

Р.Л. ДАВИДОВИЧ, В.Б. ЛОГВИНОВА, Е.И. ВОЙТ, Е.Б. МЕРКУЛОВ,
Т.А. КАЙДАЛОВА

Комплексные фториды галлия(III) с аминокислотой глицином: синтез и исследование

Впервые синтезированы и исследованы методами рентгенографического анализа, ИК-спектроскопии и термogrавиметрии (ТГ, ДТГ, ДТА) анионные комплексные фториды галлия(III) с аминокислотой глицином: $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (I), $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_3] \cdot \text{F}$ (III) и $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$ (IV). Установлена изотипность синтезированных соединений I–IV с соответствующими по составу структурно исследованными комплексными фторидами алюминия(III) и индия(III) с аминокислотами. Определены ИК-спектроскопические и термические характеристики синтезированных соединений.

Ключевые слова: синтез, фторид, комплекс, галлий(III), аминокислота, глицин, ИК-спектр, рентгенографический анализ, термический анализ.

Fluoride complexes of gallium(III) with glycine amine acid: synthesis and investigation. R.L. DAVIDOVICH, V.B. LOGVINOVA, E.I. VOIT, E.B. MERKULOV, T.A. KAI DALOVA (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

First synthesized and investigated by X-ray analysis, infrared spectroscopy, and thermogravimetry (TG, DTG, DTA) anionic fluoride complexes of gallium(III) with glycine: $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (I), $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_3] \cdot \text{F}$ (III) and $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$ (IV). It was found that synthesized compounds I–IV are isotopic with composition similar to the structurally investigated fluoride complexes of aluminum(III) and indium(III) with amino acids. IR spectroscopy and thermal characteristics of the synthesized compounds were determined.

Key words: synthesis, fluoride, complex, gallium(III), amino acid, glycine, IR spectrum, X-ray analysis, thermal analysis.

Введение

Глицин является простейшей аминокислотой. Взаимодействуя с неорганическими и органическими кислотами, он образует соединения типа солей. Известны многочисленные соли глицина, состоящие из протонированных катионов глициния $(\text{GlyH})^+$ и простых или комплексных анионов [7].

В рамках проводимых систематических исследований химии и строения комплексных фторидов металлов III–V групп Периодической системы нами впервые синтезирован и структурно исследован ряд фторидных комплексных соединений металлов IV–V групп с аминокислотами глицином и β -аланином. В частности, получены и структурно

*ДАВИДОВИЧ Рувен Лейзерович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, ЛОГВИНОВА Вера Богдановна – кандидат химических наук, научный сотрудник, ВОЙТ Елена Ивановна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, МЕРКУЛОВ Евгений Борисович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, КАЙДАЛОВА Таисия Александровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mails: davidovich@ich.dvo.ru, ruven.davidovich@gmail.com

исследованы фторидные комплексные соединения $(\text{GlyH})\text{SbF}_4$ [1], $(\text{GlyH})_2\text{ZrF}_6$ [2], $(\text{GlyH})\text{ZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [2–4] и $(\text{GlyH})_2\text{NbOF}_5$ [8] с протонированным катионом глицина.

Сведения о фторидных соединениях элементов III группы с аминокислотами ограниченные и получены лишь в последние годы. Впервые синтезированы и исследованы фторидные комплексные соединения индия(III) с аминокислотами: глицином – $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$ [11] и β -аланином – $(\beta\text{-AlaH})[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{InF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, определены их кристаллические структуры [6]. В [6] сообщено о синтезе фторидных комплексных соединений галлия(III) с аминокислотой β -аланином $(\beta\text{-AlaH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По результатам рентгенографического исследования они изотипны соответствующим по составу структурно исследованным комплексным соединениям индия(III) с β -аланином. Описаны также полученные и исследованные фторидоалюминатные соединения с глицином $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [9] и саркозином $(\text{SarH})_6[\text{AlF}_5\text{-F-AlF}_5] \cdot \text{F}$ [10].

В продолжение проводимых работ по синтезу и исследованию свойств соединений металлов III группы с аминокислотами методом мольных отношений компонентов в сочетании с рентгенографическим, ИК-спектроскопическим и термогравиметрическим анализами образующихся веществ была изучена система $\text{Gly-GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}(\text{HF})$. Пять различных по составу соединений идентифицированы в изученной системе: молекулярный комплекс $(\text{Gly})_2\text{GaF}_3 \cdot 2\text{HF}$, а также анионные комплексные фториды галлия(III), $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (I), $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5] \cdot \text{F}$ (III) и $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$ (IV).

Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию соединений I–IV методами рентгенографического анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Результаты исследования соединения $(\text{Gly})_2\text{GaF}_3 \cdot 2\text{HF}$ будут сообщены отдельно.

Экспериментальная часть

Синтез. При взаимодействии аминокислоты глицина с $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе HF в интервале мольных отношений реагирующих компонентов 1 : 1 – 1,25 : 1 и pH 2–3 установлено образование комплексного фторида галлия(III) $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (I). Комплексный фторид галлия(III) с глицином $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) образуется в интервале мольных отношений реагирующих компонентов от 2 : 1 до 3 : 1 и при pH раствора 3–4. Он является наиболее устойчивым соединением $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с глицином. При перекристаллизации соединений III и IV из водного раствора образуется $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. При мольном отношении компонентов 3 : 1 и pH 1–2 из раствора кристаллизуется димерный комплексный фторид галлия(III) состава $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5] \cdot \text{F}$ (III). В интервале мольных отношений от 3,5 : 1 до 4 : 1 образуется комплексный фторид галлия(III) $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$ (IV). Синтезированные комплексные фториды галлия(III) с глицином исследованы методами рентгенографического анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии.

Рентгенографическое исследование. Дифрактограммы порошкообразных образцов исследованных соединений снимали на дифрактометре Stoe STADI P по стандартной методике. Индексирование дифрактограмм соединений II и III проведено согласно [5].

ИК-спектры в области 400–4000 cm^{-1} были получены на спектрометре Shimadzu IR Affinity-1 с применением стандартной методики растирания образца в вазелиновом масле. Точность определения частоты поглощения составила 2 cm^{-1} .

Термогравиметрическое исследование (ТГ, ДТГ, ДТА) проводили на дериватографе Q-1500 (МОМ) в открытом Pt-тигле в статической атмосфере воздуха в интервале температур 25–800 $^\circ\text{C}$ со скоростью нагревания образца 5 $^\circ\text{C}/\text{мин}$. Масса образца составляла 150 мг.

Результаты и их обсуждение

Составы синтезированных соединений установлены методами рентгенографического исследования и ИК-спектроскопии. Анализ дифрактограмм этих соединений и сопоставление их с дифрактограммами структурно изученных комплексных фторидов алюминия(III) и индия(III) с аминокислотами позволили установить состав и изотипность синтезированных соединений с соответствующими по составу комплексными фторидами алюминия(III) и индия(III) с аминокислотами.

Комплексное соединение галлия(III) $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ изотипно аналогичному по составу комплексному соединению индия(III) с β -аланином (β -AlaH) $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, структура которого описана в [6]. Подобно кристаллической структуре $(\beta$ -AlaH) $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, структура $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, вероятно, образована октаэдрическими комплексными анионами $[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, катионами $(\text{GlyH})^+$ и молекулами кристаллизационной H_2O .

Комплексный фторид $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ изотипен комплексному соединению алюминия(III) с аминокислотой глицином $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [9]. Кристаллическая структура $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ образована мономерным $(\text{GlyH})^+$ и димерным $(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})^+$ катионами глициния, $[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ анионом и кристаллизационной молекулой H_2O . Можно полагать, что аналогичную структуру должно иметь и синтезированное изотипное анионное координационное фторидное соединение галлия(III) $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Димерный комплексный фторид галлия(III) $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5] \cdot \text{F}$ изотипен аналогичному по составу димерному комплексному фториду алюминия(III) с аминокислотой саркозином $(\text{SarH})_6[\text{F}_5\text{Al-F-AlF}_5] \cdot \text{F}$ [10]. В кристаллической структуре $(\text{SarH})_6[\text{F}_5\text{Al-F-AlF}_5] \cdot \text{F}$ содержатся шесть катионов саркозиния, димерный анион $[\text{F}_5\text{Al-F-AlF}_5]^{5-}$ и фторидный ион F^- . Вероятно, аналогичную димерную структуру имеет и изотипное соединение галлия(III) $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5] \cdot \text{F}$. Комплексный фторид галлия(III) $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$ изотипен гексафторидоиндату(III) глициния $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$, структура которого описана в [11].

Изотипность, вероятно, и изоструктурность исследованных соединений $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) и $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5] \cdot \text{F}$ (III) с соответствующими комплексными фторидами алюминия(III) $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{SarH})_6[\text{F}_5\text{Al-F-AlF}_5] \cdot \text{F}$ подтверждена результатами индирования дифрактограмм соединений II и III со структурными параметрами соответствующих комплексных фторидов алюминия(III). Результаты индирования дифрактограмм соединений II и III приведены в табл. 1 и 2. Найденные рентгенографические параметры соединений II и III весьма близки к структурным параметрам соответствующих комплексных фторидов алюминия(III) (табл. 3).

Синтезированные комплексные фториды галлия(III) с глицином I–IV относятся к анионным координационным соединениям. Они образованы катионами глициния $(\text{GlyH})^+$ и комплексными фторидными анионами. Катион глициния является простейшим катионом аминокислоты. Он образован карбоксильной группой COOH , аминной группой NH_3 и одной группой CH_2 . Положительный заряд катиона сосредоточен на аминной группе NH_3^+ .

ИК-спектры исследованных комплексных соединений галлия(III) с глицином I–IV приведены на рис. 1. Карбоксильной группе COOH катиона аминокислоты в ИК-спектре соответствуют интенсивные полосы поглощения при $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ и $1230\text{--}1280\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям связей C=O и C-OH карбоксильной группы. Указанные полосы являются характерными для COOH -группы и служат для идентификации катиона аминокислоты.

В ИК-спектрах соединений I и II валентные колебания связей C=O карбоксильной группы представлены несколько уширенными интенсивными полосами поглощения с двумя максимумами при 1719 , 1736 и 1726 , 1744 см^{-1} , а в спектрах соединений III и IV – одиночными интенсивными полосами при 1717 и 1719 см^{-1} соответственно. На валентные

Таблица 1

Результаты индирования дифрактограммы (GlyH)(Gly \cdots GlyH)[GaF₅(H₂O)]·H₂O

I, %	d, Å		hkl	I, %	d, Å		hkl
	эксп.*	выч.*			эксп.	выч.	
100	11,87	11,82	0 1 1	3	3,05	3,05	0 2 6
37	10,13	10,09	0 0 2	3	3,00	3,00	1 4 0
2	8,28	8,30	0 1 2	4	2,97	2,97	1 2 $\bar{5}$
9	7,31	7,29	0 2 0	6	2,89	2,89	1 3 4
1	6,83	6,85	0 2 1	3	2,82	2,82	1 1 $\bar{6}$
31	6,10	6,10	0 1 3	7	2,80	2,80	1 0 6
28	5,91	5,90	0 2 2	2	2,72	2,72	1 4 3
3	5,18	5,17	1 0 $\bar{1}$	2	2,65	2,65	2 0 0
13	5,04	5,04	0 0 4	2	2,61	2,61	1 2 6
9	4,95	4,94	0 2 3	3	2,56	2,56	1 0 $\bar{7}$
80	4,71	4,72	0 3 1	3	2,52	2,52	0 5 4
3	4,54	4,52	1 1 $\bar{2}$	6	2,487	2,492	2 2 0
7	4,42	4,42	1 1 2	3	2,418	2,419	1 2 $\bar{7}$
5	4,38	4,37	0 3 2	3	2,380	2,382	0 2 8
7	4,22	4,23	1 0 $\bar{3}$	4	2,356	2,359	2 2 $\bar{3}$
17	4,14	4,14	0 2 4	1	2,318	2,320	2 3 $\bar{1}$
4	4,06	4,06	1 1 $\bar{3}$	2	2,290	2,291	1 5 $\bar{4}$
6	3,99	3,98	1 2 $\bar{2}$	4	2,274	2,275	1 1 $\bar{8}$
17	3,93	3,94	0 3 3	2	2,258	2,260	2 2 $\bar{4}$
12	3,90	3,91	1 2 2	1	2,231	2,237	0 3 8
2	3,65	3,66	1 2 $\bar{3}$	2	2,206	2,207	1 6 0
3	3,58	3,58	0 4 1	2	2,148	2,149	1 2 8
4	3,51	3,51	1 3 1	2	2,092	2,093	2 2 5
10	3,42	3,43	0 4 2	7	2,070	2,072	0 4 8
6	3,36	3,36	0 0 6	3	2,046	2,048	1 5 $\bar{6}$
2	3,31	3,31	1 2 $\bar{4}$	3	2,026	2,028	2 4 3
3	3,27	3,27	0 1 6	6	2,014	2,016	0 0 10
5	3,22	3,23	1 2 4	2	1,964	1,966	1 2 9
10	3,20	3,20	0 4 3	3	1,916	1,917	1 3 $\bar{9}$
5	3,11	3,10	0 3 5	5	1,905	1,906	1 7 $\bar{2}$

*Здесь и в табл. 2: вычисленные и полученные экспериментально значения.

колебания связей C–OH в ИК-спектрах соединений I–IV указывают полосы поглощения при 1277, 1250, 1267 и 1279 см⁻¹ соответственно.

Следует отметить, что только в ИК-спектре соединения II присутствует полоса при 1658 см⁻¹, которая может быть отнесена к асимметричному валентному колебанию карбоксильной группы COO⁻ глицина, входящего в состав димерного катиона (Gly \cdots GlyH)⁺ (рис. 1). В области валентных колебаний катионов ИК-спектры соединения II и изоструктурного соединения (GlyH)(Gly \cdots GlyH)[AlF₅(H₂O)]·H₂O идентичны [9].

Таблица 2

Результаты индирования дифрактограммы $(\text{GlyH})_6[\text{F}_5\text{Ga-F-GaF}_5]\cdot\text{F}$

I, %	d, Å		hkl	I, %	d, Å		hkl
	эксп.	выч.			эксп.	выч.	
7	11,96	12,14	0 1 2	10	2,61	2,61	4 1 4
9	10,08	10,05	0 2 0	16	2,52	2,52	2 7 2
19	9,30	9,35	1 1 1	13	2,50	2,50	0 7 6
32	8,40	8,39	0 2 2	16	2,438	2,439	0 8 3
83	7,11	7,11	0 1 4	19	2,406	2,407	1 2 12
43	5,84	5,84	0 1 5	12	2,355	2,358	2 7 5
85	5,76	5,76	1 3 0	15	2,318	2,319	3 5 7
18	5,23	5,22	0 2 5	9	2,295	2,297	2 6 8
14	5,03	5,03	0 3 4	11	2,240	2,241	3 6 6
100	4,86	4,84	2 2 1	15	2,196	2,197	2 8 4
15	4,72	4,73	1 2 5	9	2,161	2,163	4 0 9
11	4,63	4,63	1 0 6	11	2,120	2,124	2 7 8
23	4,51	4,51	1 1 6	25	2,089	2,091	0 7 10
96	4,42	4,42	2 2 3	12	2,060	2,062	1 9 5
53	4,09	4,12	2 2 4	10	2,034	2,036	4 5 7
51	3,89	3,89	0 5 2	8	2,018	2,019	3 7 7
36	3,83	3,82	2 2 5	8	1,995	1,997	2 6 11
8	3,71	3,72	3 0 1	8	1,944	1,946	5 5 2
12	3,58	3,58	3 1 2	16	1,891	1,893	4 3 11
66	3,53	3,52	2 2 6	9	1,779	1,780	5 2 10
6	3,42	3,42	3 2 2	8	1,749	1,750	6 1 6
13	3,32	3,32	3 2 3	12	1,721	1,722	3 8 10
74	3,29	3,29	0 4 7	11	1,705	1,706	4 5 12
12	3,16	3,16	1 4 7	8	1,684	1,685	0 11 7
56	3,08	3,09	1 2 9	9	1,664	1,665	5 8 2
11	3,00	3,00	3 4 0	7	1,641	1,642	0 3 18
9	2,88	2,88	2 5 5	12	1,609	1,610	6 5 6
7	2,80	2,80	0 6 6	8	1,590	1,591	0 12 6
10	2,72	2,72	1 4 9	10	1,570	1,571	2 12 4
14	2,65	2,66	0 6 7	6	1,484	1,485	3 9 13

Таблица 3

Кристаллографические параметры изотипных комплексных фторидов галлия(III) и алюминия(III)

Соединение	Кристаллографические параметры			
	a, Å	b, Å	c, Å	β , град.
$(\text{GlyH})(\text{Gly}\cdots\text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	5,302	14,556	20,152	91,76
$(\text{GlyH})(\text{Gly}\cdots\text{GlyH})[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	5,2516(1)	14,367(3)	19,982(4)	91,90(3)
$(\text{GlyH})_6[\text{F}_5\text{Ga-F-GaF}_5]\cdot\text{F}$	11,227	20,090	30,466	
$(\text{SarH})_6[\text{F}_5\text{Al-F-AlF}_5]\cdot\text{F}$	11,1580(4)	19,9919(7)	31,7072(11)	

Это дополнительно подтверждает, что соединение II изоструктурно соединению $(\text{GlyH})(\text{Gly}\cdots\text{GlyH})[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Валентным колебаниям связей в группе NH_3^+ в ИК-спектре I отвечает широкая полоса в области $2400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ с рядом небольших максимумов. На эту полосу накладываются также полосы валентных колебаний ОН-групп координированных молекул воды. В ИК-спектре II наряду с малоинтенсивными полосами при $2477\text{--}2764\text{ см}^{-1}$ на широкой полосе присутствуют также интенсивная полоса с максимумом 3160 см^{-1} , которая,

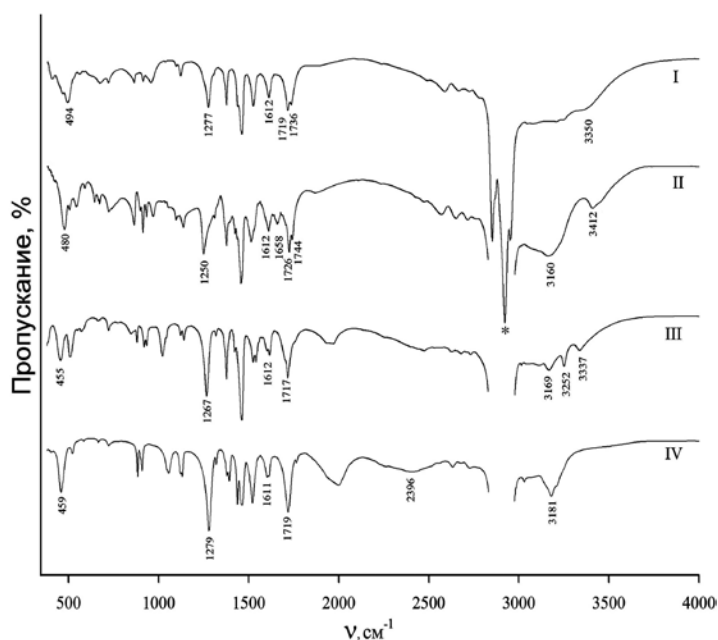


Рис. 1. ИК-спектры соединений I–IV

вероятно, относится к колебаниям связей в группе NH_3^+ , и полоса средней интенсивности при 3412 см^{-1} , принадлежащая валентным колебаниям кристаллизационной молекулы H_2O .

Большое число малоинтенсивных полос поглощения, принадлежащих валентным колебаниям связей в группе NH_3^+ , присутствует на широкой полосе в области $2000\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре III, что обусловлено наличием в соединении большого числа катионов глициния. На этой полосе можно выделить три полосы средней интенсивности с максимумами при 3337 , 3252 и 3169 см^{-1} .

Лишь в соединении IV широкая полоса при $2200\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к колебаниям связей в группе NH_3^+ , наиболее структурирована. На этой полосе наряду с малоинтенсивными полосами при $2554\text{--}2727 \text{ см}^{-1}$ присутствуют уширенная полоса с максимумом при 2396 см^{-1} и интенсивная сравнительно узкая полоса при 3181 см^{-1} .

В исследованных комплексных фторидах галлия(III) I, II и IV комплексные анионы имеют октаэдрическое строение, как и группы GaF_6 , образующие димерный комплексный анион в соединении III. Валентному колебанию октаэдрического аниона $[\text{GaF}_6]^{3-}$ в ИК-спектре соединения K_3GaF_6 , не осложненного водородными связями, отвечает частота 481 см^{-1} [12]. В ИК-спектрах исследованных соединений I и II частоты валентного колебания анионов лежат при 494 и 480 см^{-1} соответственно. В отличие от ИК-спектров соединений I и II, в ИК-спектрах комплексных соединений III и IV наблюдается существенный сдвиг в длинноволновую область частот валентного колебания комплексных анионов, равных 455 и 459 см^{-1} , что, вероятно, обусловлено участием комплексных анионов соединений III и IV в образовании водородных связей с катионами.

Термическое исследование комплексных фторидов галлия(III) с глицином проведено методом термогравиметрии (ТГ, ДТГ, ДТА). Характер термического разложения синтезированных соединений I–IV приведен на дериватограммах (рис. 2–5). На кривых убыли массы дериватограмм всех исследованных соединений отсутствуют площадки, которые позволяли бы однозначно идентифицировать промежуточные продукты термического разложения. Об убыли массы и возможном составе образующихся продуктов разложения судили по перегибам на кривых убыли массы и по эффектам на дифференциальной

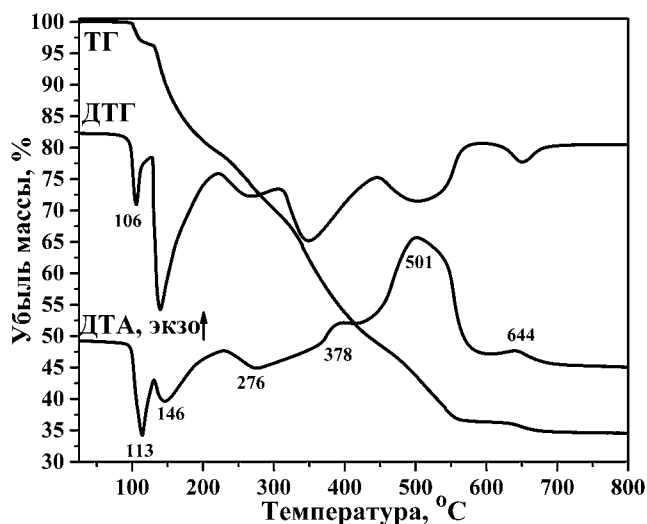


Рис. 2. Дериватограмма соединения I

кривой убыли массы. На дериватограммах исследованных соединений I–IV первый эндотермический эффект в интервале температур 113–125 °С, сопровождающийся убылью массы в 2,6–3,6 %, связан с плавлением соединения.

Удалению 2,5 молекул H_2O из соединения $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) из-за начала разложения соответствует уширенный эндотермический эффект в интервале температур 146–231 °С. Экспериментально найденная в указанном температурном интервале убыль массы соединения в 16,4 % удовлетворительно согласуется с теоретически рассчитанной убылью массы для удаления 2,5 молекул H_2O из соединения I в 16,9 %. Образовавшееся в результате дегидратации соединения I безводное соединение $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4]$ термически разлагается в два этапа. На первом этапе в интервале температур 231–378 °С удаляется 0,5 молекулы $(\text{GlyH})\text{F}$ согласно уравнению $2(\text{GlyH})[\text{GaF}_4] - (\text{GlyH})\text{F} = (\text{GlyH})[\text{Ga}_2\text{F}_7]$. Найденная при этом убыль массы составляет 17,1 %, теоретически рассчитанная убыль массы равна 17,8 %. На втором этапе в интервале 450–650 °С происходит полное

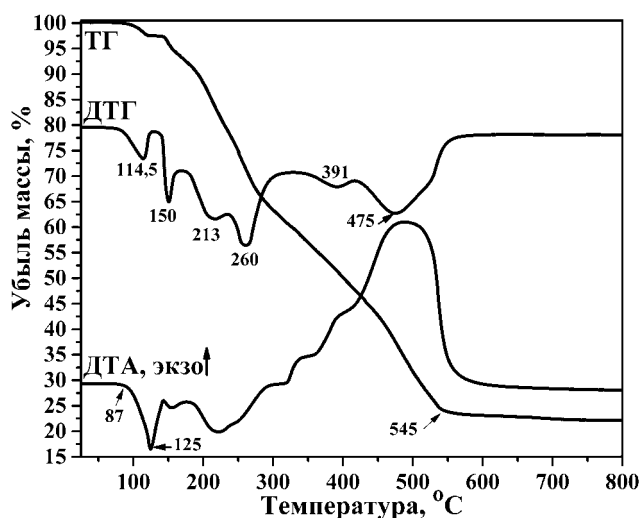


Рис. 3. Дериватограмма соединения II

разложение $(\text{GlyH})[\text{Ga}_2\text{F}_7]$. Этому этапу разложения, обусловленному сжиганием органической части вещества и пирогидролитом фторидного соединения галлия(III) за счет взаимодействия с влагой воздуха, соответствуют на кривой ДТА широкий экзотермический эффект с максимумом при 501°C , небольшой экзотермический эффект при 644°C и соответствующие им эффекты на дифференциальной кривой убыли массы. Найденная убыль массы на этом этапе разложения составила $28,1\%$, теоретически рассчитанная убыль – $28,6\%$. Общая убыль массы при термическом разложении $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ составляет $65,2\%$, теоретически рассчитанная – $63,3\%$. По данным рентгенофазового анализа конечным продуктом термического разложения исследованных соединений I–IV является Ga_2O_3 .

Дегидратация $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ протекает в интервале температур $87\text{--}180^\circ\text{C}$ в две стадии: сперва с удалением $2,6\%$ массы вещества, сопровождаемым плавлением вещества, затем с удалением $7,1\%$ массы вещества (рис. 3), что составляет в сумме $9,7\%$. Рассчитанная убыль массы для удаления 2 молекул H_2O из соединения II равна $8,4\%$. Превышение теоретического значения объясняется присутствием некоторого количества сорбированной воды и начавшимся разложением безводного соединения.

Термическое разложение соединения II, как и соединения I, проходит в два этапа: сначала в интервале температур $180\text{--}300^\circ\text{C}$ из безводного соединения удаляется молекула $(\text{GlyH})\text{F}$ согласно уравнению: $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5] - (\text{GlyH})\text{F} = (\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_4]$. Этому процессу на дериватограмме соответствуют два эндотермических эффекта с максимумами при 213 и 260°C . Найденная при этом убыль массы в $23,5\%$ несколько больше рассчитанного значения – $22,2\%$, что обусловлено одновременным протеканием более глубокого разложения соединения.

Дальнейшее термическое разложение соединения II протекает в интервале температур $300\text{--}750^\circ\text{C}$. Наблюдаемый на кривой ДТА при 475°C широкий экзоэффект обусловлен воспламенением газообразных продуктов разложения аминокислоты и пирогидролитом фторидной части соединения влагой воздуха. На кривой ДТГ термического разложения соединения II широкому экзоэффекту соответствуют два широких эффекта с максимумами при 391 и 475°C . Прекращение изменения массы, обусловленное удалением органической составляющей соединения и пирогидролитом, происходит при 750°C . Найденная убыль массы на втором этапе разложения составила 45% . Рассчитанное значение равно $45,6\%$. Общая убыль массы термического разложения соединения II равна $78,7\%$, теоретически рассчитанное значение – $76,2\%$.

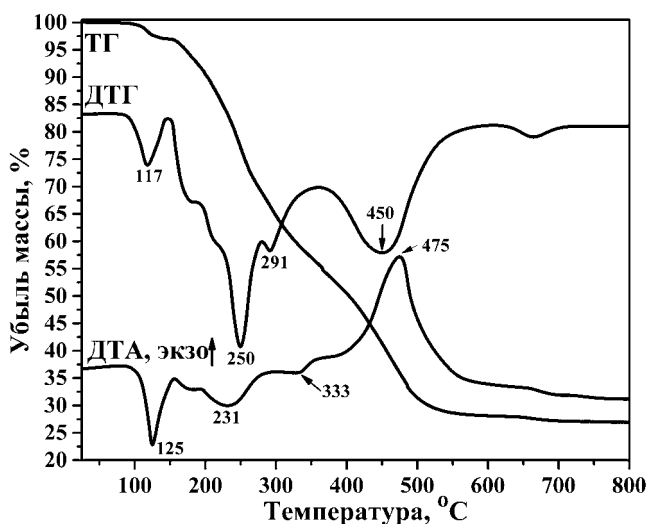


Рис. 4. Дериватограмма соединения III

На кривой ДТА дериватограммы соединения $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5]\cdot\text{F}$ (рис. 4) присутствуют три эндотермических эффекта с максимумами при 125, 231 и 333 °С, которым соответствуют три пика на кривой ДТГ при 117, 250 и 291 °С. Можно полагать, что они относятся к разложению соединения с удалением трех молекул $(\text{GlyH})\text{F}$ по уравнению: $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5]\cdot\text{F} - 3(\text{GlyH})\text{F} = (\text{GlyH})_3[\text{Ga}_2\text{F}_9]$ и убылью массы в 33,5 %. Расчетное значение удаления 3 молекул $(\text{GlyH})\text{F}$ из соединения III составляет 34,6 %.

Термическое разложение соединения $(\text{GlyH})_3[\text{Ga}_2\text{F}_9]$ протекает в интервале температур 400–600 °С и, как в случае соединений I и II, сопровождается уширенным экзотермическим эффектом с максимумом при 475 °С и широким эффектом на кривой ДТГ с максимумом при 450 °С. Потеря массы на этом этапе разложения равна 38,3 %. Расчетное значение составляет 39,7 %. Общая убыль массы при термическом разложении соединения III – 74,5 %, расчетное значение – 74,3 %.

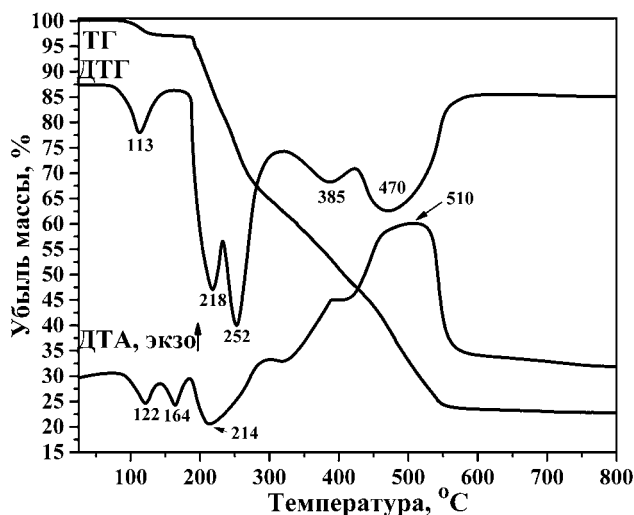


Рис. 5. Дериватограмма соединения IV

В отличие от соединений I–III, комплексный фторид галлия(III) $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$ характеризуется наличием фазового перехода, которому на дериватограмме соединения отвечает небольшой эндотермический эффект с максимумом при 164 °С (рис. 5).

Термическое разложение соединения $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$ протекает в несколько этапов. На первом при 185–300 °С удаляются 1,5 молекулы $(\text{GlyH})\text{F}$ по уравнению: $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6] - 1,5(\text{GlyH})\text{F} = (\text{GlyH})_{1,5}[\text{GaF}_{4,5}]$, чему на дериватограмме отвечают уширенный эндотермический эффект с максимумом при 214 °С и два интенсивных пика на кривой ДТГ при 218 и 252 °С. Найденная убыль массы равна 35,1 %, рассчитанное значение – 34,6 %. Дальнейшее термическое разложение соединения IV связано с удалением 0,5 молекулы $(\text{GlyH})\text{F}$, протекающим при 300–380 °С с убылью массы в 11,3 %. Расчетное значение 11,5 %. Окончательное разложение образовавшегося $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4]$ приходится на 400–580 °С и, как в случаях с соединениями I–III, сопровождается широким экзотермическим эффектом с максимумом при 510 °С и двумя широкими эффектами на кривой ДТГ при 385 и 470 °С. Найденная убыль массы равна 28,3 %, рассчитанная – 29,1 %. Общая потеря массы при термическом разложении $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$ составляет 77,9 %, расчетное значение равно 76,7 %.

Заключение

Впервые синтезированы анионные комплексные фториды галлия(III) с аминокислотой глицином: $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5] \cdot \text{F}$ и $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$. Определены их рентгенографические, ИК-спектроскопические и термогравиметрические характеристики. Установлена изотипность синтезированных соединений с соответствующими по составу структурно исследованными комплексными фторидами алюминия(III) и индия(III) с аминокислотами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Земнухова Л.А., Удовенко А.А., Кондратюк И.П. Комплексные соединения фторида и оксофторида сурьмы(III) с глицином // Координац. химия. 1991. Т. 17, № 10. С. 1342–1348.
2. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Кайдалова Т.А., Герасименко А.В. Синтез и исследование гибридных органических-неорганических фтороцирконатов глициния // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52, № 5. С. 807–814.
3. Герасименко А.В., Давидович Р.Л., Логвинова В.Б. Кристаллические структуры слоистых пентафтороцирконатов метиламмония, глициния и β -аланиния // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52, № 3. С. 540–546.
4. Герасименко А.В., Давидович Р.Л. Строение гибридных органических-неорганических фтороцирконатов и фторогафнатов // Вестн. ДВО РАН. 2006. № 5. С. 17–27.
5. Akselrud L.G., Grun Yu.N., Zavalii P.Yu., Pecharsky V.K., Fundamensky V.S. CSD – Universal program package for single crystal and/or powder structure data treatment // 12th European Crystallographic Meeting. Collected abstracts. Vol. 3. Moscow, 1989. P. 155.
6. Davidovich R.L., Kavun V.Ya., Udovenko A.A., Polyantsev M.M., Merkulov E.B., Logvinova V.B., Gerasimenko A.V. Synthesis, crystal structure, ^{19}F , ^1H NMR, thermogravimetry, and DSC investigation of indium(III) fluoride complexes with β -alanine amino acid // J. Fluorine Chem. 2021. Vol. 243. 109721. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109721.
7. Fleck M., Petrosyan A.M. Salts of Amino Acids: Crystallization, Structure and Properties. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2014. 574 p.
8. Gerasimenko A.V., Pushilin M.A., Davidovich R.L. Disordering of the $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ complex anions in bis(glycinium) pentafluoridooxidoniobate(V) and bis(β -alaninium) pentafluoridooxidoniobate(V) dihydrate // Acta Crystallogr. Sec. C. Crystal Struct. Commun. 2008. Vol. C64. P. m358–m361. DOI: 10.1107/S0108270108026413.
9. Giester G., Ghazaryan V.V., Fleck M., Petrosyan A.M. First fluoridoaluminate salt of amino acids // J. Fluorine Chem. 2017. Vol. 195. P. 26–30. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2017.01.011.
10. Giester G., Ghazaryan V.V., Fleck M., Thamocharan S., Percino M.J., Petrosyan A.M. Mixed salt of sarcosine containing dimeric undecafluoridodialuminate anion and fluoride ion // J. Fluorine Chem. 2018. Vol. 209. P. 73–78. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.02.011.
11. Kavun V.Ya., Davidovich R.L., Udovenko A.A., Polyantsev M.M., Logvinova V.B. Synthesis, crystal structure, and ^{19}F , ^1H NMR investigation of the first compound of indium(III) with an amino acid // J. Fluorine Chem. 2018. Vol. 212. P. 13–16. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.05.006.
12. Reisfeld M.J. Infrared and Raman spectra of the group IIIA hexafluoride ions // Spectrochim. Acta. 1973. Vol. 29A. P. 1923–1926.