

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

ХИМИЯ
CHEMISTRY

УДК 546.03.05+535-15
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-5-373-380>

Поступило в редакцию 07.05.2024
Received 07.05.2024

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

¹Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

²Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

**АНАЛИЗ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФТОРСОДЕРЖАЩИХ
β-ДИКЕТОНАТОВ ВАНАДИЯ(III)**

Аннотация. Методом электрохимического синтеза получены трис-трифторацетилацетонат и трис-пивалоилтрифторацетонат ванадия. На основании анализа спектральных характеристик в ИК-диапазоне синтезированных хелатов установлено, что в ходе электролиза был сформирован квазиароматический металлоцикл, являющийся базовым структурным элементом комплексов. Периферийные группы лигандов (трет-бутил и трифторметил) остались без изменений под воздействием электрического тока.

Ключевые слова: трис-трифторацетилацетонат ванадия, трис-пивалоилтрифторацетонат ванадия, хелат, ИК-спектр, полоса поглощения

Для цитирования. Костюк, Н. Н. Анализ спектральных характеристик фторсодержащих β-дикетонатов ванадия(III) / Н. Н. Костюк, Т. А. Дик, А. Р. Цыганов // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 5. – С. 373–380. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-5-373-380>

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

**ANALYSIS OF SPECTRAL CHARACTERISTICS OF FLUORINE CONTAINING VANADIUM(III)
β-DIKETONATES**

Abstract. Vanadium tris-trifluoroacetylacetonate and tris-pivaloyltrifluoroacetonate were obtained by electrochemical synthesis. Based on the analysis of the spectral characteristics in the IR range of the synthesized chelates, it was established that during electrolysis a quasi-aromatic metallocycle was formed that is the basic structural element of the complexes. The peripheral groups of ligands (tert-butyl and trifluoromethyl) remained unchanged when exposed to electric current.

Keywords: vanadium tris-trifluoroacetylacetonate, vanadium tris-pivaloyltrifluoroacetonate, chelate, IR spectrum, absorption band

For citation. Kostyuk N. N., Dick T. A., Tsyhanau A. R. Analysis of spectral characteristics of fluorine containing vanadium(III) β-diketonates. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 5, pp. 373–380 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-5-373-380>

Введение. Ванадий принадлежит к числу металлов, являющихся востребованными для научных, технических и технологических сфер деятельности. До 80 % производящегося ванадия используется для легирования чугунов и сталей. Вместе с тем развиваются и другие направления использования металла. В различных видах (порошок, прутки, проволока, лист) ванадий востребован в приборостроительной, аэрокосмической, стекольной, нефтехимической и других отраслях промышленности [1].

В природе ванадий в чистом виде не встречается. Он относится к категории рассеянных элементов. В большинстве случаев его добыча осуществляется в качестве побочного продукта переработки полиметаллических руд. Очень богатыми по содержанию ванадия считаются руды, содержащие более 1 % металла. Рентабельным для обогащения является рудное сырье, содержащее 0,1 % ванадия [1]. Потребление ванадия различными отраслями промышленности постоянно растет. В связи с этим востребованными являются технологии и технические приемы, позволяющие снижать объем потребления ванадия в конкретном производстве. Например, используется в судостроительной, автомобильной, аэрокосмической и химической промышленности ванадиевая фольга. Однако большим потенциалом в плане экономии металла обладают пленочные технологии. Одним из основных методов получения пленок и тонких покрытий является CVD-метод (газофазное разложение металлосодержащих летучих соединений). В качестве летучих металлосодержащих соединений (прекурсоров CVD-процессов) широко используются β -дикетонаты ванадия [2; 3]. Кроме того, β -дикетонаты ванадия могут быть использованы в качестве катализаторов полимеризации пропилена при низких температурах в режиме живой полимеризации, а также сополимеризации этилена с пропиленом [4].

Постоянно расширяющаяся сфера использования β -дикетонатов ванадия требует возвращения к вопросу их получения, так как реализация CVD-процессов сопряжена с использованием ультрачистых прекурсоров. Методом, дающим возможность получения высокочистых соединений металлов, является электрохимический синтез [5]. Использование электролиза позволяет получать в одну стадию ультрачистые β -дикетонаты переходных металлов. Однако при проведении электрохимического синтеза возможна трансформация самого лиганда за счет вовлечения в процесс синтеза либо периферийных групп β -дикетона, либо его димеризации за счет отрыва второго протона в Υ -положении. Поэтому использование электрохимического метода синтеза требует надежного контроля за процессами образования основного координационного узла хелата (квазиароматического металлоцикла) и состоянием периферийных групп. В данном случае для реализации полноценного контроля наиболее эффективен метод ИК-спектроскопии.

Надо отметить также, что наибольшей летучестью обладают фторсодержащие β -дикетонаты металлов [2; 3]. Во фторсодержащих β -дикетонах на фтор замещаются полностью или частично протоны периферийных групп. Учитывая их повышенную летучесть, фторсодержащие β -дикетонаты наиболее востребованы для реализации CVD-процессов.

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы является получение пивалоилтрифторацетоната и трифторацетилацетоната ванадия(III) электрохимическим методом и осуществление контроля за целевыми продуктами методом ИК-спектроскопии путем детального отнесения частот колебаний в спектрах поглощения.

Материалы и методы исследования. В качестве исходных лигандов использовались трифторацетилацетон (1,1,1-трифтор-2,4-пентандион, Htfac, $C_5H_5O_2F_3$) и пивалоилтрифторацетон (1,1,1-трифтор-5,5-диметил-2,4-гександион, Hptfa, $C_8H_{11}O_2F_3$) Merck или Aldrich, которые перегонялись непосредственно перед проведением электролиза.

При проведении электрохимических синтезов трифторацетилацетоната и пивалоилтрифторацетоната ванадия(III) в качестве растворителей использовали воду дистиллированную или бидистиллят, ацетонитрил квалификации «для хроматографии», бензол и дихлорметан ч. д. а. Ацетонитрил дополнительно перегоняли над осушителями непосредственно перед экспериментом.

Электролиз проводили в бездиафрагменной электрохимической ячейке при постоянном токе от стабилизированного источника питания в инертной атмосфере (аргон) в потенциометрическом режиме при напряжении 3 В. В качестве электролита использовали раствор 0,1 М бромиды тетраэтиламмония и 1 М трифторацетилацетона или пивалоилтрифторацетона в ацетонитриле. Анодом служила пластина из ванадия марки ВнПн 1 (чистота металла более 99), катодом – фольга из никеля. Температура электролита поддерживалась равной $40 \pm 0,5$ °С с помощью термостата U-15. Полученные трифторацетилацетонат и пивалоилтрифторацетонат ванадия(III) 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 4000–400 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. Весовая форма – V_2O_5 . Найденное содержание ванадия в полученных соединениях соответствует $[\text{V}(\text{tfac})_3]$ и $[\text{V}(\text{ptfa})_3]$.

Результаты и их обсуждение. Отнесение частот колебаний в ИК-спектрах трифторацетил-ацетоната и пивалоилтрифторацетоната ванадия(III) осуществлялось на основании расчетных работ [6–10]. В [6] установлено, что влияние кинематических параметров на изменение колебательного спектра, в частности, для полос поглощения валентных колебаний $\nu(\text{MO})$, является значительным. Частоты $\nu(\text{MO})$ (где М – металл) уменьшаются на сотни см^{-1} при увеличении массы периферийных групп от 1 до 19 у. е. Так, частоты колебаний 692 и 447 см^{-1} для $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ (бис-ацетилацетонат меди) предельно уменьшаются до 450 и 275 см^{-1} соответственно. Эти данные получены для симметричных хелатных циклов, т. е. имеющих одинаковые периферийные группы. В [7] исследовалось влияние кинематических параметров на валентные колебания CO -, CC -связей квазиароматического металлокомплекса для несимметричных хелатов различных металлов. Было установлено, что вариация массы центрального атома в пределах от 52 у. е. (хром) до 270 у. е. (ион уранила) не приводит к заметному изменению значений частот валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$. Из распределения потенциальной энергии по естественным колебательным координатам следует также, что обсуждаемые колебания носят смешанный характер и не могут быть использованы в качестве аналитических при интерпретации ИК-спектров. Данное положение совпадает с выводами работы [6]. Для несимметричных хелатов также было исследовано влияние замены периферийных метильных групп на такие группы, как трет-бутильные, трифторметильные и фенильные. В результате расчета частот нормальных колебаний и распределения потенциальной энергии выяснилось, что в случае симметричного хелата увеличение массы периферийной группы приводит к понижению всех частот в исследуемой спектральной области (1650–1500 см^{-1}) на 10–15 см^{-1} . В случае асимметричного хелатного цикла значительных изменений в спектре не обнаружено.

Поскольку в нашей работе оба исследуемых соединения имеют в качестве лигандов трифторацетилацетон и пивалоилтрифторацетон, которые дают асимметричные, с точки зрения периферийных групп, хелаты, то для детальной интерпретации полученных нами ИК-спектров корректно использование результатов расчетных статей [6–10].

В табл. 1 представлены значения колебательных частот ИК-спектра трис-трифторацетил-ацетоната ванадия. В интервале частот 2940–2850 см^{-1} наблюдается три полосы поглощения, принадлежащие к валентным $\nu(\text{CH})$ метильных групп. В более низкочастотной области спектра полосы поглощения с максимумами 1447, 1023, 1008 см^{-1} принадлежат деформационным колебаниям $\delta(\text{CH}_3)$. Все три перечисленные полосы поглощения являются характеристичными. В целом характеристичность наблюдаемых полос поглощения в ИК-спектре трис-трифторацетилацетоната ванадия составляет 26 %.

В интервале частот 1605–1550 см^{-1} наблюдаются четыре полосы поглощения, две из которых (1604 и 1530 см^{-1}) имеют очень сильную и сильную интенсивность соответственно. Такая спектральная картина характерна для полос поглощения, где значительный вклад в их интенсивность вносят валентные колебания $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$. Для полос поглощения с максимумом 1550 см^{-1} вклад валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ составляет 40 %, $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ – 30 % и $\nu(\text{CC})$ связи $\text{C}-\text{CH}_3$ – 8 % [7]. Для полосы поглощения с максимумом 1513 см^{-1} вклад валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ составляет 38 %, $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ – 9 %, $\nu(\text{CC})$ связи $\text{C}-\text{CH}_3$ – 12 % и деформационных колебаний $\delta(\text{CCH}_3)$ – 24 % [7]. Понижение вклада валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ в формирование абсорбционных полос спектра при продвижении в более низкочастотную область является характерным для β -дикетонатов переходных металлов [8; 10]. Кроме перечисленных выше полос поглощения достаточно весомый вклад валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ наблюдается для полос поглощения с максимумами 1420, 1362, 1290, 1194 и 947 см^{-1} . Как видно из представленных данных bathochromный сдвиг для карбонильных групп составляет более 100 см^{-1} , что является характерным признаком образования квазиароматического металлоцикла.

Т а б л и ц а 1. Значения колебательных частот (cm^{-1}) ИК-спектра трифторацетилацетоната ванадия(III) и их отнесениеT a b l e 1. Vibrational frequencies (cm^{-1}) of the IR spectrum of vanadium tris-trifluoroacetylacetonate (III) and their assignment

[V(tfac) ₃]	Отнесение Assignment
2935 о. сл.	$\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
2930 пл.	$\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
2860 о. сл.	$\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
1604 о. с., ш.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}_3)$
1550 пл.	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC})$
1530 с.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}_3)$
1513 пл.	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH}_\gamma)$
1464 пл.	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{CCH}_\gamma)$
1447 ср.	$\delta(\text{CH}_3)$
1420 пл.	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC}) + \nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta(\text{CCH}_\gamma) + \delta_{\text{ch}}$
1362 ср.	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC}) + \delta_{\text{ch}} + \delta(\text{CF}_3) + \delta(\text{CH}_3)$
1290 о. с., ш.	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC}) + \nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta(\text{CCH}_\gamma) + \delta_{\text{ch}}$
1228 ср.	$\nu(\text{CF}) + \delta(\text{CF}_3)$
1194 ср.	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH}_\gamma)$
1147 о. с., ш.	$\nu(\text{CF}) + \delta(\text{CF}_3)$
1135 пл.,	$\nu(\text{CF}) + \delta(\text{CF}_3)$
1023 сл.	$\delta(\text{CH}_3)$
1008 сл.	$\delta(\text{CH}_3)$
947 ср.	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta_{\text{ch}}$
798 ср.	$\nu(\text{CF}) + \delta(\text{CF}_3) + \delta(\text{CH}_\gamma)$ (внеплоскостные)
733 ср.	δ_{ch} (внеплоскостные)
615 пл.	$\nu(\text{VO}) + \delta(\text{CCF}_3) + \delta(\text{CF}_3) + \delta(\text{CCH}_3) + \delta_{\text{ch}}$
593 с.	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH}_3) + \delta_{\text{ch}}$ (внеплоскостные) + $\delta(\text{CCH}_3)$ (внеплоскостные)
526 сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta(\text{CF}_3)$
522 пл.	$\nu(\text{VO}) + \delta(\text{CF}_3)$
433 ср.	$\nu(\text{VO}) + \nu(\text{CCC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC}) + \delta_{\text{ch}}$
400 сл.	$\nu(\text{VO}) + \nu(\text{CC}) + \delta_{\text{ch}} + \delta(\text{CCH}_3)$

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

N o t e s: c. – strong, ср. – average, сл. – weak, о. с. – very strong, о. сл. – very weak, ш. – wide, пл. – shoulder, ch – chelate, ν – stretching vibrations, δ – deformation vibrations.

Начиная с полос поглощения с максимумом 1228, а также 1147 и 1135 cm^{-1} , проявляются валентные $\nu(\text{CF})$ и деформационные $\delta(\text{CF}_3)$ колебания. Для полосы поглощения с максимумом 798 cm^{-1} к валентным и деформационным колебаниям трифторметильной группы дополнительно вносят свой вклад деформационные внеплоскостные колебания (CH_γ). Перечисленные выше абсорбционные полосы свидетельствуют о наличии в составе хелата трифторметильной группы.

Начиная с полосы поглощения с максимумом 615 cm^{-1} вплоть до 400 cm^{-1} , в пять полос поглощения из шести вносят вклад валентные колебания $\nu(\text{VO})$ (табл. 1), что также подтверждает успешное формирование квазиароматического металлоцикла в ходе электролиза и согласуется со спектральной картиной, представленной в интервале частот 1605–1500 cm^{-1} .

В табл. 2 представлены значения колебательных частот ИК-спектра трис-пивалоилтрифторацетоната ванадия и их отнесение. В высокочастотной области спектра поглощения 2870–2760 cm^{-1} наблюдаются две полосы поглощения с максимумами 2860 и 2769 cm^{-1} , принадлежащие валент-

ным колебаниям $\nu(\text{CH})$ метильных групп. В более низкочастотной области спектра наблюдаются деформационные колебания метильных групп. Так, полосы поглощения с максимумами 1440, 1336 и 1027 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям $\delta(\text{HCH})$ метильных групп, причем две последние полосы являются характеристичными. Кроме того, характеристичными являются полосы поглощения с максимумом 1202 см^{-1} , принадлежащие к деформациям трет-бутильной периферийной группы $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$, и полоса поглощения с максимумом 716 см^{-1} , принадлежащая внеплоскостным деформациям хелатного цикла $\delta(\text{CH})$. Всего в ИК-спектре трис-пивалоилтрифторацетоната ванадия присутствуют шесть характеристичных полос (табл. 2), что составляет 18,2 % от общего числа наблюдаемых абсорбционных полос.

Т а б л и ц а 2. Значения колебательных частот (см^{-1}) ИК-спектра пивалоилтрифторацетоната ванадия(III) и их отнесение

T a b l e 2. Vibrational frequencies (cm^{-1}) of the IR spectrum of vanadium tris-pivaloyltrifluoroacetate (III) and their assignment

[V(pta) ₃]	Отнесение Assignment
2860 сл.	$\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
2769 сл.	$\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}$
1615 о. с.	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta(\text{CH}_\gamma) + \delta_{\text{ch}}$
1602 ср.	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta(\text{CH}_\gamma) + \delta_{\text{ch}}$
1544 ср.	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC})$
1513 с.	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH}_\gamma)$
1505 пл.	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta(\text{CH}_\gamma) + \delta_{\text{ch}}$
1450 пл.	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{CCH}_\gamma) + \delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} + \delta_{\text{ch}}$
1440 о. с.	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} + \delta_{\text{ch}}$
1393 сл.	$\nu(\text{CC}) + \delta_{\text{ch}} + \delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1370 пл.	$\nu(\text{CC}) + \delta_{\text{ch}} + \delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1367 пл.	$\nu(\text{CC}) + \delta_{\text{ch}} + \delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1360 ср.	$\nu(\text{CC}) + \delta_{\text{ch}} + \delta(\text{CF}_3) + \delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1336 о. сл.	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
1303 о. с.	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH}_\gamma)$
1251 с.	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC}) + \nu(\text{CF}) + \nu(\text{CCH}_3) + \delta(\text{CF}_3) + \delta(\text{CCH}_\gamma)$
1226 сл.	$\nu(\text{CF}) + \delta(\text{CF}_3) + \delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ (внеплоскостные)
1202 пл.	$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
1186 о. с.	$\nu(\text{CC})_{\text{CCH}_3} + \nu(\text{CC}) + \delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
1145 пл.	$\nu(\text{CF}) + \nu(\text{CCH}_3) + \delta(\text{CF}_3) + \delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3) + \delta_{\text{ch}}$
1136 с.	$\nu(\text{CF}) + \nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta(\text{CF}_3)$
1102 сл.	$\nu(\text{CF}) + \delta(\text{CF}_3) + \delta(\text{CCH})_{\text{CH}_3}$
1027 сл.	$\delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$
941 о. сл.	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC}) + \nu(\text{CCH}_3) + \delta_{\text{ch}}$
862 о. сл.	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH})_{\text{CH}_3}$
843 ср.	$\delta(\text{CCH}_\gamma) + \delta_{\text{ch}}$
799 ср.	$\nu(\text{CF}) + \delta(\text{CF}_3) + \nu(\text{CC}) + \nu(\text{CCH}_3) + \delta_{\text{ch}} + \delta(\text{CH}_\gamma)$ (внеплоскостные)
764 сл.	$\nu(\text{CF}) + \delta(\text{CF}_3) + \delta(\text{CH}_\gamma) + \delta_{\text{ch}}$ (внеплоскостные)
716 сл.	δ_{ch} (внеплоскостные)
688 ср.	$\nu(\text{VO}) + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CF}_3)$
575 ср.	$\nu(\text{VO}) + \nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta(\text{CF}_3)$
510 о. сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta(\text{CF}_3) + \delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3) + \delta(\text{FCF})$
467 сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$

В интервале частот 1620–1500 cm^{-1} присутствуют пять полос поглощения с максимумами 1615, 1602, 1544, 1513 и 1505 cm^{-1} . Основной вклад в формирование данных абсорбционных полос вносят валентные колебания полуторных связей $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ квазиароматического металлоцикла.

Частично в перечисленные полосы поглощения вносят вклад валентные колебания $\nu(\text{CC})$ трет-бутильных групп, деформационные колебания протона в Υ -положении $\delta(\text{CH}_\gamma)$ и внеплоскостные деформационные колебания хелатного цикла $\delta(\text{CH})$. Валентные колебания $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ квазиароматического металлоцикла также проявляются в ряде составных частот в низкочастотной области спектра, но вклад валентных колебаний карбонильных групп и полуторной CC -связи существенно снижается с уменьшением значений частот [8]. В целом батохромное смещение валентных колебаний карбонильных групп для пивалоилтрифторацетона в результате хелатообразования составляет более 100 cm^{-1} .

Начиная с полосы поглощения с максимумом 1251 cm^{-1} , свой вклад в их интенсивность вносят валентные колебания $\nu(\text{CF})$. Для полос поглощения с максимумами 1226, 1145, 1136, 1102 и 764 cm^{-1} довольно значительный вклад вносят валентные $\nu(\text{CF})$ и деформационные колебания $\delta(\text{CF}_3)$ трифторметильных групп [6; 8; 9].

В интервале частот 700–400 cm^{-1} вклад в формирование полос поглощения с максимумами 688, 575, 510 и 467 cm^{-1} начинают вносить валентные колебания $\nu(\text{VO})$ хелата.

Представленная спектральная картина для обоих соединений показывает, что произошло формирование основного координационного узла хелата – квазиароматического металлоцикла. Это подтверждается наличием полос поглощения, состоящих из вклада в них валентных колебаний полуторных связей $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$, валентных колебаний $\nu(\text{VO})$, внеплоскостных деформационных колебаний хелата $\delta(\text{CH})$ (полоса с максимумом 716 cm^{-1} является характерной для данного колебания), а также внеплоскостными колебаниями протона в Υ -положении $\delta(\text{CH}_\gamma)$. Батохромный сдвиг частот колебаний карбонильных групп для обоих соединений составляет более 100 cm^{-1} , что является характерным при понижении кратности связи и образовании хелатного кольца. Наличие в ИК-спектре трис-пивалоилтрифторацетоната ванадия валентных и деформационных колебаний трифторметильной группы свидетельствует о ее сохранности в ходе электрохимических превращений. Аналогичная спектральная картина проявляется и для трифторметильной группы трис-пивалоилтрифторацетоната ванадия. Наличие валентных $\nu(\text{CH})$ и деформационных колебаний $\delta(\text{CH}_3)$ также подтверждает отсутствие трансформации метильных групп в ходе электролиза. Для трис-пивалоилтрифторацетоната ванадия наблюдаются как валентные колебания $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CCH}_3)$, так и деформационные $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$, свидетельствующие о сохранности трет-бутильной группы.

Заключение. Таким образом, методом электрохимического синтеза получены трис-трифторацетилацетонат и трис-пивалоилтрифторацетонат ванадия. Синтезированные соединения были исследованы методами колебательной спектроскопии. Интерпретация наблюдаемых полос поглощения осуществлялась на основе расчетных литературных данных. В ИК-спектрах полученных соединений в интервале частот 1605–1500 cm^{-1} для трис-трифторацетилацетоната ванадия и 1620–1500 cm^{-1} для трис-пивалоилтрифторацетоната ванадия присутствуют полосы валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})_{\text{ch}}$ квазиароматического металлоцикла. Батохромный сдвиг валентных колебаний карбонильных групп трифторацетилацетона и пивалоилтрифторацетона составил более 100 cm^{-1} . Это подтверждает образование квазиароматического металлоцикла в ходе электролиза. Наличие валентных и деформационных колебаний периферийных групп (метильных, трет-бутильной и трифторметильной) свидетельствует об отсутствии их трансформации под действием электрического тока. Подавляющее большинство полос поглощения, наблюдаемое в обоих спектрах синтезированных соединений, носят смешанный характер. В целом можно сделать вывод об успешном прохождении процесса комплексообразования по ходу электрохимического синтеза без трансформации периферийных групп.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Чапала, Ю. И. Ванадий: свойства и применение / Ю. И. Чапала. – М., 2018. – 28 с.
2. Сыркин, В. Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение / В. Г. Сыркин. – М., 2000. – 490 с.
3. Летучесть и термическая устойчивость β -дикетонатных комплексов ванадила / И. П. Малкерова [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2017. – Т. 62, № 6. – С. 838–841. <https://doi.org/10.7868/s0044457x17060137>
4. 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>
5. Костюк, Н. Н. Синтез ультрачистых хелатов меди / Н. Н. Костюк, Т. А. Дик // Журн. общ. химии. – 2020. – Т. 90, № 11. – С. 1773–1779. <https://doi.org/10.31857/s0044460x20110190>
6. Краденов, К. В. Анализ нормальных колебаний β -дикетонатов меди(II) / К. В. Краденов, Б. А. Колесов. – Новосибирск, 1986. – 41 с.
7. Дик, Т. А. Роль кинематических факторов в формировании CO-, CC-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.
8. 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-V86.
9. 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.
10. Расчет нормальных колебаний комплекса трис-ацетилацетоната хрома / С. Н. Слабженников [и др.] // Коорд. химия. – 2000. – Т. 26, № 2. – С. 102–111.

References

1. Chapala Yu. I. *Vanadium: properties and applications*. Moscow, 2018. 28 p. (in Russian).
2. Syrkin V. G. *CVD method. Chemical vapor deposition*. Moscow, 2000. 490 p. (in Russian).
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, pp. 818–821. <https://doi.org/10.1134/s0036023617060134>
4. 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>
5. Kostyuk N. N., Dick T. A. Synthesis of ultrapure copper chelates. *Russian Journal of General Chemistry*, 2020, vol. 90, pp. 2141–2146. <https://doi.org/10.1134/s1070363220110195>
6. Kradenov K. V., Kolesov B. A. *Analysis of normal vibrations of copper(II) β -diketonates*. Novosibirsk, 1986. 41 p. (in Russian).
7. 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>
8. 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).
9. 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).
10. 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).

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 Aliaksandr 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.