могут быть воспроизведены с помощью пространственных моделей без существенного отклонения параметров тетраэдров BeO_4 и ацетатных групп от установленных экспериментально для $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_6$. В каждой из этих структур имеется одна пара ацетатных групп, непосредственно связанных через общие атомы бериллия с гидроксогруппами посредством обоих карбоксильных атомов кислорода, одна пара ацетатных групп, не имеющая совсем общих атомов бериллия с гидроксогруппами, и две пары, имеющие только по одному общему атому бериллия с гидроксогруппами. Последние отличаются между собой по симметрии. Следует отметить, что структура (а) в отличие от (б), так же как и $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSOCN}_3)_6$, включает фрагменты, образованные тремя ацетатными группами, которые попарно связывают три атома бериллия, составляющих плоскость тетраэдра Be_4O (так называемые рюмки).

$\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8(\text{OH})_2$ при небольшом нагревании (до 50°) растворяется в пиридине. При упаривании раствора при комнатной температуре в вакууме 12–15 мм рт. ст. было выделено комплексное соединение состава $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$.

Найдено %: BeO 23,10; C 41,10; H 4,58; N 4,20
Вычислено %: $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$ BeO 23,05; C 41,11; H 4,78; N 3,69

Полученные для этого соединения дифрактограммы и и.-к. спектры (приведены в табл. 1 и на рис.1) существенно отличаются от дифрактограммы и и.-к. спектра $\text{Be}(\text{OSOCN}_3)\text{OH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$. Напротив, в области выше 3000 см^{-1} в и.-к. спектре проявляется интенсивная полоса $\nu(\text{OH})$ с тем же значением максимума, что и для $\text{Be}(\text{OSOCN}_3)\text{OH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ (3260 см^{-1}). Это свидетельствует о том, что комплексы построены аналогично — за счет образования водородных связей $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$. Подтверждением такого строения вновь полученного комплекса является то, что и.-к. спектр его в области ниже 600 см^{-1} весьма близок к спектру исходного $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSOCN}_3)_8 \cdot (\text{OH})_2$. Как показывают анализы и.-к. спектра и дифрактограммы, последний вновь образуется в основном при диссоциации пиридинового комплекса, происходящей в вакууме $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. при 70° .

Замечательно, что при попытке получить комплекс пиридина с $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSiCH}_3)_5(\text{OH})$ ⁽⁵⁾ происходит разложение последнего и из раствора в пиридине выделяется лишь комплекс $\text{Be}(\text{OSiCH}_3)\text{OH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$. Возможно, что такое различное отношение к пиридину связано с тем, что в случае $\text{Be}(\text{OSiCH}_3)\text{OH}$ и $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSiCH}_3)_8(\text{OH})_2$ кислород гидроксигрупп входит в состав прочных шестичленных циклов, а в случае $\text{Be}_4\text{O} \cdot$

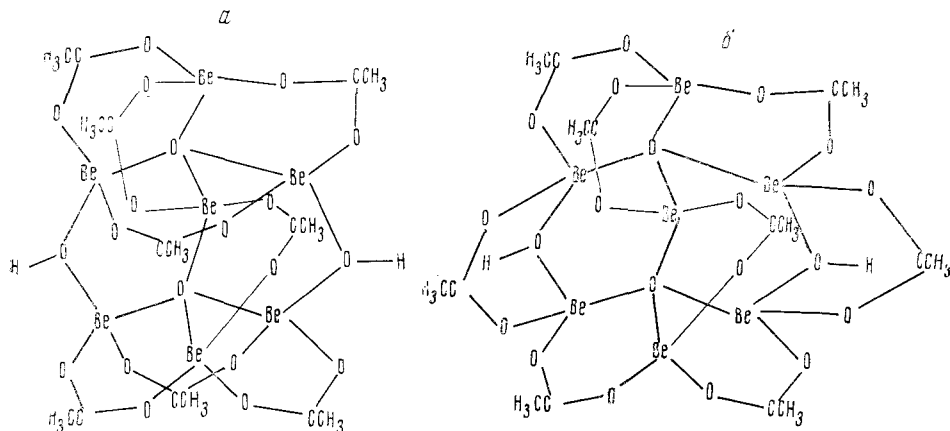


Рис. 3. Предполагаемое строение $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSiCH}_3)_8(\text{OH})_2$. Варианты *a* и *b*

$\cdot (\text{OSiCH}_3)_5\text{OH}$ он образует более напряженный четырехчленный цикл ⁽⁵⁾. С этим же, вероятно, связано и то обстоятельство, что частота деформационного колебания гидроксигруппы δOH в спектре $\text{Be}_4\text{O}(\text{OSiCH}_3)_5\text{OH}$ лежит примерно на 150 см^{-1} ниже (905 см^{-1}), чем в случае $\text{Be}(\text{OSiCH}_3)\text{OH}$ (1025 см^{-1}) или $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OSiCH}_3)_8(\text{OH})_2$ (1090 см^{-1}).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Григорьев, Б. Н. Сергеев, А. В. Новоселова, ЖНХ, 14, 112 (1969). ² H. Steinmetz, Zs. anorg. Chem., 54, 217 (1907). ³ А. И. Григорьев, Б. Н. Сергеев, А. В. Новоселова, ЖНХ, 14, 883 (1969). ⁴ В. А. Сипачев, А. И. Григорьев, ЖНХ, 17, 335 (1972). ⁵ А. И. Григорьев, Л. Н. Решетова, А. В. Новоселова, ЖНХ, 17, 1799 (1972).