

УДК 546.65+547.442

## СИНТЕЗ В РАСТВОРЕ И В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА ИТТРИЯ С ДИПИВАЛОИЛМЕТАНОМ И БИС-САЛИЦИЛИДЕНЭТИЛЕНДИАМИНОМ (Y(dpm)(salen))

В.В. Уточникова, О.В. Котова, Н.П. Кузьмина

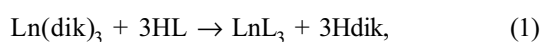
*(кафедра неорганической химии; e-mail: valentina.utochnikova@gmail.com)*

Показано, что взаимодействие в растворе и в газовой фазе дипивалоилметаната иттрия (Y(dpm)<sub>3</sub>) с бис-салицилиденэтилендиамином (H<sub>2</sub>salen) приводит к образованию разнолигандного комплекса (РЛК) состава Y(dpm)(salen). Состав продукта подтвержден методами ИК-спектроскопии, ПМР и элементного анализа. Показано, что введение избытка основания Шиффа не приводит к образованию однороднолигандного комплекса состава Y<sub>2</sub>(salen)<sub>3</sub> ни в растворе, ни в газовой фазе.

### Введение

Координационные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) обладают рядом интересных функциональных свойств (магнитные, оптические и др.), поэтому они перспективны для использования в виде тонких пленок в различных устройствах, обладающих планарной структурой. Так, β-дикетонаты, пиразоловаты и ароматические карбоксилаты некоторых РЗЭ обладают люминесцентными свойствами и могут быть использованы в качестве эмиссионных слоев в органических электролюминесцентных устройствах (ОЭЛУ) [1–3]. Эффективность работы таких устройств зависит от многих факторов, одним из которых является качество образующейся пленки. Пленки лучшего качества могут быть получены при осаждении вещества на подложку из газовой фазы [4], однако для этого необходимы летучие соединения. Большинство β-дикетонатов и пиразололатов РЗЭ летучи, тогда как ароматические карбоксилаты и некоторые другие координационные соединения РЗЭ, такие, как комплексы с основаниями Шиффа, нелетучи. Эти координационные соединения (КС) РЗЭ представляют интерес как материалы, обладающие магнитными и люминесцентными свойствами [5, 6].

Известно, что β-дикетонаты РЗЭ вступают с карбоновыми кислотами в обменные реакции [7], приводящие к образованию трис-карбоксилатов по схеме:



где Hdik – β-дикетон, Ln – лантанид, HL – карбоновая кислота.

Реакции такого типа протекают в растворе. Смещению равновесия реакции (1) вправо способствует

разница в кислотных свойствах β-дикетонатов и карбоновых кислот, а также различная растворимость исходных реагентов и продуктов.

На примере взаимодействия Ln(dpm)<sub>3</sub> (Hdpm – дипивалоилметан) с бензойной кислотой (Hbz) показано, что протекание реакции (1) возможно в газовой фазе [8]. В этом случае смещению равновесия вправо способствует различие в летучести β-дикетонатов и карбоксилатов [9]. По данной методике были получены тонкие пленки бензоатов РЗЭ [10]. Таким образом, развитие газофазного метода синтеза и расширение круга тонкопленочных материалов, которые могут быть получены с использованием данного метода, является перспективным.

Цель данной работы состояла в том, чтобы выяснить принципиальную возможность протекания газофазной реакции (1) между летучими β-дикетонатами РЗЭ и основаниями Шиффа.

В качестве объектов исследования были выбраны: H<sub>2</sub>salen – основание Шиффа (производное салицилового альдегида и этилендиамина), и Y(dpm)<sub>3</sub> – дипивалоилметанат иттрия, поскольку это соединение летучее, термически устойчивое, имеет мономолекулярное строение в газовой фазе, а кроме того для него известны зависимости давления насыщенных паров от температуры [11]. Выбор иттрия среди РЗЭ обусловлен возможностью использования метода ПМР для идентификации продуктов синтеза.

### Экспериментальная часть

#### Исходные реагенты

В качестве исходных реагентов использовали этилендиамин (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (“Aldrich”), дипивалоилметан Hdpm (“Fluka”), нитрат иттрия Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O

(“ч.д.а.”), гидроксид натрия NaOH (“ч.д.а.”), этанол EtOH (“ч.”), бензол  $C_6H_6$  (“ч.д.а.”). Салициловый альдегид  $C_6H_4(OH)CHO$  очищали перегонкой в вакууме ( $T_{кип} = 93^\circ C$ , 25 мм рт. ст.).

### Методы исследования

**Содержание Y(III)** в полученных комплексах определяли методом комплексонометрического титрования (точность определения  $\pm 0,2\%$ ) [12].

**Содержание углерода, водорода и азота** определяли методом элементного микроанализа на C, H, N-анализаторе “ЦХЛС-ВНИХФИ”.

**ИК-спектры** комплексов записывали на приборе “PE-FTIR-1600” (с использованием Фурье-преобразования) в области  $7000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ , образцы прессовали в таблетки с использованием KBr.

**Спектры ПМР** записывали на приборе “Avance-400” фирмы “Bruker” (400 МГц).

### Синтез

**Синтез  $Y(dpm)_3$ .** Синтез  $Y(dpm)_3 \cdot 2H_2O$  проводили по методике [11]. Безводный  $Y(dpm)_3$  был получен сублимацией гидратированного комплекса в вакууме (0,01 мм рт. ст.) при температуре  $120\text{--}150^\circ C$ . Выход  $\sim 80\%$ .

Вычислено для  $C_{33}H_{57}O_6Y$ , %: C 62,1; H 8,9; Y 13,9. Найдено, %: C 61,9; H 9,0; Y 14,0.

**Синтез  $H_2salen$ .** Синтез  $H_2salen$  проводили по методике [13] конденсацией 10 ммоль  $(NH_2)_2C_2H_4$  со стехиометрическим количеством салицилового альдегида в спирте при кипячении в колбе с обратным холодильником. Продукт фильтровали и сушили на воздухе. Выход  $\sim 90\%$ .

ПМР ( $\delta$ , м. д., ДМСО/ТМС): 13.20 (с., 2H), 8.33 (с., 2H), 7.28 (д., 2H), 7.21 (д., 2H), 6.93 (д., 2H), 6.84 (д., 2H), 3.90 (с., 4H).

### Взаимодействие $Y(dpm)_3$ и $H_2salen$ в растворе.

Реакцию проводили в бензоле при соотношении реагентов 1:1.5 и 1:2 по следующей методике: к горячему раствору 1,5 ммоль (или 2 ммоль)  $H_2salen$  в бензоле ( $V = 5$  мл) добавляли раствор 1 ммоль  $Y(dpm)_3$  в бензоле ( $V = 5$  мл). Полученную реакционную смесь нагревали при постоянном перемешивании до образования осадка, который фильтровали и сушили в вакууме в течение 30 мин при  $T = 60\text{--}80^\circ$  ( $p = 0,01$  мм рт. ст.).

**Состав продукта при соотношении реагентов 1:1,5.** Вычислено для  $YC_{27}H_{33}N_2O_4$ , %: C 60,2; H 6,5; N 5,2. Найдено, %: C 60,3; H 6,5; N 5,2.

ИК-спектр,  $см^{-1}$ : 3055, 3023, 1627, 1640 (пл.) (C=N), 1599 (C=O), 1578 (N-H), 1556 (C=O), 1540 (C=O).

ПМР ( $\delta$ , м. д., ДМСО/ТМС): 8.32 (с., 2H), 8.06 (д., 2H), 7.20 (д., 2H), 6.93 (д., 2H), 6.81 (д., 2H), 5.61 (м., 1H), 1.14 (д., 18H)

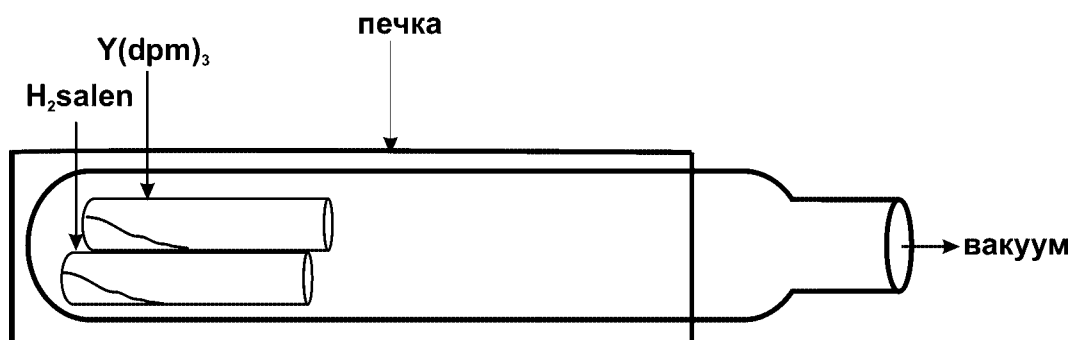
**Состав продукта при соотношении реагентов 1:2.** Вычислено для  $YC_{27}H_{33}N_2O_4$ , %: Y 16,5; C 60,2; H 6,5; N 5,2. Найдено, %: Y 16,3; C 60,1; H 6,5; N 5,4.

ИК-спектр,  $см^{-1}$ : 3056, 3023, 1629, 1640 (пл.) (C=N), 1600 (C=O), 1578 (N-H), 1556 (C=O), 1541 (C=O).

ПМР ( $\delta$ , м. д., ДМСО/ТМС): 8.26 (с., 2H), 8.06 (д., 2H), 7.20 (д., 2H), 6.93 (д., 2H), 6.81 (д., 2H), 5.61 (м., 1H), 1.14 (д., 18H).

### Взаимодействие $Y(dpm)_3$ и $H_2salen$ в газовой фазе.

Газофазный синтез проводили в горизонтальном вакуумном реакторе (рисунок) при давлении 0.01 мм рт.ст. Конструкция реактора обеспечивала взаимодействие паров реагентов в горячей зоне реактора, поскольку испарители расположены так, что их выходные отверстия находились на одном уровне. Осаждение продукта происходило на стенках в



Горизонтальный вакуумный реактор

горячей зоне реактора. Взаимодействие проводили при температуре 180–200° и 250°. Время эксперимента 60 мин.

**Состав продукта при проведении реакции в температурном интервале 180–200°.** ИК-спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 3061, 3048, 1629, 1640 пл. (C=N), 1598 (C=O), 1578 (N-H), 1556 (C=O), 1540 (C=O).

Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д., ДМСО/ТМС): 8.26 (с., 2H), 8.05 (д., 2H), 7.20 (д., 2H), 6.93 (д., 2H), 6.83 (д., 2H), 5.60 (м., 1H), 1.14 (д., 1H).

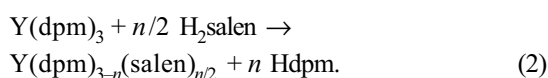
**Состав продукта при температуре 250°.** ИК-спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 3061, 3048, 1628, 1640 пл. (C=N), 1598 (C=O), 1578 (N-H), 1557 (C=O), 1541 (C=O).

Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д., ДМСО/ТМС): 8.26 (с., 2H), 8.05 (д., 2H), 7.20 (д., 2H), 6.93 (д., 2H), 6.83 (д., 2H), 5.60 (м., 1H), 1.14 (д., 1H).

### Результаты и их обсуждение

В работе [14] было показано, что в растворе протекает обменная реакция между  $\beta$ -дикетонатами РЗЭ и  $\text{H}_2\text{salen}$ , приводящая к образованию частично замещенных продуктов, состав которых зависит от природы  $\beta$ -дикетоната:  $\text{Ln}(\text{dik})_2(\text{salen})_{0.5}$  (dik = ацетилацетон, пропионилацетон) и  $\text{Ln}(\text{dik})(\text{salen})$  (dik = бензоил-ацетон, дибензоилметан). Однако для дивалоилметанатов подобная реакция не описана, поэтому нами было проведено исследование взаимодействия  $\text{Y}(\text{dpm})_3$  с  $\text{H}_2\text{salen}$  и в растворе, и в газовой фазе.

Взаимодействие  $\text{Y}(\text{dpm})_3$  с  $\text{H}_2\text{salen}$  (реакция (2)) проводили в бензоле, поскольку в нем хорошо растворимы исходные реагенты. В реакцию (2) вводили как стехиометрическое количество  $\text{H}_2\text{salen}$  (в расчете на образование  $\text{Y}_2(\text{salen})_3$ ,  $n = 3$ ), так и его избыток.



В обоих случаях происходило образование осадков, состав которых по данным элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии соответствует разнолигандному комплексу состава  $\text{Y}(\text{dpm})(\text{salen})$ . При изменении соотношения реагентов состав образующегося осадка не менялся, что является свидетельством образования индивидуального разнолигандного комплекса.

В ИК-спектрах полученных комплексов обнаружены полосы поглощения валентных колебаний связей  $\nu(\text{C}=\text{O})$  (1598, 1556  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\nu(\text{C}-\text{C})$  (1540  $\text{см}^{-1}$ ), характерные для дивалоилметанатного лиганда, а также  $\nu(\text{C}=\text{N})$  (1629  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\delta(\text{N}-\text{H})$  (1578  $\text{см}^{-1}$ ) колебания, характерные для основания Шиффа. Кроме того, в области валентных колебаний групп  $\nu(\text{C}-\text{H})$  в спек-

тре разнолигандного комплекса проявляются не только полосы, характерные для метильных групп дивалоилметанатного лиганда, но и более высокочастотные колебания, обусловленные присутствием лиганда  $\text{salen}^{2-}$ .

Сигналы обоих лигандов  $\text{dpm}^-$  и  $\text{salen}^-$  проявились в спектре ПМР, причем соотношение их интегральных интенсивностей соответствовало соотношению лигандов в комплексе:  $[\text{dpm}^-:\text{salen}^{2-}] = 1:1$ .

Условия для проведения реакции в газовой фазе выбирали в соответствии с температурными зависимостями давлений насыщенных паров  $\text{Y}(\text{dpm})_3$  и  $\text{H}_2\text{salen}$ . Температурная зависимость давления насыщенных паров  $\text{Y}(\text{dpm})_3$  известна из литературы [11], однако для  $\text{H}_2\text{salen}$  таких данных нет. Для оценки термодинамических параметров испарения  $\text{H}_2\text{salen}$  были проанализированы температурные зависимости давлений насыщенных паров родственных ему ароматических соединений (метилбензилмиллозол, фенилимидазолин, фенилбензимидазол) [15]. Поскольку термодинамические параметры испарения в этом ряду близки (для уравнения  $\lg p = A - B/T$  значения параметра  $A$  лежат в интервале 12,64–15, а  $B$  – в интервале 5305–7313), мы предположили, что и для  $\text{H}_2\text{salen}$  величина давления пара мало отличается от них и может быть получена усреднением этих данных:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{salen}: \lg p = 14 - 6000/T, \quad T = 436 - 466 \text{ К}, \\ \text{Y}(\text{dpm})_3: \lg p = 15,799 - 7388,6/T, \quad T = 420 - 454 \text{ К}. \end{aligned}$$

Из этих зависимостей следует, что соотношение давлений насыщенных паров  $p(\text{H}_2\text{salen}):p(\text{Y}(\text{dpm})_3)$  падает с повышением температуры, тогда как реакционная способность, напротив, растет. Было проведено два газозависимых синтеза в разных температурных условиях. В первом эксперименте температурный режим выбран так, чтобы соотношение давлений паров реагентов ( $p(\text{Y}(\text{dpm})_3)/p(\text{H}_2\text{salen})$ ) в газовой фазе было близко к стехиометрии и равнялось 1,0:1,5 ( $T = 250^\circ$ ). Температура второго эксперимента была ниже, что повысило относительное парциальное давление  $\text{H}_2\text{salen}$  ( $T = 180\text{--}200^\circ$ ,  $p(\text{Y}(\text{dpm})_3)/p(\text{H}_2\text{salen}) = 1,0:2,5$ ). В результате реакции в обоих экспериментах в горячей зоне реактора происходило осаждение продукта с низким выходом.

Образование нелетучего продукта в горячей зоне реактора служит косвенным свидетельством протекания реакции (2), так как исходные реагенты, в отличие от предполагаемого продукта, при температуре эксперимента переходят в газовую фазу.

Анализ данных ИК- и ПМР-спектров полученных продуктов и сопоставление их с данными анализов для комплекса  $Y(dpm)(salen)$ , полученного в растворе, показывают, что в газовой фазе в обоих экспериментах происходит образование комплекса того же состава  $Y(dpm)(salen)$ .

Таким образом, реакция (2) протекает и в растворе бензола, и в газовой фазе с образованием разнолигандного комплекса состава  $Y(dpm)(salen)$ . Полного замещения лигандов  $dpm^-$  на  $salen^{2-}$  не происходит даже при избытке  $H_2salen$ . По-видимому, это связано с тем, что комплекс  $Y(dpm)(salen)$  является нераство-

римым в бензоле и нелетучим, т.е. удаляется из сферы реакции. Однако именно это обстоятельство приводит к тому, что реакция (2) имеет место, поскольку  $H_2salen$  является более слабой кислотой, чем  $Hdpm$ . В связи с этим равновесие реакции (2) не должно было бы смещаться вправо без образования РЛК и его выделения из сферы реакции. Тот факт, что реакция (2) протекает в газовой фазе с образованием нелетучего РЛК, позволяет надеяться, что реакции такого типа могут быть в дальнейшем использованы для получения пленок нелетучих КС РЗЭ с основаниями Шиффа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kido J., Okamoto Y. // Chem. Rev. 2002. **102**. N 6. P. 2357.
2. Кузьмина Н.П., Елисева С.В. // ЖНХ. 2006. **51**. № 1. С. 80.
3. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Усп. хим. 2005. **74**. С. 1193.
4. Кауль А.Р. // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. **34**. № 4. С. 492.
5. Costes J.-P. // Inorg. Chim. Acta. 1998. **268**. N 1. P. 125.
6. Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. / Спектры люминесценции европия. М., 1974. С. 195.
7. Кузьмина Н.П., Ань Ту Зоан, Писаревский А.П., Мартыненко Л.И., Стручков Ю.Т. // Коорд. хим. 1994. **20**. С. 707.
8. Кузьмина Н.П., Фэнхуа Лю, Мартыненко Л.И. // Коорд. хим. 1998. **24**. С. 363.
9. Kotova O., Eliseeva S., Muyninov R., Kuzmina N., Kaul A. // Electrochem. Soc. Proc. PV. 2005. N 9. P. 306.
10. Kuzmina N., Martynenko L., Chugarov N., Zaitseva I., Grigoriev A., Yakushevich A. // J. Alloys Comp. 2000. N 308. P. 158.
11. Eisentraut K.J., Sievers R.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. **87**. P. 5254.
12. Пришибил Р. / Комплексоны в химическом анализе. М., 1955. С. 187.
13. Pereira E., Gomes L., Castro B.de // Inorg. Chim. Acta. 1961. **14**. P. 147.
14. Dutt N.K., Nag K. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. **30**. P. 2779.
15. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. / Термохимия парообразования органических веществ М., 1981. С. 146.

Поступила в редакцию 04.09.06

## THE YTTRIUM HETEROLIGAND COMPLEX WITH DIPIVALOILMETHANE AND N,N'-DISALICYLIDENEETHYLENEDIAMINE ( $Y(dpm)(salen)$ ) SYNTHESIS

V.V. Utochnikova, O.V. Kotova, N.P. Kuzmina

(Division of Organic Chemistry)

The heteroligand complex  $Y(dpm)(salen)$  has been synthesized in the vapor phase and in the solution via the reaction between yttrium dipivaloylmethanate ( $Y(dpm)_3$ ) and N,N'-disalicylideneethylenediamine ( $H_2salen$ ). The product composition was confirmed using the IR spectroscopy,  $^1H$  NMR and elemental analysis. It was shown, that the total exchange reaction with formation of  $Y_2(salen)_3$  is not promoted by the Schiff base abundance either in the solution, or in the vapor phase.