

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 546.03.05+535-15
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-305-310>

Поступило в редакцию 19.02.2024
Received 19.02.2024

Н. Н. Костюк¹, Т. А. Дик¹, академик А. Р. Цыганов²

¹Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

²Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ β-ДИКЕТОНАТОВ ВАНАДИЯ(III)

Аннотация. Получены методом электрохимического синтеза трис-дibenзоилметанат ($[V(dbm)_3]$) и трис-бензоил-ацетонат ванадия ($[V(bac)_3]$). Состав хелатов установлен на основании элементного анализа и ИК-спектральных данных. Показано, что в результате электролиза произошло формирование квазиароматического металлоцикла – основного структурного элемента хелата. При этом батохромный сдвиг полос поглощения карбонильных групп составил более 100 см^{-1} . Подавляющее количество полос поглощения в ИК-спектрах обоих соединений носят смешанный характер. Для ($[V(dbm)_3]$) характеристичность полос поглощения не превышает 13,5 %, а для $[V(bac)_3]$ – 10,3 %. Периферийные группы лигандов (фенил и метил) не подверглись трансформации под воздействием электрического тока.

Ключевые слова: трис-дibenзоилметанат ванадия, трис-бензоилацетонат ванадия, хелат, ИК-спектр, полоса поглощения

Для цитирования. Костюк, Н. Н. Особенности спектральных характеристик фенилсодержащих β-дикетонатов ванадия(III) / Н. Н. Костюк, Т. А. Дик, А. Р. Цыганов // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 4. – С. 305–310. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-305-310>

Nikolai N. Kostyuk¹, Tatiana A. Dick¹, Academician Aliaksandr R. Tsyhanau²

¹Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

²Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

FEATURES OF SPECTRAL CHARACTERISTICS OF PHENYL-CONTAINING VANADIUM(III) β-DIKETONATES

Abstract. Tris-dibenzoilmethanate ($[V(dbm)_3]$) and tris-benzoylacetate vanadium ($[V(bac)_3]$) were obtained by electrochemical synthesis. The composition of chelates was determined using elemental analysis and IR spectral data. It was shown that the formation of a quasi-aromatic metallocycle, the main structural element of chelate, occurred as a result of electrolysis. At the same time, the bathochromic shift of absorption bands of carbonyl groups was more than 100 cm^{-1} . The overwhelming majority of absorption bands in the IR spectra of both compounds had mixed nature. For ($[V(dbm)_3]$) the characteristic of absorption bands did not exceed 13.5 %, and for $[V(bac)_3]$ – 10.3 %. The peripheral groups of ligands (phenyl and methyl) did not undergo transformation when influenced by electric current.

Keywords: vanadium tris-dibenzoilmethanate, vanadium tris-benzoyl acetate, chelate, IR spectrum, absorption band

For citation. Kostyuk N. N., Dick T. A., Tsyhanau A. R. Features of spectral characteristics of phenyl-containing vanadium(III) β-diketones. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 4, pp. 305–310 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-305-310>

Введение. В настоящее время до 87 % ванадия используется в металлургии для легирования стали, чугуна и сплавов цветных металлов [1]. Однако параллельно с использованием ванадия как легирующей добавки развиваются и другие направления его применения. В области катализа соединения ванадия способны в заметной степени ускорять процессы химического взаимодействия и повышать выход целевых продуктов. Так, при получении серной кислоты путем окисления сернистого ангидрида до серного ангидрида пентаоксид ванадия V_2O_5 и соли ванадиевых кислот стали заменителями платиновых катализаторов [1]. Востребованы также ванадиевые катализаторы в производстве уксусной кислоты и крекинге нефти. Непосредственно β-дикетонаты ванадия используются при полимеризации пропилена при низких температурах (до -65 °C) [2]. С их помощью проводят также сополимеризацию этилена с пропиленом.

Помимо непосредственного применения β -дикетонатов ванадия в качестве катализаторов их используют при проведении CVD-процессов (разложение из газовой фазы) для получения различных видов ванадийсодержащих пленок, покрытий и функциональных материалов с заданной микроструктурой [3]. Среди прочих соединений ванадия особое место занимает его двуокись VO_2 , которая при определенных условиях может обладать сверхпроводимостью при температурах, близких к температуре окружающей среды (68°C) [3]. С научной и технической точек зрения интерес представляет также пентаоксид диванадия (V_2O_5), который может быть использован для формирования самособирающихся полых микросфер в производстве литий-ионных батарей [4]. Применение изделий, полученных с помощью CVD-процессов, в экспериментальной научной деятельности и особенно в промышленном производстве позволяет за счет использования тонких пленок и покрытий значительно экономить расход металла.

Таким образом, все более возрастающую роль в производстве ванадийсодержащей продукции играют β -дикетонаты ванадия, составляющие основу высокоэффективных прекурсоров CVD-процессов и катализаторов в промышленной органической химии.

Для получения β -дикетонатов ванадия преимущественно используются реакции, основанные на методе обмена лигандов [3]. Обычно для удаления примесей из состава целевого продукта после его получения проводят доочистку путем сублимации. Для того чтобы избежать дополнительных манипуляций и упростить процесс получения β -дикетонатов ванадия, в настоящей работе использовали электрохимический метод их получения. Однако при применении электрохимического метода возникает опасность трансформации исходного β -дикетона под воздействием электрического тока [5]. В связи с этим необходимо тщательно вести контроль получаемого продукта на его соответствие исходному лиганду. Одним из наиболее эффективных методов контроля состава β -дикетонатов переходных металлов является ИК-спектроскопия [6–10]. Метод ИК-спектроскопии позволяет получать детальную информацию как о наличии квазиароматического металлоцикла, представляющего собой главный структурный узел формируемого хелата, так и о состоянии периферийных групп в составе лиганда.

Целью настоящей работы является электрохимическое получение фенилсодержащих β -дикетонатов ванадия(III) и их детальное исследование методом ИК-спектроскопии.

Материалы и методы исследования. Подготовка и очистка исходных реагентов дибензоилметана (1,3-дифенил-1,3-пропандион, Hdbm), бензоилацетона (1-фенил-1,3-бутандион, Hbac), оба ч. д. а., осуществлялась стандартным методом перекристаллизации из органических растворителей (спирты, ацетонитрил). Этанол (ректификат в. о.) абсолютировался с помощью металлического кальция с последующей перегонкой. Ацетонитрил марки для хроматографии дополнительно перегоняли над осушителями.

Электролиз проводили в бездиафрагменном электролизере при постоянном токе от стабилизированного источника питания в инертной атмосфере (аргон) в гальваностатическом режиме. В качестве электролита использовали раствор $0,1\text{M}$ бромида тетраэтиламония и 1M β -дикетона в ацетонитриле. Анодом служила пластина из ванадия, катодом – из никеля. Температура электролита поддерживалась равной $40 \pm 0,5^\circ\text{C}$ с помощью термостата U-15. Полученные β -дикетонаты ванадия после упаривания на роторном испарителе реакционной смеси экстрагировали бензолом или смесью 1 : 1 бензола и дихлорметана и повторно перекристаллизовывали из дихлорметана.

ИК-спектры в интервале частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ регистрировали на спектрофотометре Specord IR-75. Образцы готовили в виде таблеток с бромидом калия и суспензий в вазелиновом масле. Содержание ванадия в полученных соединениях определяли гравиметрическим методом, анализ на углерод и водород осуществляли по методу Прегля. Данные элементного анализа подтвердили состав полученных хелатов: $[\text{V}(\text{dbm})_3]$ и $[\text{V}(\text{bac})_3]$.

Результаты и их обсуждение. В таблице представлены значения колебательных частот ИК-спектров трис-бензоилацетоната и трис-дибензоилметаната ванадия. Отнесение наблюдаемых полос поглощения проводилось на основании данных, представленных в расчетных статьях по ИК-спектроскопическому исследованию β -дикетонатов $\text{Cr}(\text{III})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ [6–10]. Учитывался тот факт, что кинематические параметры не оказывают заметного влияния на изменения частот

Значения колебательных частот ИК-спектров фенилсодержащих β-дикетонатов ванадия(III) и их отнесение
Values of vibrational frequencies of IR spectra of phenyl-containing vanadium(III) β-diketonates
and their assignment

V(вас) ₃	Отнесение Attribution	V(дбм) ₃	Отнесение Attribution
3090 о. сл.	$\nu(\text{CH}\gamma) + \nu(\text{CH})_{\text{ph}}$	3085 пл.	$\nu(\text{CH}\gamma) + \nu(\text{CH})_{\text{ph}}$
3060 сл.	$\nu(\text{CH}\gamma) + \nu(\text{CH})_{\text{ph}}$	3060 сл.	$\nu(\text{CH}\gamma) + \nu(\text{CH})_{\text{ph}}$
3035 о. сл.	$\nu(\text{CH}\gamma) + \nu(\text{CH})_{\text{ph}}$	3030 пл.	$\nu(\text{CH}\gamma) + \nu(\text{CH})_{\text{ph}}$
2985 о. сл.	$\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}$		
2930 о. сл.	$\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}$		
1680 о. сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$	1620 о. сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$
		1595 пл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}\gamma) + \delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$
1580 ср.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta(\text{CH}_3) + \delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$	1587 с.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$
1553 пл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}_3)$	1533 о. с.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta_{\text{ph}}$
1520 о. с.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CC}_6\text{H}_5) + \delta_{\text{ph}}$	1518 о. с.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CC}_6\text{H}_5) + \delta_{\text{ph}}$
1505 пл.	$\delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$	1505 пл.	$\delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$
1490 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$	1480 с.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}}$
1450 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} + \delta_{\text{ch}}$	1450 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$
1425 пл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta(\text{CH}\gamma) + \delta_{\text{ch}}$	1438 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$
1370 с.	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}\gamma) + \delta_{\text{ch}}$	1373 о. с.	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}\gamma) + \delta_{\text{ch}}$
1310 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}}$	1315 ср.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}}$
1293 ср.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$	1300 пл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ph}}$
1210 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}}$	1228 ср.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}}$
1187 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}\gamma) + \delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$	1175 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$
1160 о. сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$	1160 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$
1108 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}\gamma)$	1126 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}\gamma)$
		1098 о. сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CCH}\gamma)$
1075 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$	1070 ср.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$
1028 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta(\text{CH}_3)$	1027 ср.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ph}} + \delta(\text{CH}\gamma)$
1002 с.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$	1001 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$
965 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta_{\text{ch}}$	975 о. сл.	$\delta_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$
		943 сл.	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$
		930 пл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$
853 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$	835 о. сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}} + \delta_{\text{ph}}$
806 о. сл.	δ_{ch} (внеплоскостные)	814 о. сл.	δ_{ch} (внеплоскостные)
778 пл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta_{\text{ph}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}} + \delta(\text{CC}_6\text{H}_5)$	789 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta_{\text{ph}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}} + \delta(\text{CC}_6\text{H}_5)$
		760 ср.	$\delta(\text{CH}\gamma)$ (внеплоскостные)
720 с.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}} + \delta_{\text{ph}}$	725 ср.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$ (внеплоскостные)
700 пл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}} + \delta_{\text{ph}}$		
687 с.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$	692 с.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ph}}$
622 о. сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$	630 сл.	$\delta(\text{CCC})$
610 о. сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$		
595 о. сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$	585 о. сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ph}}$
570 сл. ш.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$	558 ср.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ph}}$
		547 сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ph}}$
465 сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$	465 сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ph}}$
440 сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$	450 сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$
405 о. сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$	407 о. сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta(\text{OVO}) + \delta_{\text{ph}}$

Пр и м е ч а н и я: с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, о. с. – очень сильная, о. сл. – очень слабая, сл. ш. – слабая широкая, пл. – плечо, ch – хелат, ph – фенил, ν – валентные колебания, δ – деформационные колебания.

Notes: с. – strong, ср. – average, сл. – weak, о. с. – very strong, о. сл. – very weak, сл. ш. – weak wide, пл. – shoulder, ch – chelate, ph – phenyl, ν – stretching vibrations, δ – deformation vibrations.

валентных колебаний квазиароматического металлоцикла [10]. Поэтому является корректным использование расчетных статей [6–10] для интерпретации ИК-спектров фенилсодержащих β -дикетонатов V(III).

В области частот 3090–3030 см^{-1} наблюдаются полосы валентных колебаний СН как протона в Υ -положении, так и протонов фенила. Для трис-бензоилацетоната ванадия(III) наблюдаются валентные полосы поглощения СН-метильных групп. Они отражают явное различие в составе используемых β -дикетонов: CH_3 – группа имеется в составе только бензоилацетона.

В области 1600–1505 см^{-1} для обоих соединений наблюдаются наборы полос поглощения от 4 до 5 единиц. В ИК-спектре трис-бензоилацетоната ванадия(III) полосы поглощения 1580, 1553 (пл.) и 1520 см^{-1} (последняя имеет очень сильную интенсивность) принадлежат преимущественно валентным колебаниям $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ квазиароматического металлоцикла. Вместе с тем в состав полос с максимумами 1580 и 1553 см^{-1} заметный вклад вносят деформационные колебания метильной группы $\delta(\text{CH}_3)$, а для полосы с максимумом 1580 см^{-1} свой вклад вносят деформации фенильного ядра $\delta(\text{CCH})$.

Для трис-дibenзоилметаната ванадия(III) в интервале частот 1600–1505 см^{-1} наблюдаются три полосы поглощения с интенсивностью сильная и очень сильная с максимумами 1595 (пл.), 1587 и 1518 см^{-1} , которые носят составной характер. Основной вклад в интенсивность вносят валентные колебания $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ квазиароматического металлоцикла. При этом для полос поглощения с максимумами 1595 и 1587 см^{-1} дополнительный вклад вносят деформационные колебания фенила $\delta(\text{CCH})$, деформационные колебания протона в Υ -положении $\delta(\text{CH})_{\Upsilon}$ и валентные колебания $\nu(\text{CC})$ фенила.

Наличие в интервале частот 1600–1500 см^{-1} полос поглощения с высокой интенсивностью характерно для проявления валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ квазиароматического металлоцикла [6–9]. Так, суммарный вклад валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ в ИК-спектре бензоилацетоната ванадия(III) в интенсивность полосы поглощения с максимумом 1580 см^{-1} в соответствии с данными работы [6] может составлять от 51 до 62 %. Для полосы поглощения с максимумом 1520 см^{-1} вклад $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ в интенсивность полосы – от 34 до 66 %. Для дибензоилметаната ванадия(III) вклад в интенсивность полосы поглощения с максимумом 1587 см^{-1} валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ не менее 62 %, а для полосы поглощения с максимумом 1518 см^{-1} не менее 66 %. Для этого же хелата в более низкочастотной области для полос поглощения с максимумами 1126 и 943 см^{-1} вклад валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ остается заметным и составляет 38 и 54 % соответственно. Вместе с тем интенсивность полос при этом заметно снижается.

Полосы поглощения с максимумами 1680 и 1620 см^{-1} очень слабой интенсивности относятся к валентным колебаниям $\nu(\text{CC})$ и деформационным колебаниям $\delta(\text{CCH})$ фенила. Частотное различие в положении полос в 60 см^{-1} обусловлено разницей в составе лигандов: для бензоилацетона одна фенильная группа в его составе замещена метильной. Для обоих рассматриваемых соединений полосы поглощения с максимумами 1520 и 1518 см^{-1} принадлежат только валентным колебаниям квазиароматического металлоцикла $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$. В ИК-спектрах также присутствуют полосы поглощения с максимумами 1370 (сильная) и 1373 см^{-1} (очень сильная), в которые помимо деформационных колебаний квазиароматического металлоцикла и деформационных колебаний протона в Υ -положении заметный вклад вносят валентные колебания $\nu(\text{CO})$ хелата.

Представленная спектральная картина констатирует тот факт, что полосы валентных колебаний квазиароматического металлоцикла $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ проявляются в области частот ниже 1600 см^{-1} . Такое поведение свидетельствует о наличии ярко выраженного батохромного сдвига частот валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ исходных лигандов (бензоилацетона и дибензоилметана) за счет понижения кратности двойной СО-связи при переходе их в ацидоформу. Одновременно в этой же спектральной области практически синхронно проявляются полуторные валентные связи $\nu(\text{CC})$ квазиароматического металлоцикла. На этом основании можно сделать вывод об успешном образовании хелатов ванадия(III) с бензоилацетоном и дибензоилметаном.

Вывод об образовании хелатов ванадия(III) с фенилсодержащими β -дикетонами коррелирует с наличием серии полос поглощения в интервале частот 725–400 см^{-1} . Подавляющее большин-

ство полос поглощения в данном интервале формируются за счет валентных колебаний $\nu(\text{VO})$. Частично в эти полосы вносят свой вклад деформационные колебания квазиароматического металлоцикла, что в большей степени более характерно для трис-бензоилацетоната ванадия. Для трис-дibenзоилметаната ванадия вклад в эти полосы вносят в большей степени деформации фенильных групп [6]. Исходя из природы формирования ИК-спектра следует полагать, что вклад в колебания описываемых полос поглощения должны вносить как деформационные колебания квазиароматического металлоцикла, так и фенильных групп. Разночтения в интерпретации этих полос связаны с различием в предлагаемых схемах, описывающих колебания в молекуле лиганда [6–9].

В интервале частот $3090\text{--}720\text{ см}^{-1}$ наблюдается ряд полос поглощения, которые формируются в том числе за счет валентных и деформационных колебаний связей в составе фенильных и метильных групп, а также деформационных колебаний протона в Υ -положении. При этом определенный вклад в эти полосы поглощения вносят валентные колебания как квазиароматического металлоцикла $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$, так и фенильных групп $\nu(\text{CC})$. Вместе с тем для трис-дibenзоилметаната ванадия в ИК-спектре наблюдается серия полос поглощения с максимумами 1480 , 1450 и 1438 см^{-1} , которые имеют высокую степень характеристичности до 89, 84 и 87 % соответственно [7]. Полосы поглощения с максимумами 1210 и 1228 см^{-1} для обоих хелатов согласно расчетам также имеют высокую степень характеристичности – 83 % [7]. В целом можно констатировать высокую степень соответствия полученных нами экспериментальных спектральных данных с аналогичными, представленными в [6–9]. Это свидетельствует об отсутствии каких-либо трансформаций периферийных групп: фенила и метила.

Тем не менее, как видно из данных, приведенных в таблице, характеристичных частот в ИК-спектре наблюдается крайне мало: валентные колебания метильных групп $\nu(\text{CH})$ с частотами 2985 и 2930 см^{-1} (для трис-бензоилацетоната ванадия); полосы поглощения, проявляющиеся в виде плечей, с частотой 1505 см^{-1} , принадлежащие деформационным колебаниям фенильных групп $\delta(\text{CCH})$, и полосы поглощения с максимумами 1210 и 1228 см^{-1} , принадлежащие валентным колебаниям углеродных атомов фенильных групп $\nu(\text{CC})$, полосы поглощения с максимумами 806 и 814 см^{-1} , относящиеся к внеплоскостным деформационным колебаниям квазиароматического металлоцикла (для обоих соединений); полоса поглощения с максимумом 760 см^{-1} , принадлежащая внеплоскостным деформационным колебаниям протона в Υ -положении $\delta(\text{CH})_{\Upsilon}$ (для трис-дibenзоилметаната ванадия). Отнесение характеристичной полосы поглощения с максимумом 1630 см^{-1} к деформационным колебаниям углеродных атомов $\delta(\text{CCC})$ является условным, так как ни в одной цитируемой статье не приводится расчетное значение этой частоты, а данная интерпретация является ссылкой на более ранние литературные источники. Всего количество характеристичных полос для трис-бензоилацетоната ванадия не превышает 13,5 %, а для трис-дibenзоилметаната ванадия имеет значение не более 10,3 %.

Заключение. Таким образом, методом электрохимического синтеза получены трис-бензоилацетонат и трис-дibenзоилметанат ванадия. Синтезированные соединения были исследованы методами ИК-спектроскопии. Интерпретация наблюдаемых полос поглощения осуществлялась на основе расчетных литературных данных. При отнесении полос поглощения учитывался тот факт, что кинематические параметры не оказывают заметного влияния на изменения частот валентных колебаний квазиароматического металлоцикла. Показано, что в ИК-спектрах обоих хелатов в интервале частот $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ квазиароматического металлоцикла. Это свидетельствует о формировании основного структурного ядра хелата. Наличие валентных и деформационных колебаний периферийных групп (фенил и метил) свидетельствует об отсутствии их трансформации в ходе электролиза. Подавляющее большинство полос поглощения, наблюдаемых в спектрах полученных соединений, носят смешанный характер. Для бензоилацетонатного комплекса ванадия(III) характеристичность полос поглощения не превышает 13,5 %, а для дibenзоилметанатного комплекса ванадия(III) – 10,3 %. В целом можно сделать вывод об успешном проведении электрохимического синтеза, в результате чего были получены целевые хелаты ванадия(III), а также констатировать соответствие их ИК-спектров данным, представленным в литературе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Чапала, Ю. И. Ванадий: свойства и применение / Ю. И. Чапала. – М., 2018. – 28 с.
2. Vanadium-catalyzed ethylene-propylene copolymerization: the question of the metal oxidation state in ziegler-natta polymerization promoted by $(\beta\text{-diketonate})_3\text{V}$ / Y. Ma [et al.] // *Organometallics*. – 1999. – Vol. 18, N 15. – P. 2773–2781. <https://doi.org/10.1021/om9808763>
3. Летучесть и термическая устойчивость β -дикетонатных комплексов ванадила / И. П. Малкерова [и др.] // *Журн. неорганической химии*. – 2017. – Т. 62, № 6. – С. 838–841. <https://doi.org/10.7868/s0044457x17060137>
4. Self-assembled vanadium pentoxide (V_2O_5) hollow microspheres from nanorods and their application in lithium-ion batteries / An-Min Cao [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – Vol. 44, N 28. – P. 4391–4395. <https://doi.org/10.1002/anie.200500946>
5. Костюк, Н. Н. Анодное окисление металлического гадолиния в присутствии теноилтрифторацетона / Н. Н. Костюк, Т. А. Дик, А. Г. Требников // *Журн. приклад. химии*. – 2006. – Т. 79, № 1. – С. 77–81.
6. Краденов, К. В. Анализ нормальных колебаний β -дикетонатов меди(II) / К. В. Краденов, Б. А. Колесов. – Новосибирск, 1986. – 41 с. – Деп. в ВИНТИ, № 8696-B86.
7. Краденов, К. В. Расчет распределения колебательной энергии по естественным координатам на примере β -дикетонатов меди (II) / К. В. Краденов, Б. А. Колесов. – Новосибирск, 1986. – 28 с. – Деп. в ВИНТИ, № 8695-B86.
8. Краденов, К. В. Влияние лигандных заместителей на колебания и силовую постоянную координационной связи в β -дикетонатах меди(II) / К. В. Краденов, Б. А. Колесов, И. К. Игуменов // *Коорд. химия*. – 1987. – Т. 13, № 9. – С. 1178–1187.
9. Расчет нормальных колебаний комплекса трис-ацетилацетоната хрома / С. Н. Слабженников [и др.] // *Коорд. химия*. – 2000. – Т. 26, № 2. – С. 102–111.
10. Дик, Т. А. Роль кинематических факторов в формировании СО-, СС-колебаний в β -дикетонатных металло-комплексах / Т. А. Дик, Н. Н. Костюк, Д. С. Умрейко // *Журн. приклад. спектроскопии*. – 1991. – Т. 54, № 5. – С. 736–739.

References

1. Chapala Yu. I. *Vanadium: properties and applications*. Moscow, 2018. 28 p. (in Russian).
2. Ma Yu., Reardon D., Gambarotta S., Yap G., Zahalka H., Lemay C. Vanadium-catalyzed ethylene-propylene copolymerization: the question of the metal oxidation state in ziegler-natta polymerization promoted by $(\beta\text{-diketonate})_3\text{V}$. *Organometallics*, 1999, vol. 18, no. 15, pp. 2773–2781. <https://doi.org/10.1021/om9808763>
3. Malkerova I. P., Makarevich A. M., Alikhanyan A. S., Kuz'mina N. P. Volatility and thermal stability of vanadyl β -diketonate complexes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, vol. 62, no. 6, pp. 818–821. <https://doi.org/10.1134/s0036023617060134>
4. An-Min Cao, Jin-Song Hu, Han-Pu Liang, Li-Jun Wan. Self-assembled vanadium pentoxide (V_2O_5) hollow microspheres from nanorods and their application in lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, vol. 44, no. 28, pp. 4391–4395. <https://doi.org/10.1002/anie.200500946>
5. Kostyuk N. N., Dik T. A., Trebnikov A. G. Anodic oxidation of gadolinium metal in the presence of thenoyltrifluoroacetone. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, vol. 79, no. 1, pp. 74–78. <https://doi.org/10.1134/s1070427206010150>
6. Kradenov K. V., Kolesov B. A. *Analysis of normal vibrations of copper(II) β -diketonates, N 8696-V86*. Novosibirsk, 1986. 41 p. (in Russian).
7. Kradenov K. V., Kolesov B. A. *Calculation of the distribution of vibrational energy over natural coordinates using copper(II) β -diketonates as an example, N 8695-V86*. Novosibirsk, 1986. 28 p. (in Russian).
8. Kradenov K. V., Kolesov B. A., Igumenov I. K. Effect of ligand substituents on the vibrations and force constant of the coordination bond in copper(II) β -diketonates. *Koordinatsionnaya khimiya = Soviet Journal of Coordination Chemistry*, 1987, vol. 13, no. 9, pp. 1178–1187 (in Russian).
9. Slabzhennikov S. N., Denisenko T. A., Litvinova O. B., Vovna V. I. Calculation of normal vibrations of chromium tris-acetylacetonate complex. *Koordinatsionnaya khimiya = Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2000, vol. 26, no. 2, pp. 102–111 (in Russian).
10. Dick T. A., Kostyuk N. N., Umreiko D. S. Role of kinematic factors in the manifestation of CO and CC vibrations in β -diketonate metal complexes. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1991, vol. 54, pp. 432–435. <https://doi.org/10.1007/bf00660017>

Информация об авторах

Костюк Николай Николаевич – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nnkostyuk@bsu.by.

Дик Татьяна Алексеевна – д-р физ.-мат. наук, вед. специалист. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dick@bsu.by.

Цыганов Александр Риммович – академик, д-р с.-х. наук, канд. хим. наук, профессор. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tziganov@belstu.by.

Information about the authors

Kostyuk Nikolai N. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nnkostyuk@bsu.by.

Dick Tatiana A. – D. Sc. (Physics and Mathematics), Leading Specialist. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dick@bsu.by.

Tsyhanau Aliksandr R. – Academician, D. Sc. (Agrarian), Ph. D. (Chemistry), Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tziganov@belstu.by.