

УДК 546.655.16.

КОМПЛЕКСЫ  $\text{CeF}_4$  В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХЕ. Г. Ильин\*, А. С. Паршаков, В. Г. Яржемский,  
Е. А. Уголкова, Л. В. Гоева, В. И. Привалов

Представлено академиком РАН Н.Т. Кузнецовым 14.05.2019 г.

Поступило 01.06.2019 г.

Методами ЯМР- $^{19}\text{F}$ - и ИК-спектроскопии исследованы первые комплексы тетрафторида церия в растворах. Изучена зависимость спектров ЯМР- $^{19}\text{F}$  от температуры и сделан вывод о существовании в растворе подвижного равновесия между молекулярным аддуктом и однозарядными ионными формами, включая геометрические изомеры. Проведены расчёты статистической вероятности образования стереоизомеров  $[\text{CeF}_4(\text{dmsO})_4]$  конфигурации квадратной антипризмы и на основании относительной интенсивности резонансных сигналов ЯМР- $^{19}\text{F}$  сделано их отнесение к возможным стереоизомерам. Выполнены квантовохимические расчёты строения по одному из возможных изомеров молекулярного аддукта  $[\text{CeF}_4(\text{dmsO})_4]$ , катиона  $[\text{CeF}_3(\text{dmsO})_5]^+$  и аниона  $[\text{CeF}_3(\text{dmsO})_3]^-$ , показавшие их термодинамическую стабильность.

**Ключевые слова:** фторид церия(IV); комплексы, растворы, стереохимия; ЯМР-, ИК-спектроскопия.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-5652488147-51>

В представленной работе впервые идентифицированы в растворе комплексы тетрафторида церия. Интерес к изучению соединений  $\text{CeF}_4$  связан с развитием твердотельных лазеров, волоконной оптики и др. [1]. Растворимые комплексы  $\text{CeF}_4$  могут быть интересны для фармацевтической химии [2].

Кристаллическая структура  $\text{CeF}_4$  [3] имеет моноклинную решётку и представляет собой трёхмерный каркас соединённых вершинами искажённых квадратных антипризм. Из координационных соединений  $\text{CeF}_4$  наиболее изучены комплексные фториды [4, 5], получаемые путём низкотемпературного гидротермального синтеза. Первый комплекс  $\text{CeF}_4$  с молекулярным лигандом —  $[\text{CeF}_4(\text{NH}_3)_4]\cdot\text{NH}_3$  — получен при реакции с жидким аммиаком [6]. В структуре этого соединения координационный полиэдр  $\text{Ce}(\text{IV})$  — квадратная антипризма и дискретные молекулы  $[\text{CeF}_4(\text{NH}_3)_4]$  связаны  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{F}$  водородными связями.

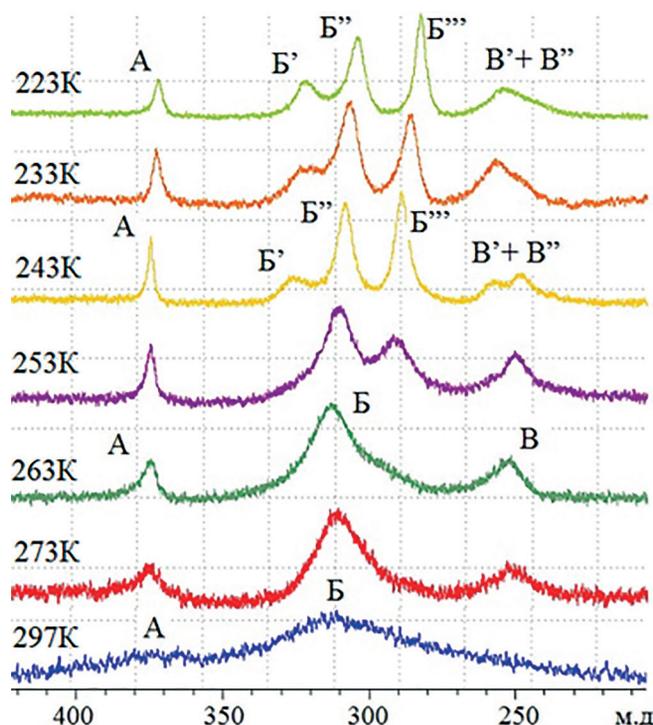
Подобно другим тугоплавким тетрафторидам ( $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{HfF}_4$ ,  $\text{ThF}_4$ ,  $\text{UF}_4$  и  $\text{PuF}_4$ )  $\text{CeF}_4$  нерастворим в органических растворителях. Было показано, что  $\text{ZrF}_4$  путём предварительного перевода в гидрат  $\text{MF}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$  растворяется при нагревании в  $\text{Me}_2\text{SO}$ ,  $\text{Me}_2\text{NCHO}$ ,  $\text{MeC}(\text{O})\text{NMe}_2$  и растворе  $(\text{MeNH})_2\text{CO}$  в этиловом спирте [7]. Это открыло возможности

синтеза комплексов  $\text{ZrF}_4$  и  $\text{HfF}_4$  с органическими лигандами [8–12]. Путём растворения свежеприготовленного  $\text{CeF}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$  в горячем ДМСО получен первый комплекс  $\text{CeF}_4$  с органическим лигандом —  $[\text{CeF}_4(\text{dmsO})_2]$  [13]. Соединение имеет полимерное цепочечное строение с двумя мостиковыми атомами фтора, координационный полиэдр  $\text{Ce}(\text{IV})$  — искажённая квадратная антипризма [13].

В настоящей работе представлены первые результаты изучения методом ЯМР- $^{19}\text{F}$  комплексов  $\text{CeF}_4$  в растворах. Спектры ЯМР- $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  снимали на спектрометре Bruker AV 300 (ЦКП ИОНХ РАН). Химсдвиги ЯМР- $^{19}\text{F}$  измеряли относительно  $\text{CCl}_3\text{F}$ . В качестве исходного был синтезирован гидрат  $\text{CeF}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$  путём постепенного добавления к водному раствору  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.) 40%-й плавиковой кислоты при активном перемешивании на магнитной мешалке. Образующийся мутный раствор кремового цвета с медленно осаждающимся тонкодисперсным осадком центрифугировали. Осадок промывали на фильтре водой для удаления  $\text{HF}$  и ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , а затем высушивали в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$  до постоянного веса. Поверхность высушенного гидрата приобретала коричневую окраску. Полученный гидрат растворяли в ДМСО при нагревании, и затем раствор отфильтровывали от нерастворившегося гидрата. Образующийся жёлтый раствор отфильтровывали от остатка гидрата.

В ИК-спектре раствора  $\text{CeF}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$  в ДМСО, разбавленного равным объёмом  $\text{CH}_3\text{CN}$ , две пере-

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской Академии наук, Москва  
\* E-mail: eg\_ilin@mail.ru



**Рис. 1.** Зависимость спектров ЯМР-19F насыщенного раствора  $\text{CeF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в ДМСО, разбавленного равным объёмом  $\text{CH}_3\text{CN}$ , от температуры: А –  $[\text{CeF}_3(\text{dmsO})_5]^+$ ; Б – обменный сигнал стереоизомеров  $[\text{CeF}_4(\text{dmsO})_4]$ ; В – обменный сигнал стереоизомеров  $[\text{CeF}_5(\text{dmsO})_3]^-$ ; Б', Б'', Б''' – сигналы стереоизомеров 1, 5–8 и 2, 3 аддукта  $[\text{CeF}_4(\text{dmsO})_4]$  соответственно; В' и В'' – линии стереоизомеров  $[\text{CeF}_5(\text{dmsO})_3]^-$ .

крывающиеся интенсивные широкие полосы поглощения при  $3445$  и  $3300 \text{ см}^{-1}$  отвечают колебаниям групп ОН молекул воды —  $\nu_s(\text{OH})$  и  $\nu_{\text{as}}(\text{OH})$  соответственно. Интенсивные узкие полосы поглощения при  $382$  и  $334 \text{ см}^{-1}$ , по нашему мнению, связаны с валентными и деформационными колебаниями связей концевых атомов фтора  $\nu_{\text{as}}(\text{Ce}-\text{F})$  и  $\nu_s(\text{Ce}-\text{F})$ . Полоса поглощения при  $290 \text{ см}^{-1}$ , отнесённая к мостиковым связям  $\text{Ce}-\text{F}-\text{Ce}$   $[\text{CeF}_4(\text{dmsO})_2]$  [13], в ИК-спектре не наблюдалась, и, следовательно, в растворе присутствуют мономерные комплексы  $\text{CeF}_4$ .

Ранее [8, 9, 11] методом ЯМР- $^{19}\text{F}$  изучены растворы комплексов тетрафторидов циркония и гафния  $\text{MF}_4\text{L}$  и  $\text{MF}_4\text{L}_2$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $\text{L} = \text{Me}_2\text{SO}, \text{Et}_2\text{SO}, \text{MeC}(\text{O})\text{NMe}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) в смесях  $\text{Me}_2\text{SO}-\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Me}_2\text{SO}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{Et}_2\text{SO}$  и показано существование зависящего от температуры подвижного равновесия между молекулярными, катионными и анионными формами.

Нам представлялось целесообразным изучить зависимость спектров ЯМР- $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  раствора  $\text{CeF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в смеси  $\text{dmsO}-\text{CH}_3\text{CN}$  от температуры. В спектре ЯМР- $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  этого раствора при  $297\text{K}$  (рис. 1) наблюдались перекрывающиеся широкие

линии, свидетельствующие о протекании быстрых обменных процессов, характерных для комплексов переходных металлов, имеющих высокие координационные числа, в частности циркония и гафния [8, 9, 11].

При снижении температуры до  $273\text{K}$  в спектре проявлялись три широкие линии А, Б и В в области  $378$ ,  $320$  и  $250$  м.д. По аналогии с изученными ранее равновесиями в растворах комплексов тетрафторидов циркония и гафния [14, 15] эти линии были нами отнесены к три-, тетра- и пентафторокомплексам  $\text{Ce}(\text{IV})$  соответственно. В сильном поле, в области  $-168$  м.д., появлялся сигнал от HF.

Принимая во внимание, что в кристаллических структурах  $\text{CeF}_4$  [5],  $\text{CeF}_4(\text{NH}_3)_4$  [6] и  $[\text{CeF}_4(\text{dmsO})_2]$  [13] координационное число  $\text{Ce}(\text{IV})$  равно восьми и координационный полиэдр квадратная антипризма, сигналы А, Б и В мы отнесли к катиону  $[\text{CeF}_3(\text{dmsO})_5]^+$  (I), аддукту  $\text{CeF}_4(\text{dmsO})_4$  (II) и аниону  $[\text{CeF}_5(\text{dmsO})_3]^-$  (III) соответственно. Дальнейшее снижение температуры до  $253\text{K}$  (рис. 1) приводило к разделению сигнала Б на две, а при  $243\text{K}$  на три линии: Б', Б'' и Б''', что, по нашему мнению, указывало на присутствие в растворе геометрических стереоизомеров II. Сигнал В в этих условиях раз-

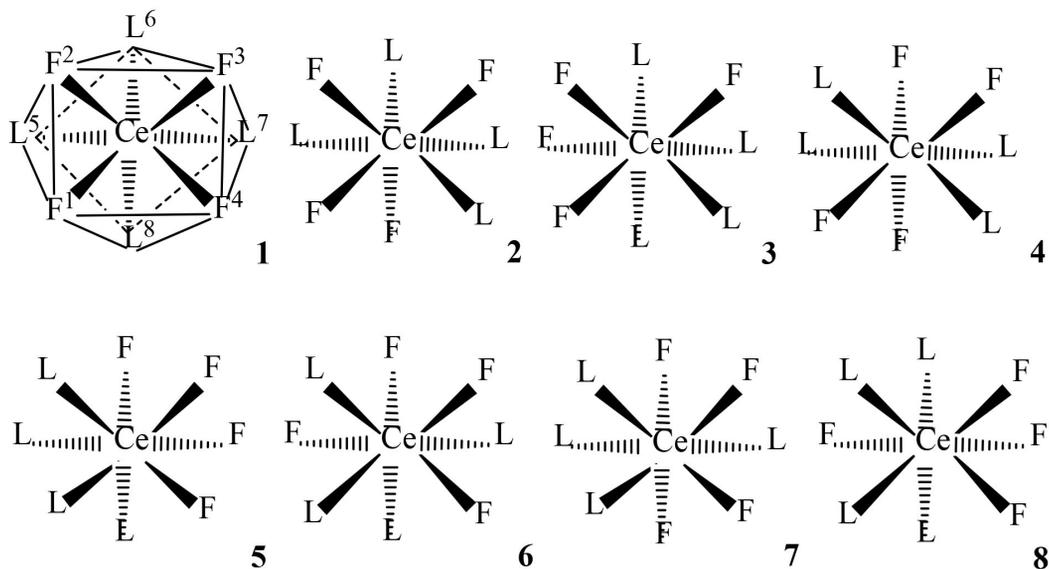


Схема 1

делялся на две линии (B', B''), что также нами объяснено присутствием стереоизомеров III. Снижение температуры до 223K приводило к уширению резонансных сигналов, что может быть связано с увеличением вязкости раствора.

Вследствие сохранения числа химических связей реакции изомеризации комплексов в растворах являются низкоэнергетическими и существенную роль в равновесиях между стереоизомерами может играть статистический фактор. Для отнесения резонансных линий предполагаемых стереоизомеров II, число которых у тетрафторокомплекса было наибольшим, три, нами были проведены расчёты статистической вероятности их образования.

В соответствии с теорией равновероятного перераспределения лигандов Калингаэрта и Бэтти [14], число различных размещений восьми лигандов на восьми позициях около атома церия равно 8!, но часть их визуальнo неразличимы. На схеме 1 приведены восемь визуальнo различающихся изомеров [CeF<sub>4</sub>(dmsO)<sub>4</sub>] конфигурации квадратной

антипризмы. В изомере 1 позиции донорных атомов лигандов пронумерованы, и его строение можно описать как [CeF<sub>4</sub><sup>1-4</sup>(dmsO)<sub>4</sub><sup>5-8</sup>]. Для изомеров 2–8 нумерация позиций лигандов сохраняется.

Наиболее симметричным является стереоизомер 1, в котором число вариантов размещений четырёх атомов фтора на одной грани и молекул ДМСО на другой и наоборот равно 4!·4!·2.

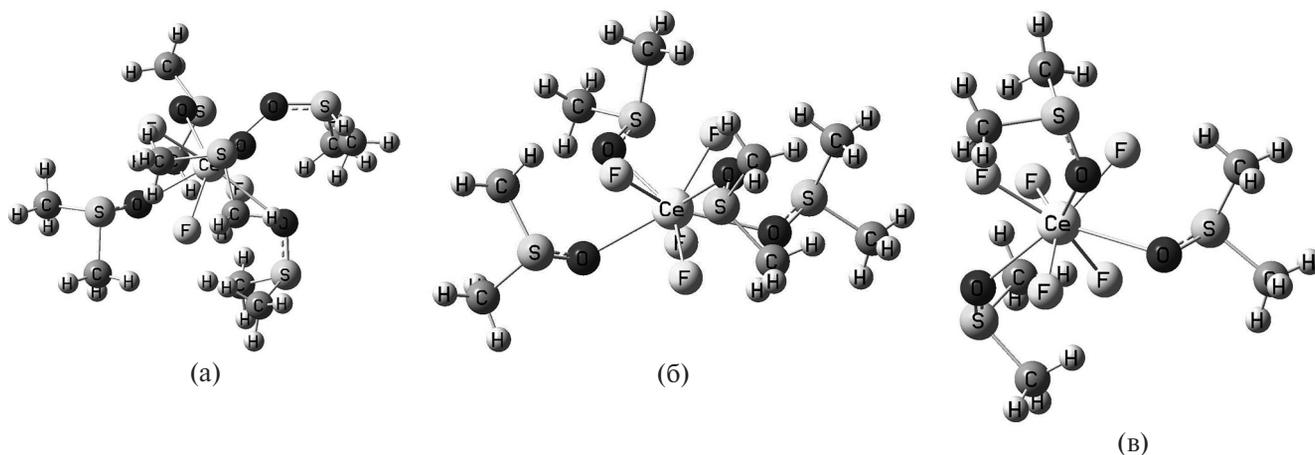
Количество вариантов размещений лигандов в стереоизомерах 2 и 3, в которых на одной из квадратных плоскостей антипризмы размещены три атома фтора и одна молекула ДМСО и наоборот составляет 4!·4!·32.

Число вариантов размещений лигандов в изомерах 4–8, в которых на каждой из квадратных граней два атома фтора и две молекулы ДМСО, равно 4!·4!·36.

Учитывая вероятности образования изомеров аддукта II и относительные интенсивности резонансных сигналов (рис. 1, табл. 1), линии B', B'' и B''' были отнесены к изомерам 1 (четыре атома

**Таблица 1.** Параметры спектра ЯМР-<sup>19</sup>F фторидных комплексов церия (IV) в насыщенном растворе CeF<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O в ДМСО, разбавленном равным объёмом CH<sub>3</sub>CN, при 243K

Резонансная линия (рис. 1)	Комплекс (№ стереоизомера на схеме 1)	Химический сдвиг, м.д.	Относительная интенсивность линии I±1%
A	[CeF <sub>3</sub> (dmsO) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	375,08	6,84
B'	[CeF <sub>4</sub> (dmsO) <sub>4</sub> ] (4)	325,98	11,14
B''	[CeF <sub>4</sub> (dmsO) <sub>4</sub> ] (5–8)	308,24	32,11
B'''	[CeF <sub>4</sub> (dmsO) <sub>4</sub> ] (2, 3)	289,23	31,22
B'	[CeF <sub>5</sub> (dmsO) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	257,55	7,91
B''	[CeF <sub>5</sub> (dmsO) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	248,68	10,55



**Рис. 2.** Теоретически стабильные структуры изомеров: катиона  $[\text{CeF}_3^{1238}(\text{dms})_5^{24567}]^+$ , молекулярного комплекса  $[\text{CeF}_4^{1238}(\text{dms})_4^{4567}]$  и аниона  $[\text{CeF}_5^{12358}(\text{dms})_3^{467}]^-$ .

фтора на одной грани), 5–8 (по два атома фтора на каждой) и 2, 3 (один и три атома фтора на противоположных гранях) соответственно (схема 1, табл. 1).

Нами были проведены квантовохимические расчёты строения и термодинамической стабильности по одному из изомеров катиона I, молекулярного аддукта II и аниона III. Расчёты проводили методом функционала электронной плотности по программе GAMESS [15] с использованием базиса 6–32G и функционала b3lyp. Из изомеров I был рассчитан  $[\text{CeF}_3^{1238}(\text{dms})_5^{24567}]^+$ , на верхней квадратной грани которого расположен один атом фтора, а на нижней два, находящихся в транс-положении друг к другу (рис. 2). Из изомеров аддукта II рассчитан  $[\text{CeF}_4^{1238}(\text{dms})_4^{4567}]$ , в котором на каждой квадратной грани расположены по два атома фтора в транс-положении друг к другу (рис. 2). Для аниона III рассчитан изомер  $[\text{CeF}_5^{12358}(\text{dms})_3^{467}]^-$ , в котором на одной из квадратных граней располо-

жены три атома фтора, а на другой два, в транс-положении друг к другу (рис. 2).

Что касается величин межатомных расстояний (табл. 2), то в изомере катиона  $[\text{CeF}_3^{168}(\text{dms})_5^{23457}]^+$  длины связей Ce–F лежат в интервале 2,23–2,29 Å, а Ce–O – 2,66–2,76 Å. В изомере молекулярного аддукта  $[\text{CeF}_4^{1368}(\text{dms})_4^{2457}]$  длины связей Ce–F и Ce–O варьируются в интервалах 2,16–2,23 Å и 2,57–2,80 Å соответственно. В изомере аниона  $[\text{CeF}_5^{12358}(\text{dms})_3^{467}]^-$  длины связей Ce–F находятся в интервале 2,11–2,23 Å, а Ce–O – 2,65–2,68 Å.

Таким образом, впервые идентифицированы в растворе комплексы тетрафторида церия. Методом ЯМР-<sup>19</sup>F установлено, что в растворе существует зависящее от температуры подвижное равновесие между три-, тетра- и пентафторокомплексами церия (IV), включая геометрические стереоизомеры. В предположении конфигурации искажённой квадратной антипризмы рассчитаны статистические

**Таблица 2.** Величины межатомных расстояний в избранных стереоизомерах катиона  $[\text{CeF}_3(\text{dms})_5]^+$ , молекулярного аддукта  $[\text{CeF}_4(\text{dms})_4]$  и аниона  $[\text{CeF}_5(\text{dms})_3]^-$

№ позиции атома	Изомер катиона $[\text{CeF}_3^{168}(\text{dms})_5^{23457}]^+$		Изомер аддукта $[\text{CeF}_4^{1368}(\text{dms})_4^{2457}]$		Изомер аниона $[\text{CeF}_5^{12358}(\text{dms})_3^{467}]^-$	
	Донорный атом	Длины связей, Å	Донорный атом	Длины связей, Å	Донорный атом	Длины связей, Å
1	F	2,29	F	2,16	F	2,21
2	O	2,66	O	2,57	F	2,12
3	O	2,59	F	2,23	F	2,23
4	O	2,66	O	2,57	O	2,67
5	O	2,75	O	2,50	O	2,65
6	F	2,26	F	2,09	O	2,68
7	O	2,66	O	2,81	F	2,11
8	F	2,23	F	2,14	F	2,21

вероятности образования стереоизомеров [CeF<sub>4</sub>(dmsO)<sub>4</sub>]. Проведены квантовохимические расчёты строения по одному из возможных стереоизомеров катиона [CeF<sub>3</sub>(dmsO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, молекулярного аддукта [CeF<sub>4</sub>(dmsO)<sub>4</sub>] и аниона [CeF<sub>5</sub>(dmsO)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, показавшие их термодинамическую стабильность.

**Источник финансирования.** Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН (тема № 01201353365).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бреховских М.Н. Синтез и свойства стеклообразных материалов на основе галогенидов элементов I–IV-групп, легированных РЗЭ. М.: Наука, 2011. С. 31–32.
2. Furuya, T., Kamlet A.S., Ritter T. // *Nature*. 2011. V. 473. P. 470–477.
3. Schmidt R., Mueller B.G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999. V. 625. P. 605–608.
4. Underwood C.C., Kolis J.W. // *Acta Cryst.* 2014. E70. P. i12–i13.
5. Underwood C.C., Mc-Millen C.D., Kolis J.W. // *J. Chem. Crystallogr.* 2014. V. 44. P. 493–500.
6. Kraus F., Baer S.A. // *Z. Naturforsch.* 2011. 66b. № 8. P. 868–870.
7. Ильин Е.Г., Роески Г.В., Александров Г.Г., Ковалев В.В., Ягодин В.Г., Щелоков Р.Н., Буслаев Ю.А. // *ДАН*. 1997. Т. 355. № 3. С. 349–352.
8. Ильин Е.Г., Ковалев В.В., Буслаев Ю.А. // *ДАН*. 2000. Т. 372. № 5. С. 625–627.
9. Ильин Е.Г., Ковалев В.В., Александров Г.Г., Сергеев А.В. // *ДАН*. 2004. Т. 398. № 5. С. 639–642.
10. Ильин Е.Г., Никифоров Г.Б., Александров Г.Г. // *ДАН*. 2005. Т. 400. № 3. С. 344–348.
11. Ильин Е.Г., Ковалев В.В. // *ДАН*. 2007. Т. 415. № 1. С. 70–72.
12. Benjamin S.L., Levason W., Pugh D., Reid G., Zhang W. *Dalton Trans.* 2012. V. 41. P. 12548–12557.
13. Champion M.J.D., Levason W., Reid G. // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2014. V. 157. P. 19–21.
14. Calingaert G., Beatty H.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1939. V. 61. P. 2748–2754.
15. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. P. 1347–1363.

## PHYSICAL CHEMISTRY CeF<sub>4</sub> COMPLEXES IN ORGANIC SOLVENTS

E. G. Il'in, A. S. Parshakov, V. G. Yarzhevsky, E. A. Ugolkova, L. V. Goyeva, V. I. Privalov

*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS N.T. Kuznetsov May 14, 2019

Received June 1, 2019

The first complexes of cerium tetrafluoride in solutions were investigated by <sup>19</sup>F NMR and IR spectroscopy. The temperature dependence of the <sup>19</sup>F NMR spectra was studied and it was concluded that mobile equilibrium exists between the molecular adduct and singly charged ionic forms, including geometric isomers. The static probability of stereoisomer formation [CeF<sub>4</sub>(dmsO)<sub>4</sub>] was calculated using the square antiprism configuration and, based on the relative intensity of the <sup>19</sup>F NMR resonance signals, they were assigned to possible stereoisomers. Quantum-chemical calculations of the structure of the isomer [CeF<sub>4</sub>(dmsO)<sub>4</sub>], the isomer [CeF<sub>3</sub>(dmsO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> and [CeF<sub>5</sub>(dmsO)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, showing their thermodynamic stability, were performed.

**Keywords:** Cerium(IV) fluoride, complexes, organic solvents, <sup>19</sup>F NMR, IR-spectroscopy.