

ТБИЛИССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Абашмадзе Мзия Шотаевна

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
РЭЭ С ГИДРАЗИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научные руководители:

Доктор химических наук,

профессор Н.И. ПИРЦХАЛАВА

Кандидат химических наук

Р.И. МАЧХОШВИЛИ

Тбилиси – 1979 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	4
Глава I. Литературный обзор	6
§ 1. Некоторые особенности координационной химии редкоземельных элементов	6
§ 2. Координационные соединения металлов с гидра- зидами карбоновых кислот	II
Глава II. Синтез и некоторые свойства комплексных соединений хлоридов, нитратов и тиоцианатов РЗЭ с гидразидами уксусной, каприновой и салициловой кислот	24
§ 1. Комплексообразование хлоридов РЗЭ с гидрамидами уксусной и салициловой кислот	24
а) Комплексные соединения хлоридов РЗЭ с ацетилгидразином (АН) [158,159]	24
б) Комплексные соединения хлоридов РЗЭ с гид- разидом салициловой кислоты (комплексы типа I) [161]	26
в) Комплексные соединения РЗЭ с гидразидом салициловой кислоты (комплексы типа II) [162]	29
§ 2. Комплексообразование нитратов РЗЭ с гидрази- дами уксусной и каприновой кислот [163,164] ..	32
а) Комплексные соединения нитратов РЗЭ с ацетилгидразином [164]	32
б) Комплексные соединения нитратов РЗЭ с гидразидом каприновой кислоты	32
§ 3. Комплексообразование тиоцианатов РЗЭ с гидра- зидами уксусной и каприновой кислот [160,163] ..	35

а) Комплексные соединения тиоцианатов РЗЭ с ацетилгидразином [I60]	35
б) Комплексные соединения тиоцианатов РЗЭ с гидразидом каприновой кислоты [I63]	35
§ 4. Краткие выводы к главе II	37
Глава III. Физико-химическое исследование комплексных соединений РЗЭ с гидразидами уксусной, каприновой и салициловой кислот	40
§ I. Изучение ИК спектров поглощения комплексных соединений РЗЭ с гидразидами уксусной, каприновой и салициловой кислот [I59-I64]	40
а) ИК спектры поглощения комплексных соединений хлоридов РЗЭ с гидразидами уксусной и салициловой кислот	40
б) ИК спектры поглощения комплексов РЗЭ с депротонированными остатками гидразида салициловой кислоты (комплексы типа II)	54
в) ИК спектры поглощения комплексных соединений нитратов РЗЭ с гидразидами уксусной и каприновой кислот	60
г) ИК спектры поглощения комплексных соединений тиоцианатов РЗЭ с гидразидами уксусной и каприновой кислот	71
§ 2. Изучение молярной электропроводности	81
§ 3. Рентгенографическое исследование	87
§ 4. Термографическое исследование	99
§ 5. Краткие выводы к главе III	107
Глава IV. Обсуждение результатов	109
Основные выводы	116
Литература	119

В В Е Д Е Н И Е

За последние примерно десять лет заметно возрос интерес к исследованию координационных соединений металлов с биоактивными органическими лигандами, в том числе и с гидразидами карбоновых кислот.

Систематические исследования, проведенные Ю.Я.Харитоновым, Р.И.Мачхошвили, П.В.Гогоришвили в области координационной химии гидразидных соединений металлов показали, что первичные и вторичные гидразиды и дигидразиды двухосновных карбоновых кислот способны к амидо-имидольным таутомерным превращениям. Указанными авторами были синтезированы и исследованы многочисленные представители новых классов координационных соединений марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия, ртути, платины, магния, кальция, стронция, бария, уранила с первичными гидразидами алифатических и ароматических кислот, вторичными симметричными гидразидами и дигидразидами двухосновных карбоновых кислот. На основании спектро-химических и рентгено-структурных исследований было установлено, что в большинстве случаев молекулы первичных гидразидов образуют довольно устойчивые пятичленные металлгидразидные циклы, координируясь с атомами металлов через атом азота первичной аминогруппы и атом кислорода карбонильной группы. Дигидразиды же двухосновных кислот, образуя аналогичные металлоциклы, выполняют обычно роль мостиковых лигандов. Монодентатная координация молекул гидразидов либо через атом азота первичной аминогруппы, либо через атом кислорода карбонильной группы была обнаружена в гидразидных комплексах платины и в некоторых соединениях кадмия и ртути.

До начала наших работ в литературе отсутствовали сведения о комплексных соединениях редкоземельных элементов (РЗЭ) с гидрази-

дами карбоновых кислот. Между тем, учитывая, с одной стороны, особенности координационной химии РЗЭ, расширение сферы практического применения РЗЭ и их комплексных соединений, и, с другой стороны, - довольно богатые возможности гидразидов как лигандов, представлялось интересным и перспективным проведение спектроскопических исследований комплексных соединений РЗЭ с различными гидразидами кислот.

В данной работе была поставлена задача - изучить комплексообразование хлоридов, нитратов и тиоцианатов празеодима(III), неодима(III), европия(III), гадолиния(III), эрбия(III), тулия(III) и лютеция(III) с гидразидами уксусной, каприновой и салициловой кислот, выделить в индивидуальном состоянии комплексы всех возможных типов, учитывая способность гидразидов к таутомерным превращениям, установить состав, изучить физико-химические свойства, ИК спектры поглощения, спектры КР и строение синтезированных соединений.

Для решения поставленных задач были проведены исследования по разработке методов синтеза комплексных соединений хлоридов, нитратов и тиоцианатов указанных металлов с гидразидами уксусной, каприновой и салициловой кислот, изучению их физико-химических свойств с применением ИК, КР спектрального, рентгенографического и термографического анализов.

Полученные результаты кратко изложены в нижеследующих главах.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

§ I. Некоторые особенности координационной химии редкоземельных элементов

Некоторые особенности координационной химии редкоземельных элементов рассмотрены в работах [1-3]. Если в 50-х годах считалось что для РЗЭ способность к комплексообразованию не особенно характерна, то в течение последних двух десятилетий накопился обширный материал, позволивший создать по-существу новый раздел в координационной химии — химию координационных соединений РЗЭ.

Примерно 10-12 лет тому назад в большинстве работ по исследованию комплексных соединений РЗЭ предполагалось, что координационное число РЗЭ всегда равно 6. Исследования же последнего десятилетия показали, что координационное число РЗЭ может быть равно 7, 8, 9, 10 и даже 12. Одной из основных причин проявления РЗЭ высокого и переменного координационного числа является большой ионный радиус РЗЭ со степенью окисления три (1,06 Å у La(III) и 0,88 Å у Lu(III)). Переменное координационное число атомов РЗЭ объясняется также в определенной мере геометрическими особенностями органических лигандов. Однако, по-видимому, влияние этого фактора и размера радиуса иона не было бы столь значительным, если бы комплексы РЗЭ не имели в основном ионный характер.

Ионная природа связи в комплексах РЗЭ объясняется, как обычно полагают, тем, что незаполненные 4f-орбитали в атомах и ионах РЗЭ в значительной мере экранируются электронами на более высоко расположенных подуровнях 5s² и 5p⁶. Электронные пары лиганда не могут поэтому "размещаться" на свободных 4f-орбиталях РЗЭ.

В работах [4-8] обсуждено влияние внешнего электростатического поля и перекрывания 4f-орбиталей с орбиталями лигандов на

расщепление уровней энергии $4f$ -оболочки. Показано, что f -электроны, экранируемые d -электронами в комплексах РЗЭ, образуют слабо ковалентные связи с лигандами. Ковалентная связь ионов РЗЭ с лигандами образуется, главным образом, за счет смешивания заполненных орбиталей лигандов с частично заполненными $4f$ -орбиталями и свободными $6s$ -, $6p$ -, $5d$ -орбиталями ионов РЗЭ.

Согласно [9,10] иногда доля участия f -орбиталей в координационных связях очень высока (от 34,8 до 46,2%), причем, разница между вкладами f - и d -орбиталей в построении полиэдров уменьшается с возрастанием номера элемента в ряду РЗЭ.

Полагают (см., например, [11]), что при образовании ковалентных связей в комплексах РЗЭ главное значение имеют эффекты антисвязывания, поскольку связывающие орбитали локализуются в основном на лигандах, а разрыхляющие - на центральном атоме. Таким образом, появляется возможность оценить влияние эффектов антисвязывания на симметрию комплексов. Для ионов РЗЭ с электронной конфигурацией f^0 , f^7 , f^{14} эффекты антисвязывания не влияют на симметрию комплекса, которая зависит только от электростатического взаимодействия металл-лиганд.

При преимущественно ионном характере связи между центральными атомами РЗЭ и лигандами предпочтительны более высокие координационные числа, допускаемые относительными размерами центрального атома и лигандов; а при данном координационном числе предпочтительным является полиэдр с треугольными гранями, так как он ближе всего аппроксимирует сферу. Таким образом, если для РЗЭ с конфигурацией f^0 , f^7 и f^{14} симметрия комплекса зависит только от ион-дипольного электростатического взаимодействия, то для остальных РЗЭ комплексы, например, состава ML_6 , где M - атом РЗЭ, L - лиганд, образуются сравнительно редко и построены по типу октаэдра, а не тригональной призмы. Согласно [12] для комплексов РЗЭ

с различным координационным числом эффекты антисвязывания могут определять тонкую структуру их координационного полиэдра.

Доказательством частично ковалентного характера связи в комплексных соединениях РЗЭ являются экспериментальные данные, например, ИК спектральное и рентгеноструктурное исследования комплексов РЗЭ. Частично ковалентный характер химической связи в комплексных соединениях РЗЭ требует их отнесение к лабильным, а не к инертным комплексам. Лабильность комплексов РЗЭ, способность ионов РЗЭ образовывать комплексы с переменными и высокими значениями координационного числа создает затруднения в исследовании координационных соединений РЗЭ как в твердом состоянии, так и в растворах.

Получение координационных соединений РЗЭ в индивидуальном состоянии требует тщательного подбора растворителей, варьирования мольного соотношения реагирующих веществ и величин рН реакционной среды. В воде образуются комплексы РЗЭ преимущественно со слабоосновными циклообразующими органическими лигандами. Этот вывод подтвержден многочисленными примерами (см., например, [1, 3, 13-25]). В случае кислородсодержащих, более донорных растворителей, чем вода (например, диметилсульфоксид или диметилформамид) существенное влияние на состав координационной сферы оказывают порядковый номер РЗЭ, природа органического растворителя и соотношение компонентов водноорганической смеси, использованной в качестве среды при синтезе комплексов РЗЭ. Одной из самых подходящих для синтеза комплексных соединений РЗЭ является водно-этанольная среда, в которой получены комплексы РЗЭ с кислород-, азот- и фосфорсодержащими лигандами [1, 26-33].

При изменении мольного соотношения солей РЗЭ и лигандов можно получить комплексные соединения различного состава и строения, в которых координационное число атомов РЗЭ может изменяться от 6

до I2. В работе [34] показано, что при разном соотношении реагентов (I : 4, I : 5, I : 7) для одного и того же лиганда-антипирина в метаноле могут быть получены комплексы $Y(\text{Ant})_n(\text{NCS})_3$, где $n = 4, 5, 6$, а при отношении I : 3 - $Y(\text{Ant})_3(\text{NCS})_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.

Существенное значение при синтезе комплексных соединений РЗЭ имеет рН реакционной среды. Особенно необходимо учесть эту величину при проведении синтезов в водных растворах; органические лиганды должны быть слабосновными соединениями и не способными осаждать гидроокись или гидроксосоль РЗЭ [35-39]. Строгий контроль рН среды необходим не только для предупреждения возможности образования гидроокисей РЗЭ, но и для направленного получения комплексов РЗЭ определенного типа. Согласно данным [13, 14, 20, 40-42] металл-хелаты обычно получаются в слабощелочных средах; необходимые величины рН достигаются добавлением аммиака или щелочи.

Надежные пути синтеза и всестороннее изучение физико-химических свойств соединений РЗЭ позволили получить [43-46] на основе кислород- и азотсодержащих лигандов различные координационные соединения и установить закономерности влияния ряда факторов на состав комплексов и координационное число РЗЭ. Наибольшее координационное число у комплексов РЗЭ с нейтральными лигандами достигается, когда в качестве анионов присутствуют псевдогалогенидные группы [47-49] или перхлорат-ионы [50]. Если же анионом является Cl^- или NO_3^- , образуются бис-комплексы, а координационное число больше 6 достигается за счет молекул растворителя [51]. Результаты рентгеноструктурных исследований комплексных соединений РЗЭ с изоэлектронными тетраэдрическими (ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-}) и треугольными (NO_3^- , CO_3^{2-} , BO_3^{3-}) анионами свидетельствуют о понижении координационного числа РЗЭ по мере возрастания формального заряда оксоаниона. При этом координационное число в ряду комплексов РЗЭ с SO_4^{2-} - анионом уменьшается в указанном ряду от 9

до 6, а в случае ЭО_3^- - от 12 до 8.

Влияние природы РЗЭ на координационное число обсуждено авторами [50]. В [50] указывается также, что координационное число РЗЭ и состав их комплексов существенно зависят от природы лиганда.

Хелатообразующие лиганды стабилизируют комплексы с постоянным координационным числом РЗЭ. В этом случае координационное число РЗЭ определяется, в первую очередь, геометрическими характеристиками лигандов [52]. По данным [50] особенную роль приобретает число звеньев в металлоцикле: четырехчленные металлоциклы способствуют образованию комплексов РЗЭ с координационным числом 8-12; пятичленные металлоциклы приводят к формированию комплексов с постоянным координационным числом: у легких РЗЭ - 9, тяжелых - 8; шестичленные металлоциклы образуются в комплексах с координационным числом 8 или 7.

На сегодняшний день в литературе имеются многочисленные данные по исследованию комплексных соединений РЗЭ ИК спектроскопическим, рентгеноструктурным, рентгенографическим и другими методами.

По сравнению с комплексами d-элементов атомы РЗЭ с тем же лигандом чаще всего образуют менее совершенный координационный полиэдр: весьма характерная для комплексов d-элементов октаэдрическая конфигурация в случае РЗЭ не может быть реализована, так как большой размер иона РЗЭ делает структуру внутренней координационной сферы весьма напряженной.

Анализ литературных данных показывает, что комплексы РЗЭ образуют изоструктурные группы, число которых зависит от природы лигандов. В твердых комплексах РЗЭ обычно существуют межмолекулярные водородные связи, уменьшающие гибкость металлоциклов. Расчет кристаллографических параметров комплексов РЗЭ позволяет выделить изоструктурные группы в ряду La-Lu [53].

Ряд работ (см., например, [53-70]) посвящен исследованию строения комплексных соединений РЗЭ. Данные рентгеноструктурного анализа комплексов РЗЭ позволяют сделать вывод о высоком и переменном значении координационного числа атомов РЗЭ, которое чаще всего равно 9. Среди факторов, влияющих на величину координационного числа, часто учитывают прочность связи М - лиганд, где М - атом РЗЭ, и стерические особенности лигандной системы. В [65], в частности, высказано мнение о том, что в гексаметанольных комплексах нитратов РЗЭ взаимодействие М-О настолько велико, что координационное число ≤ 8 . Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что для комплексов РЗЭ наиболее характерны цепочная и островная структуры. Цепочки комплексов зачастую связаны между собой водородными связями, возникающими как между координированными молекулами воды, так и с участием донорных атомов (N, O, S) анионов.

Анализ литературных данных показывает, что для определения способов локализации координационных связей в комплексных соединениях РЗЭ и для установления строения широко применяются методы колебательной спектроскопии (см., например, [71-78]).

Таким образом, представленный выше краткий анализ литературных данных иллюстрирует сложность и многообразие проблемы исследования координационных соединений РЗЭ и показывает необходимость использования многих методов для синтеза и физико-химического изучения комплексов РЗЭ.

§ 2. Координационные соединения металлов с гидразидами карбоновых кислот

Если атом водорода в молекуле гидразина заменить одним ацильным радикалом, то образуется первичный гидразид соответствующей кислоты, имеющий формулу $R-CONHNH_2$, где R - протон или углево-

дородный радикал.

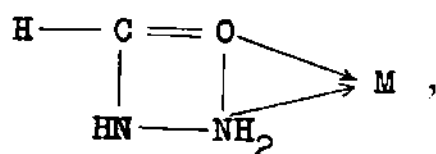
Молекулы первичных гидразидов $R-\text{CONHNH}_2$ имеют три атома, способные к образованию координационных связей с атомами металлов-комплексобразователей - два атома азота и атом кислорода. Кроме того, как показали исследования в области координационной химии гидразидных соединений (см. цитированную ниже литературу), первичные гидразиды ароматических кислот, вторичные гидразиды и дигидразиды двухосновных карбоновых кислот способны к амидо-имидольным таутомерным превращениям и образуют комплексы металлов в амидной и в имидольной формах.

Координационные соединения металлов с первичными гидразидами изучены пока намного более подробно, чем комплексы с дигидразидами или - особенно - с вторичными гидразидами.

а) Комплексные соединения металлов с первичными гидразидами алифатических кислот

Формилгидразин HCONHNH_2 (FH) является простейшим первичным гидразидом. Однако систематическое исследование комплексных соединений металлов с формилгидразином проведено совсем недавно [79-84]. При реакциях хлоридов, сульфатов, нитратов и тиоцианатов марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия с формилгидразином синтезированы [79-82] комплексные соединения состава $M(\text{FH})_2\text{Cl}_2$, где $M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Sn}$; $M(\text{FH})_3\text{X}_2$, где $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $X = \text{Cl}, \text{SO}_4, \text{NO}_3$; $M(\text{FH})_2(\text{NCS})_2$, где $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{Fe}(\text{FH})_3\text{Cl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Ca}(\text{FH})(\text{NCS})_2$, $\text{Pb}(\text{FH})_2(\text{NO}_3)_2$, где $\text{FH} = \text{HCONHNH}_2$.

Изучение ИК спектров поглощения и спектров КР этих комплексов показало [79-84], что во всех соединениях формилгидразин присутствует в виде бидентатного лиганда в амидной таутомерной форме, образуя с атомами металлов-комплексобразователей металлоциклы типа I.



где М - атом металла-комплексообразователя. Показано также, что нитрат- и сульфат-ионы находятся во внешней сфере, так как в ИК спектрах найдены полосы поглощения соответствующих ионов, но не обнаружены полосы, типичные для координированных нитрато- и сульфатогрупп. Группы же NCS^- во всех формилгидразиновых комплексах тиоцианатов металлов находятся во внутренней сфере и связаны с атомами металлов-комплексообразователей через атомы азота. Частоты $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{CS})$ групп NCS^- обнаружены в областях $\sim 2090-2125$ и $\sim 780-800 \text{ см}^{-1}$ соответственно, что отвечает монодентатной координации этих групп через атом азота [85].

Комплексные соединения сульфатов меди(II) и никеля(II) с ацетилгидразином были получены К.А.Иенсенем [86]. Комплексы кадмия, олова (IV), титана(IV), сурьмы(V) с ацетилгидразином охарактеризованы в [87,88].

Более подробное исследование комплексных соединений металлов с ацетилгидразином было проведено авторами [89-95].

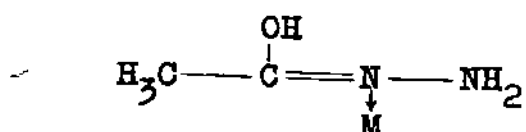
В [89-91] синтезированы и охарактеризованы комплексные соединения марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и платины с ацетилгидразином. Указанные соединения образуются при реакциях солей соответствующих металлов с ацетилгидразином в этанольных или водных растворах при комнатной температуре или при нагревании.

Полученные авторами [89-91] результаты показали, что ацетилгидразин аналогично формилгидразину является типичным циклообразующим лигандом и во всех комплексах присутствует в амидной форме.

В работах [90,92-95] исследованы ИК спектры поглощения комплексов с ацетилгидразином; дейтероацетилгидразином.

Для детального отнесения колебательных частот авторами [93] проведен анализ нормальных колебаний координированного ацетил- и дейтероацетилгидразина. Вычислены частоты и нормирование формы колебаний, оценено силовое поле комплексов и исследована характеристичность колебаний. На основании полученных результатов [93] дана [94,95] детальная интерпретация колебательных спектров ацетилгидразиновых комплексов металлов.

В [96] также охарактеризованы комплексные соединения хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия, палладия и свинца с ацетилгидразином. Полученные ИК спектры поглощения ацетилгидразиновых комплексов металлов авторы [96] интерпретировали в пользу осуществления структуры типа



Однако, как показало детальное исследование [89-95] ацетилгидразиновых комплексов металлов, такая структура нереальна, так как во всех ацетилгидразиновых комплексах металлов [89-95] ацетилгидразин образует металлоциклы типа I (см. выше),

В работах [97,98] охарактеризованы ацетилгидразиновые комплексы хлорида и нитрата уранила $\text{UO}_2(\text{АН})_3\text{Cl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_2(\text{АН})_3(\text{NO}_3)_2$.

Ацетилгидразиновые комплексы марганца, железа, кобальта, никеля, цинка и кадмия с псевдогалогенидными группами состава $\text{M}(\text{АН})_2(\text{НСХ})_2$, где М - указанный металл, X = S или Se получены и исследованы ИК спектроскопическим методом в [99-101].

Согласно данным [99-101] в ацетилгидразиновых комплексах тиоцианатов и селеноцианатов металлов молекулы ацетилгидразина образуют металлгидразидные циклы типа I. Тиоцианатные и селеноцианат-

ные группы в указанных комплексах входят во внутреннюю сферу и связаны с атомами металлов-комплексобразователей через атомы азота, о чем свидетельствует анализ ИК спектров поглощения: $\nu(\text{CN}) = 2080-2120$, $\nu(\text{CS}) = 760-800 \text{ см}^{-1}$.

Комплекс ванадила с ацетилгидразином состава $\text{VO}(\text{AcAc})_2 \cdot \text{AH}$, где HAcAc - молекула ацетилацетона, описан в [102].

Таким образом, комплексные соединения металлов с первичными гидразидами алифатических кислот хорошо исследованы только для формил- и ацетилгидразина.

б) Комплексные соединения металлов с первичными гидразидами ароматических кислот

Комплексные соединения металлов с первичными гидразидами ароматических кислот изучены более подробно, чем соединения с первичными гидразидами алифатических кислот. Для ароматических гидразидов известны соединения, содержащие амидные таутомерные формы гидразидов (комплексы типа I), а также комплексы, содержащие депротонированные остатки имидольной формы гидразидов (комплексы типа II).

Бензоилгидразиновый комплекс сульфата меди(II) $\text{Cu}(\text{BH})_2 \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{BH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2$, был получен и охарактеризован еще в 1929г. [103].

Комплексообразование солей марганца(II), никеля(II), меди(II), цинка, кадмия с бензоилгидразином изучено в [104]. В работе [105] выделены и охарактеризованы комплексы меди(II) и кадмия с бензоилгидразином и паранитробензоилгидразином состава $\text{Cu}(\text{BH})\text{Cl}_2$, $\text{Cd}(\text{BH})\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{p-NBH})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{BH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2$, $\text{p-NBH} = \text{para-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CONHNH}_2$.

При взаимодействии сульфатов или ацетатов марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка с бензоилгидразином и гидразидом салициловой кислоты орто- $\text{HO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHNH}_2$ (o-OBH) авторы [106] синте-

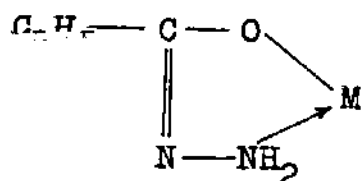
зировали соединения $M(\text{ВН})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M(\text{ВН})_2(\text{СН}_3\text{СОО})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M(\text{o-OBH})_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $M(\text{o-OBH})_2(\text{СН}_3\text{СОО})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где М - указанный выше металл. Согласно данным [106] молекулы бензоилгидразина и гидразида салициловой кислоты выступают в роли бидентатных лигандов в амидной таутомерной форме и связаны с атомами металлов-комплексообразователей через атом азота аминогруппы и атом кислорода карбонильной группы, образуя металлогидразидные циклы вышеуказанного типа I.

При реакциях простых солей марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка и кадмия с бензоилгидразином авторы [107-111] получили комплексы состава $M(\text{ВН})_3 \text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где М = Mn, Fe, Co, Ni; X = Cl, Br, J, SO₄; n = 0, 1, 2. Эти соединения содержат во внутренней сфере нейтральные молекулы бензоилгидразина, хорошо растворяются в воде и являются трехионными электролитами.

При взаимодействии бензоилгидразина с аммиачными или этилендиаминовыми комплексами кобальта и никеля эти же авторы получили соединения CoV_3 , NiV_2 , содержащие во внутренней сфере отрицательно заряженные остатки бензоилгидразина V^- . Эти комплексы практически не растворяются ни в каких растворителях.

Для объяснения указанных различий в комплексообразовании авторы [90, 107, 109-114] изучили на примерах соединений кобальта и платины химизм образования комплексов обоого типа и ИК спектры поглощения соединений и их дейтероаналогов.

Было показано [90, 107, 109-114], что при реакциях бензоилгидразина с простыми солями металлов в нейтральной или слабокислой среде образуются комплексы, содержащие бензоилгидразин в амидной форме. При проведении же реакций в слабощелочных растворах бензоилгидразин вступает в реакцию в депротонированной имидоалкогольной форме, образуя металлоциклы типа II.



где М — атом металла-комплексобразователя. Образование комплексов вышеуказанных двух типов было подтверждено также ИК спектроскопическим методом [90, II2, II4].

Комплексные соединения платины(II) с бензоилгидразином получены и охарактеризованы в [II2]. Показано, что в комплексе $Pt(VH)_2Cl_2$ молекулы бензоилгидразина связаны с атомами платины монодентатно через атомы азота аминогруппы; атомы хлора также непосредственно связаны с атомом платины.

Для детальной интерпретации ИК спектров поглощения бензоилгидразиновых комплексов типа II авторы [II5, II6] провели анализ нормальных колебаний координированного бензоилгидразина и дейтеробензоилгидразина в депротонированной имидоалкогольной форме. Вычислены частоты и нормированные формы колебаний, оценено силовое поле комплексов и исследована характеристичность колебаний.

Бензоилгидразиновые комплексы $M(VH)_3Cl_2 \cdot 3H_2O$ ($M = Mn, Co, Ni$), $M(VH)_2SO_4 \cdot nH_2O$ (при $n = 2$, $M = Mn, Cu$; при $n = 3$ $M = Fe, Co, Ni$), $Ni(VH)_3Y$, где $Y = HgCl_4, HgCl_2J_2, HgJ_4, CdCl_2J_2, CdJ_4$ получены и охарактеризованы в [II7, II8]. На основании изучения свойств и ИК спектров поглощения этих комплексов авторы [II7, II8] сделали вывод о том, что бензоилгидразин выступает в роли бидентатного лиганда, связанного с атомами металлов-комплексобразователей через атом азота аминогруппы и кислорода карбонильной группы и соединения имеют октаэдрическое строение.

Комплексные соединения магния, цинка, кадмия и ртути с бензоилгидразином состава $Zn(VH)_3J_2 \cdot 2H_2O$, $Cd(VH)_2X_2$ ($X = Cl, Br$), $M(VH)_2X_2$ где $M = Cd, Hg$; $X = Cl, Br, J, SO_4$; $Mg(VH)_3Cl_2$ изу-

чены в [119].

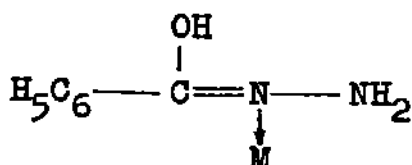
Бензоилгидразиновые комплексы титана $Ti(VH)_2F_4$, TiV_2Br_2 , TiV_2Cl_2 , TiV_2J_2 охарактеризованы в [120]. Однако отнесение ряда колебательных частот в ИК спектрах этих соединений и выводы о строении комплексов по данным [120] кажутся маловероятными.

Не так давно [121] получены соединения германия(IV) и олова(IV) с гидразидом салициловой кислоты $o-HOC_6H_4CONHNH_2$ ($o-OVH$) $Ge(o-OVH)_2Cl_2$, $Sn(o-OVH)Cl_4$ и $Sn(o-OVH)_2Cl_4$, имеющие, по-видимому, октаэдрическое строение.

Комплексные соединения хлорида и нитрата уранила с бензоилгидразином и гидразидом салициловой кислоты состава $UO_2(VH)_3Cl_2$, $UO_2(VH)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $UO_2(VH)_2(NO_3)_2$, $UO_2(o-OVH)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ описаны в [97]. Согласно [97] молекулы указанных гидразидов образуют металлгидразидные циклы типа I.

Ряд комплексов хлорида и нитрата уранила с различными гидразидами ароматических кислот синтезированы и изучены авторами работы [98]. Соединения получены при реакциях водно-этанольных растворов солей уранила с соответствующими гидразидами.

В [96] охарактеризованы комплексные соединения хрома(III), марганца(II), железа(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка, кадмия и палладия(II) с бензоилгидразином. Согласно [96] во всех бензоилгидразиновых комплексах указанных металлов молекулы бензоилгидразина связаны с атомами металлов монодентатно по схеме



Однако такое предположение ошибочно [107]. В комплексах присутствуют, по-видимому, также металлоциклы типа I.

В [122] описаны комплексные соединения меди с бензоилгидразином $Cu(VH)_2 \cdot CuCl_3$ и $Cu(VH)_2Cl_2 \cdot 3CuCl$. Структура комплекса

$\text{Cu}(\text{NH})_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{CuCl}$ исследована в [123]. По данным [123] молекулы бензоилгидразина связаны с атомами меди через атом азота аминогруппы и атом кислорода карбонильной группы, т.е. по типу I. Атомы хлора достраивают координационный полиэдр меди(II) до искаженного октаэдра.

Комплексные соединения меди, образующиеся при реакциях сульфата или ацетата меди(II) с бензоил-, орто-, пара-оксибензоил-, орто-метилбензоил- и параметоксибензоилгидразином и содержащие одну или две молекулы ароматического гидразида на атом меди, получены в работе [124]. Комплексные соединения псевдогалогенидов некоторых металлов с бензоилгидразином состава $\text{M}(\text{NH})_2(\text{NCS})_2$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{Cd}(\text{NH})(\text{NCS})_2$, $\text{Cd}(\text{NH})(\text{NCO})_2$ описаны в [125,126]. ИК спектры поглощения указанных соединений исследованы авторами [127,128]. Во всех этих комплексах, за исключением $\text{Cd}(\text{NH})(\text{NCS})_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{O}$), молекулы бензоилгидразина образуют обычные металлгидразидные циклы типа I. Псевдогалогенидные группы также непосредственно связаны с атомами металлов через атомы азота.

При взаимодействии солей марганца(II), железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с метанитробензоилгидразином $\text{m-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CONHNH}_2$ (m-NBH), в зависимости от условий проведения реакций, авторы [129,130] получили комплексы вышеописанных двух различных типов. Из нейтральной или слабокислой среды были выделены комплексы $\text{M}(\text{m-NBH})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{Cu}(\text{NH})_2\text{Cl}_2$. Из слабощелочных растворов получены соединения, содержащие депротонированные остатки имидольной формы нитробензоилгидразина; состав этих комплексов соответствует формулам $\text{Co}(\text{m-NBH-N})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{m-NBH-N})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Образование метанитробензоилгидразиновых комплексов металлов двух типов было доказано [130,131] изучением ИК спектров указан-

ных соединений.

Систематическое исследование комплексных соединений хлоридов, нитритов, тиоцианатов цинка, кадмия и ртути с орто-, мета-, паранитробензоилгидразином проведены авторами [132-138]. Было показано [134], что в нитробензоилгидразиновых комплексах тиоцианатов цинка, кадмия и ртути молекулы органического лиганда связаны с атомами металлов по типу I. Изотиоцианатные группы находятся также в непосредственном контакте с атомами металлов через атомы азота.

Согласно [139] в комплексе $Zn(BH)_2(NO_2)_2$ молекулы бензоилгидразина и группы NO_2 связаны с атомами цинка бидентатно; координационное число атома цинка равно восьми.

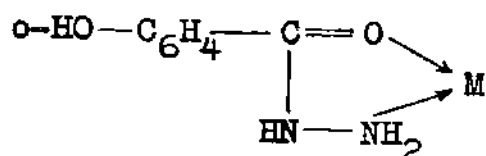
В [135] проведено рентгеноструктурное исследование комплекса $Hg(BH)_2Cl_2$ и показано, что он имеет цис-октаэдрическое строение. Молекулы бензоилгидразина связаны с атомами ртути по типу I. Атомы хлора связаны монодентатно непосредственно с атомом ртути.

Согласно данным рентгеноструктурного исследования комплекса тиоцианата цинка с метанитробензоилгидразином $Zn(m-NBH)_2(NCS)_2$ [136] последний имеет транс-октаэдрическое строение. Молекулы m-NBH образуют металлоциклы типа I; изотиоцианатные группы непосредственно связаны с атомом цинка через атомы азота и находятся в транс-положении друг к другу.

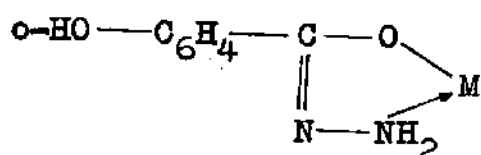
Комплексообразование гидразида салициловой кислоты с солями железа, кобальта, никеля, меди, цинка и кадмия изучено в [140-142]. При реакциях солей этих металлов с гидразидом салициловой кислоты в нейтральной или слабокислой среде синтезированы комплексы $M(o-OBH)_n \cdot X_2 \cdot mH_2O$, где $M = Cu, Cd, Co, Ni$; $X = Cl, 1/2SO_4, NCS$; $n = 2$ или 3 ; $m = 0, 1$ или 3 ; $o-OBH = o-HO-C_6H_4CONHNH_2$.

Согласно [140-142] в указанных комплексах присутствуют молекулы гидразида салициловой кислоты в амидной форме, связанные

с атомами металлов по типу I:



При взаимодействии гидразида салициловой кислоты с солями металлов в слабощелочной среде получены [I40-I42] комплексы CuL_2 , ZnL_2 , FeL_3 , $\text{CoL}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiL}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CONNH}_2$), в которых отсутствуют анионы кислот и содержатся депротонированные остатки гидразида салициловой кислоты. Эти комплексы практически не растворяются ни в воде, ни в обычных растворителях, что обычно характерно для комплексов типа II. Согласно [I40-I42] в указанных комплексах присутствуют депротонированные остатки молекулы гидразида салициловой кислоты в имидоалкогольной форме, образуя металлоциклы типа II:



Изотиоцианатные комплексы марганца(II), кобальта(II), никеля(II), кадмия с орто-, мета-изомерами оксибензойной кислоты и орто-, мета- и параметоксибензоилгидразином синтезированы и изучены ИК спектроскопическим методом в [99, I43]. Показано, что все комплексы содержат гидразиды в амидной форме и координированы к атомам металлов через атом азота аминогруппы и атом кислорода карбонильной группы. Группы NCS^- также непосредственно связаны с атомами металлов через атом азота. Высказывается [I43] предположение о цис- и транс-расположении изотиоцианатных групп друг к другу. Согласно [99, I43] несмотря на разную природу заместителей и на различное расположение их в бензольном кольце, гидразидные комплексы металлов с группами NCS^- образуются почти в одинаковых условиях, независимо от природы металла-комплексобразователя.

В [I44, I45] синтезированы и изучены комплексные соединения

платины(II) с изомерами метоксибензоилгидразина. При реакциях K_2PtX_4 ($X=Cl$ или Br) с изомерами метоксибензоилгидразина в нейтральной или слабокислой среде образуются комплексы состава PtL_2X_2 , где $L = \text{орто-}, \text{мета-}, \text{пара-}H_3CO-C_6H_4CONHNH_2$; $X=Cl, Br$. Молекулы метоксибензоилгидразина в этих комплексах связаны с атомами платины через атомы азота аминогруппы; атомы хлора также непосредственно связаны с атомом платины.

Комплексные соединения марганца(II), кобальта(II), никеля(II) с ортометоксибензоилгидразином $-o-H_3COC_6H_4CONHNH_2$ описаны в [146-148].

В [149-152] охарактеризованы комплексные соединения хлоридов, сульфатов, нитратов некоторых переходных металлов с гидрамидами хлор-, бром- и метилбензойной кислот. Указанные гидриды образуют металлогидридные циклы типа I.

Ряд комплексов меди(II) и никеля(II) с ароматическими гидрамидами изучен в [153, 154].

В [155] описаны комплексные соединения некоторых РЗЭ с бензоилгидразином состава $M(BH)_4Cl_3$, где $M = La, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Lu$. Высказано предположение о том, что молекулы бензоилгидразина в указанных комплексах РЗЭ выступают в роли бидентатных лигандов, связанных с атомами РЗЭ, как обычно, через атомы азота аминогруппы и кислорода карбонильной группы. Согласно [155] координационное число атомов РЗЭ равно восьми.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что комплексные соединения различных металлов с первичными гидрамидами алифатических (формилгидразин, ацетилгидразин) и ароматических кислот (бензоилгидразин, нитробензоилгидразин, метоксибензоилгидразин, оксибензоилгидразин) исследованы довольно хорошо. Исключения составляют редкоземельные элементы, комплексные соединения которых с гидрамидами кислот до начала наших работ практически не

изучались. Что же касается комплексных соединений с гидразидом каприновой кислоты, то они ни для каких металлов не были известны вообще

Поэтому представляло большой интерес выяснить, как будут вести себя в реакциях комплексообразования, с одной стороны, гидразиды кислот, а, с другой, — различные соли РЗЭ, учитывая богатые возможности гидразидов как лигандов и особенности координационной химии РЗЭ.

ГЛАВА II. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИДОВ, НИТРАТОВ И ТИОЦИАНАТОВ РЗЭ С ГИДРАЗИДАМИ УКСУСНОЙ, КАПРИНОВОЙ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТ

Как следует из литературного обзора (глава I), комплексные соединения металлов, в частности, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия, платины с ацетилгидразином и гидразидом салициловой кислоты исследованы достаточно подробно. При этом определены способы координирования гидразидов и установлено строение комплексов указанных металлов. Кроме того доказано, что, в зависимости от условий проведения реакции, гидразид салициловой кислоты образует комплексы в двух таутомерных - амидной и имидольной формах.

В данной главе кратко описаны разработанные нами методы получения комплексных соединений хлоридов, нитратов и тиоцианатов празеодима, неодима, европия, гадолиния, эрбия, тулия, лютеция с гидразидами уксусной, каприновой и салициловой кислот и некоторые свойства полученных соединений.

§ I. Комплексообразование хлоридов РЗЭ с гидразидами уксусной и салициловой кислот

а) Комплексные соединения хлоридов РЗЭ с ацетилгидразином (АН) [158, 159]

Ацетилгидразин синтезировали методами, описанными в [156, 157] и очищали многократной перекристаллизацией из этанола и хлороформа; т.пл. 66,5°C.

Найдено, %: Н - 8,17; 8,26; С - 32,58; 32,75;
N - 37,66; 37,49;

Для $\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$ вычислено, %: Н - 8,10; С - 32,44;
N - 37,84.

Комплекс $\text{Pr}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$. К этанольному раствору 1 г хлорида празеодима прибавляли этанольный раствор 1,20 г ацетилгидразина (мольное отношение хлорид празеодима : АН равно 1 : 4). Через несколько минут из раствора выпадал мелкокристаллический осадок зеленого цвета, который отфильтровывали, промывали несколько раз этанолом и сушили в эксикаторе над P_2O_5 ; т.пл. 145°C .

Комплекс $\text{Nd}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$. Смешивали этанольные растворы 1 г хлорида неодима и 1,17 г АН (мольное отношение соль неодима : гидразид равно 1 : 4). Через некоторое время при комнатной температуре наблюдалось выделение мелких кристаллов бледно-сиреневого цвета. Раствор оставляли в эксикаторе над P_2O_5 до следующего дня. Выпавшие кристаллы отделяли от маточного раствора, промывали этанолом и сушили в эксикаторе над P_2O_5 ; т.пл. 182°C .

Комплекс $\text{Eu}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$. 2 г хлорида европия и 2,29г АН растворяли порознь в этаноле (мольное отношение хлорид европия : ацетилгидразин равно 1 : 4). Помутневший раствор соли европия два раза фильтровали, а фильтрат прибавляли к раствору ацетилгидразина. Раствор оставляли в эксикаторе на сутки. Выпавшее белое мелкокристаллическое вещество отфильтровывали, промывали несколько раз этанолом и сушили в эксикаторе над P_2O_5 ; т.пл. 181°C .

Комплекс $\text{Ga}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$. Получен аналогично комплексу европия с ацетилгидразином. Комплекс представляет собой мелкокристаллическое вещество белого цвета, плавящееся при 170°C .

Комплекс $\text{Er}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$. Смешивали этанольные растворы, содержащие 1г хлорида эрбия и 1,08г АН (мольное отношение соль металла : гидразид равно 1 : 4). При комнатной температуре сразу выделялось мелкокристаллическое вещество ярко-розового цвета. На следующий день соединение отделяли от раствора, промывали и сушили несколько раз этанолом в эксикаторе над P_2O_5 ; т.пл. 313°C .

Комплекс $\text{Tm}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$. 1 г хлорида тулия растворя-

ли в этаноле, раствор фильтровали. К фильтрату прибавляли этанольный раствор 1,07 г ацетилгидразина (мольное отношение соль тулия : гидразид равно 1 : 4). Через несколько минут наблюдалось выделение мелкокристаллического вещества белого цвета. Раствор оставляли в эксикаторе на сутки. Осадок отфильтровывали, промывали несколько раз этанолом и сушили в эксикаторе над P_2O_5 ; т.пл. $200^{\circ}C$.

Комплекс $Lu(AN)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$. Синтезирован тем же методом, что и комплекс тулия с ацетилгидразином. Соединений представляет собой мелкокристаллическое вещество белого цвета, плавящееся при $210^{\circ}C$.

Результаты химических анализов полученных соединений даны в табл. I.

Все синтезированные соединения хорошо растворяются в воде, диметилформамиде, бензоле и нерастворимы в этаноле, ацетоне, эфире, CCl_4 . Определение температур плавления ацетилгидразиновых комплексов хлоридов РЗЭ показало, что самую низкую температуру плавления имеет комплекс $Pt(AN)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$, плавящийся при $145^{\circ}C$. Соединения $Lu(AN)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$, и $Er(AN)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$ плавятся без разложения при 210 и $213^{\circ}C$ соответственно.

б) Комплексные соединения хлоридов РЗЭ с гидразидом

салициловой кислоты (o-OH) (комплексы типа I) [I6I]

Комплекс $Pt(o-OH)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$. К этанольному раствору 1 г $PtCl_3$ прибавляли этанольный раствор 2,5 г гидразида салициловой кислоты (мольное отношение $PtCl_3$: гидразид равно 1 : 4). При стоянии (при комнатной температуре) на четвертый день после упаривания растворителя образовывалась смолообразная масса, которая после обработки эфиром переходила в мелкокристаллический осадок светло-желтого цвета. Полученное соединение промывали несколько раз этанолом и сушили в эксикаторе над P_2O_5 ; т.пл. $168^{\circ}C$.

Комплекс $Nd(o-OH)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$. Смешивали этанольные раст-

Таблица I

Результаты химических анализов ацетилгидразиновых комплексов хлоридов РЗЭ

Соединение *	Найдено, %						Вычислено, %					
	М	Н	С	N	Cl	M	Н	С	N	Cl		
$\text{Pr}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5 \text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$	24,88	4,58	19,26	20,40	20,07	24,86	4,81	19,06	19,77	18,78		
$\text{Nd}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,50 \text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$	24,90	4,41	19,18	20,21	18,44	25,29	4,78	18,95	19,65	18,67		
$\text{Eu}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,50 \text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$	26,44	5,21	18,92	20,04	19,08	26,29	4,71	18,71	19,39	18,42		
$\text{Gd}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,50 \text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$	27,57	4,91	18,40	19,76	18,80	26,96	4,67	18,53	19,21	18,26		
$\text{Er}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,50 \text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$	28,49	5,17	18,29	19,83	17,63	28,19	4,59	18,22	18,89	17,96		
$\text{Tm}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,50 \text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$	28,56	4,88	18,73	19,58	18,11	28,39	4,58	18,17	18,84	17,90		
$\text{Lu}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,50 \text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$	29,59	4,48	18,34	19,18	18,11	29,11	4,58	17,98	18,65	17,72		
		4,83	18,41	19,27								
		4,80	17,90	18,95	18,11							
		4,61	17,75	18,63								

* АН = $\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$

воры, содержащие 1 г NdCl_3 и 2,4 г o-OvH (мольное отношение $\text{NdCl}_3 : \text{o-OvH}$ равно 1 : 4). Помутневший раствор фильтровали и фильтрат оставляли на кристаллизацию. После упаривания растворителя образовывалась смолообразная масса, которая после обработки эфиром переходила в мелкокристаллическое вещество серого цвета. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в эксикаторе над P_2O_5 ; т.пл. 152°C .

Комплекс $\text{Eu}(\text{o-OvH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Получен аналогично комплексу неодима с гидразидом салициловой кислоты. Соединение представляет собой мелкокристаллическое вещество желтого цвета, плавящееся около $\sim 160^\circ\text{C}$.

Комплекс $\text{Gd}(\text{o-OvH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Смешивали этанольные растворы, содержащие 1 г GdCl_3 и 2,3 г гидразида салициловой кислоты. Раствор упаривали при комнатной температуре. Полученную клеобразную массу обрабатывали эфиром; при этом выделялось мелкокристаллическое вещество светло-желтого цвета, которое отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в эксикаторе над P_2O_5 ; т.пл. 165°C .

Комплекс $\text{Er}(\text{o-OvH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Получен аналогично комплексу гадолиния с гидразидом салициловой кислоты. Комплекс представляет собой мелкокристаллическое вещество розового цвета, плавящееся при 155°C .

Комплекс $\text{Tm}(\text{o-OvH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 1 г хлорида тулия растворяли в 50 мл этанола. К полученному раствору прибавляли 2,2 г гидразида салициловой кислоты в 50 мл этанола (мольное отношение $\text{TmCl}_3 : \text{гидразид}$ равно 1 : 4). Раствор перемешивали и оставляли в вакуум-эксикаторе на кристаллизацию. По мере упаривания растворителя выделялось клеобразное вещество, которое после обработки эфиром переходило в мелкокристаллическое соединение белого цвета. Комплекс промывали этанолом и сушили в эксикаторе над P_2O_5 ; т.пл. 162°C .

Комплекс $\text{Lu}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Получен аналогично комплексу тулия с гидразидом салициловой кислоты. Соединение представляет собой мелкокристаллическое вещество белого цвета, плавящееся при 172°C .

Результаты химических анализов комплексных соединений хлоридов РЗЭ с гидразидом салициловой кислоты даны в табл.2.

Вышеописанные комплексы хорошо растворяются в воде, хуже - в этаноле и нерастворимы в бензоле, хлороформе, ацетоне, четыреххлористом углероде.

в) Комплексные соединения РЗЭ^с гидразидом салициловой кислоты (комплексы типа II) [162]

При реакциях солей (хлориды, нитраты) празеодима, неодима, европия, гадолиния, эрбия, тулия и лютеция с гидразидом салициловой кислоты в слабощелочной среде получены комплексные соединения РЗЭ, содержащие депротонированные остатки имидольной формы гидразида салициловой кислоты.

К водно-этанольному раствору хлорида или нитрата соответствующего РЗЭ прибавляли водно-этанольный раствор гидразида салициловой кислоты (мольное отношение соль РЗЭ : гидразид равно 1 : 3). К этому раствору прибавляли водный раствор аммиака до $\text{pH} \approx 8-9$. Раствор хорошо перемешивали и слегка нагревали. Через некоторое время выпадал мелкокристаллический осадок; при этом pH раствора понижался до $\sim 6-7$. Осадок отфильтровывали, промывали горячей и холодной водой, этанолом и сушили на воздухе.

Результаты химических анализов и некоторые свойства полученных соединений даны в табл.3.

Все соединения являются мелкокристаллическими веществами; не растворяются ни в воде, ни в обычных органических растворителях.

Таблица 2
 Результаты химических анализов комплексных соединений хлоридов РЗЭ с
 гидразидом салициловой кислоты

Соединение *	Найдено, %						Вычислено, %					
	M	H	C	N	Cl		M	H	C	N	Cl	
$\text{Pr}(\text{o-OBN})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,50\text{H}_2\text{O}$	16,25	4,32	38,95	12,58	12,05		16,05	3,98	39,61	12,75	12,12	
$\text{Nd}(\text{o-OBN})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,50\text{H}_2\text{O}$	16,35	4,25	39,25	12,95	11,95		16,33	3,96	39,45	12,70	12,07	
$\text{Eu}(\text{o-OBN})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,50\text{H}_2\text{O}$	17,40	4,05	39,38	12,42	11,85		17,08	3,93	39,12	12,52	11,97	
$\text{Gd}(\text{o-OBN})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,50\text{H}_2\text{O}$	17,65	3,97	38,75	12,51	11,90		17,54	3,91	38,89	12,51	11,90	
$\text{Er}(\text{o-OBN})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,50\text{H}_2\text{O}$	18,68	3,80	38,25	12,18	11,75		18,45	3,86	38,45	12,37	11,77	
$\text{Tm}(\text{o-OBN})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,50\text{H}_2\text{O}$	19,20	3,75	38,28	11,92	11,56		18,64	3,86	38,28	12,35	11,74	
$\text{Lu}(\text{o-OBN})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,50\text{H}_2\text{O}$	19,28	3,66	37,84	11,98	11,18		19,17	3,83	38,13	12,27	11,67	

* o-OBN = орто-НОС₆Н₄СОNHNH₂

Таблица 3

Результаты химических анализов и некоторые свойства комплексных соединений РЗЭ с депротонированными остатками гидразида салициловой кислоты

Соединение	Цвет	T _{пл} , °C	Найдено, %				Вычислено, %			
			М	Н	С	N	М	Н	С	N
Pr(НОС ₆ H ₄ СОNNH ₂) ₃ ·H ₂ O	белый	165	23,85	3,95	42,92	14,35	23,73	3,54	42,42	14,15
Nd(НОС ₆ H ₄ СОNNH ₂) ₃ ·H ₂ O	белый	183 (разл.)	24,35	3,74	42,34	14,27	24,12	3,52	42,21	14,07
Eu(НОС ₆ H ₄ СОNNH ₂) ₃	желтый	225 (разл.)	25,26	3,68	41,85	13,98	25,12	3,47	41,65	13,88
Gd(НОС ₆ H ₄ СОNNH ₂) ₃ ·H ₂ O	белый	166	25,19	3,77	40,32	13,45	25,	3,66	40,13	13,38
Er(НОС ₆ H ₄ СОNNH ₂) ₃ ·H ₂ O	белый	186	26,35	3,75	39,75	13,32	26,17	3,60	39,50	13,17
Tm(НОС ₆ H ₄ СОNNH ₂) ₃	белый	198	27,35	3,48	40,65	13,75	27,17	3,38	40,51	13,51
Lu(НОС ₆ H ₄ СОNNH ₂) ₃	белый	184 (разл.)	27,97	3,64	40,26	13,49	27,86	3,50	40,13	13,38

§ 2. Комплексообразование нитратов РЗЭ с гидразидами
уксусной и каприновой кислот [I63, I64]

а) Комплексные соединения нитратов РЗЭ с ацетилгидра-
зином [I64]

Для получения ацетилгидразиновых комплексов РЗЭ смешивали водно-этанольные растворы нитрата соответствующего РЗЭ и ацетилгидразина (молярное отношение нитрат РЗЭ : ацетилгидразин равно 1 : 4, 5). Раствор кипятили в колбе с обратным холодильником в течение двух часов. Затем раствор фильтровали и оставляли на кристаллизацию. Через двое-трое суток из раствора выпадало кристаллическое соединение, которое переносили на фильтр, промывали этанолом и сушили в эксикаторе над P_2O_5 .

Результаты химических анализов и некоторые свойства ацетилгидразиновых комплексов нитратов РЗЭ даны в табл.4.

Синтезированные соединения хорошо растворяются в воде, хуже - в этаноле и нерастворимы в обычных органических растворителях.

Из табл.4 следует, что при переходе от комплекса празеодима к комплексу лютеция температура плавления соединений возрастает.

б) Комплексные соединения нитратов РЗЭ с гидразидом
каприновой кислоты (НС)

Для синтеза комплексных соединений нитратов РЗЭ с гидразидом каприновой кислоты смешивали этанольные растворы нитрата соответствующего РЗЭ и гидразида каприновой кислоты (молярное отношение соль РЗЭ : гидразид равно 1 : 4). Раствор нагревали до кипения, фильтровали и оставляли на кристаллизацию. Через некоторое время выпавший мелкокристаллический осадок отфильтровывали, промывали водой, этанолом, сушили на воздухе и анализировали.

Результаты химических анализов и некоторые свойства полученных соединений даны в табл.5.

Комплексные соединения нитратов РЗЭ с гидразидом каприновой

Таблица 4

Результаты химических анализов и некоторые свойства ацетилгидразиновых комплексов нитратов РЗЭ

Соединение *	Цвет	Найдено, %				Вычислено, %							
		Тпл, °С	М	Н	С	М	Н	С	N				
$\text{Pr}(\text{АН})_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	зеленый	106	22,42	4,87	15,25	22,31	3,79	15,19	24,45	22,31	3,79	15,19	24,37
$\text{Nd}(\text{АН})_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	сиреневый	117	22,73	3,85	15,19	22,67	3,78	15,12	24,43	22,67	3,78	15,12	24,25
$\text{Eu}(\text{АН})_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	белый	115	23,69	3,79	14,98	23,64	3,73	14,93	23,99	23,64	3,73	14,93	23,95
$\text{Gd}(\text{АН})_4(\text{NO}_3)_3$	белый	125	24,67	3,83	15,12	24,57	3,75	15,02	24,25	24,57	3,75	15,02	24,10
$\text{Er}(\text{АН})_4(\text{NO}_3)_3$	розовый	135	22,35	3,75	14,85	22,29	3,69	14,79	23,78	22,29	3,69	14,79	23,73
$\text{Tm}(\text{АН})_4(\text{NO}_3)_3$	белый	137	25,99	3,72	14,78	25,96	3,68	14,74	23,73	25,96	3,68	14,74	23,65
$\text{Lu}(\text{АН})_4(\text{NO}_3)_3$	белый	140	26,75	3,69	14,68	26,63	3,65	14,61	23,49	26,63	3,65	14,61	23,44

* АН = $\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$

Таблица 5

Результаты химических анализов и некоторые свойства комплексных соединений
нитратов РЭЭ с гидразидом каприновой кислоты

Соединение *	Цвет	Тпл., °С	Найдено, %				Вычислено, %			
			М	С	Н	N	М	С	Н	N
$\text{Pr}(\text{HC})_4(\text{NO}_3)_3$	зеленый	120	13,25	44,89	8,27	10,49	13,15	44,81	8,21	10,45
$\text{Nd}(\text{HC})_4(\text{NO}_3)_3$	сиреневый	127	13,53	44,77	8,24	10,52	13,40	44,69	8,19	10,42
$\text{Eu}(\text{HC})_4(\text{NO}_3)_3$	белый	130	14,17	44,48	8,17	10,38	14,04	44,36	8,13	10,35
$\text{Gd}(\text{HC})_4(\text{NO}_3)_3$	белый	134	14,56	44,26	8,16	10,34	14,44	44,15	8,09	10,30
$\text{Er}(\text{HC})_4(\text{NO}_3)_3$	розовый	140	15,30	43,79	8,09	10,26	15,22	43,75	8,02	10,30
$\text{Tm}(\text{HC})_4(\text{NO}_3)_3$	белый	137	15,49	43,74	8,04	10,27	15,37	43,67	8,00	10,19
$\text{Lu}(\text{HC})_4(\text{NO}_3)_3$	белый	126	15,98	43,49	7,99	10,17	15,83	43,43	7,95	10,13

* $\text{HC} = \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CONHNH}_2$

кислоты растворяется в диметилсульфоксиде, тетрагидрофуране и нерастворимы в воде, этаноле, бензоле, ацетоне, четыреххлористом углероде.

§ 3. Комплексообразование тиоцианатов РЗЭ с гидразидами уксусной и каприновой кислот [160,163]

а) Комплексные соединения тиоцианатов РЗЭ с ацетилгидразином [160]

Способы получения изучавшихся нами комплексных соединений тиоцианатов РЗЭ в принципе аналогичны, поэтому здесь дана общая методика синтеза указанных соединений.

К этанольному раствору нитрата РЗЭ прибавляли эквивалентное количество тиоцианата калия. Выпавший осадок KNO_3 отфильтровывали и к фильтрату прибавляли этанольный раствор ацетилгидразина. При комнатной температуре выпавший мелкокристаллический осадок отделяли от маточного раствора, промывали несколько раз этанолом, сушили в эксикаторе над P_2O_5 и анализировали.

Результаты химических анализов и некоторые свойства ацетилгидразиновых комплексов тиоцианатов РЗЭ даны в табл.6.

Все выделенные соединения представляют собой мелкокристаллические вещества, плавящиеся при определенных температурах (табл. 6). Соединения хорошо растворяются в воде, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, хуже - в этаноле и практически не растворимы в бензоле, ацетоне, хлороформе и четыреххлористом углероде.

б) Комплексные соединения тиоцианатов РЗЭ с гидразидом каприновой кислоты [163]

Для синтеза комплексных соединений тиоцианатов РЗЭ с гидразидом каприновой кислоты раствор, содержащий тиоцианат соответствующего РЗЭ и гидразид каприновой кислоты (мольное отношение тиоцианат РЗЭ : гидразид равно 1 : 3), кипятили с обратным холодильником в течение двух часов. Раствор фильтровали и оставляли для

Таблица 6

Результаты химических анализов и некоторые свойства ацетилгидразиновых комплексов тиоцианатов РЗЭ

Соединение*	Цвет	Найдено, %						Вычислено, %						Т пл. °С
		М	Н	С	Н	С	Н	М	Н	С	Н	С		
$\text{Pr}(\text{АН})_3(\text{NCS})_3$	зеленый	25,49	3,37	19,39	22,56	17,25	25,17	3,21	19,29	22,50	17,14	238		
$\text{Nd}(\text{АН})_3(\text{NCS})_3$	сиреневый	25,76	3,35	19,33	22,52	17,15	25,57	3,19	19,18	22,38	17,05	230		
$\text{Eu}(\text{АН})_3(\text{NCS})_3$	белый	26,83	3,30	19,13	22,18	16,95	26,62	3,15	18,91	22,06	16,81	216		
$\text{Gd}(\text{АН})_3(\text{NCS})_3$	белый	27,35	3,26	18,83	21,98	16,78	27,25	3,12	18,75	21,87	16,66	240		
$\text{Er}(\text{АН})_3(\text{NCS})_3$	розовый	28,62	3,25	18,57	21,62	16,45	28,49	3,07	18,43	21,50	16,38	230		
$\text{Tm}(\text{АН})_3(\text{NCS})_3$	белый	28,85	3,17	18,48	21,65	16,45	28,74	3,06	18,36	21,52	16,32	228		
$\text{Lu}(\text{АН})_3(\text{NCS})_3$	белый	29,65	3,26	18,38	21,27	16,26	29,46	3,03	18,18	21,21	16,10	210		

* АН = $\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$

кристаллизации. Выпавшее кристаллическое соединение отделяли от раствора, промывали водой и этанолом, сушили на воздухе и анализировали.

Результаты химических анализов и некоторые свойства полученных соединений даны в табл.7.

Полученные соединения тиоцианатов РЗЭ с гидразидом каприновой кислоты в различной степени растворяются в этаноле, бензоле, диметилсульфоксиде, тетрагидрофуране, ацетоне; не растворяются в воде, четыреххлористом углероде.

Методы химического анализа

Металлы-комплексообразователи (Pr, Nd, Eu, Gd, Er, Tm, Lu) определяли методом комплексонометрического титрования [165] в присутствии индикатора метилтимолового синего. При этом навеску растворяли в воде и к слабокислому раствору пробы (розовая окраска метилового красного индикатора) добавляли 0,5 г сухого уротропина до обесцвечивания метилового красного (слабо желтое окрашивание). Затем добавляли метилтимоловый синий, титровали 0,05 М раствором трилона.

Хлорид-ионы определяли весовым методом [166], азот - микрометодом Дюма [167], углерод и водород - согласно [167, 168].

Серу определяли методом, описанным в [168, 169].

§ 4. Краткие выводы к главе II

I. Изучено комплексообразование хлоридов празеодима, неодима, европия, гадолиния, эрбия, тулия, лютеция с ацетилгидразидом и гидразидом салициловой кислоты. Из нейтральных или слабокислых растворов выделены комплексные соединения состава $M(AN)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$ и $M(o-OVN)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$, где M - атом указанного РЗЭ, AN и o-OVN - молекула ацетилгидразина и гидразида салициловой кислоты соответственно.

2. При взаимодействии хлоридов или нитратов вышеперечис-

Таблица 7

Результаты химических анализов и некоторые свойства комплексных соединений
 РЗЭ
 тиоцианатов с гидразидом каприновой кислоты

Соединение *	Цвет	Тпл., °С	Найдено, %						Вычислено, %					
			М	С	Н	N	S	М	С	Н	N	S		
Pr(NC) ₃ (NCS) ₃	зеленый	112	16,26	45,42	7,61	14,49	11,07	16,15	45,36	7,56	14,43	10,99		
Nd(NC) ₃ (NCS) ₃	сиреневый	135	16,51	45,27	7,59	14,44	10,98	16,43	45,20	7,53	14,38	10,95		
Eu(NC) ₃ (NCS) ₃	белый	155	17,86	44,87	7,52	14,29	10,89	17,79	44,79	7,46	14,25	10,85		
Gd(NC) ₃ (NCS) ₃	белый	138	17,75	44,59	7,49	14,22	10,84	17,66	44,54	7,42	14,17	10,79		
Er(NC) ₃ (NCS) ₃	розовый	144	18,63	44,12	7,38	14,09	10,76	18,57	44,04	7,34	14,01	10,67		
Tm(NC) ₃ (NCS) ₃	белый	118	18,83	43,99	7,37	13,99	10,71	18,75	43,95	7,32	13,98	10,65		
Lu(NC) ₃ (NCS) ₃	белый	115	19,37	44,79	7,35	13,95	10,63	19,29	44,66	7,27	13,89	10,58		

* HC = H₃C-(CH₂)₈-CONHNH₂

ленных РЗЭ с гидразидом салициловой кислоты в слабощелочных растворах ($\text{pH} \approx 8-9$) получены соединения, содержащие депротонированные остатки имидольной таутомерной формы гидразида салициловой кислоты, состав которых соответствует формулам $\text{M}(\text{НОС}_6\text{H}_4\text{СОNNH}_2)_3$, где М - атом РЗЭ.

3. Разработаны способы синтеза комплексных соединений нитратов празеодима, неодима, европия, гадолиния, эрбия, тулия, лутеция с ацетилгидразином и гидразидом каприновой кислоты и получены соединения состава $\text{ML}_4(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где М - атом изученного РЗЭ, L - молекула ацетилгидразина или гидразида каприновой кислоты.

4. Изучено комплексообразование тиоцианатов празеодима, неодима, европия, гадолиния, эрбия, тулия и лутеция с ацетилгидразином и гидразидом каприновой кислоты и синтезированы соединения состава $\text{ML}_3(\text{NCS})_3$, где М - атом указанного РЗЭ, L - молекула ацетилгидразина или гидразида салициловой кислоты.

В общей сложности синтезированы 50 неизвестных ранее комплексных соединений.

5. Определены температуры плавления и изучена растворимость в различных растворителях синтезированных соединений.

ГЛАВА III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ С ГИДРАЗИДАМИ УКСУСНОЙ, КАПРИНОВОЙ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТ

§ I. Изучение ИК спектров поглощения комплексных соединений РЗЭ с гидразидами уксусной, каприновой и салициловой кислот [159-164]

В данном разделе кратко излагаются результаты изучения ИК спектров поглощения комплексных соединений хлоридов, нитратов и тиоцианатов празеодима, неодима, европия, гадолиния, эрбия, тулия и лютеция с гидразидами уксусной, каприновой и салициловой кислот.

ИК спектры поглощения ($400-4000 \text{ см}^{-1}$) записывали на спектрофотометре UR -20 с использованием методики растирания образцов с вазелиновым и фторированным маслами. Поглощение вазелинового масла, по возможности, компенсировали. Спектр КР комплекса $\text{Gd}(\text{АН})_3(\text{NCS})_3$ получен на спектрометре Рамалог - 4 фирмы "Спекс" по схеме освещения 90° кристаллического образца в кварцевой ампуле. Источник возбуждающего излучения - Ar^+ - лазер; длина волны возбуждающего излучения $\lambda = 5145 \text{ \AA}$.

ИК спектры поглощения ($30-400 \text{ см}^{-1}$) получены на спектрофотометре Fis - 3 фирмы Hitachi . Применяли методику растирания образцов с вазелиновым маслом.

а) ИК спектры поглощения комплексных соединений хлоридов РЗЭ с гидразидами уксусной и салициловой кислот

При реакциях хлоридов празеодима, неодима, европия, гадолиния, эрбия, тулия, лютеция с ацетилгидразином и гидразидом салициловой кислоты синтезированы (см. главу II) комплексные соединения, состав которых соответствует формулам $\text{M}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{M}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, где М - атом указанного РЗЭ, АН и о-ОВН -

молекулы ацетилгидразина и гидразида салициловой кислоты соответственно.

Полученные ИК спектры представлены на рис. I-4. Волновые числа максимумов полос поглощения даны ниже (см^{-1} , п- перегиб на полосе поглощения):

$\text{Pr}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 425, 487, 550, 607, 663, 760, 952, 1008, 1044, 1082, 1203, 1325, 1340, 1380, 1440, 1450, 1570, 1600, 1617, 1640, 1660, 2865, 2935, 2980, 3055, 3152, 3230, ~3320, 3465.

$\text{Nd}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 405?, 425, 457, 480, 540 п, 570, 606, 665, 725?, 755, 950, 992, 1010, 1050, 1080, 1157, ~1176, 1193, 1320, 1380, 1435, ^{1565,} 1656, 1600, 1615, 1664, 2870, 2940, 3000 п, 3070, 3155, 3220, 3260 п, 3360, 3410.

$\text{Eu}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 423 п, 495, 568, 607, 665, 760, 955, 1008, 1045, ~1084, 1207, 1322, 1343, 1380, 1440, 1450, ~1465, 1567, 1604, 1620, 1660, 2865, 2938, 2990, 3060, 3155, 3230, ~3320, 3470.

$\text{Eu}(\text{AD})_4\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: 430, 480, 538, 605, 657, 755, 858, 960, 1003, 1018, 1030, 1045, 1085, 1100, 1143, 1190 п, 1210, 1323, 1345, 1370, 1380 п, 1430, ~1505, 1590 п, ~1628, 1660 п, 2270, ~2325, 2365 п, 2426, 2460, 2573, 2880, 2940 п, 3000, ~3070, 3170, 3230, ~3465.

$\text{Gd}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 422 п, 495, 470, 607, 665, ~760, 955, 1010, 1045, 1085, 1210, 1325, 1345, 1380, 1440, 1485, 1568, 1605, 1625, 1650 п, 1660, 2680, 2770, 2868, 2940, ~2995, 3060, 3155, 3230, 3320, 3475.

$\text{Er}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 405?, 495, 600, 665, 730, ~960, 1012, 1050, 1080, 1175, 1190, 1218, 1330, 1370 п, 1380, ~1440, 1565, 1610, 1620 п, 1660, 2870, 2935, ~3000, 3074, 3160, 3220 п, ~3335, ~3480, 3590.

$\text{Tm}(\text{AH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 405?, 420n, ~450?, ~500, ~597, 665, 730, 750 n, 960, I010, I048, I075, II75, II92, I215, I325, I340n, I380, I440, I565, I610, I625 n, I660, 2870, 2935, 2995, 3070, 3I60, 3230 n, 3325 n, 3480, 3580.

$\text{Lu}(\text{AH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 405?, ~450, ~500, 600, 668, 735, 790 n, 960, I015, I050, I080, II80, II95, I220, I325, I370, I380, I440, I480, I567, I610, I625 n, I660, 2870, 2935 n, 2990, ^{3160,} 3070, ~3350, ~3460, 3580.

$\text{Pr}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 407?, 445, 480, ~532, 573, ~600n, 648, 665, 762, 800, 830, ~860, 902, 970, I040, I055, III0, II40, II70, I210, I250, I330, I360, I465, I503, I550, I570 n, I615, I653, 2990, ~3070, 3280, 3330.

$\text{Nd}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 445, 465, 535, 568, 670, 760, 800, 830, 860, 895, 920, 970, I040, II00 n, II20, II40, II65, I200, I254, I325, I360, I464, I500, I548, I575, I615, I650, 3070 n, 3I70, 3280 n, 3330,

$\text{Eu}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 405?, 470, 533, 570, 665, 760, 795, 830, 870, 900, 970, I040, I052, II20, II65, I200, I255, I324, I360, I460, I500, I545, I576, I615, I650, 2990 n, 3070 n, 3I70, 3280.

$\text{Gd}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 405?, ~445 n, 472, 532, 570, 665, 760, 800, 830, 870, 900, 965, ~I040, I053, II20, II65, I200, I255, I325, I360, I465, I500, I550, I575, I616, I650, 2990, 3075, 3I70, 3280 n.

$\text{Er}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 445, 476, 533, 570, 667, 760, 798, 830, 875, 900, ~965, I040, I055, II05, II30, II65, I205, I255, I325, I360, I465, I502, I550, I575, I618, I652, ~3I60.

$\text{Tm}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 405?, 445, 480, 532, 573, 666, 760, 800, 830, 875 n, 902, 970, I040, I055, II05, II40, II65, I205, I255, I328, I360, I463, I500, I550, I570, I616, I650, 2985,

3080, ~ 3150, ~ 3300.

$\text{Lu}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 425 n, 482, 533, 575, 665, 764,
800, 830, 903, 970, 1040, 1055, 1110, 1145, 1165, 1220, 1255,
1330, 1370, 1465, 1504, 1550, 1570 n, 1618, 1653, 2890 n, ~ 3080,
~ 3180, ~ 3300.

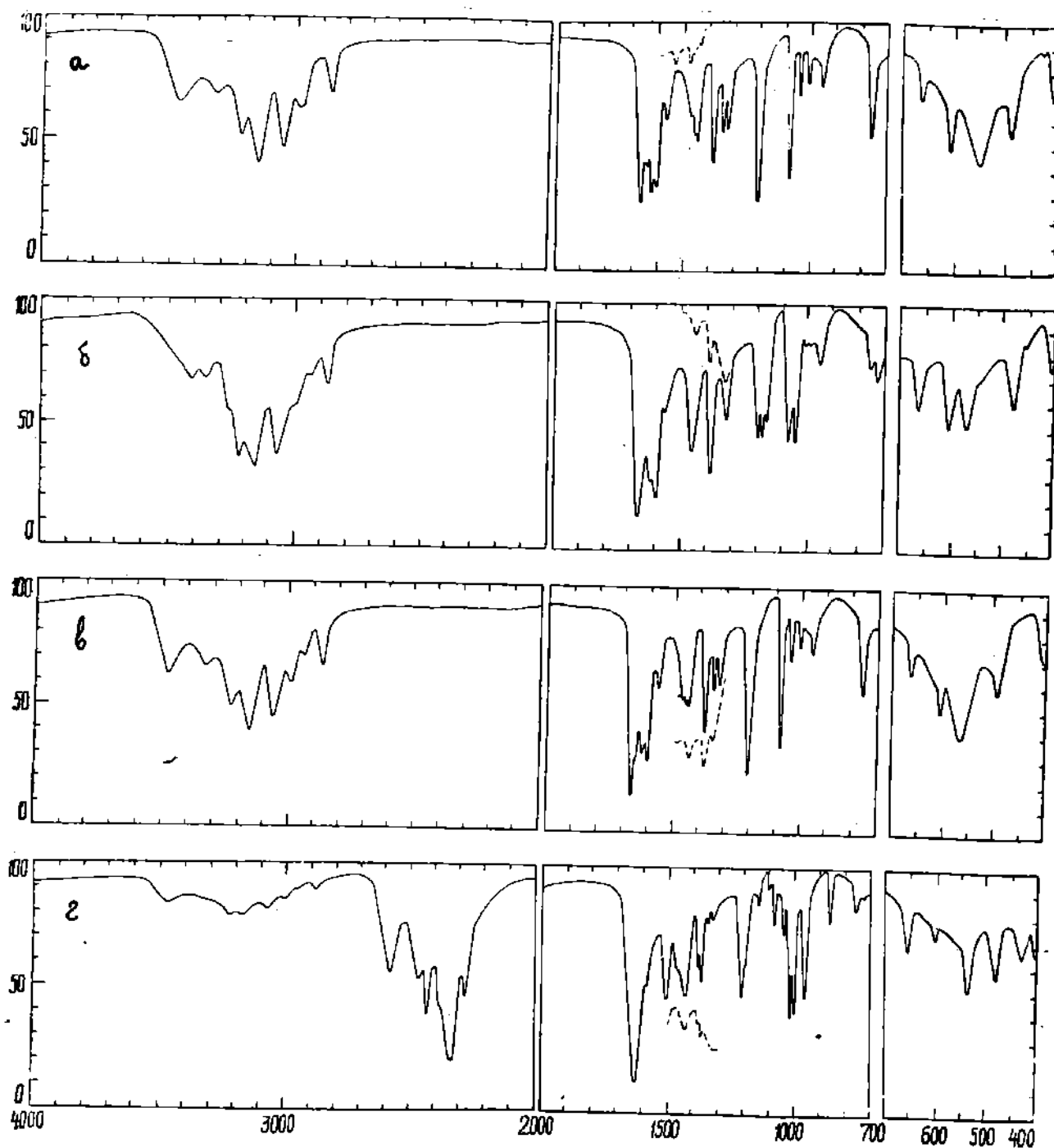


Рис. I. ИК спектры поглощения в вазелиновом
(400-2000 cm^{-1}) и фторированном (2000-4000 cm^{-1} и
пунктир) маслах:

- а - $\text{Pr}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; б - $\text{Nd}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
в - $\text{Eu}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; г - $\text{Eu}(\text{AD})_4\text{Cl}_3$ в D_2O .

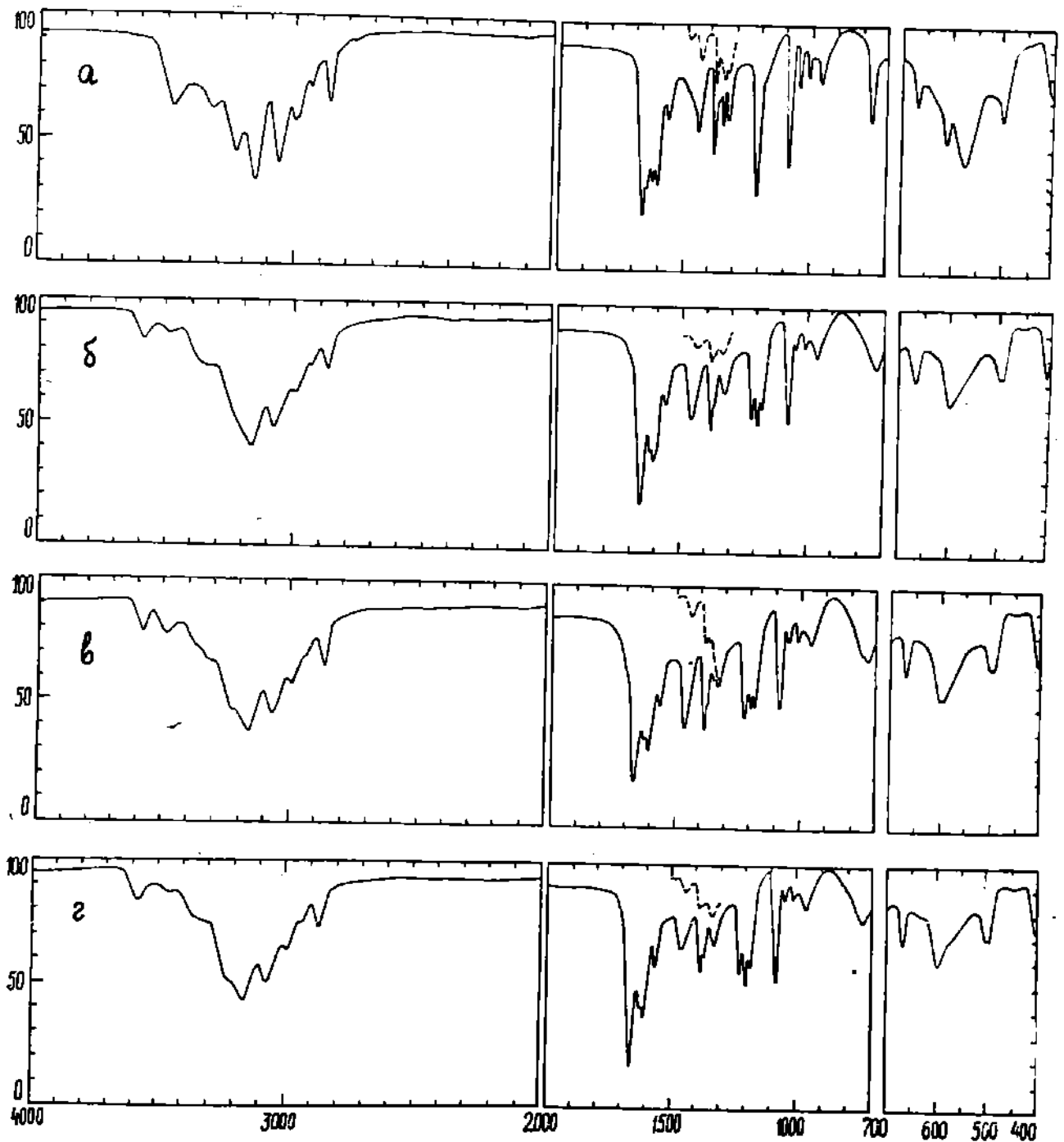


Рис. 2. ИК спектры поглощения в вазелиновом

(400-2000 см⁻¹) и фторированном (2000-4000 см⁻¹ и

пунктир) маслах:

а - $Gd(AN)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$; б - $Er(AN)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$;

в - $Tm(AN)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$; г - $Lu(AN)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$.

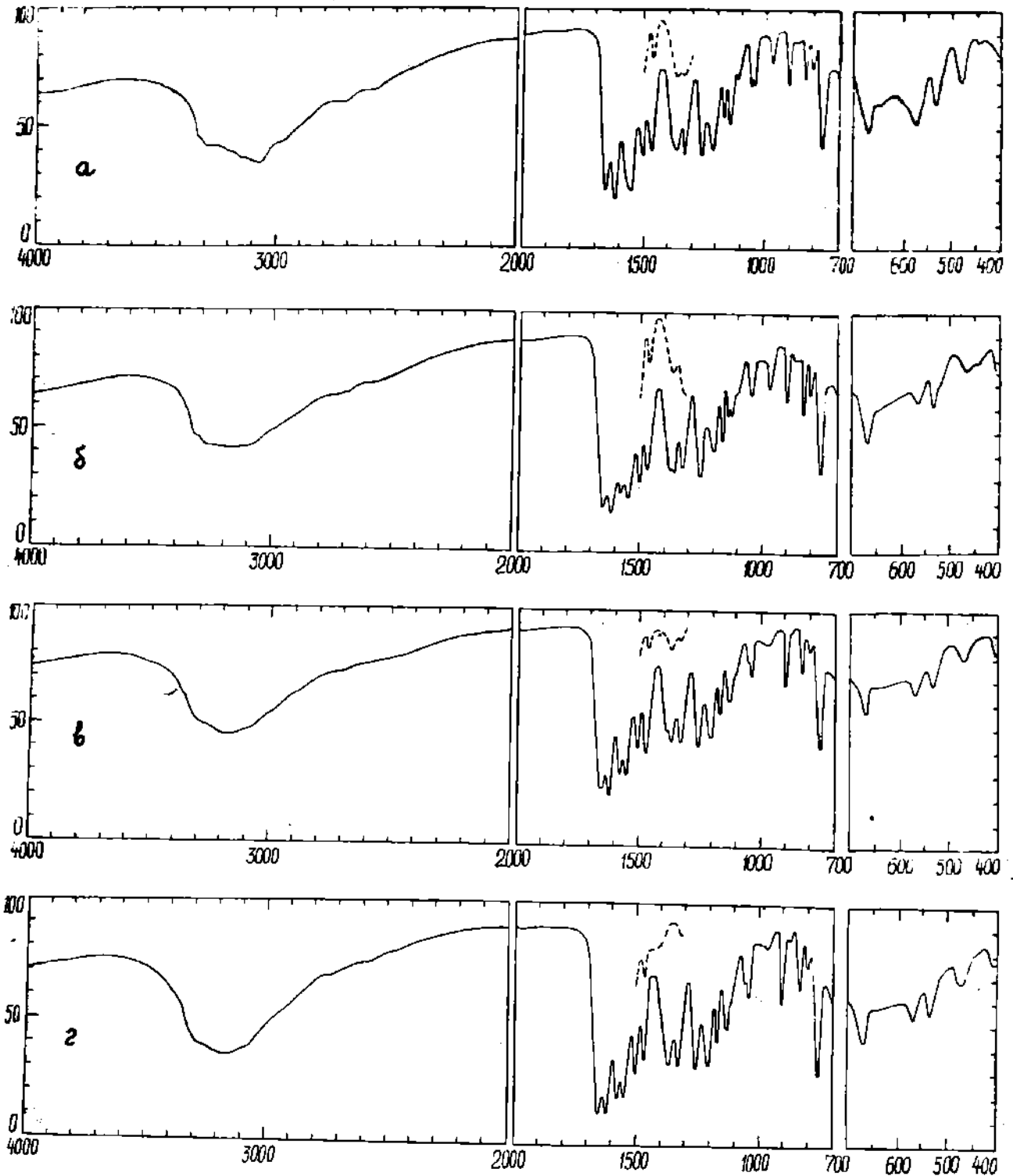


Рис.3.ИК спектры поглощения в вазелиновом (400-2000 см^{-1}) и фторированном (2000-4000 см^{-1} и пунктир) маслах:
а - $\text{Pr}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; б - $\text{Nd}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
в - $\text{Eu}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; г - $\text{Gd}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

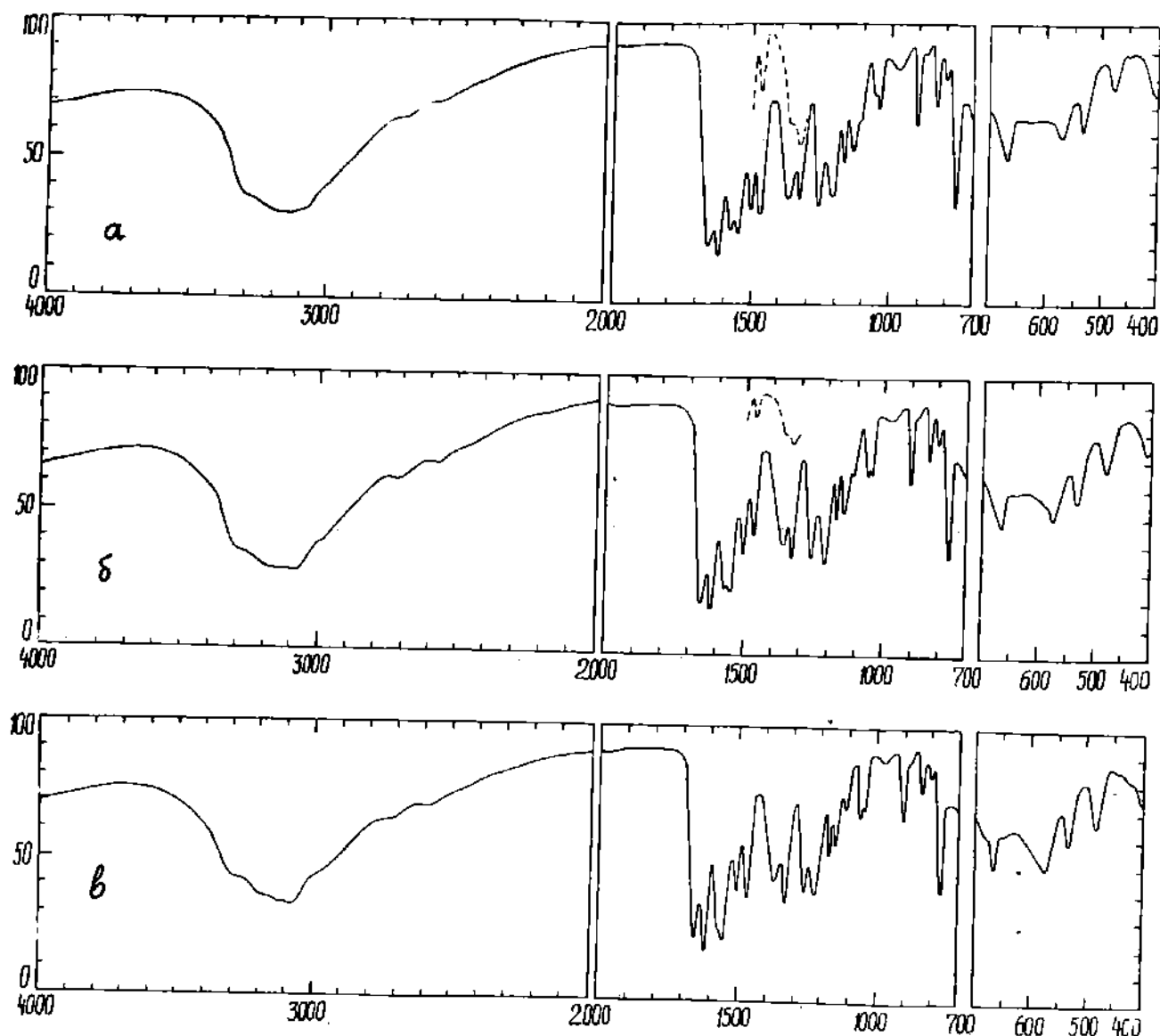
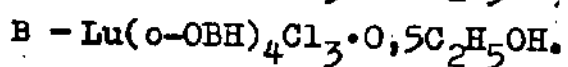
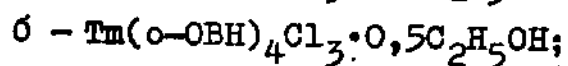
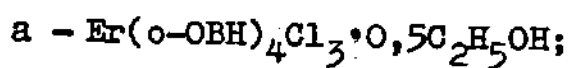
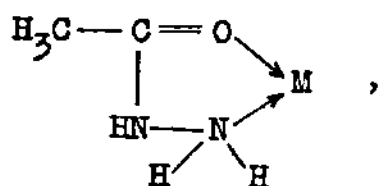


Рис. 4. ИК спектры поглощения в вазелиновом
(400–2000 см⁻¹) и фторированном (2000–4000 см⁻¹ и
пунктир) маслах:



Комплексы с ацетилгидразином. В табл. 8 дано отнесение найденных колебательных частот. Это отнесение проведено на основании данных, полученных в [93] при приближенном анализе нормальных колебаний координированного ацетилгидразина, а также исходя из сравнения спектров дейтерированных и недейтерированных комплексов с учетом обычных [161] интервалов характеристических частот. В табл. 8 нумерация дана для тех частот, которые анализировались [93] расчетным путем.

Сравнение ИК спектров поглощения комплексов, исследованных в данной работе, со спектрами ацетилгидразиновых комплексов различных металлов [91, 93, 95] показывает, что в комплексных соединениях РЗЭ с ацетилгидразином молекулы последнего присутствуют в амидной форме, образуя обычные гидразидные металлоциклы типа



где М - атом изученного РЗЭ.

Валентные колебания связей NH, CH и OH. В области 3150-3580 см⁻¹ лежат сложные полосы поглощения, смещающиеся при дейтерировании по связям NH до 2335-2460 см⁻¹ и относящиеся к валентным колебаниям связей NH и OH (по-видимому, кристаллизационного этанола). Однако идентифицировать отдельные компоненты, относящиеся к $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$, из-за сложности спектров в этой области затруднительно.

Частоты валентных колебаний связей CH метильной группы лежат, как обычно, в области 2865-3000 см⁻¹ и обладают средней интенсивностью. Можно отметить, что по сравнению со спектрами ацетилгидразиновых комплексов переходных металлов полосы $\nu(\text{CH})$ в рассматриваемом случае гораздо интенсивнее. Возможно, происходит наложение полос $\nu(\text{CH})$ ацетилгидразина и этанола.

Таблица 8
 Колебательные частоты (с.м⁻¹), найденные в ИК спектрах поглощения ацетилгидразиновых комплексов хлоридов РЗЭ, и их отнесение

ν	Форма колебаний (X—H или D)	Er(AH) ₂ Cl ₂ ·-0,5C ₂ H ₅ OH	Ni(AH) ₂ Cl ₂ ·-0,5C ₂ H ₅ OH	Eu(AH) ₂ Cl ₂ ·-0,5C ₂ H ₅ OH	Gd(AH) ₂ Cl ₂ ·-0,5C ₂ H ₅ OH	Er(AH) ₂ Cl ₂ ·-0,5C ₂ H ₅ OH	Tm(AH) ₂ Cl ₂ ·-0,5C ₂ H ₅ OH	Lu(AH) ₂ Cl ₂ ·-0,5C ₂ H ₅ OH
—	ν(OX)	~3465, 3320	3410, 3360	3470, ~3320	3475, 3320	3590, ~3480, ~3335?	3580, 3480, 3325п?	3580, ~3460, ~3350?
ν ₃ (A') ν ₂ (A') ν ₁₈ (A'')	ν(NX), ν _{as} (NX) ₂ , ν _s (NX) ₂	3230, 3152	3280п, 3220, 3155	3230, 3155	3230, 3155	3220п, 3160	3230п, 3160	3220п, 3160
2ν ₄ ?	—	3055	3070	3060	3060	3074	3070	3070
—	ν(CH ₂), ν(CH ₃)	~2980, 2935, 2865	2940, 2870	2990, 2938, 2865	~2995, 2940	2935, 2870	2995, 2935, 2870	2990, 2935п, 2870
ν ₃ (A')	ν(C=O), ν(CC), δ(XNX), δ(XNC), δ(NCO)	1660	1664	1660	1660	1660	1660	1660
—	δ(OX)	1640	1615	1620	1625	1620п	1625п	1625п
ν ₄ (A')	δ(NX ₂), δ(NNX)	1617, 1600	1600	1604	1605	1610	1610	1610
ν ₈ (A')	ν(CN), ν(CC), ν(C=O), δ(CCO), δ(NCO)	1570	1565	1567	1568	1565	1565	1567
—	δ _{as} (CH ₃)	1450, 1440	1435	1450, 1440	1440	1440	1440	1440
—	δ _s (CH ₃)	1380	1380	1380	1380	1380	1380	1380
ν ₆ (A')	ω(NX ₂), δ(XNC)	1340, 1325	1320	1343, 1322	1345, 1325	1330	1340п, 1325	1325

(продолжение табл. 8)

ν_a	Форма колебаний (X=H или D)	$\text{Pt}(\text{AH})_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$\text{Ni}(\text{AH})_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$\text{Eu}(\text{AD})\text{Cl}_2 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$\text{Gd}(\text{AH})_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$\text{Er}(\text{AH})_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$\text{Tm}(\text{AH})_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$\text{Lu}(\text{AH})_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$
$\nu_4(A')$	$\nu(\text{C}=\text{O}), \delta(\text{XNG}), \delta(\text{XNN})$	1203	1193, 1176	960	1210	1218, 1190	1215, 1192	1220, 1195
$\nu_6(A')$	$\nu(\text{NN}), \delta(\text{XNG}), \delta(\text{XNN}), \delta(\text{NCO})$?	1157	?	?	1175	1175	1180
$\nu_{14}(A'')$	$\tau(\text{NX}_2)$	1082	1080	858	1085	1080	1075	1080
—	?	1044	1050	1045	1045	1050	1048	1050
—	?	1008	1010	1008	1110	1012	1010	1015
—	?	952	992, 950	955	955	960	960	960
$\nu_{17}(A'')$	$\rho(\text{NX}_2)$	760	755	760	~760	730	750п, 730	790п, 730
$\nu_4(A')$	$\nu(\text{CN}), \delta(\text{XNN}), \delta(\text{CCO}), \delta(\text{NNG}), \delta(\text{CCN})$	663	665	665	665	665	665	668
$\nu_{10}(A')$	$\delta(\text{CNN}), \delta(\text{CCN}), \delta(\text{MNN}), \delta(\text{MOC}), \delta(\text{CCN})$	607	606	607	607	?	?	?
$\nu_{11}(A')$	$\nu(\text{MN}), \nu(\text{MO}), \delta(\text{CCO}), \delta(\text{CCN}), \delta(\text{MNN})$	487	480	495	495	495	~500	~500
$\nu_{12}(A')$	$\delta(\text{MO}), \nu(\text{MN}), \delta(\text{CCO}), \delta(\text{XNN})$?	?	?	?	?	?	?

Колебания с частотами 1500–1665 см⁻¹. В области ~1500–1665 см⁻¹ в спектрах имеются системы четырех полос поглощения. Наиболее интенсивная высокочастотная (1660–1665 см⁻¹) полоса при дейтерировании по связям NH смещается в низкочастотную область всего на ~30 см⁻¹; ее можно отнести к преимущественно валентным колебаниям карбонильной группы (полоса "амид-I"). В действительности, как было показано [93] в колебании с этой частотой изменяется не только связь C=O, но и связь CC и межсвязевые углы CNH, CCH, HNH, NCO, CNH и NNH.

Две полосы поглощения около 1600–1640 см⁻¹ исчезают при дейтерировании и, следовательно, относятся к $\delta(\text{OH})$ (высокочастотная) и "ножничным" деформационным колебаниям аминогруппы. В спектре дейтерированного комплекса им соответствуют, по-видимому, полосы в области 1140–1210 см⁻¹.

Четвертая полоса около ~1565–1570 см⁻¹ при дейтерировании смещается на ~60 см⁻¹. Согласно [93] ее можно отнести к сложному валентно-деформационному колебанию, в котором колеблются связи CC, CN, C=O и целая совокупность межсвязевых углов.

Деформационные колебания. Полосы антисимметричных и симметричных деформационных колебаний метильной группы лежат, как обычно, в области ~1435–1450 и 1370–1380 см⁻¹ соответственно и незначительно смещаются при дейтерировании по связи NH.

К "веерным" деформационным колебаниям аминогруппы ($\omega(\text{NH}_2)$) отнесены полосы около 1320–1340 см⁻¹. В спектре дейтерированного комплекса им соответствуют, по-видимому, полосы поглощения около 1003–1018 см⁻¹.

Характерным для спектров всех исследованных ацетилгидразино-вых комплексов РЗЭ является наличие интенсивных расщепленных или синглетных полос в областях 1176–1210 и 1075–1085 см⁻¹, исчезающих при дейтерировании и относящихся, следовательно, к деформа-

сионным колебаниям с участием связей NH. По-видимому, в спектрах дейтерированного комплекса им соответствует полосы около 960 и 858 см^{-1} . Анализ нормальных колебаний координированного ацетилгидразина показал [93], что первая из этих полос относится к деформационным колебаниям преимущественно углов HNC и HNN, т.е. к деформационным колебаниям иминогруппы, а вторая — к крутильным колебаниям аминогруппы ($\tau(\text{NH}_2)$).

К маятниковым колебаниям аминогруппы ($\rho(\text{NH}_2)$) отнесены полосы в интервале 730–760 см^{-1} . В спектре дейтероаналога им соответствует, вероятно, полоса около 538 см^{-1} .

Колебания с участием связей металл-лиганд. В области 400 – 600 см^{-1} в спектрах имеются две системы полос поглощения. Однако, исходя из аналогии со спектрами ацетилгидразиновых комплексов переходных металлов, отнести их к колебаниям, в которых существенно деформируются связи металл-азот и металл-кислород, затруднительно. Можно лишь сделать сугубо предположительное отнесение полос поглощения около 500 см^{-1} к $\nu(\text{MN})$. Частоты же $\nu(\text{MO})$ лежат, по-видимому, ниже 400 см^{-1} .

Таким образом, полученные результаты показывают, что в исследованных ацетилгидразиновых комплексах РЗЭ, молекулы ацетилгидразина выступают в роли бидентатных лигандов, образуя обычные металл-гидразидные циклы вышеуказанного типа.

Комплексы с гидразидом салициловой кислоты (комплексы типа I)

Проведенные исследования показали, что при реакциях в этанольных растворах хлоридов РЗЭ с гидразидом салициловой кислоты в описанных выше условиях (глава II) образуются соединения состава $\text{M}(\text{o-OVN})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, где $\text{M} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$;
 $\text{o-OVN} = \text{o-НОС}_6\text{H}_4\text{CONHNH}_2$

ИК спектры поглощения синтезированных комплексов аналогичны, что указывает на аналогичное строение соединений. В области

$\sim 3050-3350 \text{ см}^{-1}$ в спектрах исследованных соединений имеются сложные широкие полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей NH амино- и иминогрупп, а также групп OH кристаллизационного этанола.

Сравнение спектров комплексов со спектром некоординированного гидразида салициловой кислоты, а также со спектрами комплексных соединений других переходных металлов с тем же гидразидом [141, 142] показывает, что молекулы гидразида салициловой кислоты присутствуют в комплексах в амидной таутомерной форме и связаны с атомами изученных в данной работе РЗЭ через атом азота аминогруппы и атом кислорода карбонильной группы.

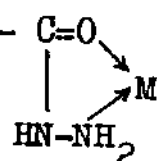
Полоса "амид-I", найденная в ИК спектре свободного (не координированного) гидразида салициловой кислоты около 1688 см^{-1} , в ИК спектрах соединений $M(o\text{-OH})_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$ лежит около $1650-1653 \text{ см}^{-1}$, т.е. смещена в длинноволновую область на $\sim 30-40 \text{ см}^{-1}$, что указывает на координацию молекул гидразида салициловой кислоты через атом кислорода карбонильной группы.

В области $400-600 \text{ см}^{-1}$ в спектрах изученных соединений присутствуют несколько полос поглощения. Однако обоснованно отнести эти полосы к колебаниям, в которых существенно деформируются связи металл-азот и металл - кислород затруднительно. Поэтому отнесение этих частот, данное в таблице можно рассматривать лишь как сугубо предположительное.

Отнесение остальных полос поглощения, найденных в ИК спектрах поглощения изученных соединений, дано в табл.10. Это отнесение проведено с учетом расчетных данных, полученных в [93], а также исходя из сравнения спектров комплексных соединений переходных металлов с гидразидом салициловой кислоты и их дейтероаналогов, принимая во внимание обычные [161] интервалы характеристических частот. В табл.10 нумерация дана для тех частот, которые

анализировались в [93] расчетным путем.

Таким образом, можно считать доказанным, что РЗЭ (в состоянии окисления 3+) способны образовывать комплексы с такими типичными бидентатными лигандами, как первичные гидразиды. Координационное число атомом РЗЭ в соединениях $M(o-OH)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$, очевидно, не ниже 8, так как каждая молекула, $o-OH$, как показано выше, участвует в образовании металлоцикла



крайней мере два координационных места. При этом нельзя исключить и возможность участия в связях с РЗЭ и атома кислорода недиссоциированной гидроксильной группы $o-OH$, а также молекулы этанола (хотя последний может быть и кристаллизационным) и хлорид-ионов. В водных растворах все хлорид-ионы отщепляются (о чем свидетельствуют измерения электропроводности); однако из этого факта еще нельзя сделать вывод о том, что и в кристаллическом состоянии хлорид-ионы должны обязательно находиться во внешней сфере.

В табл.9 сопоставлены некоторые свойства полученных комплексов. Из приведенных данных следует, что, несмотря на увеличение числа f -электронов и уменьшение ионного радиуса РЗЭ, при переходе $\text{Pr} \rightarrow \text{Lu}$ не обнаруживается (в пределах точности проведенных экспериментов) монотонное изменение т.пл. или частот "амид-I". Правда, можно заметить общую тенденцию в изменении электропроводности водных растворов комплексов (увеличение в ряду $\text{Pr} \rightarrow \text{Lu}$). Частоты же "амид-I" изменяются мало (как и другие частоты, см. табл.10). Следовательно, состояние координационных связей во всех изученных комплексах хлоридов РЗЭ с гидразидом салициловой кислоты примерно одинаково.

Таблица 9

Некоторые свойства комплексов хлоридов РЗЭ с гидразидом салициловой кислоты $M(o-OH)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$

М	Электронная конфигурация $M(III)$	Радиус $M^{3+}, \text{Å}$	Цвет комплекса	$\mu, \text{ом}^{-1}\text{см}^2$ •МОЛЬ ⁻¹ при 25° $V=1000$ л. •МОЛЬ ⁻¹	Т.пл., °С	$\nu(CO), \text{см}^{-1}$
Pr	$4f^2$	1,013	светло-желтый	335	168	1653
Nd	$4f^3$	0,995	серый	351	152	1650
Eu	$4f^6$	0,950	желтый	360	160	1650
Gd	$4f^7$	0,938	светло-желтый	365	165	1650
Er	$4f^{11}$	0,881	розовый	375	155	1652
Tm	$4f^{12}$	0,869	белый	385	162	1650
Lu	$4f^{14}$	0,848	белый	394	172	1653

б) ИК спектры поглощения комплексов РЗЭ с депротонированными остатками гидразида салициловой кислоты (комплексы типа II)

При реакциях хлоридов или нитратов празеодима, неодима, европия, гадолиния, эрбия, тулия и лютеция с гидразидом салициловой кислоты в слабощелочных растворах выделены комплексные соединения, не содержащие Cl^- , NO_3^- и содержащие отрицательно заряженные анионы гидразида салициловой кислоты L ($L = o-NO_2C_6H_4CONNH_2$). В качестве примера на рис.5 представлены некоторые из полученных ИК спектров поглощения указанных соединений. Волновые числа максимумов полос поглощения даны ниже (см^{-1} , п - перегиб на полосе поглощения):

$PrL_3 \cdot nH_2O$: 420 п, 450, 505, 538, 555, 575, 615, ~657, 668, 705, 755, 790, 800, 840, 853, 865, 920, 955, 1010, 1040, 1090,

Таблица 10
Колбательные частоты (с.м⁻¹), найденные в ИК спектрах поглощения комплексов РЗ с гидразидом салициловой кислоты, и их отнесение

ν_n	Формы колебаний	$\text{Pr}_2\text{L}_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{NdL}_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{EuL}_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{GdL}_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{ErL}_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{TmL}_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{LuL}_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
$\nu_1(A')$, $\nu_2(A')$	$\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$	3330, ~3280	3330, 3280п, 3170	3280, ~3170	3280п, 3170	~3160	~3300, ~3150	~3300, ~3150
$\nu_{10}(A'')$								
$\nu_3(A')$	$\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{CC})$, $\delta(\text{HNN})$, $\delta(\text{HNC})$, $\delta(\text{NCO})$	1653	1650	1650	1650	1652	1650	1653
$\nu_4(A')$	$\delta(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{NHN})$	1615	1615	1615	1616	1618		1618
$\nu_5(A')$	$\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CO})$, $\delta(\text{CCO})$, $\delta(\text{NCO})$	1550	1578	1545	1550	1550	1550	1550
$\nu_6(A')$	$\omega(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{HNC})$	1330	1325	1324	1325	1325	1328	1330
$\nu_7(A')$	$\nu(\text{CO})$, $\delta(\text{HNC})$, $\delta(\text{HNN})$	1210	1200	1200	1200	1205	1205	1220
$\nu_8(A')$	$\nu(\text{NN})$, $\delta(\text{HNC})$, $\delta(\text{HNN})$, $\delta(\text{NCO})$	1140	1140	1120	1120	1130	1140	1145
$\nu_{16}(A'')$	$\tau(\text{NH}_2)$	1055, 1040	1040	1052, 1040	1053, 1040	1055, 1040	1055, 1040	1055, 1040
$\nu_{17}(A'')$	$\rho(\text{NH}_2)$	830	830	830	830	830	830	830
$\nu_9(A')$	$\nu(\text{CN})$, $\delta(\text{HNN})$, $\delta(\text{CCO})$, $\delta(\text{NCC})$, $\delta(\text{CCN})$							
$\nu_{10}(A')$	$\delta(\text{CNN})$, $\delta(\text{OCN})$, $\delta(\text{MNN})$, $\delta(\text{MOC})$, $\delta(\text{CCN})$	665	670	665	665	667	667	665
$\nu_{11}(A')$	$\nu(\text{MN})$, $\nu(\text{MO})$, $\delta(\text{CCO})$, $\delta(\text{HNN})$	573	568	570	570	570	573	575
$\nu_{12}(A')$	$\nu(\text{MO})$, $\nu(\text{MN})$, $\delta(\text{CCO})$, $\delta(\text{HNN})$	480	465	470	472	476	480	482

III0, II50, II60, II94, I2I5, I250, ~I272, I3I2, I330, I380,
~I4I0, I455, I495, I540, I575, I605, I630, ~2730, ~2850, 2950,
3050, ~3I40, 3285.

NdL₃·H₂O : 450, 505, ~537, ~562, ~580, 6I5, 655, 670n, 705,
755, 790, 800 n, 840, 865, 900, ~9I8, 955, I040, I090, III0,
II50, II60, I200 n, I2I5, I245, I270, ~I3I0, I330, I385, I405,
I455, I495, I540, I575, I603, I630, 2740, ~2850, 3050, ~3I45,
3280, ~3420.

EuL₃ : 430, 450, 505, 525 n, 540, ~562, 6I5, 655, 670, 705,
730, 755, 790, 805, ~842, 865, 900, 920, 955, 975, I040, I090,
III0, II50, II60, I220, I260, I270, ~I3I2, I335, ~I375, I4I0,
~I455, I495, I550, ~I580, I605, I630, ~2840, 3050, ~3I45, 3280.

GdL₃·H₂O : 445, ~470, ~532, 570, 585, ~662, ~698, 760,
795 n, 830, 840, 865, 895, 920, 960, I040, I090, III5, II55,
I200, ~I258, I320 n, I340, ~I370, I405, I470, I495, I535, ~I574,
I605, ~I632, 2800 n, ~3055, ~3I55, ~3300.

ErL₃·H₂O : 440, 475, 535, 570, 585, ~663, 695, 760, 795 n,
830, 840, 870, 895, 960, 980 n, I040, I090, ~III2, II60, ~I200,
I255, I320 n, I335, I375, I405, I470, I495, I535, I575, I605,
I630, 3055, ~3I50, ~3300.

TmL₃ : ~438, 5I0, 530, ~562, ~6I0, 655, 670, ~705, 735, 760,
790, 805, 845, 865, 920, 955, 990, I040, I090, II50, II60, I220,
I270, I3I0, I375, I4I0, I495, I550, I580, I604, ~I630, ~2850,
2920, ~3050, ~3I55.

LuL₃ : 440, ~480, 5I5, 535, 575, 585, ~667, 695, 775, 795,
825, 845, 900, 950, 965, I040, I090, III5, II35, II55, I200,
I220 n, I255, I305, I340, I370, I405, I470, I490 n, I535, ¹⁵⁷⁵I605,
~I630, ~3055, ~3I50, ~3320.

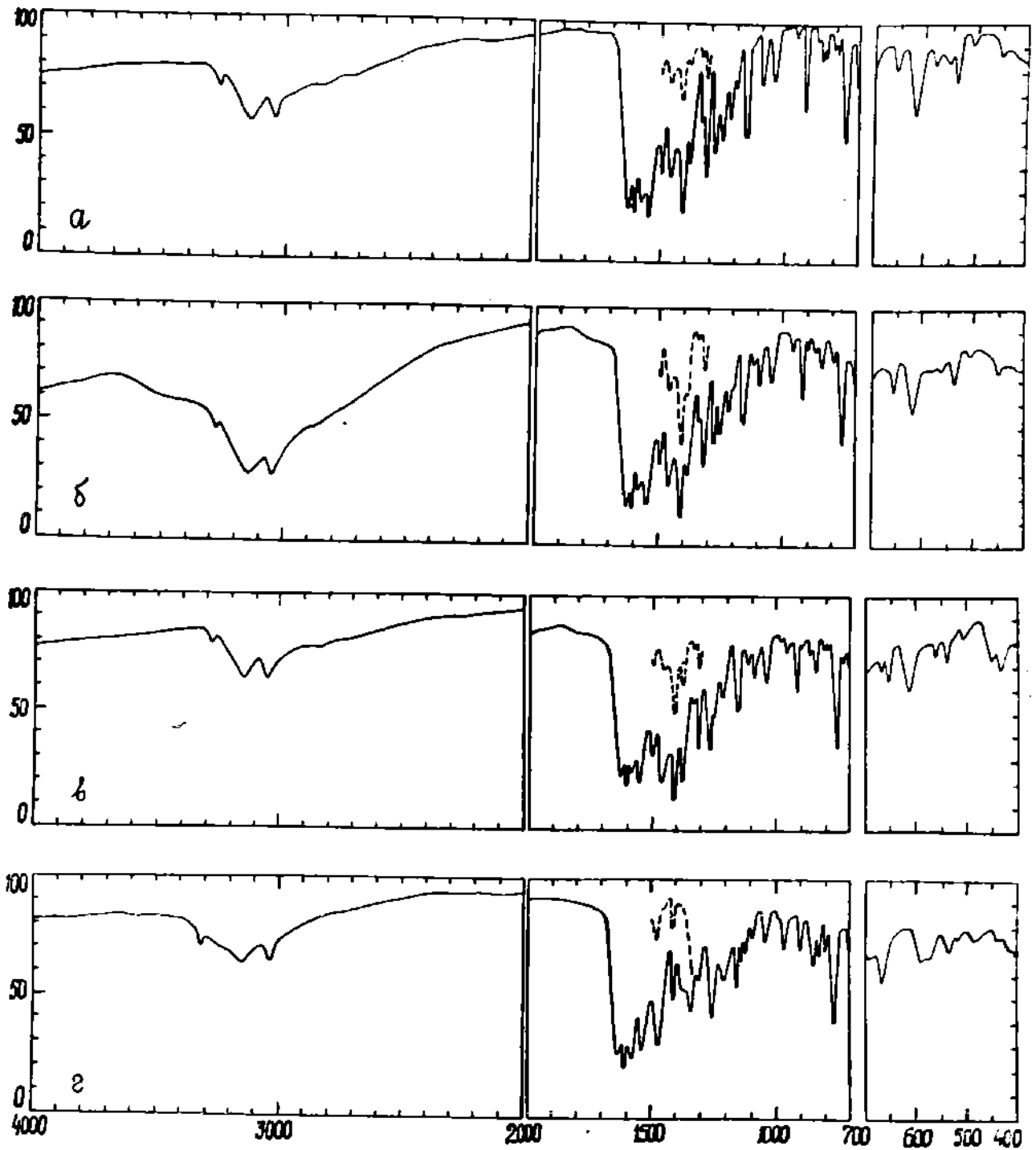
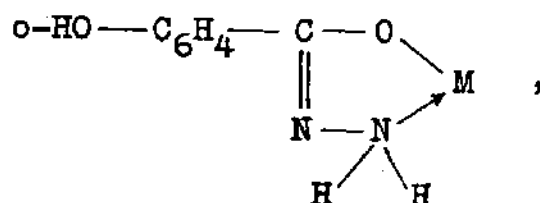


Рис. 5. ИК спектры поглощения в вазелиновом (400–2000 см^{-1}) и фторированном (2000–4000 см^{-1} и пунктир) маслах:
а - $\text{Pr}(\text{o-НОС}_6\text{H}_4\text{CONNH}_2)_3$; б) - $\text{Nd}(\text{o-НОС}_6\text{H}_4\text{CONNH}_2)_3$;
в - $\text{Eu}(\text{o-НОС}_6\text{H}_4\text{CONNH}_2)_3$; г - $\text{Lu}(\text{o-НОС}_6\text{H}_4\text{CONNH}_2)_3$.

По аналогии с комплексными соединениями переходных металлов с гидразидами салициловой кислоты [I4I, I42], бензоилгидразином [II4] и метанитробензоилгидразином [I3I] можно предположить, что в изученных в данной работе комплексах также осуществляются металлоциклы



где М - атом изученного РЗЭ, т.е. в комплексах присутствуют депротонированные остатки имидоалкогольной формы гидразида салициловой кислоты.

В табл. II дано отнесение колебательных частот, найденных в ИК спектрах поглощения синтезированных соединений. Это отнесение проведено, исходя из тех же принципов, что и в [II4, I3I, I4I, I42].

В области $\sim 3140-3400 \text{ см}^{-1}$ обнаружены две системы полос поглощения. Высокочастотные полосы около $3300-3400 \text{ см}^{-1}$ отнесены к валентным колебаниям кристаллизационной воды, а низкочастотные - преимущественно к валентным колебаниям связей NH группы NH_2 . Эти частоты смещены в длинноволновую область по сравнению со спектром свободного лиганда из-за образования связей $\text{M} \leftarrow \text{NH}_2$.

Полосы поглощения преимущественно валентных колебаний связей $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}-\text{O}$ лежат около ~ 1630 и 1405 см^{-1} соответственно. Следует отметить, что частоты $\nu(\text{C}=\text{N})$ и $\nu(\text{C}-\text{O})$ лежат на $\sim 20-30 \text{ см}^{-1}$ выше по сравнению с аналогичными частотами для комплексов переходных металлов [II4, I3I, I4I, I42].

Отнесение остальных колебательных частот следует из табл. II. Это отнесение можно рассматривать как наиболее вероятное, но его нельзя считать окончательным.

Полученные результаты позволяют предположить, что координа-

Т а б л и ц а II

Некоторые колебательные частоты (см⁻¹), найденные в ИК спектрах поглощения комплексов соединений р.з. с депротонированной формой гидрата соляной кислоты, к их отнесение

ν_{11}	Отнесение *	PrL ₃ ·H ₂ O	NiL ₃ ·H ₂ O	EuL ₃	GdL ₃ ·H ₂ O	ErL ₃ ·H ₂ O	TmL ₃	LuL ₃
$\nu_1(A'')$	$\nu(OH)$	3285	3280; ~3420	3280	~3300	~3300	?	3320
$\nu_{12}(A'')$	$\nu(NH_2)$	~3140	~3145	~3145	~3155	~3150	~3155	~3150
—	$\nu(CH)$	3050	3050	3050	~3055	3055	~3050	3055
$\nu_2(A')$	$\nu(CN), \nu(CO), \delta(HNH), \delta(OCN), \delta(MNH)$	1630	1630	1630	1632	1630	~1630	~1630
$\nu_3(A')$	$\delta(HNH), \delta(MNH), \delta(OCN), \delta(HNN)$	1605	1603	1605	1605	1605	1604	1606
—	ν кольца	1575	1575	1580	~1574	1575	1580	1575
—	ν кольца	1495	1495	1495	1495	1495	1495	1490a
—	ν кольца	1455	1455	~1455	1470	1470	?	1470
$\nu_4(A')$	$\nu(CO), \nu(CN), \nu(NN), \delta(CCN), \delta(CCO)$	~1410	1405	1410	1405	1405	1410	1405
—	$\delta(CH)$	1312	~1310	~1312	1320	1320	1310	1305
$\nu_5(A')$	$\delta(HNN), \delta(MNH)$	1250	1245	1250	~1258	1255	1270?	1255
—	$\delta(CH)$	1194	1200	1220	1200	~1200	1220	1200
$\nu_{14}(A'')$	$\delta(MNH), \delta(HNN)$	1150, 1160	1150, 1160	1150, 1160	1155	1150	1150, 1160	1155
—	$\delta(CH)$	1110	1110	1110	1115	~1112	?	1115
$\nu_6(A')$	$\nu(NN), \nu(CO), \nu(CO), \delta(CCN), \delta(HNN)$	1090	1090	1090	1090	1090	1090	1090
—	$\delta(CH)$	955	955	955	960	960	955	965
—	$\delta(CH)$	853	840	842	840	840	845	845
$\nu_{15}(A'')$	$\delta(HNN), \delta(MNH)$	705	705	705	~698	695	705	695
$\nu_7(A')$	$\nu(CN), \nu(NN), \delta(CNN), \delta(CCO), \delta(CCN)$	615	615	615	585	585	~610	585
$\nu_8(A')$	$\nu(MN), \delta(CNN), \delta(MNN), \delta(HNN)$	538	~537	540	~532	535	530	535
$\nu_9(A')$	$\nu(MN), \delta(OCN), \delta(CCN), \delta(CNN), \delta(MOC)$	505	505	505	?	?	510	515
$\nu_{10}(A')$	$\nu(MO), \delta(CCO), \delta(CCN), \delta(MOC), \delta(OCN)$	450	405?	450	445	440	~438	440

* M=Pr, Nd, Eu, Gd, Er, Tm или Lu.

ционное число атомов РЗЭ в изученных комплексах равно шести; молекулы воды, видимо, кристаллизационные.

в) ИК спектры поглощения комплексных соединений нитратов РЗЭ с гидразидами уксусной и каприновой кислот

При взаимодействии нитратов Pr, Nd, Eu, Gd, Er, Tm, Lu с гидразидами уксусной и каприновой кислот в этанольных или водно-этанольных растворах синтезированы комплексные соединения состава $M(АН)_4(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ и $M(НС)_4(NO_3)_3$, где М - атом указанного РЗЭ, $n = 0$ или $0,5$, АН и НС молекулы ацетилгидразина и гидрида каприновой кислоты соответственно. Ниже кратко излагаются результаты изучения ИК спектров поглощения этих соединений. Некоторые из полученных спектров представлены на рис. 6-9. Волновые числа максимумов полос поглощения даны ниже (cm^{-1} , n - перегиб на полосе поглощения):

Pr(АН)₄(NO₃)₃·0,5H₂O: ~425, 445, 480, ~520, ~600, 660, 720, 832, 930, 955, 1005, 1050, 1072, 1190, 1320 n , 1340, 1380, 1440, 1550, 1620, 1665, 2400?, 2840, 2895, 2940 n , 3080, ~3200, 3270, 3450.

Nd(АН)₄(NO₃)₃·0,5H₂O: 485, ~525, 590, 600, 665, ~740, 835, 955, 1015, 1050, 1075, 1170, 1200, 1330, 1390, 1415, 1580 n , ~1610, ~1666, 2410, 2890, 2945 n , ~3000, 3080, 3190, 3275, 3335, 3385, ~3580.

Eu(АН)₄(NO₃)₃·0,5H₂O: 480, 535, 565, ~607, ~662, ~700, 720, 740, 832, 960, 1015, 1050, 1070, 1080, 1165, 1180, 1196, 1320, 1345, 1385, 1425, 1575, 1615, 1665, 2890, 2950 n , ~3000, 3090, 3215, 3280, 3340.

Gd(АН)₄(NO₃)₃: ~408, ~487, 508, ~600, 665, 720, 740, 833, 960, 1015, 1050, 1070, 1080, 1170, 1190, 1205, 1235 n , 1320, 1345, 1380, 1420, 1570, 1615, 1665, 2890, 2940, ~3000, 3090, 3220, 3276, 3340.

Er(AH)₄(NO₃)₃ : ~490, 505n, 600, 665, 720, 740, 835, 960, 1018, 1050, 1075, 1080, 1170, 1190, 1205, 1320, 1345, 1390, 1415, 1565, ~1612, ~1666, 2894, 2942, ~3000, 3085, 3220, 3275 n, 3340n .

Tm(AH)₄(NO₃)₃ : ~450, 495, 590, 635, 660, ~705, 830, 990, 1060, 1080, 1125, 1170, 1190, 1260, 1295, 1330 n, 1390, 1435n, 1565, 1620n, 1670, 2880, 2935, ~3000, 3075, ~3240.

Lu(AH)₄(NO₃)₃ : ~490, 600, 665, 720, 740, 830, 965, 1015, 1050, 1070, 1090, 1170, 1190, 1210, 1240n, 1320, 1345, 1390, 1415n, 1570, 1615, 1665, 2890, 2945, ~3000, 3085, ~3220, 3340.

Pr(HC)₄(NO₃)₃ : ~483, 510, 540, 585, 646, 690, 730, 748, 780, 818, ~830, 890, 940, ~965, 1050, 1070, 1115, 1150, 1170, 1215, 1242, 1288, 1315, 1335, 1365, 1386, 1435, 1475, 1496, 1544, 1610, 1663, 2855, 2930, 2960, ~3085, 3204, 3235, 3285, 3335 n.

Nd(HC)₄(NO₃)₃ : ~480, 512, 545, 587, 645, 725, 745, ~778, 815, 835, 895, 925, 945n, 970, ~1047, 1065, 1110, 1155, 1175, 1210, 1245, ^{1290,} 1310, 1365, 1390, 1440, 1470, 1495, 1540, 1610, 1660, 2855, 2925, 2960, ~3080, 3210, 3230, 3290, 3330 n.

Eu(HC)₄(NO₃)₃ : 465 n, 485, ~515, 545, 595, 615, 640, 660, 730, 790, 820, 832, 870, 888, 925, 963, 1048, 1070, 1120, 1170, 1213, 1240, 1298, 1318, 1334, 1365, 1385, 1405, 1420, 1476, 1492, 1545, 1570, ~1615, 1662, 2860, 2930, 2960, ~3080, ~3226, ~3300.

Gd(HC)₄(NO₃)₃ : ~465, 485, ~512, 545, 580, 644, 696, 725, 748, 785, 820, 833, 890, 944, 966, 1053, 1070, 1110, 1150, 1172, 1212, 1240, ^{1290,} 1314, 1365, 1390, 1445, 1468, 1492, 1540, 1613, 1660, 2855, 2920, 2960, ~3080, 3212, 3230, 3300.

Er(HC)₄(NO₃)₃ : ~468, 485, 532, 565, ~608, 645, 665, 725, 820, ~828, 870, 895, 935, 970, 1055, 1070 n, 1112, 1160, 1180 n, 1210 n, 1290, 1305 n, 1365, 1387, 1442, 1470, ~1500, 1540, 1560, 1615, ~1663, 2853, 2932, 2960, ~3080, 3145, ~3230, 3285, 3300 n.

$Tm(NO_3)_4(NO_3)_3$: ~485, 505, 535, ~630, 645, 715, 730, 755, 820, 830, 870, 930, 970, 1045, 1055, ~1072, 1116., 1165, 1175, 1265, 1346, 1365, 1380, 1420, 1445, ~1480, 1540, 1616, 1660, 2860, ~2935, 2965, 3240, ~3290.

$Lu(NO_3)_4(NO_3)_3$: ~485, 500, 540, 645, 755, 815, 830, 875n, 930, 970, 1035, 1050, 1075, 1115, 1165, 1170, 1280; 1330, 1415, 1448, 1484, 1535, 1612, 1660, 2856, 2935, 2962, 3245, ~3300.

Комплексы с ацетилгидразином. В табл. I2 дано отнесение колебательных частот, найденных в ИК спектрах поглощения ацетилгидразиновых комплексов нитратов РЗЭ. Это отнесение сделано, исходя из тех же принципов, что и для комплексных соединений хлоридов РЗЭ с ацетилгидразином (см. выше). Следует отметить, что вероятность отнесения всех частот неодинакова. Полученные результаты показывают, что молекулы ацетилгидразина связаны с атомами изученных РЗЭ, как обычно, через атомы азота аминогруппы и кислорода карбонильной группы.

Рассмотрение спектров изученных ацетилгидразиновых комплексов нитратов РЗЭ показывает, что состояние групп NO_3^- в комплексах близко к состоянию нитрат-ионов. Действительно, в спектрах обнаружены частоты, соответствующие нитрат-ионам, и не найдены частоты типичных координированных нитратогрупп.

Комплексы с гидразином каприновой кислоты. Анализ ИК спектров поглощения комплексов нитратов РЗЭ показывает, что молекулы указанного гидразида аналогично ацетилгидразину координированы с атомами металлов через атомы азота аминогруппы и атом кислорода карбонильной группы, образуя пятичленные металлгидразидные циклы вышеуказанного типа I. Действительно, частоты преимущественно валентных колебаний связей NH группы NH_2 смещены в длинноволновую область на 100-150 cm^{-1} по сравнению со спектром свободного (некоординированного) гидразида каприновой кислоты, что обычно наб-

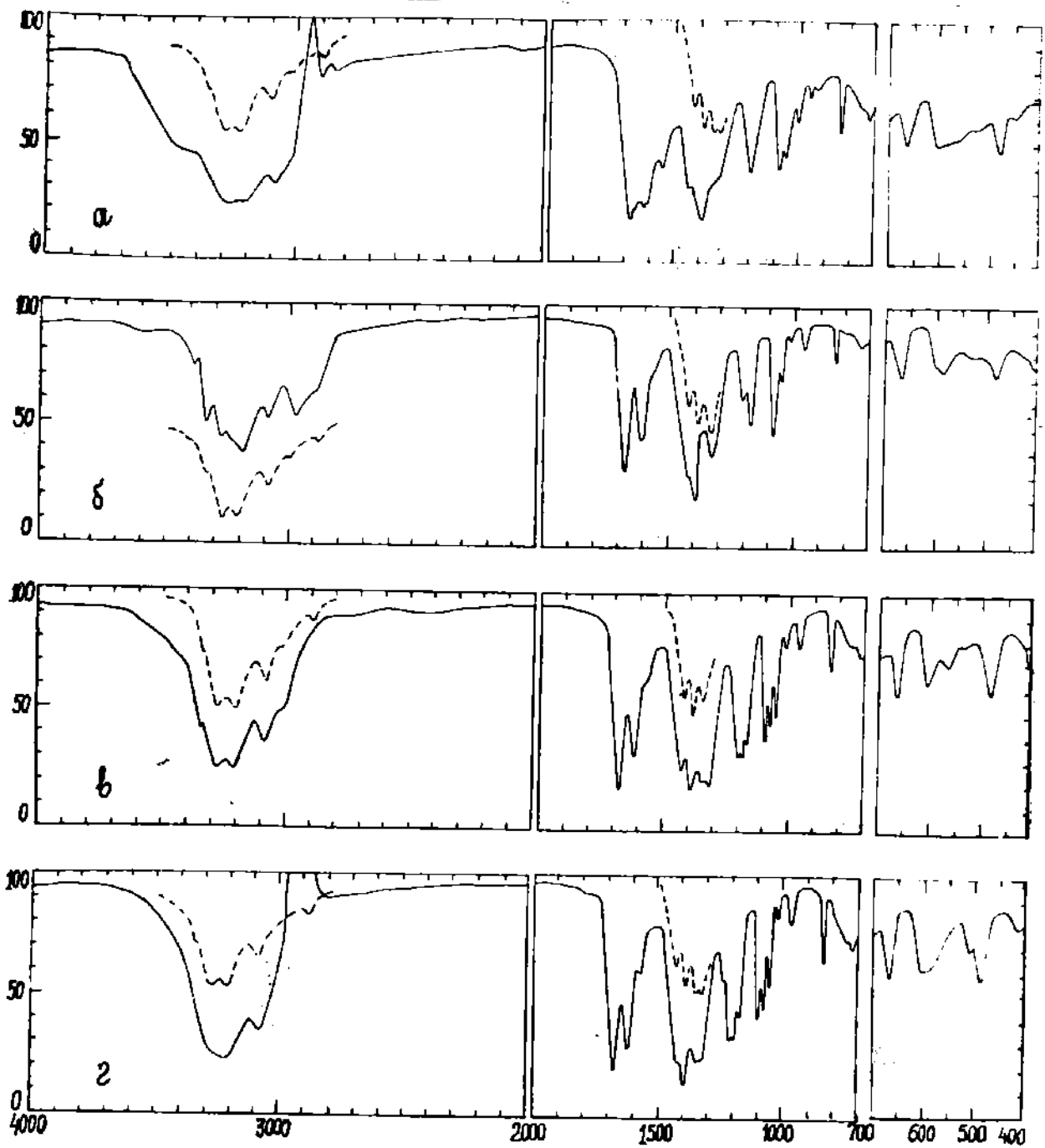


Рис. 6. ИК спектры поглощения в вазелиновом (400–2000 cm^{-1})
и фторированном (пунктир) маслах:
а - $\text{Pr}(\text{АН})_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; б - $\text{Nd}(\text{АН})_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$;
в - $\text{Eu}(\text{АН})_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; г - $\text{Gd}(\text{АН})_4(\text{NO}_3)_3$.

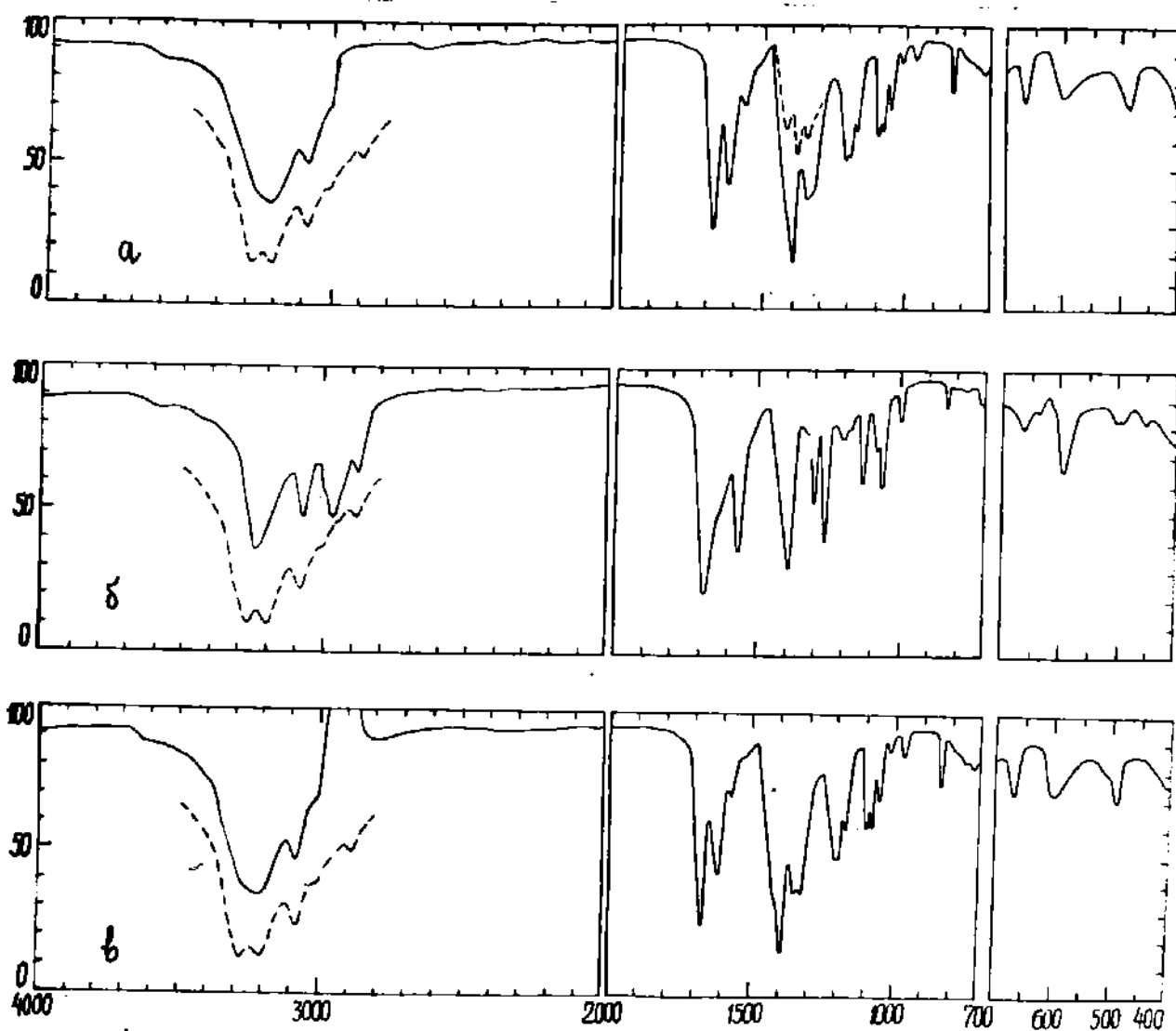


Рис. 7. ИК спектры поглощения в вазелиновом ($400-4000 \text{ см}^{-1}$)

и фторированном (пунктир) маслах:

а - $\text{Er}(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_3$;

б - $\text{Tm}(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_3$;

в - $\text{Lu}(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_3$.

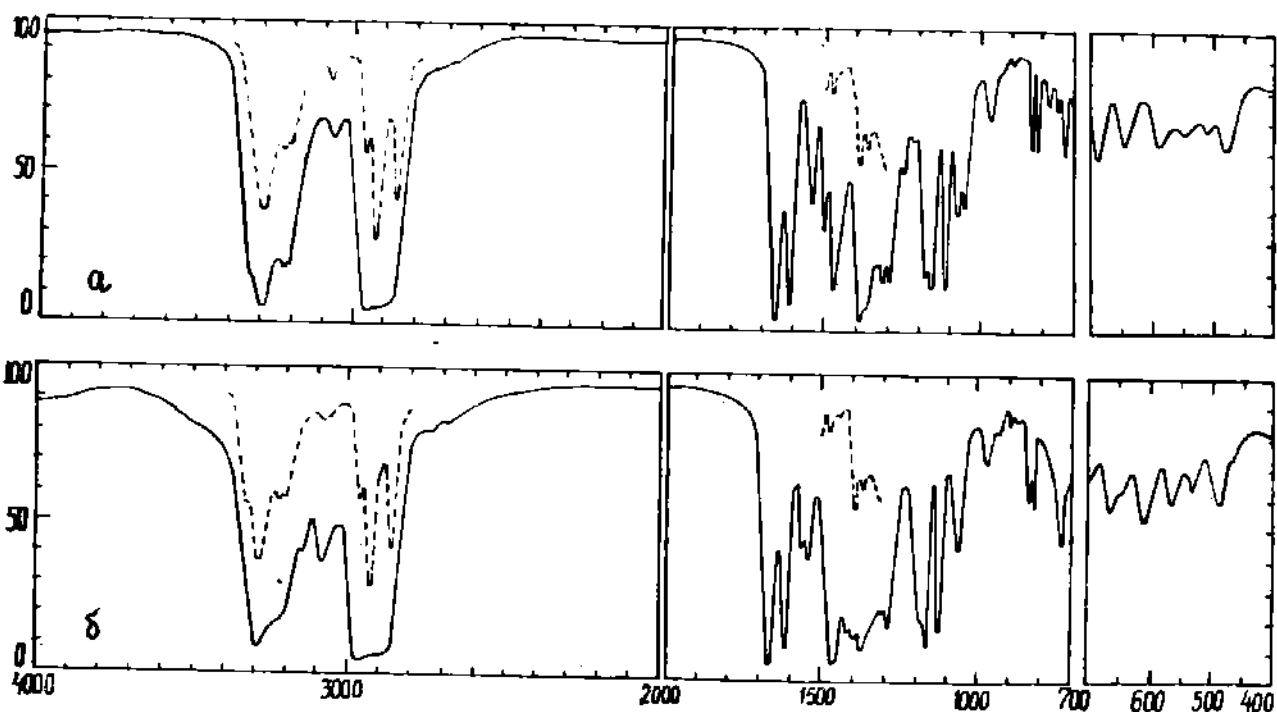


Рис. 8. ИК спектры поглощения в вазелиновом ($400-4000 \text{ см}^{-1}$) и фторированном (пунктир) маслах:
а - $\text{Nd}(\text{HC})_4(\text{NO}_3)_3$; б - $\text{Er}(\text{HC})_4(\text{NO}_3)_3$.

людается в спектрах гидразидных комплексов при координации гидразидов через атомы азота аминогруппы. С другой стороны, частоты преимущественно валентных колебаний связей $\text{C}=\text{O}$ карбонильной группы в спектрах исследованных комплексов понижены на $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектрами некоординированного гидразида каприновой кислоты, что указывает на одновременную связь гидразида с атомами РЗЭ через атом кислорода карбонильной группы (частоты валентных колебаний связей NH и $\text{C}=\text{O}$ в спектре кристаллического гидразида каприновой кислоты понижены из-за образования водородных связей).

Сравнение ИК спектров поглощения ацетилгидразиновых комплексов нитратов РЗЭ со спектрами соединений нитратов тех же РЗЭ с гидразидом каприновой кислоты показывает, что спектры послед-

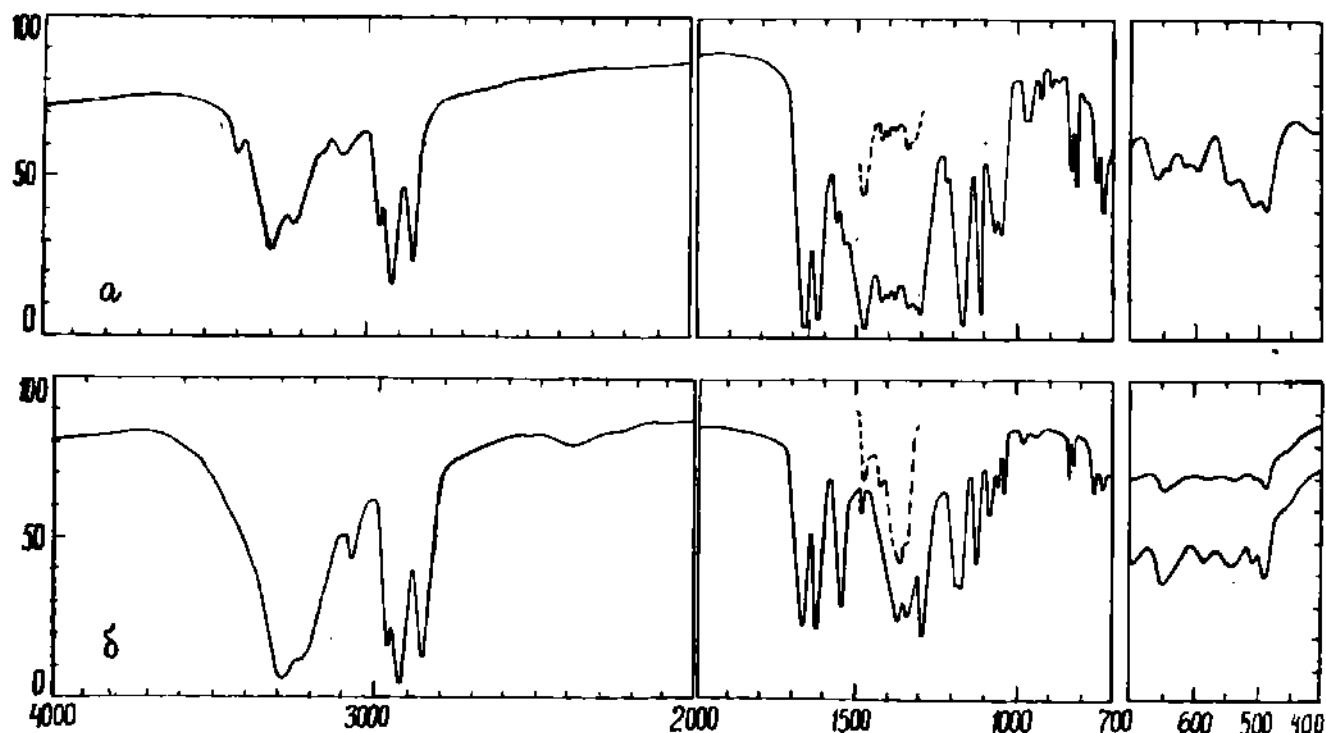


Рис. 9. ИК спектры поглощения в вазелиновом (400–2000 см^{-1}) и фторированном (2000–4000 см^{-1} и пунктир) маслах; а - $\text{Eu}(\text{HC})_4(\text{NO}_3)_3$; б - $\text{Tm}(\text{HC})_4(\text{NO}_3)_3$.

них в областях поглощения групп NO_3^- носят более сложный характер. В частности, в спектрах комплексов РЗЭ с гидразидом каприновой кислоты около $\sim 1380 \text{ см}^{-1}$ присутствуют сложные интенсивные полосы поглощения, отнесенные к $\nu(\text{NO}_3)$ (табл. I3). В области $815\text{--}830 \text{ см}^{-1}$ во всех спектрах обнаружены расщепленные на два компонента полосы поглощения средней интенсивности. Эти полосы предположительно отнесены к $\delta(\text{NO}_3)$. Следует отметить, что указанные полосы в спектре свободного HC отсутствуют.

Исходя из вышеуказанного, трудно судить, какую функцию выполняют группы NO_3^- в комплексах РЗЭ с HC (являются координированными или ионными).

Отнесение большинства колебательных частот, найденных в ИК спектрах комплексов нитратов РЗЭ с гидразидом каприновой кисло-

Таблица 12
Колебательные частоты (см⁻¹), найденные в ИК спектрах поглощения ацетилгидразинолных комплексов нитратов р.з.з., я их отнесение

ν_n	Отнесение	$\nu(\text{NH}_2)$ (NO ₂)*	$\nu(\text{NH})$ (NO ₂)*	$\nu(\text{AH})$ (NO ₂)*	$\nu(\text{AH})$ (NO ₂)*	$\nu(\text{AH})$ (NO ₂)*	$\nu(\text{AH})$ (NO ₂)*	$\nu(\text{AH})$ (NO ₂)*	$\nu(\text{AH})$ (NO ₂)*
-	$\nu(\text{OH})$	~3450	3385, ~3580	?	-	-	-	-	-
$\nu_1(A')$	$\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$	3080, ~3200, ~3270	3080, 3190, 3080, 3215, 3275, 3335, 3280, 3340	?	3090, 3220, ~3270, 3370	3085, ~3220, 3275н, 3310н	3075, ~3240	3085, ~3220, 3340	-
-	$\nu(\text{CH}_2)$	2840, 2895, 2940 н	2890, 2945н, ~3000	?	2890, 2940, ~3000	2894, 2942, ~3000	2880, 2935, ~3000	2890, 2945, ~3000	-
$\nu_3(A')$	$\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{CC})$, $\delta(\text{HNH})$, $\delta(\text{HNC})$, $\delta(\text{NCO})$	1615	~1666	1665	1665	~1666	1670	1665	1665
$\nu_4(A')$	$\delta(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{NHNH})$	~1020	1010	1015	1015	~1012	1020 н	1015	1015
$\nu_5(A')$	$\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CO})$, $\delta(\text{CCO})$, $\delta(\text{NCO})$	1550	1580 н	1575	1570	1565	1565	1570	1570
-	$\delta_{\text{as}}(\text{CII}_2)$	1440	1415	1425	1420	1415 н	1435 н	1415 н	1415 н
-	$\nu(\text{NO}_2)$ *	1380	1390	1385	1380	1390	1390	1390	1390
$\nu_6(A')$	$\omega(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{HNC})$	1340	1330	1345	1345	1345	1330 н	1345	1345
$\nu_7(A')$	$\nu(\text{CO})$, $\delta(\text{HNC})$, $\delta(\text{HNN})$	1190	1200	1180, 1196	1190, 1205	1190, 1205	1190	1190, 1200	1190, 1200
$\nu_8(A')$	$\nu(\text{NN})$, $\delta(\text{HNC})$, $\delta(\text{HNN})$, $\delta(\text{NCO})$?	1170	1165	1170	1170	1170	1170	1170
$\nu_{10}(A'')$	$\tau(\text{NH}_2)$	1072	1075	1070, 1080	1070, 1080	1075, 1080	1080	1070, 1080	1070, 1080
-	$\delta(\text{NO}_2)$	832	835	832	833	835	830	830	830
$\nu_{17}(A'')$	$\rho(\text{NH}_2)$	~720?	~760	740	740	740	?	740	740
$\nu_9(A')$	$\nu(\text{CN})$, $\delta(\text{HNN})$, $\delta(\text{CCO})$, $\delta(\text{NNC})$, $\delta(\text{CCN})$	660	665	~662	665	665	660	665	665
$\nu_{10}(A')$	$\delta(\text{CCN})$, $\delta(\text{OCN})$, $\delta(\text{MNN})$, $\delta(\text{MOC})$, $\delta(\text{CCN})$	~600	600	~607	~600	~600	590	~600	~600
$\nu_{11}(A')$	$\nu(\text{MN})$, $\nu(\text{MO})$, $\delta(\text{CCO})$, $\delta(\text{CCN})$, $\delta(\text{MNN})$	480	485	480	487	490	495	490	490
$\nu_{12}(A')$	$\nu(\text{MO})$, $\nu(\text{MN})$, $\delta(\text{CCO})$, $\delta(\text{HNN})$	~425	?	?	~408	?	450?	?	?

* Дефекрирует полосу поглощения $\delta_{\nu}(\text{CII}_2)$; M=Pr, Nd, Ba, Gd, Er, Tm, или Lu.

Таблица 13

Колебательные частоты (см^{-1}), найденные в ИК спектрах поглощения комплексов нитратов

РЭЭ с гидразидом каприновой кислоты и их отнесение

ν_n	Отнесение	$\text{Pr}(\text{HC})_4 \cdot (\text{NO}_3)_3$	$\text{Nd}(\text{HC})_4 \cdot (\text{NO}_3)_3$	$\text{Eu}(\text{HC})_4 \cdot (\text{NO}_3)_3$	$\text{Gd}(\text{HC})_4 \cdot (\text{NO}_3)_3$	$\text{Er}(\text{HC})_4 \cdot (\text{NO}_3)_3$	$\text{Tm}(\text{HC})_4 \cdot (\text{NO}_3)_3$	$\text{Lu}(\text{HC})_4 \cdot (\text{NO}_3)_3$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\nu_1(\text{A}')$	$\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$	3085, 3204,	3080, 3210,	~ 3080 , ~ 3226 ,	~ 3080 , 3145,	~ 3080 , 3145,	3240,	3245,
$\nu_2(\text{A}')$		3235, 3285,	3230, 3290,	~ 3300	3230, 3300	3230, 3285,	~ 3290	~ 3300
$\nu_{15}(\text{A}''')$		3335 п.	3330 п.			3300 п.		
-	$\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH}_3)$	2855, 2930,	2855, 2925,	2860, 2930,	2855, 2920,	2853, 2932,	2860,	2856,
		2960	2960	2960	2960	2960	2965	2935,
$\nu_3(\text{A}')$	$\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{CC})$, $\delta(\text{HNH})$, $\delta(\text{HNC})$, $\delta(\text{NCO})$	1663	1660	1662	1660	~ 1663	~ 2935	2962
$\nu_4(\text{A}')$	$\delta(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{NHN})$	1610	1610	~ 1615	1613	1615	1616	1612

(продолжение табл. I3)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	
$\nu_5(A')$	$\nu(CN)$, $\nu(CC)$, $\nu(CO)$, $\delta(CGO)$, $\delta(NCO)$	1544	1540	1545	1540	1540	1540	1540	1535
-	$\delta_{as}(CH_2)$, $\delta_{as}(CH_3)$	1435, 1475	1440, 1470,	1420, 1476	1445, 1468	1442, 1470	1445,	1445,	1445,
-	$\nu(NO_2)$	1386	1390	1385	1390	1387	~1480	1484	1484
-	$\delta_s(CH_2)$, $\delta_s(CH_3)$	1365	1365	1365	1365	1365	1380	1355	1355
$\nu_6(A')$	$\omega(NH_2)$, $\delta(HNC)$	1335	1310?	1318	1314	?	1346	1330	?
$\nu_7(A')$	$\nu(CO)$, $\delta(HNC)$, $\delta(HNN)$	1150, 1170	1155, 1175	1170	1150, 1172	1160	1165,	1165,	1165,
$\nu_{16}(A'')$	$\tau(NH_2)$	1070	1065	1070	1070	1070 n	1175	1170	1170
-	$\delta(NO_2)$	818, 830	815, 830	820, 832	820, 833	820, 828	~1072	1075.	1075.
-	$\delta(CH_2)_4$	748,	745	?	748	?	755	755	755
$\nu_{17}(A'')$	$\rho(NH_2)$	730	725	730	725	725	730	730	?

(продолжение табл. 13)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\nu_9(A'')$	$\nu(CN)$, $\delta(HNN)$, $\delta(CCO)$, $\delta(NNC)$, $\delta(CCN)$	690	?	660	969	665	?	?
$\nu_{10}(A'')$	$\delta(CNN)$, $\delta(OCN)$, $\delta(MNN)$, $\delta(MOC)$, $\delta(CCN)$	646	645	640	644	645	645	645
$\nu_{11}(A'')$	$\nu(MN)$, $\nu(MO)$, $\delta(CCO)$, $\delta(CCN)$, $\delta(MNN)$	483	480	485	485	485	~485	485
$\nu_{12}(A'')$	$\nu(MO)$, $\nu(MN)$,	?	?	465 μ	465	468	?	?

ты дано в табл. I3. Это отнесение сделано на основании результатов [93] анализа нормальных колебаний моделей координированного ацетил- и дейтероацетилгидразина, с учетом обычных [I6I, I62] интервалов групповых характеристических частот.

г) ИК спектры поглощения комплексных соединений тиоцианатов РЗЭ с гидрозидами уксусной и каприновой кислот

В данном разделе кратко описаны результаты изучения ИК спектров поглощения синтезированных нами комплексных соединений тиоцианатов празеодима, неодима, европия, эрбия, тулия, лютеция с гидрозидами уксусной и каприновой кислот. Некоторые из полученных спектров указанных соединений даны на рис. I0-I4. Волновые числа максимумов полос поглощения даны ниже (см^{-1} , n - перегиб на полосе поглощения):

$\text{Pr}(\text{АН})_3(\text{NCS})_3$: 466, 485, 5I4, 593, 662, 690, 775, 835, 950, I042, I066, II63, I276, I3I8, I380, I436n, I450, I466, I552, I6I0, I652, 2095, 2850, ~2930, 2990, 3060, 3I20, 3I75, 3220, 3295.

$\text{Nd}(\text{АН})_3(\text{NCS})_3$: 465, 485, 5I5, 595, ~663, 690, ~775, 835, 885?, 948, I004, I045, I068, II63, I275, I3I8, I378, I435, I450, I550, I600n, I6I0, I652, ~2097, 2850, 2920, 2990, 3063, 3I25, 3I80, 3220n, 3295.

$\text{Eu}(\text{АН})_3(\text{NCS})_3$: 470, 486, 525, 590, 665, 690, 775, 835, 935, I005, I045, I070, II65, I320, I355, I380, I440n, I450, I554, I600, I6I0 n, I652, 2I00, 2855, 2990, 3065, 3I30, 3I85, 3300 n,

$\text{Gd}(\text{АН})_3(\text{NCS})_3$ ИК: 466, 492, 525, 590, 665, 690, 775, 840, 950, I005, I045, I070, II63, I275, I3I8, I380, I435, I450, I552, I600, I6I0, I652, 2I03, 2855, ~2930, 2990, 3065, 3I25, 3I85, 3220n, 3308. КР: I90, 233, 489, 523, 662, 776, 833, 948, I005, I078, II66, I3I9, I389, I440, I555, I608, I650, 2I02, 2936, 2940,

3I25, 3I74, 32I5, 3304.

Er(AH)₃(NCS)₃ : ~468, ~498, 537, 590, 668, 690, 775, 835, 950, I005, I045, I070, II65, I2I2, I275, I3I8, I380, I440 n, I450, ~I552, I603, I652, 2I06, 2850, ~2930, 2990, 3070, 3I28, 3I85, 3220n , 33I5.

Tm(AH)₃(NCS)₃ : 468, 497, 538, 590, 668, 690, 775, 835, 960, I005, I045, I070, II65, I275, I320, I380, I435n , I450, I553, I600, I652, 2I06, 2854, ~2930, 2990, 3070, 3I30, 3I85, 3220n , 33I5.

Lu(AH)₃(NCS)₃ : 470, ~502, 543, 590, 670, 690, 775, 835, 950, I005, I045, I070, II65, ~I2I0, I275, I3I8, I380, ~I455, I555, I600, I652, ~2II0, 2855, ~2930, 2990, 3070, 3I30, 3I90, 3220 n, 3320.

Pr(HC)₃(NCS)₃ : 495, 5I4, ~600, 665, 730, 800, 830, 895, 925, 970, I075, II20, II60, I3I5, I380, I400, I4I5 n, I475, I550, I6I5, I650, 2080, 2I05, 2860, 2935, 2970, 3070, 3200, 3240, 3270, 33I0.

Nd(HC)₃(NCS)₃ : 460, 485, 520, ~595, ~670, 730, 780, 8I5, 830, 890, 970, I050, I070, III5, II60, I2I5 n, I250, I3I0, I380, I425, I475, I550, I600, I650, 2070, 2095, 2858, 2932, 2970, 3060, ~3I90, ~3240.

Eu(HC)₃(NCS)₃ : 465, 485, 5I5 n, ~600, ~670, 730, 780, 830, 893, ~965, I050 n, I070, III5, II65, I2I5, I245, I3I0, I380, I420, I476, I545, I605, I650, 2065, 2095, 2862, 2930, 2975, 3060, 3I90, 3230,

Gd(HC)₃(NCS)₃ : 480, 5I0, ~6I5, 730, 790, 830, 875, 930, 965, I055, III0, II50, I220, ~I300, I345, I380, I420, I480, I545, I605, I650, 2070, 2090, 2856, 2928, 2960, 3065, 3I35, 3I95, 3230, 3260, 3300 n ,

Er(HC)₃(NCS)₃ : 490, ~5I5, ~600, ~680, 728, 795, 930, 965 n ,

960, 1065, ~1112, 1150, 1210_n, 1290, 1310, 1345, 1380, 1415, 1440, 1474, 1540,^{1610,} ~1650, 2065, 2095, 2860, ~2930, 2964, 3065, 3135, 3195, 3230, 3260, 3300 н.

$\text{Tm}(\text{HC})_3(\text{NCS})_3$: 485, ~510, ~615, 675, 730, 790, 832, 870, 925, 965, 1060, 1112, 1150, 1215, ~1300, 1345, ~1378, 1420, 1450 н, 1475, 1550, 1610, 1652, 2080, 2095, 2860, 2930, 2965, 3060, 3190, 3230, 3260, 3300 н.

$\text{Lu}(\text{HC})_3(\text{NCS})_3$: 480, ~512, 612, ~674, 730, 785, 830, 875, 930, ~968, 1060, 1110, 1155, 1220, 1300, ~1343, 1380, 1420, 1450, ~1478, 1545, 1612, ~1650, 2080, 2090, 2865, 2932, 2960, ~3065, 3195, 3230, ~3263.

Комплексы с ацетилгидразином. Результаты изучения ИК спектров поглощения показали, что молекулы ацетилгидразина находятся во внутренней сфере комплексов, связаны с атомами РЗЭ, как правило, через атомы азота аминогруппы и кислорода карбонильной группы.

Рассмотрение спектров (рис. I0, II) всех соединений показывает, что они сходны, что свидетельствует об одинаковом строении исследованных комплексов. При этом частоты преимущественно валентных колебаний связей С=О имеют одинаковые значения - 1652 см⁻¹. Этой частоте в спектре КР комплекса $\text{Gd}(\text{АН})_3(\text{NCS})_3$ соответствует линия около 1650 см⁻¹. Примерно одинаковые значения имеют также частоты $\nu_{\text{ас}}(\text{NH}_2)$ и $\nu_{\text{с}}(\text{NH}_2)$. Таким образом, можно заключить, что характер связей $\text{M} \leftarrow \text{OC}$ и $\text{M} \leftarrow \text{NH}_2$ для всех изученных РЗЭ одинаков.

Из табл. I4 следует, что группы NCS^- находятся в непосредственном контакте с атомами металлов - комплексообразователей и связаны через атомы азота. Действительно, частоты $\nu(\text{CN})$ групп NCS^- в ИК спектрах поглощения исследованных комплексов лежат в области 2085 - 2110 см⁻¹. При этом частота $\nu(\text{CN})$ растет (правда,

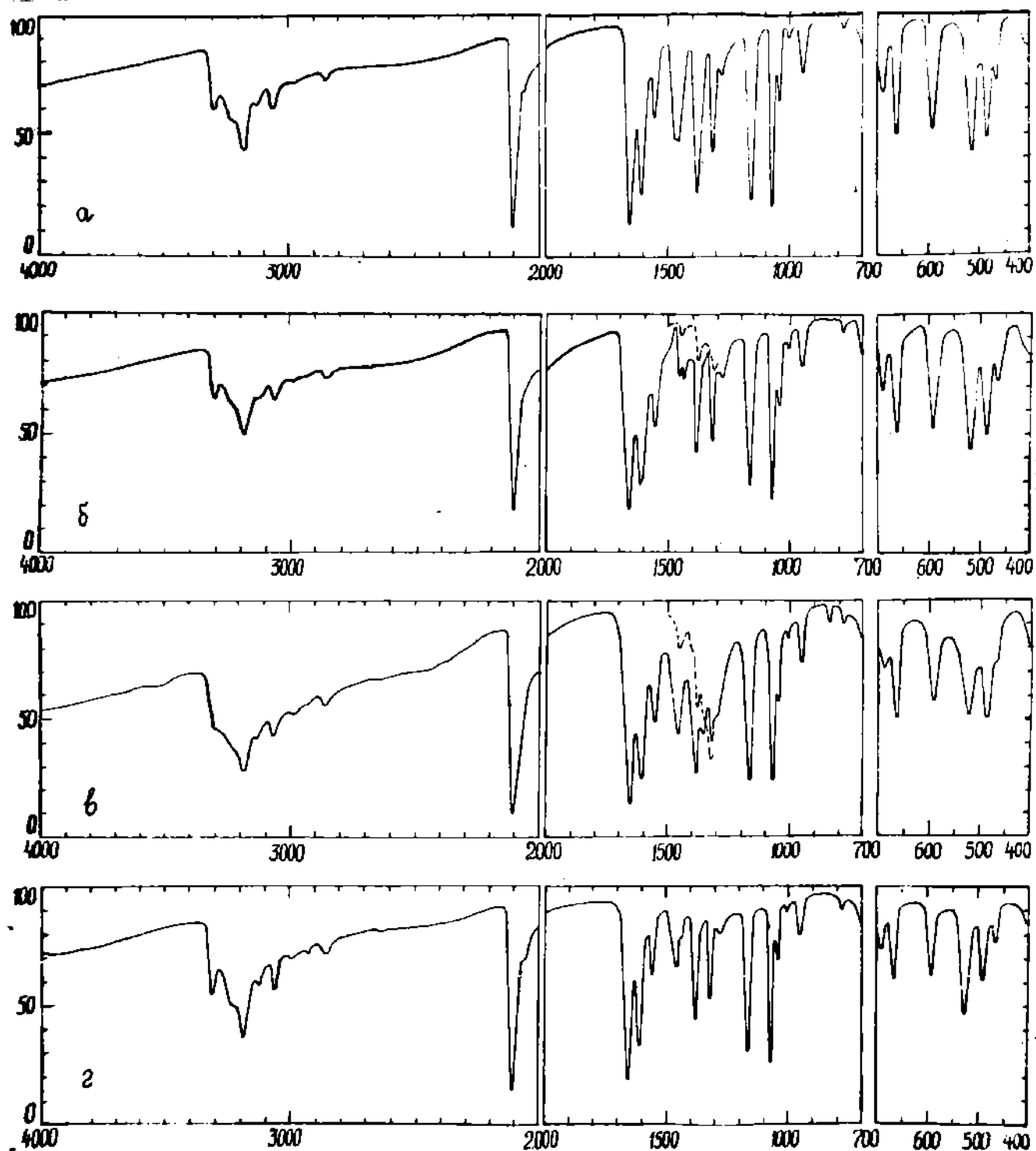


Рис. 10. ИК спектры поглощения в вазелиновом (400-2000 см^{-1}) и фторированном (2000-4000 см^{-1} и пунктир) маслах:
а - $\text{Pr}(\text{AH})_3(\text{NCS})_3$; б - $\text{Nd}(\text{AH})_3(\text{NCS})_3$;
в - $\text{Eu}(\text{AH})_3(\text{NCS})_3$; г - $\text{Gd}(\text{AH})_3(\text{NCS})_3$.

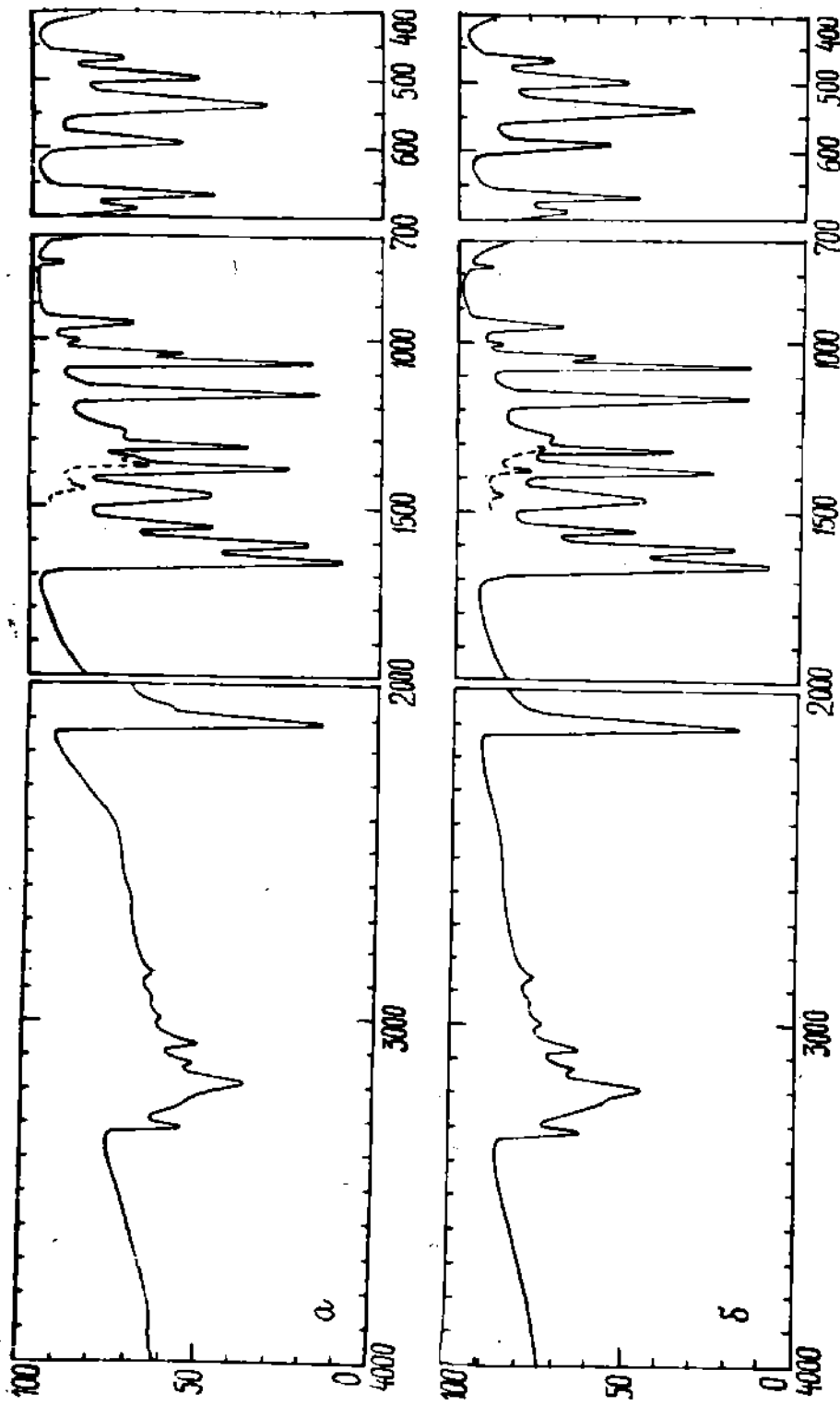


Рис. II. ИК спектры поглощения в вазелиновом (400-2000 см⁻¹) и фторированном (2000-4000 см⁻¹ и пунктир) маслах:

а - $\text{Er}(\text{АН})_3(\text{NCS})_3$; б - $\text{Tm}(\text{АН})_3(\text{NCS})_3$.

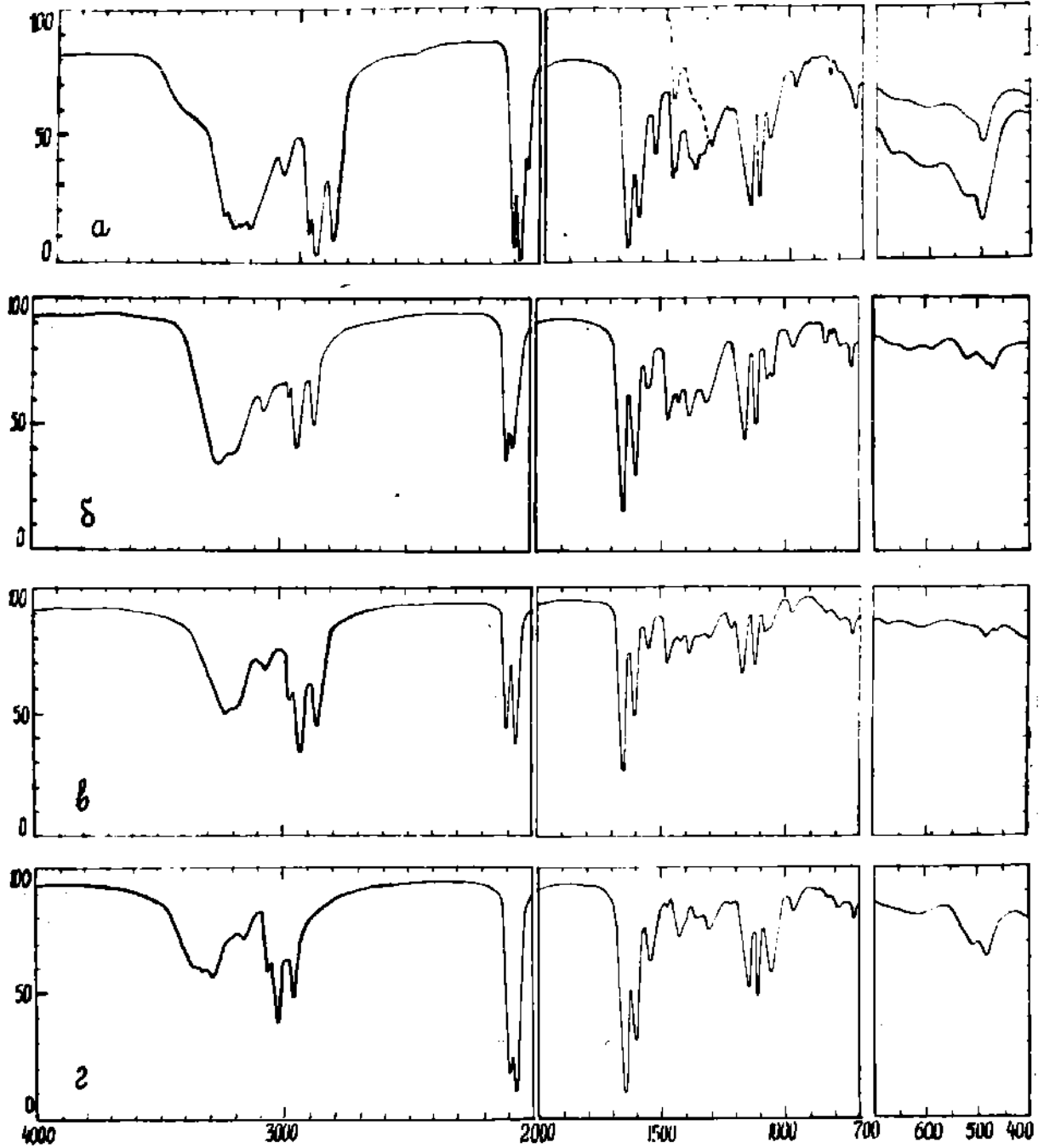


Рис. 12. ИК спектры поглощения в вазелиновом ($400-2000 \text{ см}^{-1}$)
и фторированном ($2000-4000 \text{ см}^{-1}$ и пунктир) маслах:
а - $\text{Pr}(\text{HC})_3(\text{NCS})_3$; б - $\text{Nd}(\text{HC})_3(\text{NCS})_3$;
в - $\text{Eu}(\text{HC})_3(\text{NCS})_3$; г - $\text{Gd}(\text{HC})_3(\text{NCS})_3$.

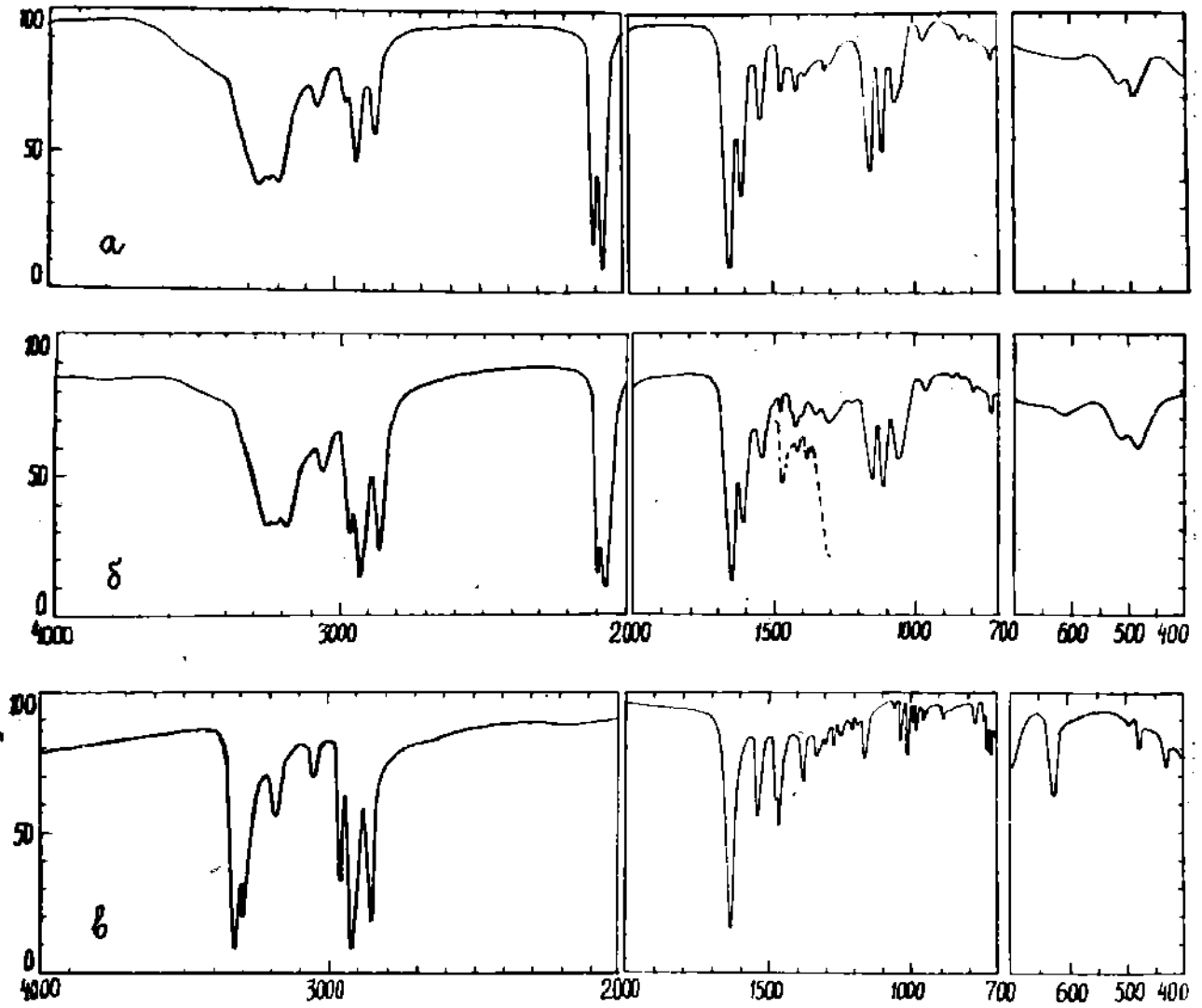


Рис. 13. ИК спектры поглощения в вазелиновом ($400-2000\text{ см}^{-1}$)
и фторированном ($2000-4000\text{ см}^{-1}$ и пунктир) маслах:
а - $\text{Er}(\text{HC})_3(\text{NCS})_3$;
б - $\text{Tm}(\text{HC})_3(\text{NCS})_3$;
в - $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CONHNH}_2$.

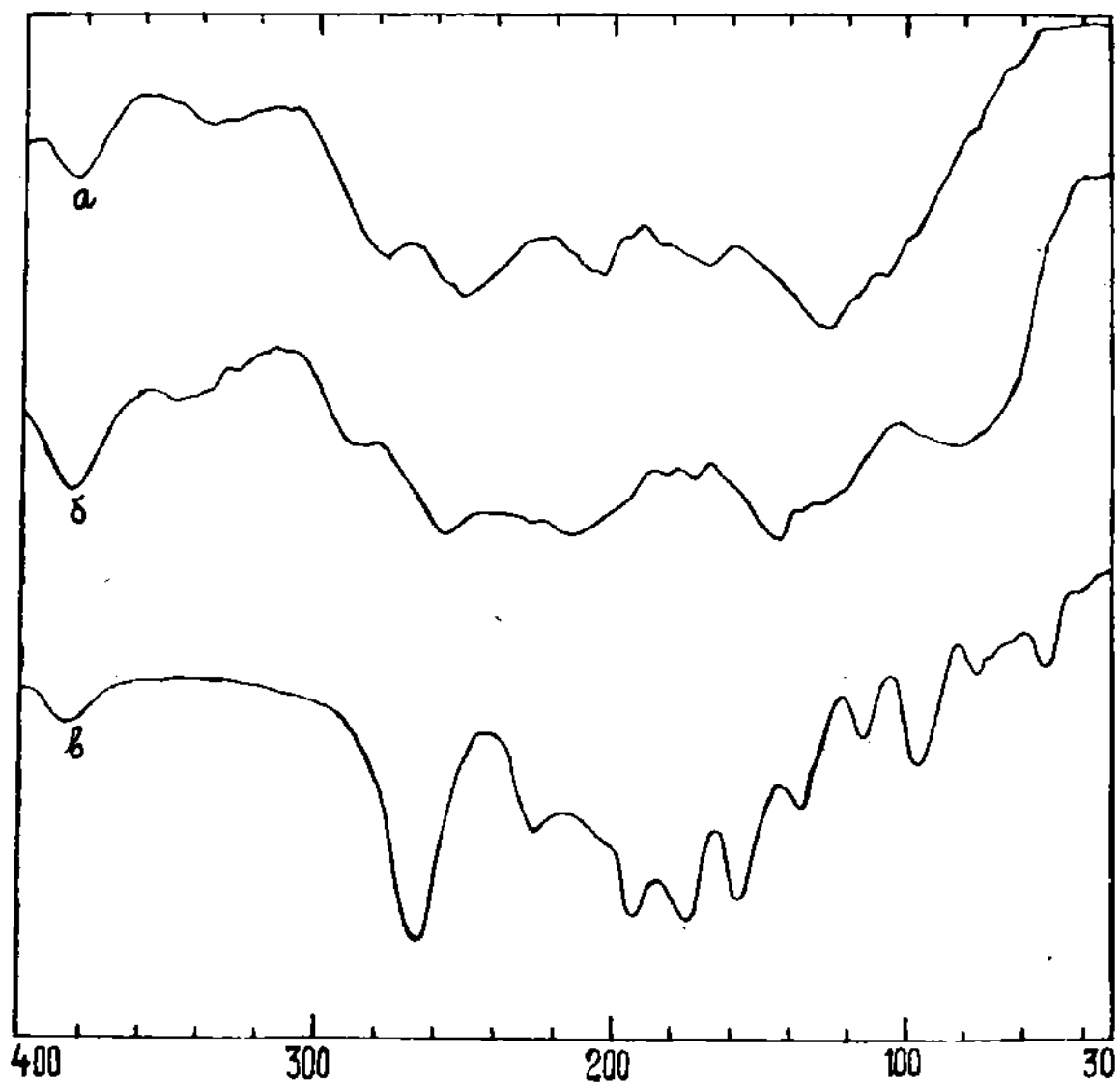


Рис. 14. ИК спектры поглощения в вазелиновом масле

(30-400 cm^{-1}):

а - $\text{Er}(\text{АН})_4\text{Cl}_3$;

б - $\text{Er}(\text{АН})_4(\text{NO}_3)_3$;

в - $\text{Er}(\text{АН})_3(\text{NCS})_3$.

не сильно) при переходе от празеодима к лутецию (табл. I4).

Частоте $\nu(\text{CN})$ групп NCS^- в спектре КР комплекса $\text{Ga}(\text{АН})_3(\text{NCS})_3$ соответствует очень интенсивная синглетная линия с максимумом около 2102 см^{-1} . К $\nu(\text{CS})$ в ИК спектрах поглощения отнесены малоинтенсивные полосы поглощения около 775 см^{-1} , отсутствующие в ИК спектрах поглощения ацетилгидразиновых комплексов хлоридов тех же РЗЭ. В спектре КР $\text{Ga}(\text{АН})_3(\text{NCS})_3$ частоте, $\nu(\text{CS})$ отвечает синглетная линия средней интенсивности при 776 см^{-1} .

Сравнение ИК спектров поглощения ($30-400 \text{ см}^{-1}$) ацетилгидразиновых комплексов хлорида и нитрата эрбия показывает, что они аналогичны. Группы Cl^- и NO_3^- , как уже отмечалось, по-видимому, непосредственно не связаны с атомами РЗЭ. Действительно, в спектре $\text{Er}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ не обнаружена полоса поглощения $\nu(\text{MCl})$.

В спектре комплекса $\text{Er}(\text{АН})_3(\text{NCS})_3$ найдена интенсивная полоса около $\sim 266 \text{ см}^{-1}$, отнесенная нами к $\nu(\text{MN})$ NCS -группы.

При растворении соединений группы NCS^- , по-видимому, отщепляются, так как в водных растворах все изученные соединения являются приблизительно четырехионными электролитами.

Отнесение других полос поглощения следует из табл. I4.

Таким образом, полученные результаты показывают, что координационное число изученных РЗЭ в ацетилгидразиновых комплексах очевидно равно 9; три координационных места заняты изотиоцианатными группами, а шесть - тремя - бидентатными молекулами ацетилгидразина.

Комплексы с гидразидом каприновой кислоты. Анализ ИК спектров поглощения комплексных соединений тиоцианатов РЗЭ с гидразидом каприновой кислоты показал, что указанный гидразид выполняет функцию бидентатного лиганда, связанного с атомами металлов, как обычно, через атом азота аминогруппы и атом кислорода карбониль-

Таблица I4
Колебательные частоты (см⁻¹), найденные в ИК спектрах поглощения ацетилгидридных комплексов р.з. с тридцатичетырьмя группами, и их отнесение

v _n	Формы колебаний	Pr(AH) ₃ (NCS) ₃	Nd(AH) ₃ (NCS) ₃	Eu(AH) ₃ (NCS) ₃	Ga(AH) ₃ (NCS) ₃		Er(AH) ₃ (NCS) ₃	Tm(AH) ₃ (NCS) ₃	Lu(AH) ₃ (NCS) ₃
					ИК	IR			
v ₁ (A'), v ₂ (A'), v ₁₅ (A'')	v(NH), v(NH ₂) v(CH ₃)	3295, 3220, 3175, 3120, 2990, 2930 2850	3295, 3220n, 3180, 3125 2990, 2920, 2850	3300n, 3185, 3130, 3065 2990, 2855	3306, 3220n, 3185, 3125 2990, ~2930, 2855	3304, 3215, 3174, 3125 2940, 2936	3315, 3220n, 3185, 3128 2990, ~2930, 2850	3315, 3220n, 3185, 3130 2960, ~2930, 2854	3320, 3220n, 3190, 3130 2990, ~2930, 2855
2v ₄ v ₃ (A')	v(CN) групп NCS- v(CO), v(CC), δ(HNH), δ(HNC), δ(NCO)	3060 2935 1652	3063 ~2917 1652	? 2400 1652	3065 2403 1652	? 2402 1650	3070 2406 1652	3070 2106 1652	3070 ~2110 1652
v ₄ (A') v ₅ (A')	δ(NH ₂), δ(NNH) v(CN), v(CC), v(CO), δ(CCO), δ(NCO)	1610 1552	1610 1550	1610 1554	1610, 1600 1552	1608 1555	1603 ~1552	1600 1553	1600 1555
v ₆ (A')	ω(NH ₂), δ(HNC)	1405, 1450 1380	1450, 1435 1378	1450, 1440n, 1380	1450, 1435 1380	1440 1389	1450, 1440n 1380	1450, 1435n 1380	~1455 1380
v ₇ (A') v ₈ (A')	v(CO), δ(HNC), δ(HNN) v(NN), δ(HNC), δ(HNN), δ(NCO)	1318 1276 1163 ?	1318 1275 1163 ?	? 1165 ?	1318 1275 1163 ?	1319 1275 1166 ?	1320 1275 1165 ?	1320 1275 1165 ?	1318 1275 1165 ?
v ₁₆ (A'')	τ(NH ₂)	1065 1042	1068 1045, 1004	1070 1045, 1005	1070 1045, 1005	1078 1005	1070 1045, 1005	1070 1045, 1005	1070 1045, 1005
v ₉ (A')	v(CN), δ(HNN), δ(CCO), δ(CNN), δ(CCN)	950 835 775	948 835 ~775	935 835 775	950 840 775	948 833 776	950 835 775	950 835 775	950 835 775
v ₁₀ (A')	δ(CNN), δ(CCN), δ(MNN), δ(CCN), δ(MOC)	690 662	690 ~663	690 665	690 665	? 662	690 668	690 668	690 670
v ₁₁ (A')	v(MN), v(MO), δ(CCO), δ(CCN), δ(MNN)	514(593)	515(595)	525(590)	525(590)	523	537(590)	538(590)	543(590)
* v ₁₂ (A')	v(MO), v(MN), δ(CCO), δ(HNN), δ(NCS)	485	485	486	492	489	~498	497	~502
*		466	465	470	466	?	~468	468	470

* Можно отметить отнесение

ной группы. Об этом свидетельствует понижение частот преимущественно валентных колебаний связей CO (на $\sim 15-30 \text{ см}^{-1}$) и NH (на $\sim 120-150 \text{ см}^{-1}$) в спектрах исследованных соединений по сравнению со спектром некоординированного гидразида. Полосы поглощения $\nu(\text{CO})$ в спектрах этих соединений лежат около $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$, тогда как в спектрах нитратов РЗЭ с этим же гидразидом полосы $\nu(\text{CO})$ обнаружены около $\sim 1660 \text{ см}^{-1}$. Возможно, в комплексах тиоцианатов РЗЭ связи РЗЭ $\leftarrow \text{OC}$ более прочны, чем в соединениях нитратов РЗЭ.

Тиоцианатные группы также находятся во внутренней сфере комплексов и связаны с атомами РЗЭ через атомы азота: $\nu(\text{CN}) = 2080-2105 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{CS}) = 780-800 \text{ см}^{-1}$. Если в спектрах ацетилгидразидных комплексов тиоцианатов РЗЭ присутствуют синглетные полосы поглощения $\nu(\text{CN})$ около $\sim 2100 \text{ см}^{-1}$, то в спектрах соединений тиоцианатов РЗЭ с гидразидом каприновой кислоты имеются расщепленные на два компонента полосы $\nu(\text{CN})$ около $\sim 2065-2105 \text{ см}^{-1}$.

Характерным для спектров всех соединений является наличие в спектрах трех полос поглощения в области $\sim 1060-1170 \text{ см}^{-1}$. Высоко-частотная полоса из этих полос отнесена к деформационным колебаниям группы NH, а низкочастотная - к $\tau(\text{NH}_2)$.

Отнесение большинства колебательных частот, найденных в ИК спектрах поглощения тиоцианатных комплексов РЗЭ с гидразидом каприновой кислоты, дано в табл. I5, I6.

§ 2. Изучение молярной электропроводности

Измерение молярной электропроводности водных растворов синтезированных нами комплексных соединений РЗЭ с гидразидами проводили на реохордном мосте Р-38 [I63] в водной среде. Результаты измерения электропроводности даны в табл. I7.

Таблица I5

Колебательные частоты (см^{-1}), найденные в ИК спектрах поглощения комплексов
тиоцианатов РЗЭ с гидразидом каприновой кислоты и их отнесение

ν_n	Отнесение	$\text{Pr}(\text{HC})_3(\text{NCS})_3$	$\text{Nd}(\text{HC})_3(\text{NCS})_3$	$\text{Eu}(\text{HC})_3(\text{NCS})_3$	$\text{Gd}(\text{HC})_3(\text{NCS})_3$
1	2	3	4	5	6
$\nu_1(\text{A}')$		3200, 3240			3135, 3195, 3230
$\nu_2(\text{A}')$	$\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$	3270, 3310	~ 3190 , ~ 3240	3190, 3230	3260, 3300 и
$\nu_{15}(\text{A}'')$					
-	$\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH}_3)$	2860, 2935, 2970	2858, 2932, 2970	2862, 2930, 2975	2856, 2928, 2960
-	$\nu(\text{CN})$ групп NCS^-	2080, 2105	2070, 2095	2065, 2095	2070, 2090
$\nu_3(\text{A}')$	$\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{CC})$, $\delta(\text{HNH})$, $\delta(\text{HNC})$, $\delta(\text{NCO})$	1650	1650	1650	1650
$\nu_4(\text{A}')$	$\delta(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{NNH})$	1615	1600	1605	1605
$\nu_5(\text{A}')$	$\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{CO})$, $\delta(\text{CCO})$, $\delta(\text{NCO})$	1550	1550	1545	1545
-	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1415и, 1475	1425, 1475	1420, 1476,	1420, 1480

(продолжение табл. I5)

1	2	3	4	5	6
-	$\delta_s(\text{CH}_2)$, $\delta_s(\text{CH}_3)$	1380	1380	1380	1380
$\nu_6(\text{A}')$	$\omega(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{HNC})$	1315	1310	1310	~1300
$\nu_7(\text{A}')$	$\nu(\text{CO})$, $\delta(\text{HNC})$, $\delta(\text{HNN})$	1160	1160	1165	1150
$\nu_8(\text{A}')$	$\nu(\text{NN})$, $\delta(\text{HNC})$, $\delta(\text{HNN})$, $\delta(\text{NCO})$	1120	1115	1115	1110
$\nu_{16}(\text{A}'')$	$\tau(\text{NH}_2)$	1075	1070	1070	1055
-	$\nu(\text{CS})$	800	780	780	790
-	$\delta(\text{CH}_2)_4$	730	730	730	730
$\nu_9(\text{A}')$	$\nu(\text{CN})$, $\delta(\text{HNH})$, $\delta(\text{CCO})$, $\delta(\text{CNN})$, $\delta(\text{CCN})$	665	~670	~670	?
$\nu_{10}(\text{A}')$	$\delta(\text{CNN})$, $\delta(\text{OCN})$, $\delta(\text{MNN})$, $\delta(\text{CCN})$, $\delta(\text{MOC})$	600	595	~600	615
$\nu_{11}(\text{A}')$	$\nu(\text{MN})$, $\nu(\text{MO})$, $\delta(\text{CCO})$ $\delta(\text{CCN})$, $\delta(\text{MNN})$	514	520	515н	510
-	$\delta(\text{NCS})$	495	485	485	480
$\nu_{12}(\text{A}')$	$\nu(\text{MO})$, $\nu(\text{MN})$, $\delta(\text{CCO})$	495	460	465	?

Таблица 16

Колебательные частоты (см^{-1}), найденные в ИК спектрах поглощения комплексов
тиоцианатов РЭЭ с гидразидом каприновой кислоты и их отнесение

ν	Отнесение	$\nu(\text{HC})_3(\text{NCS})_3$	$\nu(\text{HC})_3(\text{NCS})_3$	$\nu(\text{HC})_3(\text{NCS})_3$
1	2	3	4	5
$\nu_1(\text{A}')$	$\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$	3135, 3195, 3230	3190, 3230,	3195, 3230
$\nu_2(\text{A}')$		3260, 3300н	3260, 3300н	~3263
$\nu_{15}(\text{A}'')$				
-	$\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH}_3)$	2860, 2930, 2964	2860, 2930, 2965	2865, 2932, 2960
-	$\nu(\text{CN})$ ГРУПП NCS^-	2065, 2095	2080, 2095	2080, 2090
$\nu_3(\text{A}')$	$\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{CC})$, $\delta(\text{HNH})$, $\delta(\text{HNC})$, $\delta(\text{NCO})$	1650	1652	~1650
$\nu_4(\text{A}')$	$\delta(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{NNH})$	1610	1610	1612
$\nu_5(\text{A}')$	$\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CO})$, $\delta(\text{CCO})$, $\delta(\text{NCO})$	1540	1550	1545
-	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1415, 1440, 1474	1420, 1475	1420, 1450, 1478
-	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, $\delta_{\text{B}}(\text{OH}_3)$	1345, 1380	1345, ~1378	1343, 1380

(продолжение табл. I6)

1	2	3	4	5
$\nu_6(A')$	$\omega(NH_2), \delta(HNC)$	~1300	~1300	~1300
$\nu_7(A')$	$\nu(CO), \delta(HNC), \delta(HNN)$	1150	1150	1155
$\nu_8(A')$	$\nu(NN), \delta(HNC), \delta(HNN), \delta(NCO)$	1112	1112	1110
$\nu_{16}(A'')$	$\tau(NH_2)$	1065	1060	1060
-	$\nu(CS)$	795	790	785
-	$\delta(CH_2)_4$	728	730	730
$\nu_9(A')$	$\nu(CN), \delta(HNN), \delta(CCO), \delta(CNN), \delta(CCN)$	680	675	674
$\nu_{10}(A')$	$\delta(CNN), \delta(OCN), \delta(MNN), \delta(CCN), \delta(MOC)$	~600	615	612
$\nu_{11}(A')$	$\nu(MN), \nu(MO), \delta(CCO), \delta(CCN), \delta(MNN)$	~515	~510	~512
-	$\delta(NCS)$	485	485	480
$\nu_{12}(A')$	$\nu(MO), \nu(MN), \delta(CCO), \delta(HNN)$?	?	?

Таблица I7

Результаты измерения молярной электропроводности
комплексных соединений РЗЭ с гидразидами

Соединение	Молярная электропроводность водного раствора при 25°C ₂ . (V = 1000 л·моль), ом ⁻¹ см ² . ·моль ⁻¹
I	2
Pr(AH) ₄ Cl ₃ ·0,5C ₂ H ₅ OH	471
Nd(AH) ₄ Cl ₃ ·0,5C ₂ H ₅ OH	445,5
Eu(AH) ₄ Cl ₃ ·0,5C ₂ H ₅ OH	465,3
Gd(AH) ₄ Cl ₃ ·0,5C ₂ H ₅ OH	475
Er(AH) ₄ Cl ₃ ·0,5C ₂ H ₅ OH	423
Tm(AH) ₄ Cl ₃ ·0,5C ₂ H ₅ OH	427
Lu(AH) ₄ Cl ₃ ·0,5C ₂ H ₅ OH	447
Pr(AH) ₄ (NO ₃) ₃ ·0,5H ₂ O	325
Nd(AH) ₄ (NO ₃) ₃ ·0,5H ₂ O	338
Eu(AH) ₄ (NO ₃) ₃ ·0,5H ₂ O	354
Gd(AH) ₄ (NO ₃) ₃	368
Er(AH) ₄ (NO ₃) ₃	396
Tm(AH) ₄ (NO ₃) ₃	413
Lu(AH) ₄ (NO ₃) ₃	426
Pr(AH) ₃ (NCS) ₃	389
Nd(AH) ₃ (NCS) ₃	385
Eu(AH) ₃ (NCS) ₃	357
Gd(AH) ₃ (NCS) ₃	369
Er(AH) ₃ (NCS) ₃	375
Tm(AH) ₃ (NCS) ₃	379
Lu(AH) ₃ (NCS) ₃	385
Pr(o-OBH) ₄ Cl ₃ ·0,5C ₂ H ₅ OH	335

(продолжение табл. I7)

1	2
$\text{Nd}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	351
$\text{Eu}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	360
$\text{Gd}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	365
$\text{Er}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	375
$\text{Tm}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	385
$\text{Lu}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	394

Из данных табл. I7 следует, что комплексные соединения изученных РЗЭ с гидрозидами уксусной и салициловой кислот являются четырехионными электролитами в водных растворах. Повышенные значения электропроводности ацетилгидразиновых комплексов хлоридов РЗЭ, возможно, обусловлено гидролизом до некоторой степени этих соединений. Молярная электропроводность водных растворов ацетилгидразиновых комплексов нитратов РЗЭ при переходе от комплексов празеодима к комплексам лютеция возрастает. Аналогичная картина наблюдается для комплексов хлоридов РЗЭ с гидрозидом салициловой кислоты. Электропроводность ^{водных} растворов ацетилгидразиновых комплексов РЗЭ с изотиоцианатными группами также соответствует приблизительно электропроводности четырехионных электролитов. При растворении соединений группы NCS^- , по-видимому, отщепляются.

§ 3. Рентгенографическое исследование

Для определения индивидуальности синтезированных соединений было проведено их рентгенографическое исследование.

Дифрактограммы поликристаллических образцов получены на дифрактометре ДРОН - I,0 (CuK α -излучение; I3 мА, 29 кВ) с вращением образца; скорость записи $1^{\circ}2 \theta$ в мин.; скорость подачи ленты I см

в мин.

Результаты расшифровки дифрактограмм даны в табл. 18, из которой следует, что все изученные соединения являются кристаллическими и характеризуются основными наборами относительных интенсивностей и межплоскостных расстояний.

Таблица 18

Результаты рентгенографических исследований
гидразидных комплексов РЗЭ

$\text{Nd}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$		$\text{Eu}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$		$\text{Gd}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$	
$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
11,02	31,25	10,09	38,0	7,67	37,25
10,66	32,81	9,54	26,0	7,51	40,19
9,80	31,25	7,51	38,0	7,06	23,53
9,05	50,00	6,42	100,0	6,92	21,57
8,02	100,00	4,84	46,0	6,42	100,00
7,51	48,43	4,08	68,0	4,78	70,59
7,20	26,56	3,78	28,0	4,03	88,23
6,42	28,12	3,24	22,0	3,58	19,61
5,79	32,81	2,92	56,0	3,48	24,5
5,05	25,00	2,81	22,0	3,21	21,59
4,08	29,68	2,77	30,0	3,12	25,49
3,58	40,62	2,56	24,0	2,97	19,61
3,15	125,00	2,43	24,0	2,81	30,39
3,06	17,18	2,92	29,0	2,74	22,55
2,99	16,40	2,30	32,0	2,54	18,62
2,95	18,75	2,28	24,0	2,42	27,45
2,81	18,75	2,26	24,0	2,31	20,58
2,71	18,75	2,19	160,0	2,29	19,60
2,48	26,56	2,12	25,0	2,17	23,52
2,22	32,81	2,04	24,0	2,11	48,04
		1,84	24,0	2,04	46,15

(продолжение табл. I8)

$\text{Er}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		$\text{Tm}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		$\text{Lu}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
11,02	45,00	10,69	47,83	11,02	53,04
10,37	18,33	8,82	57,97	8,61	46,09
9,00	25,00	7,51	26,09	7,51	16,52
8,61	40,00	7,06	60,87	6,92	100,00
6,92	34,17	6,42	44,93	6,09	13,48
5,62	100,00	6,20	100,00	5,52	43,47
5,36	20,00	5,61	36,23	5,36	21,74
5,20	30,00	5,44	18,84	5,12	22,84
4,84	18,33	5,20	17,39	4,89	23,48
4,72	22,50	4,84	18,84	4,66	24,35
4,54	22,17	4,71	36,23	4,54	12,17
3,98	32,50	4,54	37,68	4,22	13,04
3,51	15,83	4,03	18,84	3,98	24,34
3,42	12,50	3,62	66,66	3,47	27,39
3,33	20,83	3,51	15,94	3,38	45,65
3,21	27,50	3,45	33,33	3,35	30,45
3,12	30,83	3,29	39,13	3,18	18,69
3,07	26,67	3,25	18,84	3,09	17,39
2,94	18,83	3,12	24,64	2,67	25,22
2,78	10,73	2,74	2,29	2,54	25,34
2,74	15,00	2,59	11,59	2,42	15,69
2,69	10,00	2,54	17,39	2,33	9,13
2,56	9,17	2,42	18,84	2,21	14,78
2,43	13,33	2,39	19,13	2,12	20,87
2,13	16,67	2,34	20,19		
		2,28	17,39		

(продолжение табл. I8)

$\text{Pr}(\text{AH})_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$		$\text{Nd}(\text{AH})_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$		$\text{Eu}(\text{AH})_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
9,54	100,00	9,28	62,89	11,02	27,78
9,05	75,00	9,05	100,00	8,40	72,22
8,21	13,99	7,67	48,83	7,84	66,67
7,67	97,22	6,66	74,41	6,42	100,00
7,35	86,11	6,09	53,58	5,70	50,00
6,92	77,88	5,79	32,55	5,28	47,22
6,66	80,55	4,84	83,72	5,05	83,33
6,09	66,76	4,26	48,83	4,59	58,33
5,89	63,99	3,86	51,16	4,12	55,55
5,28	50,00	3,78	38,55	4,03	75,00
5,05	55,55	3,66	30,23	3,94	78,22
4,91	52,88	3,45	62,89	3,68	66,66
4,48	47,22	3,39	65,11	3,42	44,44
3,98	63,99	3,27	34,98	3,29	50,00
3,86	47,22	3,12	30,23	3,24	44,44
3,48	66,76	2,97	46,51	3,97	52,78
3,24	63,98	2,85	18,60	2,88	30,55
		2,81	30,23	2,79	33,33
		2,77	32,55	2,69	34
		2,69	34,98		
		2,52	25,68		
		2,51	23,25		
		2,22	27,90		

(продолжение табл. I8)

$\text{Er}(\text{AH})_4(\text{NO}_3)_3$		$\text{Tm}(\text{AH})_4(\text{NO}_3)_3$	
$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
8,21	82,35	6,31	100,00
8,02	96,32	5,70	42,22
7,84	100,00	5,12	18,89
6,42	75,00	4,98	11,11
5,70	44,12	3,82	5,55
5,36	16,18	3,70	16,67
5,20	19,85	3,48	86,67
5,05	64,70	3,35	38,89
4,54	21,32	3,12	22,78
4,43	11,02	3,01	23,33
4,03	49,25	2,81	18,33
3,98	59,52	2,52	8,89
3,77	11,03	2,22	4,44
3,74	13,97	2,20	9,44
3,58	35,29		
3,29	25,73		
3,24	20,59		
3,07	11,03		
3,02	15,44		
2,94	16,18		
2,88	19,85		
2,74	31,62		
2,67	32,35		
2,59	17,65		
2,45	11,76		
2,39	10,29		

(Продолжение табл. I8)

$\text{Lu}(\text{AH})_4(\text{NO}_3)_3$			
$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
8,40	100,00	2,33	11,49
7,84		2,28	14,89
7,67	16,17	2,25	10,21
6,42	6,38	2,22	7,66
5,70	31,91	2,19	5,96
5,20	35,74	2,14	4,68
4,98	34,89	2,11	14,89
4,54	23,83	2,04	16,17
4,12	5,96	1,99	18,78
3,94	10,21	1,93	4,68
3,77	15,32	1,91	6,81
3,66	25,53	1,82	6,38
3,58	7,66		
3,30	27,66		
3,07	20,42		
2,94	4,25		
2,83	3,83		
2,71	12,34		
2,65	17,02		
2,59	5,11		
2,56	9,36		
2,45	10,64		
2,42	11,06		
2,39	11,91		

(продолжение табл.18)

$\text{Pr}(\text{AH})_3(\text{NCS})_3$		$\text{Nd}(\text{AH})_3(\text{NCS})_3$		$\text{Eu}(\text{AH})_3(\text{NCS})_3$	
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
8,02	100,00	8,02	100,0	8,02	100,0
4,84	11,33	7,67	9,85	6,09	66,0
4,60	22,00	7,35	14,78	4,86	59,0
4,12	24,00	6,09	13,79	4,54	32,0
3,98	16,67	4,84	14,78	4,12	86,0
3,70	32,63	4,598	20,69	3,94	24,0
3,35	13,33	4,22	25,61	3,66	46,0
3,07	17,33	4,03	11,82	3,36	32,0
3,02	40,67	3,70	24,63	3,24	30,0
2,85	10,00	3,35	13,30	3,09	24,0
2,65	10,67	3,24	7,88	3,02	48,0
2,56	10,67	3,09	12,31	2,90	22,0
2,43	14,00	3,02	32,51	2,54	34,0
2,33	20,67	2,85	16,26	2,51	14,0
2,20	20,67	2,65	9,36	2,43	14,0
2,14	15,0	2,54	15,27	2,33	18,0
2,07	5,34	2,51	11,82	2,22	24,0
1,99	6,67	2,43	10,34		
1,89	7,33	2,33	10,84		
1,83	9,33	2,29	8,87		
		2,007	16,75		
		2,14	6,40		
		2,07	4,93		

(продолжение табл. I8)

$Gd(AH)_3(NCS)_3$		$Er(AH)_3(NCS)_3$	
$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
8,02	100,00	7,84	100,000
6,32	56,86	6,09	56,250
4,84	52,94	4,91	50,625
4,54	43,14	4,54	28,750
4,15	100,00	4,125	86,250
3,94	41,18	3,94	29,375
3,66	58,82	3,62	42,500
3,32	49,02	3,32	35,625
3,24	29,41	3,210	20,625
3,03	33,33	3,04	19,375
2,99	68,63	2,97	56,875
2,85	39,21	2,83	24,375
2,54	58,82	2,67	8,750
2,51	29,41	2,61	8,125
2,40	35,29	2,52	48,125
2,31	41,18	2,45	15,625
2,28	19,61	2,40	28,125
2,20	31,37	2,30	32,500
2,18	27,45	2,262	14,375
2,15	27,45	2,22	14,375
2,06	23,53	2,17	18,750
1,87	15,69	2,12	15,000
		2,04	14,375
		1,98	7,500
		1,96	9,375

(продолжение табл. I8)

$Tm(AH)_3(NCS)_3$		$Lu(AH)_3(NCS)_3$	
d, Å	I	d, Å	I
7,84	100,00	7,84	100,00
6,09	52,38	6,09	43,68
4,78	47,62	4,78	37,37
4,54	26,19	4,54	24,74
4,12	80,95	4,12	72,63
3,94	27,62	3,94	24,21
3,62	37,61	3,62	30,00
3,29	32,38	3,29	24,74
3,21	19,52	3,20	14,64
3,01	19,52	3,02	15,79
2,97	56,19	2,97	44,21
2,89	25,24	2,83	22,10
2,67	8,09	2,67	7,37
2,61	8,57	2,59	9,47
2,52	47,62	2,52	41,05
2,48	14,76	2,48	14,74
2,39	28,57	2,39	26,31
2,29	30,95	2,28	24,14
2,27	16,66	2,26	14,74
2,20	19,52	2,21	11,59
2,27	20,00	2,12	17,37
2,12	17,62	2,03	15,78
2,04	15,24	1,98	8,95
1,98	9,523	1,95	10,53
1,96	10,476	1,93	5,26
1,86	7,610	1,83	16,32

(продолжение табл. I8)

$\text{Pr}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		$\text{Nd}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		$\text{Tm}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
11,02	100,00	10,37	31,67	11,02	100,00
8,40	50,94	9,28	30,00	8,82	63,64
8,21	56,60	7,67	35,00	5,70	42,42
6,42	50,94	6,42	66,67	5,52	39,39
5,52	28,30	5,70	43,33	5,05	5,51
5,05	41,51	5,05	45,00	4,54	39,39
4,54	30,19	4,54	33,33	3,52	72,73
4,22	47,17	4,17	53,33	2,67	30,30
4,12	28,30	3,82	30,00		
3,52	98,11	3,70	25,00		
3,42	32,07	3,48	100,00		
3,29	30,19	3,35	46,67		
2,71	26,41	3,21	21,67		
		3,12	20,00		
		2,77	18,33		

(продолжение табл. I8)

$\text{Lu}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		$\text{Lu}(\text{o-OBH-H})_3$		$\text{Nd}(\text{o-OBH-H})_3$	
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
11,02	9I, III	6,54	5I, 428	8,40	16,250
8,826	84,444	5,79	38,57I	6,54	26,250
8,2I	100,000	5,6I	2I,428	5,70	20,000
6,42	28,888	5,6I2	42,857	5,12	18,750
5,52	27,765	4,54	37,142	5,05	18,750
4,22	25,587	4,22	52,857	4,26	22,500
3,5I	40,000	3,90	32,763	3,94	27,500
3,38	88,888	3,62	2I,428	3,55	35,000
3,07	42,222	3,48	85,714	3,42	18,750
3,67	22,222	3,35	42,857	3,02	12,500
2,56	26,666	2,77	100,000	2,77	100,000
2,275	24,345	1,95	15,714	2,4I	11,250
				2,23	8,550

§ 4. Термографическое исследование

Для изучения термических свойств синтезированных соединений было проведено термографическое исследование. На рис. 15-18 в качестве примера представлены некоторые из полученных термограмм и термогравиграмм, а на рис. 19, 20 - ИК спектры поглощения продуктов термолитиза комплексов $\text{Lu}(\text{АН})_3(\text{NCS})_3$ и $\text{Gd}(\text{o-ONH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

На термограмме $\text{Pr}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (рис. 15) имеются два эндотермических эффекта около 100 и 150°C. При первом эндотермическом эффекте удаляется кристаллизационный этанол. Так как второй эффект при ~150°C также сопровождается выделением тепла, то можно полагать, что при указанной температуре происходит отщепление части молекул ацетилгидразина. Остаток разлагается в интервале ~200-500°C, чему соответствует широкий размытый экзотермический эффект.

При нагревании комплексов $\text{Eu}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Gd}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ их термическое разложение происходит приблизительно одинаково (рис. 15). При первом эндотермическом эффекте около 120-130°C происходит удаление кристаллизационного этанола, потеря массы составляет 4,21% (для 0,5 молекулы этанола вычислено 3,98%). На термограммах обоих соединений обнаружены эндотермические эффекты около 190-200°C. Убыль массы составляет 26,31% (для двух молекул ацетилгидразина вычислено 27,06%). При дальнейшем нагревании комплексы разлагаются в интервале ~240-480°C.

При первом эндотермическом эффекте около ~110°C комплексы $\text{M}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, где М = Тм или Lu, теряют кристаллизационный этанол. Соединения окисляются и разлагаются в интервале ~220-450°C.

Рассмотрение термограмм и термогравиграмм ацетилгидразиновых комплексов нитратов неодима, эрбия и лутеция (рис. 17) пока-

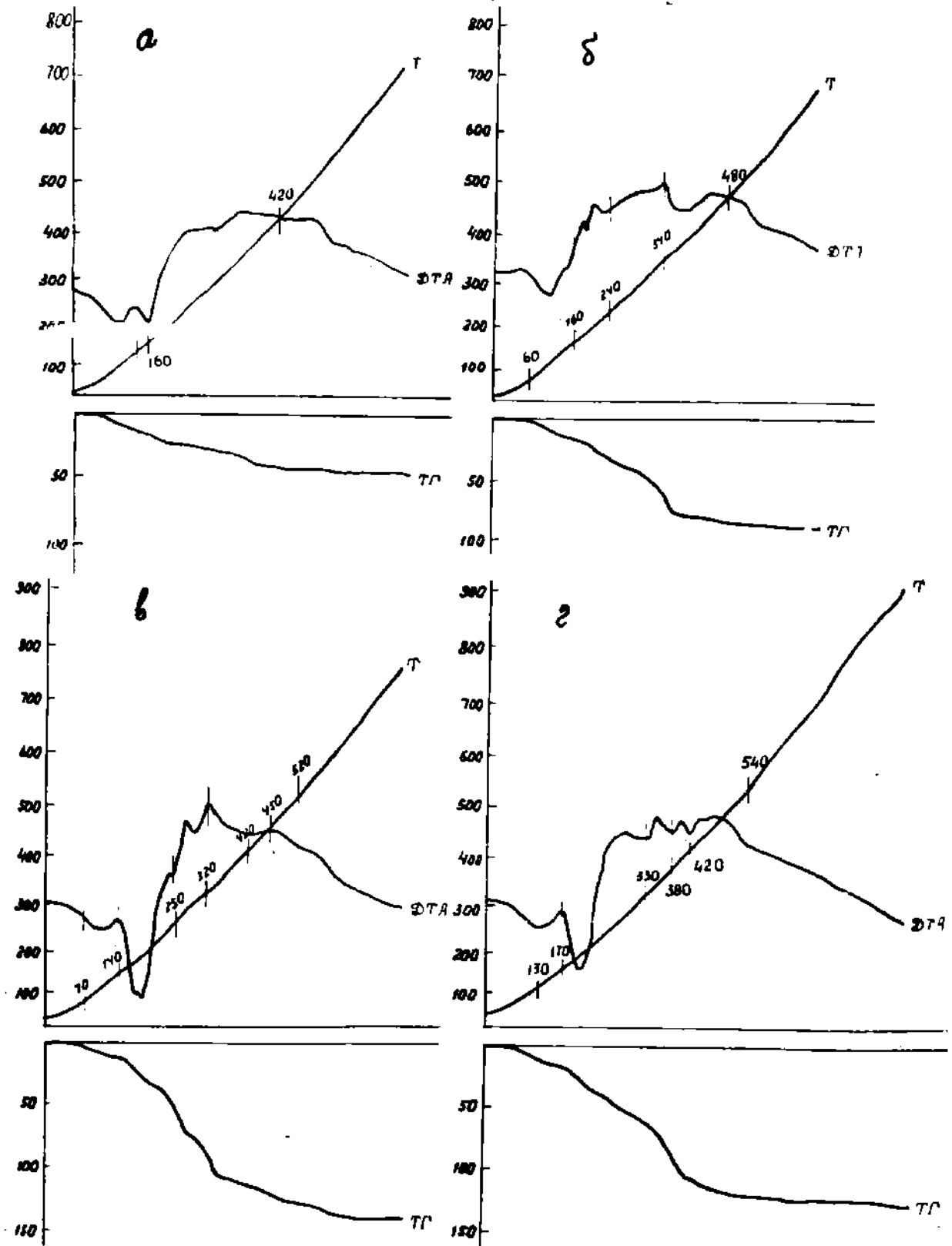


Рис.15. Термограммы и термогравиметрии:

а - $\text{Pr}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; б - $\text{Nd}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
 в - $\text{Eu}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; г - $\text{Gd}(\text{АН})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

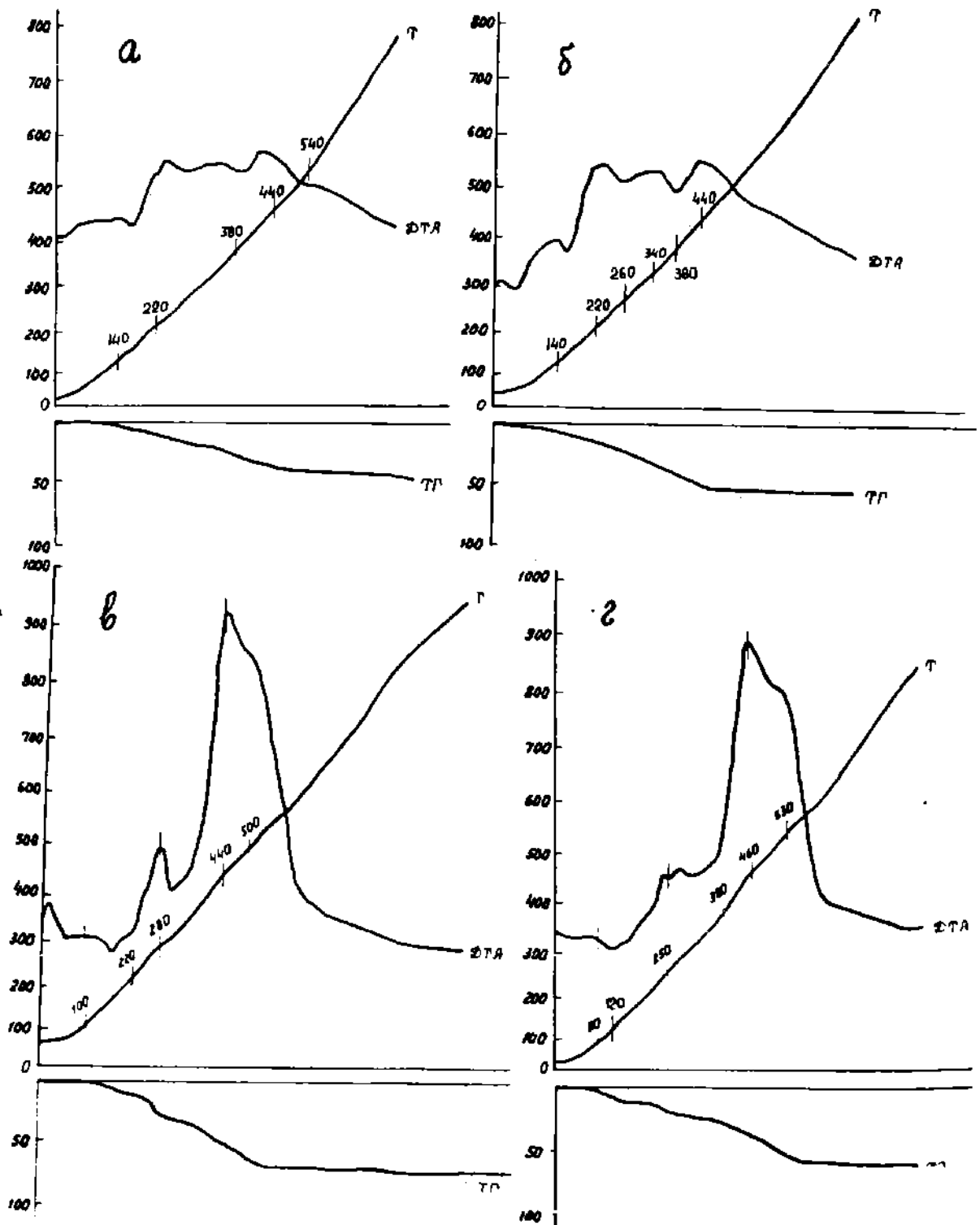


Рис. 16. Термограммы и термогравиграмы:

а - $Tm(AN)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$; б - $Er(AN)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$;
 в - $Pr(o-HOC_6H_4CONNH_2)_3 \cdot H_2O$, г - $Lu(o-HOC_6H_4CONNH_2)_3$.

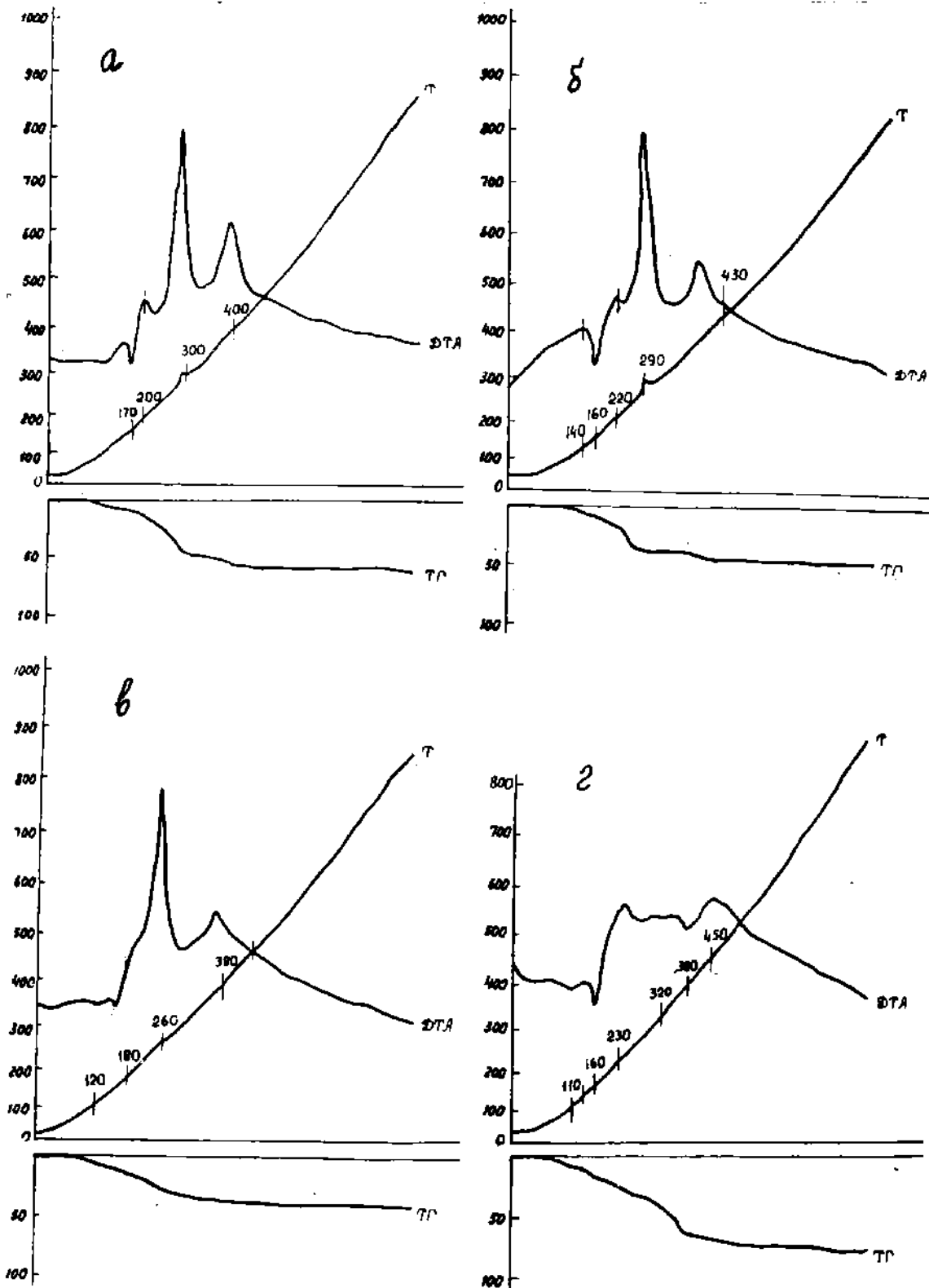


Рис. 17. Термограммы и термогравиметрические кривые:

а - $\text{Nd}(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; б - $\text{Er}(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_3$;

в - $\text{Lu}(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; г - $\text{Lu}(\text{OH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

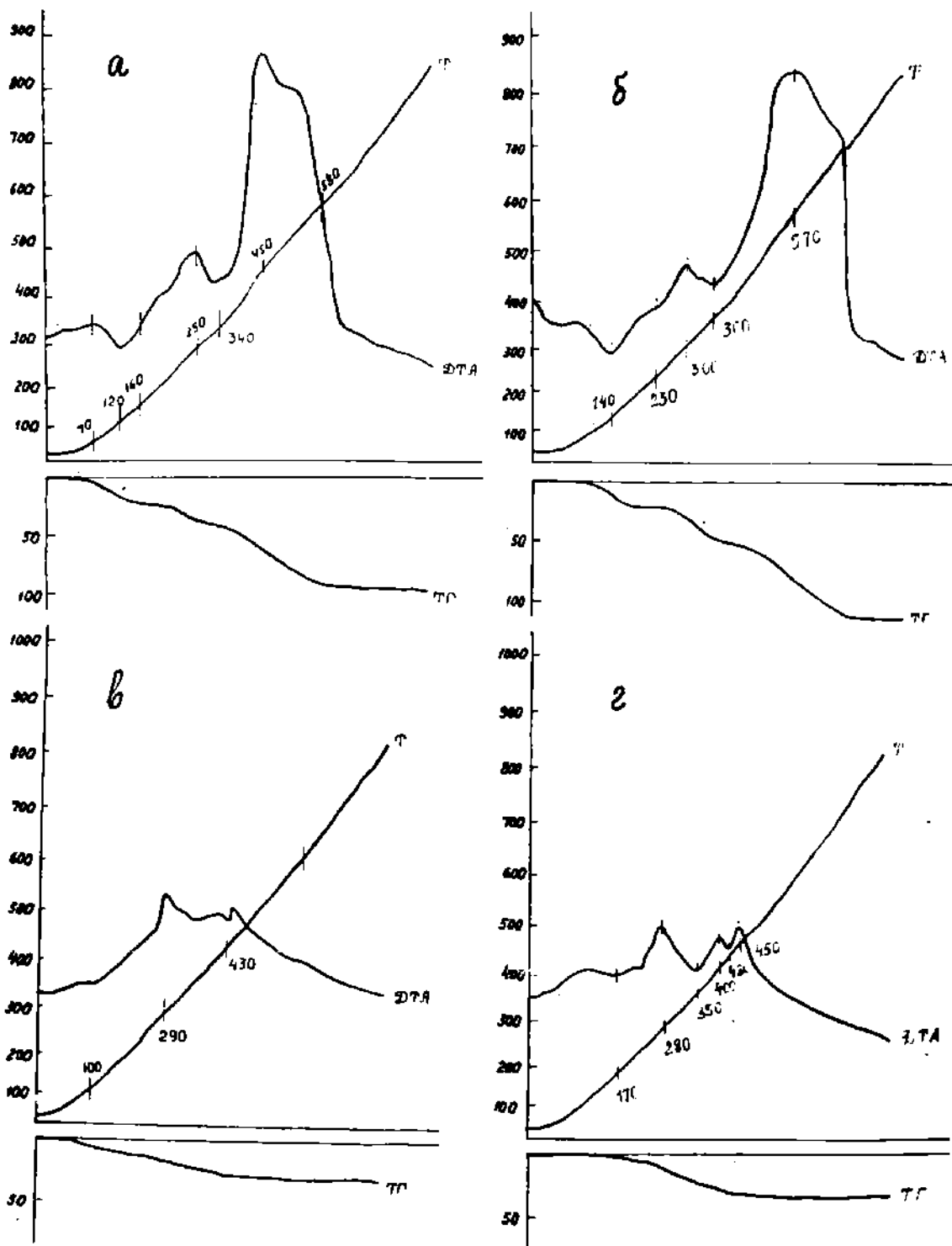


Рис.18. Термограммы и термогравиметрии:

а - $\text{Pr}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; б - $\text{Gd}(\text{o-OBH})_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
 в - $\text{Pr}(\text{AH})_3(\text{NCS})_3$; г - $\text{Lu}(\text{AH})_3(\text{NCS})_3$.

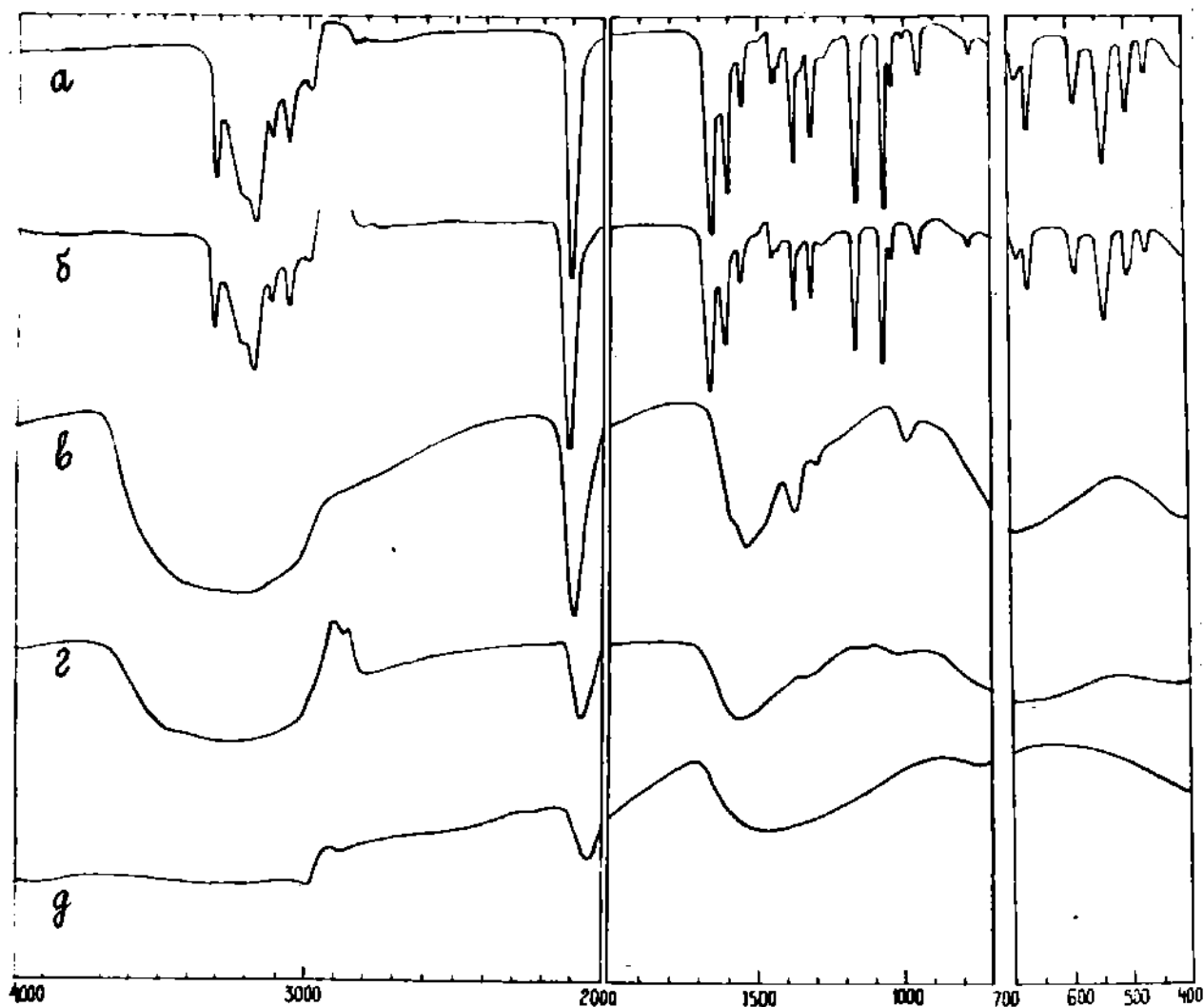


Рис. 19. ИК спектры поглощения в вазелиновом масле продуктов нагревания $\text{Li}(\text{AN})_3(\text{NCS})_3$ при:
а - 170; б - 278; в - 400; г - 450; д - 640°C.

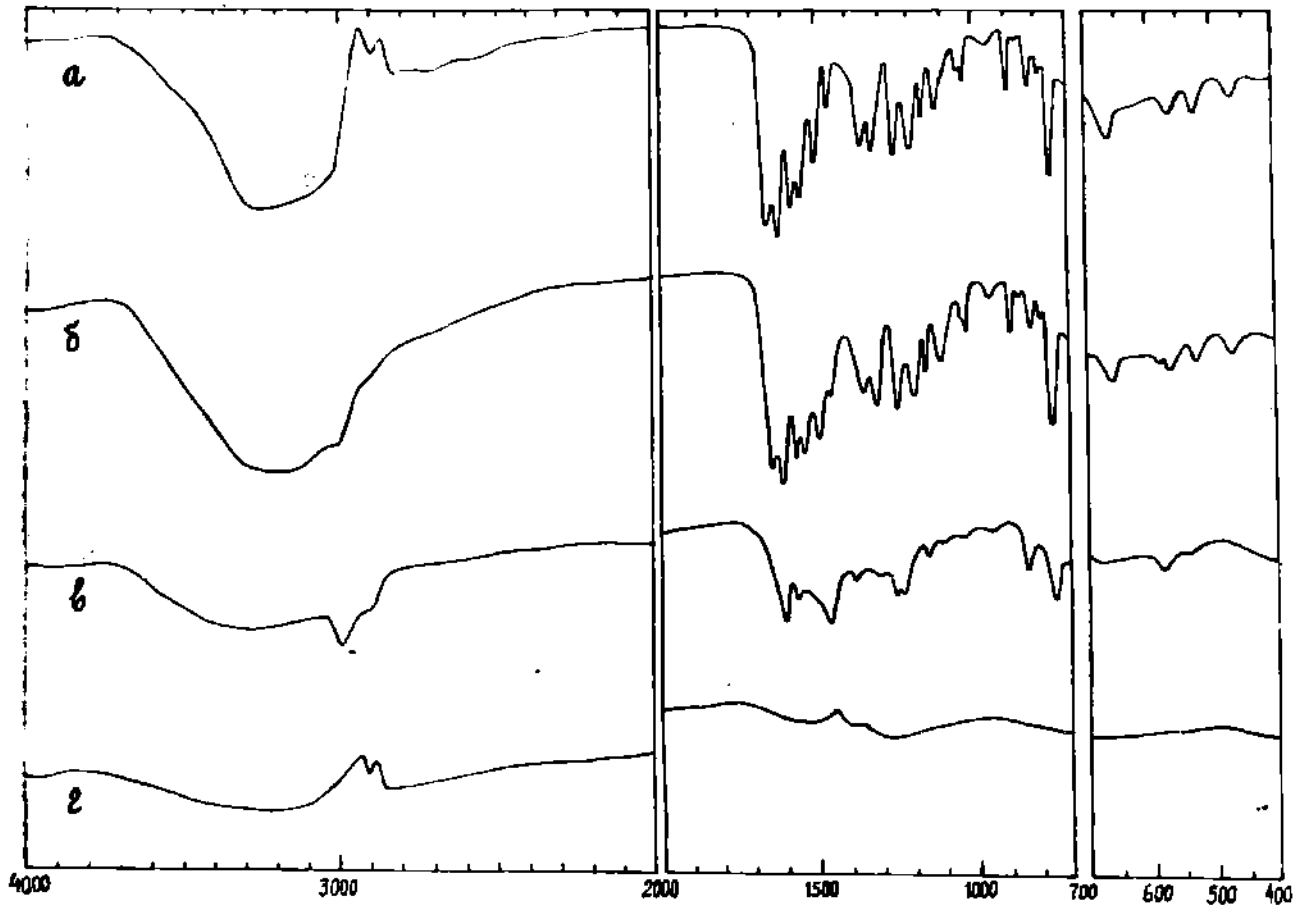


Рис.20. ИК спектры поглощения в вазелиновом масле продуктов
нагревания $Gd(o-OBH)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$ при:
а - 140; б - 300; в - 570; г - 640°C.

зывает, что при нагревании они ведут себя аналогично. Действительно, первый эндотермический эффект на термограммах $M(AN)_4(NO_3)_3$, где $M = Nd, Er, Lu$, наблюдается около $160-170^\circ C$. При этом происходит удаление воды и части ацетилгидразина. Около $\sim 300, \sim 290$ и $\sim 260^\circ C$ на термограммах ацетилгидразиновых комплексов нитратов неодима, эрбия и лютеция соответственно имеются резкие интенсивные экзотермические эффекты, отвечающие, по-видимому, окислению и разложению соединений.

На термограммах $M(AN)_3(NCS)_3$, где $M = Pr$ или Lu (рис.18) первые термоэффекты (экзотермические) обнаружены около $\sim 280-290^\circ C$. При этом с указанных температур начинается постепенное разложение комплексов.

Рассмотрение ИК спектров поглощения продуктов термического разложения комплекса $Lu(AN)_3(NCS)_3$ (рис.19) показывает, что при нагревании до $\sim 278^\circ C$ соединение не претерпевает каких-либо изменений. Действительно, ИК спектры поглощения комплекса, нагретого при ~ 140 и $\sim 278^\circ C$, идентичны со спектром исходного соединения. При разложении комплекса сперва уходят молекулы ацетилгидразина, так как в спектре продукта термолиза (до $\sim 400^\circ C$) присутствует довольно интенсивная полоса $\nu(CN)$ групп NCS^- . Разложение соединения продолжается до $\sim 640^\circ C$.

Первый эндотермический эффект на термограмме комплекса $Bd(o-OBH)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5O$ (рис.18) наблюдается около $140^\circ C$. При этой температуре теряется, по-видимому, кристаллизационный этанол. Однако судить об этом по спектру трудно, так как в спектре комплекса, нагретого до $\sim 140^\circ C$ (рис.20), в области $\sim 3100-3500 \text{ см}^{-1}$ обнаружена широкая интенсивная полоса, относящаяся к валентным колебаниям групп NH, NH_2 и OH фенольного радикала. При нагревании указанное соединение начинает разлагаться выше $\sim 300^\circ C$. В температурном интервале $\sim 570-640^\circ C$ комплекс полностью разлага-

ется.

При нагревании комплексов $M(o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CONNH}_2)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $M = \text{Pr}$ или Lu (рис. 16), сперва происходит удаление воды, чему соответствует эндотермические эффекты около $120 \sim 170^\circ\text{C}$. Первые экзотермические эффекты на термограммах указанных соединений имеются около 280°C . При этом начинается, по-видимому, термическая диссоциация органического лиганда. Соединения полностью разлагаются около $\sim 440\text{--}460^\circ\text{C}$, чему на термограммах соответствуют интенсивные экзотермические эффекты.

§ 5. Краткие выводы к главе III

1. Изучены ИК спектры поглощения комплексных соединений хлоридов празеодима, неодима, европия, гадолиния, эрбия, тулия, лютеция с гидразидами уксусной и салициловой кислот состава $M\text{L}_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, где M - атом РЗЭ, L - молекула гидразидов уксусной или салициловой кислот. Показано, что молекулы указанных гидразидов связаны с атомами изученных РЗЭ в амидной форме через атом азота аминогруппы и атом кислорода карбонильной группы; хлорид-ионы находятся во внешней сфере.

2. Изучены ИК спектры поглощения соединений $M(o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CONNH}_2)_3$, полученных при реакциях солей РЗЭ с гидразидом салициловой кислоты в слабощелочной среде. Установлено, что гидразид салициловой кислоты в этих комплексах присутствует в депротонированной имидольной форме.

3. Исследованы ИК спектры поглощения комплексов $M\text{L}_4(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где M - атом РЗЭ, L - молекула гидразидов уксусной или каприновой кислоты. Показано, что молекулы указанных гидразидов играют роль бидентатных лигандов, связанных с атомами РЗЭ, как правило, через атом азота аминогруппы и атом кислорода карбонильной группы. Группы NO_3^- находятся во внешней сфере.

4. Изучены ИК спектры поглощения комплексных соединений тио-

цианатов празеодима, неодима, европия, гадолиния, эрбия, тулия, лютеция с гидразидами уксусной и каприновой кислот $M L_3(NCS)_3$, где M -- атом РЗЭ, L -- молекула гидразидов уксусной или каприновой кислот. Установлено, что молекулы указанных гидразидов образуют металлгидразидные циклы в амидной форме. Изотиоцианатные группы также входят во внутреннюю сферу комплексов и связаны с атомами РЗЭ через атомы азота.

5. Проведено отнесение колебательных частот, найденных в ИК спектрах поглощения комплексов хлоридов, нитратов и тиоцианатов РЗЭ с гидразидами уксусной, каприновой и салициловой кислот.

6. Показано, что координационное число атомов изученных РЗЭ в комплексах хлоридов и нитратов РЗЭ равно восьми, а в тиоцианатных соединениях -- девяти.

7. На основании измерений электропроводности полученных соединений показано, что растворимые в воде комплексы являются четырехрекионными электролитами.

8. Проведено рентгенографическое исследование синтезированных соединений и установлено, что они являются кристаллическими индивидуальными веществами.

9. Изучен характер термического разложения полученных соединений.

ГЛАВА IV. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Принято считать, что в комплексных соединениях РЗЭ координационные связи РЗЭ-лиганд являются преимущественно ионными (см. литературный обзор). Это положение в определенной степени подтверждается экспериментальными данными [3]. Известна также пониженная, по сравнению с типичными (переходными) металлами-комплексобразователями, склонность РЗЭ к образованию координационных соединений с лигандами невысокой дентатности; число соответствующих комплексов, описанных в литературе, все еще относительно невелико. Ранее в ряде работ (см., например, [107] и цитированную там литературу) было показано, что первичные гидразиды дают довольно устойчивые комплексы с рядом переходных металлов, образуя чаще всего хелатные металлоциклы, в которых координация гидразидной группы с атомом металла осуществляется через атом кислорода и амидный атом азота гидразидной группы. Учитывая, с одной стороны, способность РЗЭ к образованию преимущественно ионных координационных связей и, с другой стороны, сравнительно высокую прочность уже известных гидразидных комплексов других металлов, можно было надеяться, что при комбинации солей РЗЭ с гидразидами, например, гидразидами уксусной, каприновой и салициловой кислот, в подходящих условиях можно получить гидразидные комплексы РЗЭ. В таких соединениях, по-видимому, координационные связи O-РЗЭ или N-РЗЭ окажутся преимущественно ионными, если учесть особенности координационной химии РЗЭ [3].

Изученные нами гидразиды уксусной, каприновой и салициловой кислот содержат несколько атомов, способных к образованию координационных связей с атомами металлов-комплексобразователей. Кроме того, гидразид салициловой кислоты, согласно литературным данным, в зависимости от pH реакционной среды может входить во внутреннюю сферу комплексов в двух таутомерных формах.

Проведенные нами исследования показали, что гидразиды уксусной и каприновой кислот способны образовывать комплексные соединения РЗЭ только в амидной форме, а гидразид салициловой кислоты дает комплексы как в амидной, так и в депротонированной имидазольной (имидазольной) формах.

При реакциях хлоридов празеодима, неодима, европия, гадолиния, эрбия, тулия и лютеция с ацетилгидразином в этанольных растворах при комнатной температуре образуются комплексные соединения общей формулы $M(АН)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$, где М — атом указанного РЗЭ, а АН — молекула ацетилгидразина.

Изучение молярной электропроводности водных растворов полученных соединений показало, что комплексы хлоридов изученных РЗЭ с ацетилгидразином являются четырехионными электролитами в водных растворах, т.е. все хлорид-ионы — отщепляются.

В ИК спектрах поглощения всех соединений присутствуют интенсивные полосы поглощения в области $1660-1664 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к преимущественно валентным колебаниям карбонильной группы (так называемая полоса "амид-I"). Эти полосы смещены в длинноволновую область на $24-28 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром некоординированного ацетилгидразина. По-видимому, в комплексах хлоридов изученных РЗЭ молекулы ацетилгидразина связаны с атомами металло-^bкомплексобразователей через атом кислорода карбонильной группы. С другой стороны, частоты $\nu(NH)$ групп NH_2 у комплексов, как правило, понижены, по сравнению с соответствующими частотами свободного ацетилгидразина, что указывает также и на одновременную координацию молекул ацетилгидразина через атомы азота аминогруппы. Следовательно, в рассматриваемых комплексах реализуются обычные гидразидные металлоциклы.

Если ацетилгидразиновые комплексы хлоридов РЗЭ получают при смешивании этанольных или водно-этанольных растворов ацетил-

гидразина и хлорида РЗЭ при комнатной температуре, то для синтеза комплексных соединений нитратов тех же РЗЭ с ацетилгидразином требуются несколько более жесткие условия, в частности, кипячение растворов в течение 1,5-2 часов. При этом соединения выделяются из растворов лишь через двое-трое суток.

Молярная электропроводность водных растворов ацетилгидразиновых комплексов нитратов РЗЭ приблизительно соответствует электропроводности четырехионных электролитов. При переходе от комплекса празеодима к комплексу лютеция молярная электропроводность возрастает. В этом же ряду возрастает температура плавления соединений.

Анализ ИК спектров поглощения ацетилгидразиновых комплексов нитратов изученных РЗЭ показал, что молекулы ацетилгидразина связаны с атомами РЗЭ, как обычно, через атомы азота аминогруппы и кислорода карбонильной группы. Сравнение ИК спектров поглощения ацетилгидразиновых комплексов нитратов РЗЭ со спектрами ацетилгидразиновых комплексов хлоридов и тиоцианатов тех же металлов показало, что частота преимущественно валентных колебаний группы CO возрастает в ряду $NCS^- < Cl^- < NO_3^-$. Частоты валентных колебаний связей NH амино- и иминогрупп лежат приблизительно в одних и тех же областях. Рассмотрение спектров изученных соединений позволяет предположить, что группы NO_3^- являются в этих комплексах нитрат-ионами, т.е. находятся во внешней сфере. Действительно, в спектрах ацетилгидразиновых комплексов нитратов РЗЭ не найдены полосы поглощения, соответствующие координированным нитратогруппам, но обнаружены полосы, отвечающие нитрат-иону.

Таким образом, можно предположить, что координационное число атома РЗЭ в ацетилгидразиновых комплексах нитратов РЗЭ не ниже восьми или равно восьми.

Проведенные опыты показали, что при реакциях тиоцианатов

празеодима, неодима, европия, гадолиния, эрбия, тулия и лутеция с ацетилгидразином в этанольных растворах образуются комплексные соединения $M(AN)_3(NCS)_3$, где M - атом перечисленных РЗЭ; AN - молекула ацетилгидразина. Результаты измерения молярной электропроводности водных растворов указанных соединений показывают, что все комплексы являются четырехионными электролитами^В водных растворах.

Рассмотрение ИК спектров поглощения ацетилгидразиновых комплексов РЗЭ с тиоцианатными группами показывает, что они сходны, следовательно, указанные соединения имеют одинаковое строение. Молекулы ацетилгидразина также как в ацетилгидразиновых комплексах хлоридов и нитратов РЗЭ образуют металлоциклы типа I. Группы NCS^- также непосредственно связаны с атомами РЗЭ через атом азота. Об этом свидетельствуют значения колебательных частот:

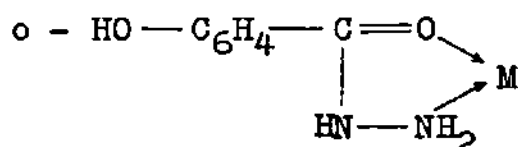
$$\nu(CN) = 2095-2110; \quad \nu(CS) = 770-780 \text{ см}^{-1}.$$

Таким образом, полученные результаты показывают, что координационное число изученных РЗЭ в ацетилгидразиновых комплексах РЗЭ с тиоцианатными группами равно, очевидно, 9: три координационных места заняты изотиоцианатными группами, а шесть - тремя бидентатными молекулами ацетилгидразина.

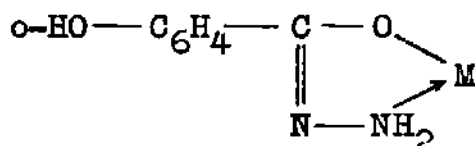
Изучение ацетилгидразиновых комплексов хлоридов, нитратов и тиоцианатов РЗЭ рентгенографическим методом показало, что указанные соединения являются индивидуальными кристаллическими веществами, что подтверждается также результатами термографических исследований.

При взаимодействии хлоридов праеодима, неодима, европия, гадолиния, эрбия, тулия, лутеция и гидразида салициловой кислоты, в зависимости от условий проведения реакций, получены соединения двух различных типов. При реакциях хлоридов указанных РЗЭ в нейтральной или слабокислой среде выделены соединения общей формулы

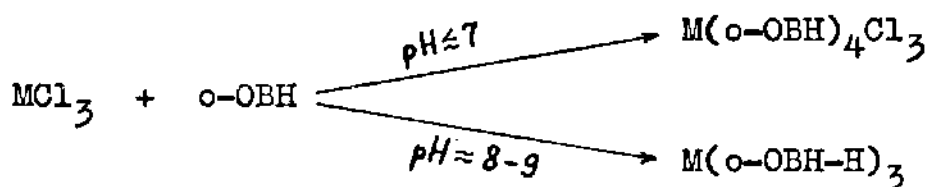
$M(o-OVH)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$, где M - атом вышеуказанного РЗЭ, $o-OVH$ - нейтральная молекула гидразида салициловой кислоты. Эти комплексы хорошо растворимы в воде и являются четырехионными электролитами в водных растворах. Изучение ИК спектров поглощения соединений $M(o-OVH)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$ показало, что во внутренней сфере этих комплексов присутствуют молекулы $o-OVH$ в амидной таутомерной форме, образующие металлоциклы вышеописанного типа I:



При взаимодействии хлоридов или нитратов этих же РЗЭ с гидразидом салициловой кислоты в слабощелочных растворах ($pH \approx 8-9$) образуются соединения состава $ML_3 \cdot nH_2O$, где M - атом вышеперечисленного РЗЭ, $L = орто-НОС_6H_4CONNH_2$, $n = 0$ или I. Эти соединения практически не растворяются ни в воде ни в обычных органических растворителях. На основании изучения ИК спектров поглощения комплексов $ML_3 \cdot nH_2O$ показано, что они содержат депротонированные остатки имидольной формы гидразида салициловой кислоты, т.е. в указанных соединениях реализуются металлоциклы типа II:



Таким образом, оказалось, что реакции между солями РЗЭ и гидразидом салициловой кислоты, в зависимости от условий их проведения, дают неодинаковые продукты. Эти реакции схематически можно описать следующим образом:



Полученные результаты позволяют предположить, что координационное число атомов изученных РЗЭ в соединениях $M(o-OVH)_4Cl_3$.

$\cdot O, 5C_2H_5OH$, по-видимому, не ниже 8, так как каждая молекула гидразида салициловой кислоты занимает два координационных места. В комплексах $M(o-OBH-N)_3$ координационное число, очевидно, равно 6.

Несмотря на многократные попытки, получить комплексные соединения нитратов и тиоцианатов изученных РЗЭ с гидразидом салициловой кислоты нам не удалось. Выделенные соединения всегда содержали примеси лиганда, либо комплексы вообще не получались.

Гидразид каприновой кислоты $CH_3(CH_2)_8CONHNH_2$, в отличие от ацетилгидразина $CH_3CONHNH_2$, содержит длинную цепь метиленовых групп. Так как комплексные соединения с гидразидом каприновой кислоты ни для каких металлов не были известны, представлялось интересным изучить комплексообразующие свойства указанного гидразида и выяснить влияние углеводородного радикала на состав, свойства и строение образующихся соединений.

Проведенные исследования показали, что комплексные соединения нитратов и тиоцианатов РЗЭ с гидразидом каприновой кислоты образуются приблизительно в таких же условиях, что и ацетилгидразиновые комплексы. В отличие от случая с ацетилгидразином, комплексные соединения хлоридов изученных РЗЭ с гидразидом каприновой кислоты получить не удалось. Несмотря на то, что реакции синтеза комплексов хлоридов РЗЭ проводились в различных условиях (при комнатной температуре, при нагревании, при кипячении растворов), при различных соотношениях реагирующих веществ (мольное отношение гидразид : соль РЗЭ равно 1 : (1-6)) и в различных растворителях (вода, этанол, метанол, водно-этанольные растворы), выделить комплексы хлоридов РЗЭ с гидразидом каприновой кислоты ни для какого РЗЭ не удалось. Правда, иногда наблюдалось образование соединения, но при этом отделить его от примесей гидразида не удалось.

При взаимодействии нитратов и тиоцианатов празеодима, неоди-

ма, европия, гадолиния, эрбия, тулия и лютеция с гидразидом каприновой кислоты синтезированы комплексные соединения состава $M(\text{HC})_4(\text{NO}_3)_3$ и $M(\text{HC})_3(\text{NCS})_3$, где M – атом указанного РЗЭ, HC – молекула гидразида каприновой кислоты. В отличие от ацетилгидразиновых комплексов нитратов и тиоцианатов тех же РЗЭ, соединения $M(\text{HC})_4(\text{NO}_3)_3$ и $M(\text{HC})_3(\text{NCS})_3$ плохо растворяются в воде, поэтому не удалось определить молярную электропроводность водных растворов этих соединения. Результаты изучения ИК спектров поглощения комплексных соединений нитратов и тиоцианатов РЗЭ с гидразидом каприновой кислоты показали, что молекулы последнего связаны с атомами изученных РЗЭ в амидной таутомерной форме через атом азота аминогруппы и атом кислорода карбонильной группы, т.е. по типу I. Действительно, частоты преимущественно валентных колебаний связей $\text{C}=\text{O}$ в спектрах комплексов понижены на $\sim 15-30 \text{ см}^{-1}$, по сравнению с соответствующей частотой некоординированного гидразида; это указывает на наличие в изученных комплексах связи $M \leftarrow \text{O}=\text{C}$. С другой стороны, частоты $\nu(\text{NH})$ в спектрах комплексов также понижены на $\sim 120-150 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром некоординированного гидразида каприновой кислоты, что обычно имеет место при координации гидразидов через атомы азота аминогруппы.

Тиоцианатные группы также непосредственно связаны с атомами РЗЭ через атомы азота, о чем свидетельствует анализ ИК спектров. При этом следует отметить, что, в отличие от спектров ацетилгидразиновых комплексов с тиоцианатными группами, в спектрах соединений тиоцианатов РЗЭ с гидразидом каприновой кислоты частоты $\nu(\text{CN})$ лежат несколько ниже, а соответствующие полосы поглощения расщеплены на два компонента.

Таким образом, координационное число изученных РЗЭ в комплексах $M(\text{HC})_3(\text{NCS})_3$ равно, очевидно, девяти.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Изучено комплексообразование хлоридов, нитратов и тиоцианатов празеодима, неодима, европия, гадолиния, эрбия, тулия и лютеция с ацетилгидразином. Синтезировано 21 неизвестное ранее комплексное соединение состава $M(AN)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$, $M(AN)_4(NO_3)_3$, $M(AN)_3(NCS)_3$, где M - атом указанного РЗЭ, AN - молекула ацетилгидразина. Получен также комплекс европия, содержащий дейтероацетилгидразин. Изучены свойства и ИК спектры поглощения ($400-4000 \text{ см}^{-1}$) полученных соединений, дано отнесение основных колебательных частот. Показано, что в синтезированных комплексах ацетилгидразин присутствует в амидной форме и связан с атомами изученных РЗЭ через атом азота аминогруппы и атом кислорода карбонильной группы.

Группы NCS^- находятся во внутренней сфере комплексов и связаны с атомами РЗЭ через атомы азота; Cl^- и NO_3^- находятся во внешней сфере.

2. Исследовано комплексообразование солей перечисленных РЗЭ с гидразидом салициловой кислоты. Установлено, что, в зависимости от условий проведения реакций, гидразид салициловой кислоты может входить во внутреннюю сферу комплексов как в амидной, так и в депротонированной имидоалкогольной формах.

3. Установлено, что при реакциях хлоридов празеодима, неодима, европия, гадолиния, эрбия, тулия, лютеция с гидразидом салициловой кислоты в нейтральной или слабокислой среде получают соединения $M(o-OH)_4Cl_3 \cdot 0,5C_2H_5OH$ (M - атом указанного РЗЭ, o-OH - молекула гидразида салициловой кислоты), содержащие нейтральные молекулы гидразида салициловой кислоты. Изучены ИК спектры поглощения указанных соединений и показано, что молекулы гидразида салициловой кислоты координированы с атомами РЗЭ одновременно через атомы азота аминогруппы и кислорода карбонильной группы. Атом кислорода гидроксильной группы фенильного радикала в комплексо-

образовании непосредственного участия не принимает.

4. Установлено, что при взаимодействии хлоридов или нитратов изученных в данной работе РЗЭ с гидразидом салициловой кислоты в слабощелочных растворах ($\text{pH} \approx 8-9$) образуются соединения $\text{M}(\text{o-OVH-N})_3$ (M - атом изученного РЗЭ, $\text{o-OVH-N} = \text{o-НОС}_6\text{H}_4\text{CONNH}_2$), в которых отсутствуют ацидогруппы и содержатся депротонированные остатки имидольной формы гидразида салициловой кислоты. Изучены свойства и ИК спектры поглощения полученных соединений. Установлено, что в комплексах $\text{M}(\text{o-OVH-N})_3$ реализуются металлоциклы типа II.

5. Разработаны способы синтезов комплексных соединений нитратов и тиоцианатов празеодима, неодима, европия, гадолиния, эрбия, тулия и лютеция с гидразидом каприновой кислоты и получены соединения состава $\text{M}(\text{HC})_4(\text{NO}_3)_3$ и $\text{M}(\text{HC})_3(\text{NCS})_3$, где M - атом РЗЭ, HC - молекула ^{Гидразидная} каприновой кислоты. Изучены свойства и ИК спектры поглощения синтезированных соединений. Показано, что молекулы гидразида каприновой кислоты выполняют роль бидентатных лигандов, связанных с атомами РЗЭ, как обычно, через атом азота аминогруппы и атом кислорода карбонильной группы. Группы NCS^- также входят во внутреннюю сферу комплексов и связаны с атомами РЗЭ через атомы азота.

6. Установлено влияние природы кислотного остатка на состав и строение полученных соединений. Например, хлориды изученных РЗЭ с гидразидами уксусной и салициловой кислот образуют соединения $\text{ML}_4\text{Cl}_3 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (M - атом РЗЭ, L - молекула ацетилгидразина или гидразида салициловой кислоты). Тиоцианаты же этих РЗЭ дают комплексы $\text{ML}_3(\text{NCS})_3$, где M - атом РЗЭ, L - молекула гидразидов уксусной или каприновой кислот.

7. Проведено рентгенографическое исследование синтезированных соединений и установлено, что они являются индивидуальными крис-

таллическими веществами.

8. По данным измерения молярной электропроводности в воде растворимые соединения оказались электролитами. Молярная электропроводность водных растворов комплексов хлоридов, нитратов и тиоцианатов изученных РЗЭ с гидразидами уксусной и салициловой кислот приблизительно соответствует электропроводности четырехионных электролитов.

9. Изучены термические свойства синтезированных комплексов и охарактеризованы процессы их термического разложения.

Литература

1. К.Б.Яценко, Н.А.Костромлина, З.А.Шека, Н.К.Давиденко, Е.Е.Крисс, В.И.Ермоленко. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. "Наукова думка", Киев, 1966.
2. J.H.Forsberg. *Coord.Chem.Rev.*, 10, 195 (1973).
3. Координационная химия редкоземельных элементов. Под ред. В.И.Спицына и Л.И.Мартыненко. Изд-во МГУ, 1974.
4. J.D.Axe, E.Burns. *Phys.Rev.*, 152, 331 (1966).
5. R.E.Watson, A.J.Freeman. *Phys.Rev.*, 156, 251 (1967).
6. M.F.Taragin, J.C.Eisentein. *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 35, 3815 (1973).
7. D.T.Edmonds. *Phys.Rev.Letters*. 10, 129 (1963).
8. M.N.Ghatikar, A.K.Rauchaudhuri, D.K.Ray. *Proc.Phys.Soc.*, 86, 1235 (1965).
9. В.М.Волков, Г.А.Бандуркин, Б.Ф.Джуринский, Е.А.Хайкин. *Ж.структ. химии*, II, 331 (1970).
10. Г.А.Бандуркин, Б.Ф.Джуринский. Докл. АН СССР, 168, 1315 (1966).
11. C.E.Schäffer. *Structure and Bonding*, v.2, 1968, p.68-95.
12. Л.И.Мартыненко. Автореферат докт.дисс., МГУ, 1973.
13. В.П.Храмов, Г.А.Алиев. *Ж.неорган.химии*, 17, 1845 (1972).
14. В.П.Храмов, Г.А.Алиев, В.Г.Егорова, А.Л.Богачева. *Ж.неорган. химии*, 20, 890 (1975).
15. В.П.Храмов, Г.А.Алиев, Л.М.Дворникова. *Ж.неорган.химии*, 20, 1205 (1975).
16. Н.К.Давиденко. Автореферат докт.дисс., ИОНХ АН УССР, Киев, 1971.
17. K.Dvorakova, Z.Pikulikova, J.Major. *Chem.Zvesti*, 29, 44(1975).

18. Н.К.Халмурзаев, И.А.Муравьева, Л.И.Мартыненко, В.И.Спицын, А.С.Берлянд, Н.Г.Дзюбенко, Е.Д.Стукельман. *Ж.неорган.химии*, 20, 1752(1975).
19. И.С.Калмыкова, В.Ф.Мезенцев, П.В.Кристалев. *Ж.неорган.химии*, 20, 901 (1975).
20. Т.М.Шевченко, Э.С.Павленко, В.В.Серебренников. *Сб.научн.трудов Кузб. политехн. ин-та*, вып.69, 48 (1975).
21. Г.Ф.Гнатко, Н.Н.Сахарова. В сб. "Исследования в области неорганической и аналитической химии, Саратов, СГУ, 1975, стр.34.
22. Г.М.Борисова, Ю.Г.Сахарова. Там же, стр.30.
23. S.Fiorina, B.Taravel, F.Fromage. *Ann.sci.univ.Reim.et AREERS*, 12, 81,(1974).
24. K.S.Mazdijanski. In *Annual Reports in Inorganic and General Synthesis*. Ed.K.Niedenzu, H.Zimmer, Acad.Press, N.Y., 1973.
25. J.A.McCleverty. *Inorg.Chem.Trans.Elem. (Scandium, Ittrium, Lantanoud)*, Butter worths, London, 1974.
26. G.Vecentini, L.B.Zinner. *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 37, 607 (1975).
27. A.Sengupta, N.K.Dutt. *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 37, 270 (1975).
28. F.De Gilberto, E.Giesbrecht, L.C.Thompson. *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 37, 109 (1975).
29. G.Glidewell, T.M.Shepherd. *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 37, 348 (1975).
30. Н.Г.Дзюбенко, Л.И.Мартыненко, В.И.Спицын. *Ж.неорган. химии*, 20, 63 (1975).
31. K.J.Eisenstant, R.E.Sivers. *J.Amer.Chem.Soc.*, 87, 5254(1965).
32. А.С.Берлянд, Л.И.Мартыненко, И.П.Потапова, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, 189, 563 (1969).
33. А.С.Берлянд. Автореферат канд.дисс., МГУ, М., 1971.
34. А.М.Голуб, М.В.Копя. *Сб. Химические свойства соединений редкоземельных элементов*. "Наука", М., 1973, стр. 67.
35. Л.А.Бондарева, Л.М.Дворникова, Л.А.Гуцу. *Ж.неорган.химии*, 19,

- 2659 (1974).
36. Е.А.Диденко, С.Б.Пиркес, Р.Д.Медведь. Ж.неорган.химии, 20, 1220 (1975).
37. В.Т.Панюшкин, Н.Н.Буков, Ю.А.Афанасьев. Тезисы докладов выездной сессии Научного Совета по неорган.химии АН СССР, КГУ, Краснодар, 1976, стр. 57.
38. В.Т.Панюшкин, Т.В.Гриценко, Ю.А.Афанасьев, А.Д.Гарновский, О.А.Осипов. Там же, стр. 63.
39. А.А.Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. "Химия", М.-Л., 1966, стр.569.
40. Л.Н.Бондарева, Л.М.Дворникова, П.А.Тарабановская. Ж.неорган. химии, 20, 2054 (1975).
41. R.A.Bhobe. Ind.Chem.Soc., 51, 46 (1974).
42. D.D.Ozha, S.Mehta, K.N.Kaul. Ind.J.Chem., 12, 1321 (1974).
43. Д.Браун. Галогениды лантаноидов и актиноидов. Атомиздат, М., 1972.
44. А.П.Баянов. Успехи химии, 44, 236 (1975).
45. Ю.А.Афанасьев, Т.И.Королева. Изв.Северо-Кавказ. центра Высшей школы ест.науки, 3, 4 (1975).
46. U.Lochter, J.D.Corbett. Inorg.Chem., 14, 426 (1975).
47. Г.В.Цинцадзе, Н.А.Майсурадзе. Сообщ. АН ГССР, 74, 349 (1974).
48. А.М.Голуб, М.В.Коба, Г.В.Цинцадзе. Ж.общ.химии, 41, 15 (1971).
49. А.М.Golub, M.V.Kopa, V.W.Skopenko, G.W.Zinzadse. Z.anorg. allg.Chem., 375, 302 (1970).
50. Л.А.Асланов, М.А.Порай-Кошиц. Коорд.химия, I, 416 (1975).
51. A.U.Malik. J.Inorg.Chem., 32, 333 (1970).
52. Д.Ст.Блэк, А.Дж.Хартторн. Успехи химии, 44, 260 (1975).
53. М.А.Порай-Кошиц, Т.Н.Польнова, Л.А.Асланов. Проблемы кристаллографии. Изд-во МГУ, М., 1971.

70. E.Hansson. Acta Chim.Scand., 27, 2813 (1973).
71. Н.К.Давиденко, К.Б.Яцмирский. Докл. АН СССР, 191, 122 (1970).
72. Н.К.Давиденко, К.Б.Яцмирский. Теорет. и эксп.химия, 6, 620 (1970).
73. C.Aroldi, G.Vicentini. An.Acad.Brasil.Ciens., 44, 427 (1972).
74. M.Choca, J.R.Ferraro, K.Nakamoto. Coord.Chem.Rev., 12, 295 (1974).
75. R.L.Dieck, T.Moller, J.Inorg.Nucl.Chem., 35, 3781 (1973).
76. К.И.Петров, М.Г.Зайцев, В.Е.Плющев, Ж.неорган.химии, 18, 682 (1973).
77. В.В.Кравченко, К.И.Петров. Ж.неорган.химии, 19, 343 (1974).
78. Т.М.Шевченко, Э.С.Павленко, В.И.Спицын. Вест.МГУ, химия, 15, 682 (1974).
79. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили, Д.П.Метревели. Коорд.химия, 2, 131 (1976).
80. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили, Д.П.Метревели, Н.И.Пирцхалава. Коорд.химия, 3, 897 (1977).
81. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили, Д.П.Метревели, Н.И.Пирцхалава. Коорд.химия, 3, 1069 (1977).
82. Ю.Я.Харитонов, Д.П.Метревели, Р.И.Мачхошвили, Н.И.Пирцхалава. Коорд.химия, 3, 1386 (1977).
83. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили, Д.П.Метревели, Н.И.Пирцхалава. Коорд.химия, 3, 1534 (1977).
84. Ю.Я.Харитонов, И.К.Киреева, Д.П.Метревели, Р.И.Мачхошвили. Коорд. химия, 3, 1541 (1977).
85. Ю.Я.Харитонов, Статья в сб. "Колебательные спектры в неорганической химии". "Наука", М., 1971.
86. K.A.Jensen, E.Rancke-Madsen. Z.anorg.Allg.Chem., 227, 25 (1936).
87. A.F.Krivis, G.R.Supp, R.L.Doerr. Analyt.Chem., 37, 151 (1965).
88. R.C.Paul, S.L.Chadha. Spectrochim, 23A, 1249 (1967).
89. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили. Ж.неорган.химии, 14, 3181 (1969).

90. Р.И.Мачхошвили. Канд.дисс., Москва, 1970.
91. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили. Ж.неорган.химии, 16, 924 (1971).
92. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили. Ж.неорган.химии, 16, 279 (1971).
93. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили. Ж.неорган.химии, 16, 1203 (1971).
94. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили. Ж.неорган.химии, 16, 1605 (1971).
95. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили. Ж.неорган.химии, 16, 2697 (1971).
96. A.Dutta Ahmed, N.Ray Chandhuri. J.Inorg.Nucl.Chem., 33, 189 (1971).
97. R.C.Aggarwal, B.Prasad. J.Inorg.Nucl.Chem., 33, 3984 (1971).
98. Ю.Я.Харитонов, Р.Н.Щелоков, Р.И.Мачхошвили, Н.Б.Генералова. Ж.неорган.химии, 19, 854 (1974).
99. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили, Н.Б.Генералова, Р.Н. Щелоков. Ж.неорган.химии, 20, 965 (1975).
100. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили, Г.В.Цинцадзе, П.В.Гогоришвили, Л.К.Нагорная. Ж.неорган.химии, 19, 2769 (1974).
101. Г.В.Цинцадзе, П.В.Гогоришвили, Л.К.Нагорная, Т.Н.Цивцивадзе, Р.И.Мачхошвили. Статья в сб."Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов". Изд-во "Мецниереба", Тбилиси, 1974, с.194.
102. R.C.Aggarwal, Badri Prasad. Indian J.Chem., 13, 728 (1975).
103. J.S.Aggarwal, N.L.Darbari, J.N.Räy. J.Chem.Soc., 1941 (1929).
104. K.Nagano, N.Kinoshita. Chem.Pharm.Bull., 11, 999 (1963).
105. K.Nagano, N.Kinoshita, A.Hirakawa. Chem.Pharm.Bull., 12, 1198 (1964).
106. R.M.Issa, M.E.Elshazly, M.F.Islander. Z.anorg.Chem., 354, 90 (1967).

107. Р.И.Мачхошвили, Ю.Я.Харитонов, П.В.Гогоришвили. Статья в сб. "Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов". Изд-во "Мецниереба", Тбилиси, 1974, стр.37.
108. М.В.Каркарашвили, П.В.Гогоришвили, С.Ш.Нагебашвили. Сообщение АН СССР, 51, 101 (1968).
109. П.В.Гогоришвили, М.В.Каркарашвили, Д.З.Каландаришвили. Ж. неорган.химии, 14, 1516 (1969).
110. П.В.Гогоришвили, Ю.Я.Харитонов, М.В.Каркарашвили, Р.И.Мачхошвили, Р.Г.Цицишвили. Тезисы докладов X Всесоюзн.совещ. по химии комплексных соединений. "Наукова думка", Киев, 1969, стр.27.
111. П.В.Гогоришвили, Ю.Я.Харитонов, М.В.Каркарашвили, Р.И.Мачхошвили. Ж.неорган.химии, 14, 2891 (1969).
112. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили. Ж.неорган.химии, 16, 1139 (1971).
113. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили, П.В.Гогоришвили, М.В.Каркарашвили. Ж.неорган.химии, 17, 1051 (1972).
114. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили, П.В.Гогоришвили, М.В.Каркарашвили. Ж.неорган.химии, 17, 1059 (1972).
115. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили. Ж. неорган.химии, 17, 1488 (1972).
116. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили. Ж.неорган.химии, 17, 3268 (1972).
117. R.C.Aggarwal, K.K.Narang. Indian J.Chem., 13, 969 (1975).
118. R.C.Aggarwal, K.K.Narang. Indian J,Chem., 14, 64 (1976).
119. R.C.Aggarwal, A.Bahadur. Indian J.Chem., 7, 1039 (1969).
120. R.C.Aggarwal, S.K.Singh. Bull.Chem.Soc.Japan,42,3363(1969).
121. R.C.Aggarwal, P.B.S.Yadov. Indian J.Chem., Sec. A, 14A,

- 362 (1976).
- I22. J.F.Alcock, R.J.Baker, A.A.Diamantis. Austral J.Chem., 25, 289 (1972).
- I23. R.J.Baker, S.C.Nyburg, J.T.Szymanski. Inorg.Chem., 10, 138 (1971).
- I24. F.I.M.Taha, M.N.H.Moussa, A.M.Mostafa. Acta chim. Acad.Sci. hung., 90, 33 (1976).
- I25. Г.В.Цинцадзе, Т.И.Цивцивадзе, Л.К.Нагорная. Труды ГПИ им. В.И.Ленина, № 8, 47 (1974).
- I26. Г.В.Цинцадзе, П.В.Гогоришвили, Л.К.Нагорная, Т.И.Цивцивадзе. Труды ГПИ им.В.И.Ленина, № 5, 34 (1972).
- I27. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили, Г.В.Цинцадзе, П.В.Гогоришвили, Л.К.Нагорная. Ж.неорган.химии, 19, 1337 (1974).
- I28. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили, Г.В.Цинцадзе, П.В.Гогоришвили, Л.К.Нагорная. Ж.неорган.химии, 20, 1281 (1975).
- I29. П.В.Гогоришвили, М.В.Каркаршвили, О.Х.Шамилишвили. Сообщ. АН СССР, 62, 61 (1971).
- I30. О.Х.Шамилишвили. Автореферат канд.дисс., Тбилиси, 1971.
- I31. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили, П.В.Гогоришвили, О.Х.Шамилишвили. Ж.неорган.химии, 17, 1631 (1972).
- I32. П.В.Гогоришвили, С.Ш.Нагешашвили, А.Е.Швелашвили, Р.И.Мачхошвили. Статья в сб. "Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов", Изд-во "Мецниереба", Тбилиси, 1974, стр.174.
- I33. П.В.Гогоришвили, С.Ш.Нагешашвили, А.Е.Швелашвили, Р.И.Мачхошвили. Ж.неорган.химии, 20, 1526 (1975).
- I34. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили, П.В.Гогоришвили, С.Ш.Нагешашвили. Ж.неорган.химии, 20, 2630 (1975).
- I35. А.Е.Швелашвили, С.Ш.Нагешашвили, П.В.Гогоришвили, А.Е.Квишашвили. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., вып.1, 117 (1973).

136. С.Ш.Нагешашвили. Канд.дисс., Тбилиси, 1975.
137. Р.И.Мачхашвили, Ю.Я.Харитонов, П.В.Гогорашвили, С.Ш.Нагешашвили. Ж.неорган.химии, 19, 1765 (1974); 19, 2303 (1974).
138. С.Ш.Нагешашвили, Р.И.Мачхашвили, А.Е.Швелашвили, П.В.Гогорашвили, Ю.Я.Харитонов. Коорд.химия, 1, 1458, (1975).
139. А.Е.Швелашвили и др. Тезисы докл.ХIII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений.Москва,1978, с.98.
140. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхашвили, Н.Б.Генералова, Ж.неорган. химии, 19, 270 (1974).
141. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхашвили, Н.Б.Генералова. Ж.неорган. химии, 19, 1564 (1974).
142. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхашвили, Н.Б.Генералова. Ж.неорган. химии, 19, 1856 (1974).
143. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхашвили, Н.Б.Генералова, Р.Н.Щелоков. Ж.неорган.химии, 19, 1124 (1974).
144. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхашвили, А.Н.Кравченко, Р.Н.Щелоков. Ж.неорган.химии, 20, 275 (1975).
145. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхашвили, А.Н.Кравченко, Р.Н.Щелоков. Коорд.химия, 1, 323, (1975).
146. О.Х.Шамилишвили, Р.И.Мачхашвили, Ю.Я.Харитонов, Т.Г.Джибладзе. Ж.неорган.химии, 20, 3003 (1975).
147. О.Х.Шамилишвили, Р.И.Мачхашвили, Ю.Я.Харитонов, Т.Г.Джибладзе. Ж.неорган.химии, 21, 1034 (1976).
148. О.Х.Шамилишвили, Р.И.Мачхашвили, Ю.Я.Харитонов, Т.Г.Джибладзе. Коорд.химия, 2, 1523 (1976).
149. С.Ю.Чундак, С.Ф.Маноле, С.С.Буцко, Н.В.Гербалэу. Коорд.химия, 1, 840 (1975).
150. Н.В.Гербалэу, С.Ю.Чундак, С.Ф.Маноле, С.С.Буцко. Ж.неорган. химии, 20, 1632 (1975).
151. С.Ю.Чундак, Н.В.Гербалэу, С.С.Буцко, С.Ф.Маноле. Коорд.хи-

- мия, 2, 468 (1976).
152. Н.В.Гэрбэлэу, С.Ю.Чундак, С.С.Буцко, С.Ф.Маноле. Коорд.химия, 2, 1510 (1976).
153. А.А.Попель, В.А.Щукин. Ж.аналит.химии, 29, 1008 (1974).
154. А.А.Попель, В.А.Щукин. Ж.неорган.химии, 20, 1917 (1975).
155. Г.В.Цинцадзе, Н.А.Майсурадзе. Сообщ. АН СССР, 43, 349 (1974).
156. T.Curtius. J.pract. Chem., 51, 185 (1895).
157. T.Curtius, T.S.Hofmann. J.pract.Chem., 53, 524 (1896).
158. Н.И.Пирцхалава, Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили, М.Ш.Абашмадзе. Коорд.химия, 3, 200 (1977).
159. Р.И.Мачхошвили, Ю.Я.Харитонов, Н.И.Пирцхалава, М.Ш.Абашмадзе. Коорд.химия, 3, 204 (1977).
160. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили, Н.И.Пирцхалава, М.Ш.Абашмадзе. Ж.неорган.химии, 23, 394 (1978).
161. Р.И.Мачхошвили, Ю.Я.Харитонов, Н.И.Пирцхалава, М.Ш.Абашмадзе. Коорд.химия, 4, 200 (1978).
162. М.Ш.Абашмадзе, Н.И.Пирцхалава, Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили. Ж.неорган.химии, 23, 2650 (1978).
163. М.Ш.Абашмадзе, Н.И.Пирцхалава, Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили. Сообщ.АН СССР, 91, №3, 601 (1978).
164. Ю.Я.Харитонов, Р.И.Мачхошвили, Н.И.Пирцхалава, М.Ш.Абашмадзе. Ж.неорган.химии, 23, 2995 (1978).
165. Р.Пршибил. Комплексоны в химическом анализе. М., 1960.
166. В.Ф.Гиллебранд, Г.Э.Лендель, Г.А.Брант, Д.И.Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, М., 1957.
167. В.А.Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений. Изд-во "Химия", Москва., 1967.
168. М.О.Коршун, Н.Э.Гельман. Новые методы элементарного микроанализа. Госхимиздат, М., -Л., 1949.

169. Г. Шарло. Методы аналитической химии. Изд-во "Химия", М., 1965.
170. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ., 1963.
171. К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических координационных соединений. "Мир", М., 1966.
172. А. В. Раковский. Введение в физическую химию, М., ОНТИ, 1938.

Выражаю глубокую благодарность моим научным руководителям доктору химических наук, профессору Н.И.Пирцхалаве и кандидату химических наук Р.И.Мачхашвили за постоянную помощь и большое внимание при выполнении работы.

Искренне благодарна доктору химических наук, профессору Ю.Я.Харитонову за поддержку и консультации во время выполнения работы.