

V. Kulichenko, Senior lecturer,
Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv
S. Nedilko, Professor, A. Dzyazko, PhD, I. Fesych, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
V. Chornovol, PhD, T. Vitovetskaya, PhD,
Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv

THE PREPARATION OF LANTHANUM NICKELATES BY THE COMPONENT COPRECIPITATION METHOD

Optimal conditions were determined for preparation of lanthanum nickelates that relate to Ruddlesden-Popper phases $La_{n-1}La_2Ni_nO_{3n+1}$ with $n=1$ ($La_2NiO_{4,17}$) and $n=2$ ($La_3Ni_2O_{7,02}$) by a coprecipitation method with the following calcination of the obtained blend. $La_2NiO_{4,17}$ has tetragonal syngony (space group $I4/mmm$; $a=0,3843(2)$ нм, $c=1,263(3)$ нм). $La_3Ni_2O_{7,02}$ has orthorhombic syngony (space group $Fmmm$) with cell parameters $a=0,5445(3)$ нм, $b=0,5389(2)$ нм, $c=2,526(4)$ нм. The oxygen stoichiometry in the compounds was studied by iodometric titration techniques.

Key words: coprecipitation, Ruddlesden-Popper phases (RPP), lanthanum nickelates, oxygen nonstoichiometry.

УДК 546.650+543.42

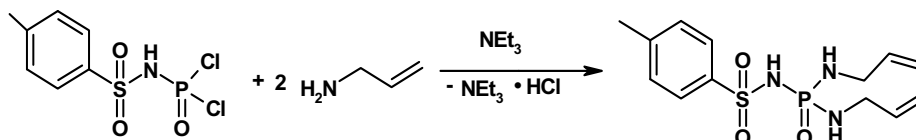
І. Олишевець, студент, Н. Каряка, асп., В. Труш, канд. хім. наук,
Т. Слива, канд. хім. наук, В. Амірханов, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ АНІОННИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ З N-(БІС(АЛІЛАМІНО)ФОСФОРІЛ)-4-МЕТИЛБЕНЗЕНСУЛЬФОНАМІДОМ

Синтезовано новий ліганд сульфонамідофосфатного типу ($HL = p\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_2\text{N(H)P(O)(N(H)CH}_2\text{CH=CH}_2)_2$) та його натрієву сіль (NaL). На їх основі одержано та виділено в кристалічному стані ряд координаційних сполук складу $\text{Na}[\text{LnL}_4]$, де $\text{Ln} = \text{La, Nd, Eu, Tb}$. Отримані сполуки було досліджено за допомогою ^1H ЯМР, ІЧ та електронної спектроскопії. Встановлено, що ліганд координується до центрального йону бідентатно через атоми кисню сульфонільної та фосфорильної груп.

Ключові слова: сульфонамідофосфати, лантаноїди, координаційні сполуки.

Вступ. Металокомплекси з бідентатно-хелатуючими лігандами мають велике практичне значення. Вони використовуються при екстракційному розділенні рідкісноземельних елементів (РЗЕ), при створенні спектральних зондів та нових люмінофорних матеріалів [1, 2]. Фосфорильовані сульфаміди загальної формули $\text{RSO}_2\text{NHPO(R')}_2$ можна розглядати як гетерозаміщені структурні аналоги β -дикетонів, які, за наявності відповідних замісників (R, R'), у складі координаційних сполук можуть, виступати як "антени" для ефективного перенесення енергії збуджуючого випромінювання на іон металу (центр люмінесценції) [2].



До тригорлого реактора об'ємом 500 мл з крапельною лійкою, термометром та хлоркальцієвою трубкою поміщали 3,74 мл (0,05 моль) розчину аліламіну та 6,94 мл (0,05 моль) розчину тріетиламіну в 100 мл дихлорметану. Суміш охолоджували до $0\text{--}2^\circ\text{C}$. До отриманого розчину при інтенсивному перемішуванні по краплинах додавали розчин 7,18 г (0,025 моль) дихлорангідриду толуїлсульфонамідофосфорної кислоти в 60 мл діоксану, регулюючи швидкість додавання таким чином, щоб температура в реакційній суміші не перевищувала 5°C . Після додавання всього розчину, пере-

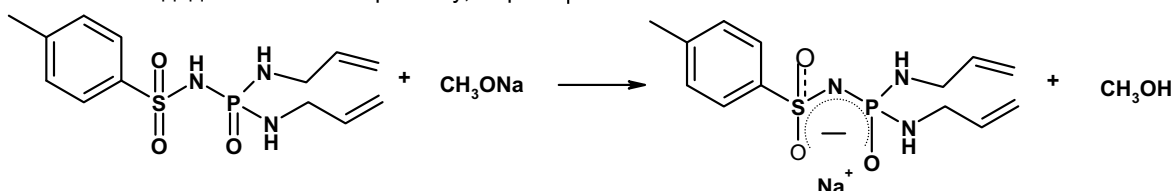
Аніонні комплекси лантаноїдів можна використовувати як вихідні речовини для отримання гетеробіядерних сполук, та, залежно від природи катіону, для створення електропровідних розчинів, що містять люмінесцюючі центри, або в якості іонних рідин [3].

Метою даної роботи є синтез та дослідження аніонних комплексів лантаноїдів на основі N-(біс(аліламіно)фосфорил)-4-метилбензенсульфонаміду.

Об'єкти та методи дослідження. Синтез HL . Ліганд отримували відповідно до схеми:

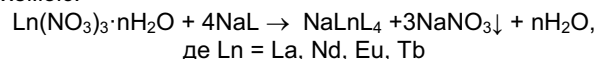
мішування продовжували протягом 1 год та залишали суміш на 3 год. Потім розчинник випаровували на ротонному випаровувачі, одержаний осад висушували. Сухий залишок розчиняли у воді, додавали концентровану соляну кислоту до кислої реакції. З розчину випадав осад, який перекристалізували з циклогексану. Вихід становив 90%. Одержана сполука є безбарвною кристалічною речовиною з $t_{\text{пл}} = 120^\circ\text{C}$; розчинна в спиртах, ацетоні, дихлорметані.

Синтез NaL проводили за схемою:



Розчиняли 0,345 г (0,015 моль) натрію в 15 мл метанолу і додавали до цього розчину 4,94 г (0,015 моль) HL в 15 мл метанолу. Отриманий розчин упарювали на ротонному випаровувачі. Отримували маслянисту речовину, яку розчиняли в ізопропанолі. Через деякий час з розчину виділявся білий кристалічний осад NaL з $t_{\text{пл}}=180^\circ\text{C}$. Сполука розчинна в спиртах, ацетоні та практично нерозчинна в неполярних органічних розчинниках.

Синтез комплексів складу $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ відбувався за схемою:



Наважку 1 ммоль $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ розчиняли в 10 мл ізопропанолу. Як дегідратуючий агент використовувалася ортоетилформіат у кількості, еквімолярній до кількості кристалізаційної води. Розчини нагрівали до повного розчинення солі лантаноїду. До цієї суміші приливали

розчин 4 ммоль натрієвої солі ліганду у ізопропанолі; при цьому спостерігали виділення білого осаду нітрату натрію. Розчин охолоджували та відфільтрували осад NaNO_3 . Фільтрат поміщали в ексікатор над CaCl_2 . Через деякий час з розчину виділялися кристали.

Отримані координаційні сполуки представляють собою кристалічні речовини, стійкі на повітрі та слабо забарвлені в кольори, що відповідають гідратованим йонам Ln^{3+} . Вихід комплексів наближався до кількісного.

Аналіз і фізико-хімічні методи дослідження. За результатами комплексонометричного титрування на метал визначений відсотковий вміст металу в кожному комплексі і зроблено висновок про відповідність складу отриманих комплексних сполук загальній формулі $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ [4].

За допомогою ІЧ спектроскопії був запропонований спосіб координації ліганду. ІЧ спектри у діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ реєстрували за допомогою фур'є-спектрофотометра FT-IR Spectrum BX-II Perkin Elmer (зразок у вигляді таблеток у KBr).

Спектри ^1H ЯМР (внутрішній стандарт TMS, робоча частота 400 МГц) були записані на імпульсному спектрометрі Varian Mercury 400 при кімнатній температурі для розчинів ліганду, його натрієвої солі та аніонних комплексів лантану в DMSO- d_6 .

Електронні спектри поглинання розчинів координаційних сполук у діапазоні 320–800 нм реєстрували за допомогою спектрофотометра КСВУ-23 "ЛОМО", адаптованому для IBM PC. Зйомку проводили для розчинів комплексів неодиму у ацетонітрилі при кімнатній температурі у кварцевих кюветках з $l=1\text{ см}$.

Результати та їхнє обговорення. В таблиці 1 наведено значення частот характеристичних смуг поглинання в ІЧ спектрах синтезованих сполук. Характеристичними смугами в ІЧ спектрах сульфамідних лігандів є смуги поглинання сульфонільної та фосфорильної груп. У ІЧ спектрах одержаних координаційних сполук зазначені смуги зсуваються в низькочастотну область у порівнянні з ІЧ спектром натрієвої солі ліганду, що вказує координацію останнього до центрального атома.

Таблиця 1

Основні смуги поглинання в ІЧ спектрах та значення хімічних зсувів у ^1H ЯМР спектрах синтезованих сполук

Сполука	Частота коливання (см^{-1})				Хімічний зсув (δ , м.ч.)
	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{SO})$	$\delta(\text{SO})$	$\nu(\text{PO})$	
HL	3238, 3322	1330	1092	1162	NH: (ушир. 1H) 9,36 CH ₃ : (с, 3H) 2.43 C ₆ H ₄ : (д, 2H _a) 7.26 C ₆ H ₄ : (д, 2H _б) 7.88 CH ₂ : (д, 4H) 5.16 CH: (п, 2H) 5.78 NH, CH ₂ : (ушир. 6H) 3,24
NaL	3250, 3330	1212	1038	1128	CH ₃ : (с, 3H) 2.36 C ₆ H ₄ : (д, 2H _a) 7.14 C ₆ H ₄ : (д, 2H _б) 7.73 CH ₂ : (д, 4H) 5.04 CH: (п, 2H) 5.74 NH, CH ₂ : (ушир. 6H) 3,15
NaLaL ₄	3330*	1170 ($\Delta=42$)	1030 ($\Delta=8$)	1086 ($\Delta=42$)	CH ₃ : (с, 12H) 2.33 C ₆ H ₄ : (д, 8H _a) 7.01 C ₆ H ₄ : (д, 8H _б) 7.51 CH ₂ : (д, 16H) 5.00 CH: (п, 8H) 5.70 NH, CH ₂ : (ушир. 24H) 3,09
NaNdL ₄	3329*	1172 ($\Delta=40$)	1030 ($\Delta=8$)	1084 ($\Delta=44$)	–
NaEuL ₄	3329*	1172 ($\Delta=40$)	1031 ($\Delta=7$)	1086 ($\Delta=42$)	–
NaTbL ₄	3330*	1171 ($\Delta=40$)	1030 ($\Delta=8$)	1085 ($\Delta=41$)	–

* – широка смуга

У спектрі вільного N-(біс(аліламіно)фосфорил)-4-метилбензенсульфонамід (HL) в області $3238\text{ та }3322\text{ см}^{-1}$ наявні дві смуги поглинання середньої інтенсивності, що відповідають валентним коливанням амідних груп $\nu(\text{NH})$. Ці ж смуги присутні і в спектрі натрієвої солі ліганду, а у спектрах комплексних сполук спостерігаємо одну уширену смугу в зазначеному діапазоні – наявність в складі алільних замісників ліганду амідних протонів не дає можливості за даними ІЧ спектроскопії констатувати депротонування ліганда.

Низькочастотний зсув смуг $\nu(\text{SO})$ на $40\text{--}42\text{ см}^{-1}$, $\delta(\text{SO})$ на $7\text{--}8\text{ см}^{-1}$ та $\nu(\text{P=O})$ на $41\text{--}44\text{ см}^{-1}$ в ІЧ спектрі синтезованих координаційних сполук порівняно з аналогічними смугами поглинання у спектрі NaL пояснюється зменшенням порядку зв'язків S=O та P=O під час координації. Це можна інтерпретувати як доказ бідентатного координування ліганду через атоми кисню сульфонільної та фосфорильної груп.

На рис. 1 наведено електронні спектри поглинання, отримані для розчину комплексу неодиму в ацетонітри-

лі. Відомо, що за кількістю смуг поглинання у спектрах неодиму в області надчутливого переходу $^4\text{I}_{9/2} - ^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{5/2}$ (560–610 нм) їхньою формою та співвідношенням інтенсивностей можна зробити певний висновок про симетрію найближчого оточення центрального атома [5]. Для комплексу NaNL₄ вигляд тонкої структури надчутливого переходу є характерним для координаційного числа 8. В області переходу $^4\text{I}_{9/2} - ^2\text{P}_{1/2}$ (425–435 нм) спостерігається єдина смуга поглинання при 428,8 нм, що вказує на присутність в розчині комплексних частинок лише одного типу (одного центру поглинання).

В спектрах протонного магнітного резонансу (ПМР) сполук HL, NaL, NaLaL₄ в розчині DMSO- d_6 спостерігаються кілька груп сигналів (табл. 1). В ПМР спектрах NaL не спостерігається сигналу від NH протону в області 9,36 м.ч та наявний зсув решти сигналів в область сильного поля порівняно з аналогічними сигналами в спектрі HL, що пояснюється перерозподілом електронної густини в молекулі ліганду внаслідок депротонування.

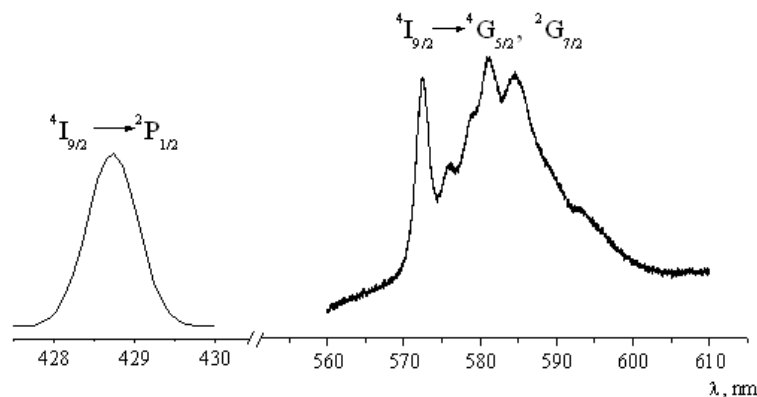


Рис. 1. Спектр поглинання розчину сполуки $\text{Na}[\text{NdL}_4]$ в ацетонітрилі

В ПМР спектрах сполук одержаного комплексу лантану спостерігається зміщення сигналів протонів в область сильного поля відносно їх положення у спектрі NaL . Відсутність у спектрах ПМР NaLa_4 сигналу в області 9,36 м.ч. свідчить про координацію ліганду в депротонаній формі.

Висновки. Синтезовано новий ліганд сульфонамідофосфатного типу та його натрієву сіль. На їх основі синтезовано і виділено в кристалічному стані координаційні сполуки типу $\text{Na}[\text{LnL}_4]$. Сполуки досліджено методом ІЧ, ЯМР ^1H та електронної спектроскопії. На підставі ІЧ та ^1H ЯМР спектральних досліджень встановлена бідентатна координація лігандів в аніонній формі L^- через атоми оксигену сульфонільної та фосфорильної груп. Даними електронної спектроскопії застосованої для комплексу неодиму підтверджено, що КЧ центрального іону в досліджених аніонних комплексах дорі-

вноє 8. Запропоновано загальну формулу синтезованих координаційних сполук.

Список використаних джерел

1. Near-infrared fluorescent materials for sensing of biological targets / C.L. Amiot, S. Xu, S. Liang et al. // Sensors. – 2008. – 8. – P. 3082–3105.
2. Каткова М.А. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М.А. Каткова, А.Г. Витуховский, Н.М. Бочкарев // Успехи химии. – 2005. – 74, № 12. – С. 1193-1215.
3. Energetic Ionic Liquids based on Lanthanide nitrate Complex Anions / G.-H. Tao, Y. Huang, J.A. Boatz et al. // Chem. Eur. J. – 2008. – Vol. 14, № 35. – P. 11167–11173.
4. Шварценбах Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
5. Определение химического строения координационных соединений лантаноидов на основе их спектров поглощения / К.Б. Яцимирский, Н.К. Давиденко, Н.А. Костромина, Т.В. Терновая // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1965. – 1, №1. – С. 100–105.

Надійшла до редколегії 17.06.13

И. Олишевец, студент, Н. Каряка, асп., В. Труш, канд. хим. наук, Т. Слива, канд.хим.наук, В. Амирханов, д-р хим. наук, КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С N-(БИС(АЛИЛАМИНО)ФОСФОРЫЛ)-4-МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОАМИДОМ

Синтезирован новый лиганд сульфониламинофосфатного типа ($\text{HL} = n\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$) и его натриевая соль (NaL). На их основе получен в кристаллическом состоянии ряд координационных соединений состава $\text{Na}[\text{LnL}_4]$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$. Полученные соединения были исследованы с помощью ^1H ЯМР, ИК и электронной спектроскопии. Установлено, что лиганд координируется к центральному иону бидентатно через атомы кислорода сульфонильной и фосфорильной групп.

Ключевые слова: сульфониламинофосфаты, лантаноиды, координационные соединения.

I. Olyshevets, stud., N. Kariaka, PhD stud., V. Trush, PhD., T. Sliva, PhD., V. Amirkhanov, Professor, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND INVESTIGATIONS OF ANIONIC LANTHANIDE COMPLEXES WITH N-(DIALLYLAMINOPHOSPHORYL)-4-METHYLBENZENESULFONAMIDE

The new sulfonamidephosphate type ligand ($\text{HL} = n\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$) and its sodium salt (NaL) have been synthesized. Some of lanthanide (III) coordination compounds of the general formula $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ (where $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$) have been obtained and characterized by means of ^1H NMR, IR and UV-Vis- spectroscopy. The bidentate coordination of the ligand via the oxygens of phosphoryl and sulphonyl has been concluded.

Key words: sulfonamidophosphates, lanthanides, coordination compounds.

УДК 546.65+543.42+535.34

Т. Крачко, студент, В. Труш, канд. хім. наук., К. Знов'як, канд. хім. наук., Т. Слива, канд. хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНОЇДІВ(III) НА ОСНОВІ ФОСФОРИЛЬОВАНИХ СУЛЬФАМІДІВ: СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Синтезовано ряд комплексів лантаноїдів(III) складу $\text{Na}[\text{Ln}(\text{L}^1)_4]$, де $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Lu}$; $\text{HL}^1 = n\text{-NO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{S}(\text{O})_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$. На підставі ІЧ і ЯМР спектроскопічних досліджень та аналізу електронних спектрів дифузного відбиття та поглинання комплексів зроблено висновок про бідентатну координацію (L^1) через атоми оксигену фосфорильної та сульфонільної груп. Проведено порівняльний аналіз спектральних характеристик синтезованих комплексів і раніше досліджених комплексів $\text{Na}[\text{Ln}(\text{L}^2)_4]$, де $\text{HL}^2 = n\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{S}(\text{O})_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$.

Ключові слова: лантаноїди, координаційні сполуки, електронна спектроскопія

Вступ. Важливим завданням сучасної координаційної хімії є пошук нових амполідентатних лігандів, які

здатні утворювати кінетично, термодинамічно та термічно стабільні металокомплекси з цікавими з точки зору

© Крачко Т., Труш В., Знов'як К., Слива Т., 2013