

А. И. ГРИГОРЬЕВ, Л. Н. РЕШЕТОВА
СТРОЕНИЕ И СОЛЬВОЛИЗ АЦЕТАТОВ БЕРИЛЛИЯ

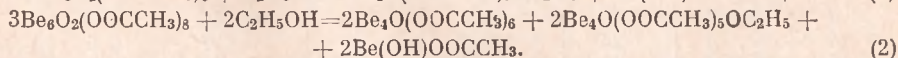
(Представлено академиком А. В. Новоселовой 7 II 1973)

Недавно был получен ряд новых координационных соединений бериллия состава $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_8(\text{OH})_2$, $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_8$ и $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_6$ ⁽¹⁻³⁾. В отличие от $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$, в молекулах указанных соединений имеются по два тетраэдра OBe_4 , в молекулах указанных соединений имеются по два тетраэдра OBe_4 , которые, согласно нашим представлениям, образуют общей вершиной, ребром или гранью соответственно. В работе ⁽¹⁾ было показано, что при взаимодействии $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_6$ с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или H_2O , растворенными в хлороформе, происходит быстрая и полная реакция с образованием $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_5\text{OC}_2\text{H}_5$ или $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_5\text{OH}$ и, вероятно, еще $\text{Be}(\text{OH})\text{OOCCH}_3$. Как показали дополнительные исследования, $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_8$ также сравнительно легко реагирует с растворенными в хлороформе водой или спиртом, но при этом, кроме указанных выше продуктов, образуются еще $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$.

Реакции сольволиза играют значительную роль в химии некоторых карбоксилатов бериллия, в частности, здесь следует указать на большую роль гидролиза в химии комплексонов бериллия. Поэтому нам представлялось интересным сравнить скорости и характер протекания реакций сольволиза для всех упомянутых ацетатов бериллия, с тем чтобы в первую очередь выяснить влияние на эти реакции особенностей строения молекул в ряду близких по характеру химических связей соединений.

Для этого мы использовали растворы воды или этанола в хлороформе с постоянной концентрацией: 0,060 * г-мол/л (воды) и 0,062 г-мол/л (спирта). Исходный хлороформ предварительно многократно промывался водой, сушился паташем и перегонялся дважды над цеолитом. Реакции проводились при температуре $23 \pm 1^\circ \text{C}$. Изменение концентраций комплексов в растворе контролировалось через определенные промежутки времени спектрофотометрически на основании закона Ламберта — Бэра. При этом использовались весьма интенсивные полосы в и.-к. области спектров поглощения $\sim 500 \text{ см}^{-1}$. Съемка производилась при помощи спектрофотометра ИКС-22Б. Кюветы имели постоянное расстояние между окнами 0,50 мм. Максимумы используемых полос поглощения имели следующие значения волновых чисел (см^{-1}): $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$ 536; $\text{Be}_7\text{O}_2 \cdot (\text{OOCCH}_3)_8(\text{OH})_2$ 516; $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_8$ 495; $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_6$ 518 **. Полученные окончательно результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Растворы $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_8$ и $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_6$ готовились так, чтобы вначале получался двойной избыток воды или спирта по отношению к ацетату согласно уравнениям (1) и (2).



В случае $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$ и $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_8(\text{OH})_2$ в исходных растворах каждой молекуле исследуемого вещества соответствовали две молекулы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или H_2O . В табл. 1 и на рис. 1 исходные концентрации раствора соответствуют нулевому времени.

* Концентрация насыщенного раствора воды в хлороформе ⁽⁵⁾.

** Возможные продукты реакции $\text{Be}(\text{OH})\text{OOCCH}_3$, $\text{Be}(\text{OOCCH}_3)_5\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{Be}_4\text{O} \cdot (\text{OOCCH}_3)_5\text{OH}$ и $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_5\text{OC}_2\text{H}_5$ в области 490—530 см^{-1} не проявляют достаточно интенсивных полос поглощения.

Анализ полученных результатов свидетельствует, что в указанных выше условиях $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$ и $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_8(\text{OH})_2$ не взаимодействуют с водой или этанолом. Это подтверждается также сохранением неизменными полос поглощения и в других областях спектра ($400\text{--}3700\text{ см}^{-1}$) в течение всего исследованного времени как для растворов,

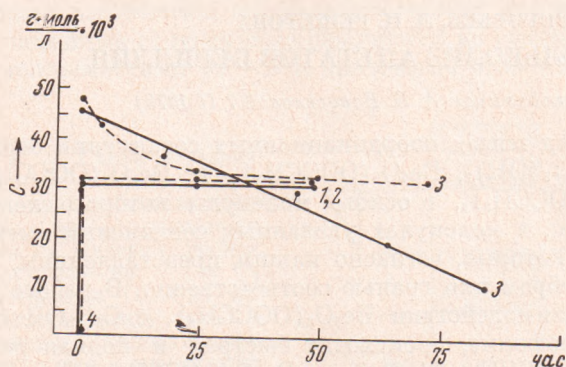


Рис. 1. Изменение концентраций $\text{Be}_4(\text{OOCCH}_3)_6$ (1), $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_8 \cdot (\text{OH})_2$ (2), $\text{Be}_6\text{O}_2 \cdot (\text{OOCCH}_3)_8$ (3) и $\text{Be}_5\text{O}_2 \cdot (\text{OOCCH}_3)_6$ (4) в растворе хлороформа в зависимости от времени протекания их реакций с водой (сплошные линии) или этанолом (штриховые)

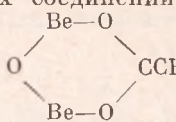
так и для выделенных из растворов кристаллических соединений. Напротив, $\text{Be}_5\text{O}_2\text{OOCCH}_3)_6$ очень быстро реагирует с водой и в течение полу- часа полностью разлагается этанолом (см. табл. 1 и рис. 1). Значительно медленнее протекает реакция спирта с $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_8$. В течение ~ 25 час. эта реакция, вероятно, достигает состояния равновесия, соответствующего в данных условиях использованию примерно 30% исходного продукта. Более сложно протекает, видимо, реакция $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_8$ с водой. Она идет довольно медленно с постоянной скоростью и сопровождается, очевидно, неравновесными вторичными процессами, которые и определяют в значительной степени общую скорость реакции.

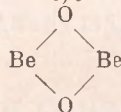
В работе (6) методом рентгено-электронной спектроскопии было показано, что в случае исследуемых соединений атомы бериллия обладают практически одинаковыми эффективными зарядами. Исходя из этого, можно сделать вывод, что различное отношение этих соединений к воде или спирту определяется исключительно структурными особенностями их молекул. Анализ пространственных моделей показывает значительный рост напряженности связей и особенно углов в молекулах при переходе от $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$ и $\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_8(\text{OH})_2$ к $\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_8$ и особенно к $\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_6$.

Таблица 1

Изменение концентраций оксиацетатов бериллия в растворе CHCl_3 , содержащего воду с начальной концентрацией 0,060 г-мол/л, и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с начальной концентрацией 0,062 г-мол/л

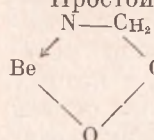
$\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$		$\text{Be}_7\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_8(\text{OH})_2$		$\text{Be}_6\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_8$		$\text{Be}_5\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_6$	
t, час.	C, г-мол/л	t, час.	C, г-мол/л	t, час.	C, г-мол/л	t, час.	C, г-мол/л
В растворе $\text{CHCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$							
0	0,031	0	0,031	0	0,046	0	0,030
24	0,031	24	0,031	17	0,037	0,5	0
48	0,031	48	0,031	40	0,030		
				64	0,020		
				84	0,012		
В растворе $\text{CHCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$							
0	0,032	0	0,032	0	0,048	0	0,031
24	0,032	24	0,032	4	0,043	0,33	0,026
48	0,032	96	0,032	24	0,034	0,67	0,008
				48	0,033		
				72	0,032		

Если структуру первых двух соединений (¹, ⁷) составляют ненапряженные шестичленные циклы , то в центре молекулы $\text{Be}_2\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_4$ находится значительно напряженный четырехчленный

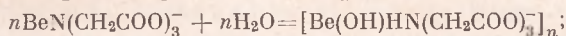
цикл (²)  с углами OBeO и BeOBe 90 вместо 109°, соответст-

вующий тетраэдрическому валентному состоянию атомов кислорода и бериллия. Что же касается $\text{Be}_2\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_4$ (³), то искажения углов междувязями там, очевидно, еще больше*.

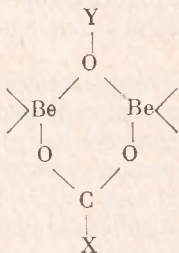
Обнаруженная в настоящей работе сильная зависимость реакций сольволиза от напряженности углов и связей в структурах ацетатных комплексов бериллия подтверждает сделанный в работе (⁸) вывод, что значительное различие устойчивости комплексов $[\text{AlN}(\text{CH}_2\text{COO})_3]$ и $[\text{BeN} \cdot (\text{CH}_2\text{COO})_3]^-$ в водном растворе определяется в основном напряженностью межсвязевых углов в структуре последнего соединения.

Простой расчет показывает, что в пятичленных хелатных циклах  эта напряженность достигает 20°. Если представить, что

роль тетраэдрического атома кислорода, имеющегося в молекулах всех рассмотренных соединений, в последнем случае играет тетраэдрический атом азота, то реакция $\text{BeN}(\text{CH}_2\text{COO})_3^-$ с водой (⁸) по существу оказывается аналогичной рассмотренным выше реакциям



образующийся при этом единственный полимерный продукт подобен, вероятно, по своему строению алкокси- или гидроксиацетату бериллия, в полимерных цепочках которых имеются ненапряженные шестичленные циклы:



где $\text{X} = \text{CH}_3$ или $\text{CH}_2\text{HN}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$, $\text{Y} = \text{H}$, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 .

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Григорьев, Л. Н. Решетова, А. В. Новоселова, ДАН, 208, № 6 (1973).
- ² А. И. Григорьев, В. А. Синачев, А. В. Новоселова, ДАН, 199, 803 (1971).
- ³ А. И. Григорьев, Л. Н. Решетова, А. В. Новоселова, ДАН, 202, 85 (1972).
- ⁴ А. И. Григорьев, Л. Н. Решетова, А. В. Новоселова, ЖНХ, 17, 1799 (1972).
- ⁵ C. W. Gibby, J. Hall, J. Chem. Soc., 1931, 691.
- ⁶ А. И. Григорьев, В. И. Нефедов, ДАН, 210, № 2 (1973).
- ⁷ A. Tulinsky, C. R. Worthington, Acta crystallogr., 10, 748 (1957).
- ⁸ А. И. Григорьев, Л. В. Никитина, Н. И. Воронежская, ЖНХ, 18, № 7, (1973).

* При сохранении средних межатомных расстояний BeO , найденных для $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$ (⁷) — 1,61 Å, расстоянию между атомами кислорода соседних тетраэдров (OBe_4) $\geq 2,4$ Å, соответствуют углы $\text{BeOBe} \leq 80^\circ$.