

УДК 546.65+539.26+535.37

Т. Крачко, студ., В. Труш, канд. хім. наук, Т. Слива, канд. хім. наук, Є. Труш, канд. хім. наук, І. Коновалова, асп.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕТРАКІС-КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ З ДИМЕТИЛ-*p*-ТОЛУІЛСУЛЬФОНІЛАМІДОФОСФАТОМ

Синтезовано та виділено в кристалічному стані ряд координаційних сполук лантаноїдів (III) на основі диметил-*p*-толуїлсульфоніламідодифосфату складу $\text{Na}[\text{LnL}_4]$, де $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ (окрім Pm); $\text{HL} = p\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ – диметил-*p*-толуїлсульфоніламідодифосфат. На підставі ІЧ спектрів зроблено висновок про бідентатну координацію ліганду L⁻ через атоми кисню фосфорильної та сульфонільної груп. Методом повного РСТА досліджено структуру комплексу $\text{Na}[\text{LnL}_4]$. Будова координаційної сфери атому лантану (КЧ = 8) охарактеризована як викривлений додекаедр, що утворює за рахунок бідентатно-циклічної координації 4-х ацідо-лігандів.

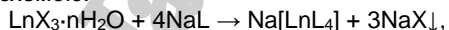
The raw of lanthanide (III) coordination compounds with dimethyl-*p*-toluylsulphonamidophosphate of the composition $\text{Na}[\text{LnL}_4]$, where $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ (except Pm); $\text{HL} = p\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ – dimethyl-*p*-toluylsulphonylamidophosphate have been synthesized and isolated in crystalline state. Based on the IR spectra the bidentate coordination of ligand L⁻ via the oxygens of phosphoryl and sulphonyl has been concluded. The complex $\text{Na}[\text{LaL}_4]$ was investigated by means X-ray diffraction. The coordination sphere of lanthanum atom has been characterized as distorted dodecahedron.

Вступ. Важливе місце в сучасній координаційній хімії займають амполідентатні ліганди, серед яких особливий інтерес викликають бідентатно-хелатуючі β-дикетони та їх гомо- та гетеродонорні структурні аналоги, які у більшості випадків утворюють міцні комплекси з іонами d- та f-металів [4]. Модифікація функціональних замісників біля донорних груп класичних сполук дозволяє одержувати на їх основі нові люмінофорні, рентгено-оптичні, магнітні матеріали тощо. З цієї точки зору цікавими об'єктами є карбациламідодифосфати (КАФ) – близькі структурні аналоги β-дикетонів, в яких одна з двох карбонільних груп заміщена на фосфорильну, а метилова група – на імідну. Ліганди сульфамідного типу можна розглядати, як аналоги КАФ лігандів, в яких карбонільну групу замінено на сульфонільну. Такі сполуки відомі з літератури та виявляють біологічну активність, широко використовуються як інгібітори, бактерицидні засоби, пестициди. Однак інформація про використання фосфорильованих сульфамідів у якості лігандів для синтезу координаційних сполук, зокрема лантаноїдів, в літературі досить обмежена.

Тому метою даної роботи є синтез комплексів РЗЕ з диметил-*p*-толуїлсульфоніламідодифосфатом (HL), вивчення їх властивостей, спектральних та структурних характеристик.

Об'єкти та методи дослідження. Синтез комплексів $\text{Na}[\text{LnL}_4]$. Диметил-*p*-толуїлсульфоніламідодифосфат та його натрієву сіль отримано і ідентифіковано згідно з [2, 3]. Синтез координаційних сполук здійснено за реакцією обміну в ізопропанольно-ацетоновому розчині, якщо в якості вихідних речовин використані нітрати лантаноїдів (III), та в ізопропанольно-метанольному, коли бралися хлориди лантаноїдів. Також в якості вихідних речовин використані натрієва сіль ліганду (NaL) та ортоетилформіат (ОЕФ) (в еквімолярному до кристалізаційної води співвідношенні) в якості дегідруючого агенту.

Координаційні сполуки складу $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ були отримані за схемою:



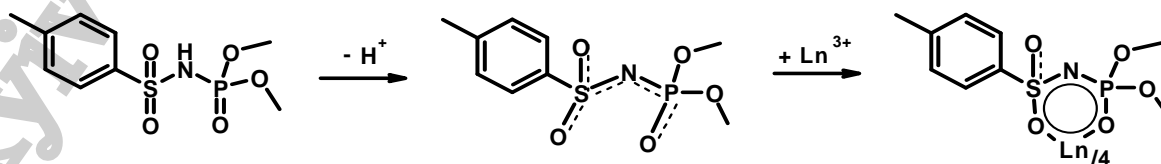
де $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$, $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ (окрім Pm).

Наважку $5 \cdot 10^{-4}$ моль $\text{LnX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ розчиняли в 7 мл ацетону (метанолу) і додавали стехіометричну (по відно-

шенню до кристалізаційної води) кількість триетилортоформіату. Розчин нагрівали до повного розчинення солі, приливали його до 0,6025 г (0,002 моль) NaL у 5мл ацетону (метанолу). При цьому спостерігалось осадження нітрату (хлориду) натрію. До розчину додавали 20 мл киплячого ізопропанолу і одержану суміш фільтрували на паперовому фільтрі ("синя стрічка"). Отримані розчини повільно випаровували на повітрі до об'єму ~1мл, після чого спостерігали утворення кристалів призматичного габітусу, які відфільтровували, промивали холодним ізопропіловим спиртом та висушували. Тверді речовини мали більш інтенсивне забарвлення, ніж вихідні солі лантаноїдів. Вихід комплексів наближався до кількісного.

Аналіз і фізико-хімічні методи дослідження. За результатами трилонометричного титрування на метал склад синтезованих сполук відповідає формулі $\text{Na}[\text{LnL}_4]$. Метод ІЧ спектроскопії використовували для попереднього аналізу способу координації ліганду. ІЧ спектри в області 400–4000 cm^{-1} записували на приладі UR-10 (зразок у вигляді таблеток у КВг). Кристалографічні виміри проводили з використанням дифрактометра Siemens SMART CCD (графітовий монохроматор, Мо-К α випромінювання, $\lambda = 0.071073$ нм, ω - сканування, $\Delta\omega 0,2^\circ$, час експозиції 30 сек. на кадр, емпіричну корекцію на поглинання проводили за допомогою SADABS).

Результати та їх обговорення. ІЧ спектроскопія Порівнюючи ІЧ спектри отриманих координаційних сполук, вільного ліганду і його натрієвої солі, можна помітити певні закономірності у зсувах деяких смуг поглинання та визначити спосіб координації ліганду й тип координуваних груп. В табл. 1 наведені значення смуг поглинання в ІЧ спектрах синтезованих сполук. У спектрі вільного диметил-*p*-толуїлсульфоніламідодифосфату (HL) широка смуга поглинання в області 2967 cm^{-1} належить до валентних коливань $\nu(\text{NH})$. Уширення останньої пов'язано з тим, що протон імідної групи в HL бере участь в утворенні водневого зв'язку. Відсутність смуг поглинання в спектрах натрієвої солі та комплексів в області N-H коливань свідчить про існування його у депротонованій формі. Очевидно, що при депротонуванні та, в подальшому, при координуванні ліганду кратність зв'язків $\text{S} = \text{O}$ та $\text{P} = \text{O}$ зменшується:



Це відображується у зниженні відповідних частот коливань $\nu(\text{SO}_2)$ і $\nu(\text{P}=\text{O})$.

Спосіб координації L^- можна встановити шляхом порівняння ІЧ спектрів досліджуваних сполук і NaL . Оскільки значення $\Delta\nu(\text{SO}_2) = 15\text{--}20\text{ см}^{-1}$, можна вважати, що депротонований ліганд координується через атом кисню сульфонільної групи. Порівняльний аналіз ІЧ спектральних даних для комплексів із натрієвою сіллю виявив низькочастотний зсув смуги поглинання $\nu(\text{P}=\text{O})$, приблизно на $30\text{--}20\text{ см}^{-1}$, що доводить наявність координаційного зв'язку M-L через атом кисню фосфорильної групи. Положення інших смуг поглинання у спектрах досліджених сполук не є інформативним.

Для підтвердження висновків щодо способу координації фосфорильних лігандів, встановлення структурних особливостей синтезованих сполук, геометрії оточення катіону Na^+ було використано метод РСТА. На рис. 1(а) представлено фрагмент будови $\text{Na}[\text{LaL}_4]$. Комплекс являє собою 1D-полімерну архітектуру, в якій катіони натрію, що розміщені на одній осі, пов'язують комплексні аніони в зигзагоподібний ланцюг (рис. 1(б)). У кристалічній ґратці відсутні короткі контакти між ланцюгами, а їх взаємна орієнтація та конфігурація обумовлені Ван-дер-Ваальсовою взаємодією та ефектами

упаковки. Дистанції Na-La , Na-Na та La-La (остання пара при атомі натрію) 5.66, 11.05 та 11.32 Å відповідно, а значення кута Na-La-Na становить 155° .

Таблиця 1
Основні смуги поглинання в ІЧ спектрах синтезованих сполук (см^{-1})

Сполука	$\nu(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{P}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
HL	2967	1342	1234	1168
NaL	–	1271	1186	1131
La	–	1250	1169	1124
Ce	–	1252	1171	1119
Pr	–	1251	1157	1123
Nd	–	1250	1162	1117
Sm	–	1250	1167	1121
Eu	–	1253	1159	1123
Gd	–	1253	1176	1124
Tb	–	1253	1175	1123
Ho	–	1255	1178	1124
Er	–	1254	1164	1121
Tm	–	1257	1178	1118
Yb	–	1257	1178	1124
Lu	–	1255	1176	1121
Y	–	1247	1166	1121

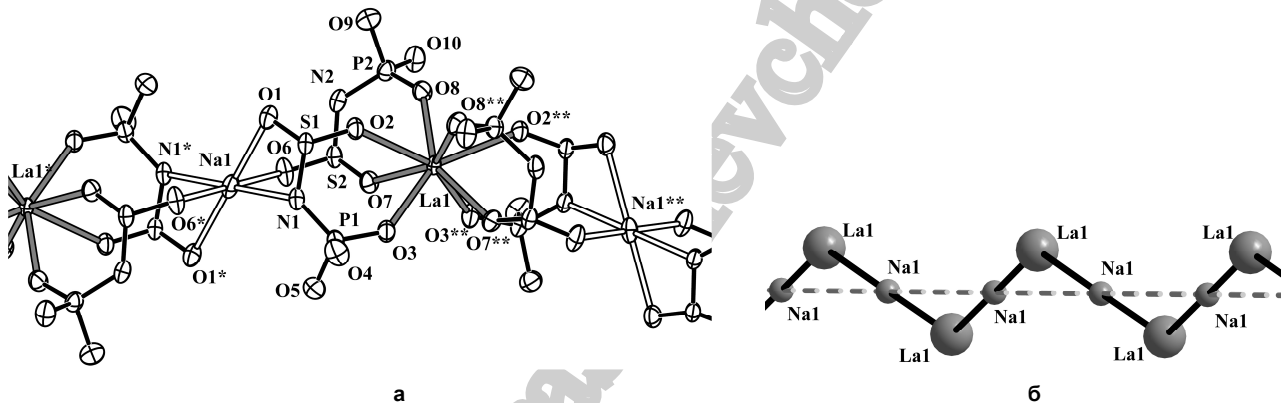


Рис. 1. Фрагмент будови тетракіс-комплексу лантану (а). Протони та атоми вуглецю не показані. Взаємне розташування у просторі іонів Na^+ та La^{3+} (б)

Полімерна будова комплексу обумовлена містковою функцією ліганду: атоми кисню сульфамідних груп, які не залучені до лантанового хелатного металоциклу та атоми азоту утворюють контакти з іоном натрію. Координаційний поліедр представляється у вигляді викривленого октаедру (рис.2 (а)) – дані по геометрії подано в табл. 2. Атоми кисню сульфамід-

них груп не є еквівалентними: значення відстаней O-Na та N-Na в плоскому чотиричленному SONa металоциклі ($\angle_{\text{торс}} \text{SONa} = 6.75^\circ$) на $0.09\text{--}0.11\text{Å}$ збільшені в порівнянні з такими для аксіальних Na-O контактів, які, в свою чергу, майже на 0.05Å перевищують суму іонних радіусів ($\Sigma r(\text{Na}^+ - \text{O}^{2-}) = 2.34\text{Å}$ [1]).

Таблиця 2.
Основні геометричні параметри поліедру натрію

Зв'язок	А	Кут	$^\circ$	Кут	$^\circ$
O1-Na1	2.465	O6-Na1-O6	180.00	N1-Na1-O6	85.66
O6-Na1	2.387	N1-Na1-N1*	179.99	N1-Na1-O1*	121.87
N1-Na1	2.500	O1-Na1-O1*	180.00	N1-Na1-O1	58.13

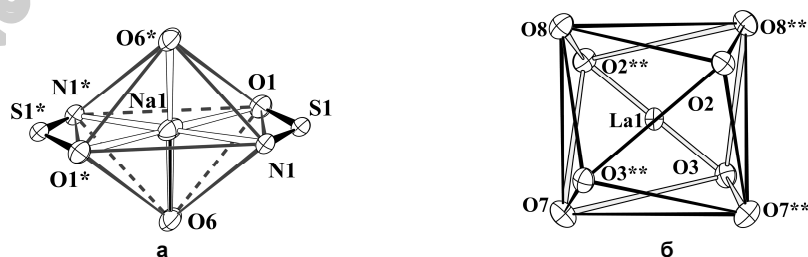


Рис 2. Будова координаційних поліедрів атому натрію (а) та атому лантану (б)

Лантан-вмісні халатні метало цикли мають типову для аналогічних комплексів конфігурацію [6]. Параметри дієдральних кутів в трапеціодах у поліедри лантану складають: $\delta_1 = 18.9^\circ$, $\delta_2 = 29.9^\circ$, $\delta_3 = 18.9^\circ$, $\delta_4 = 29.9^\circ$ (для ідеального додекаедра відповідні кути дорівнюють $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \delta_4 = 29.5^\circ$), тому координаційний поліедр атому лантану (КЧ = 8) можна інтерпретувати як викривлений додекаедр [5]. Застосування допоміжного параметру φ ($\varphi_1 = \varphi_2 = 6^\circ$) також підтверджує вибір викривленого додекаедра.

Висновки. Синтезовано, виділено в кристалічному стані координаційні сполуки лантанодів $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ на основі диметил-*n*-толуїлсульфоніламідфосфату. Сполуки досліджено методом ІЧ спектроскопії та РСТА. Запропоновано бідентатний спосіб координації координованих лігандів. Розшифровано кристалічну структуру $\text{Na}[\text{LaL}_4]$.

УДК 546.34'42'654'73

С. Неділько, д-р хім. наук, І. Фесич, студ., О. Дзязько, канд. хім. наук, В. Дрозд, канд. хім. наук, І. Багінський, канд. хім. наук

ФАЗОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ LA – LI – SR – CO – O

Синтезовано сполуки загального складу $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Sr}_{2x}\text{CoO}_{3-5}$ ($0 \leq x \leq 0,33$). За результатами рентгенофазового аналізу встановлено межі існування твердих розчинів в системі $\text{La} - \text{Li} - \text{Sr} - \text{Co} - \text{O}$, побудовано концентраційні залежності параметрів кристалічної комірки від ступеня заміщення. Знайдено кореляцію між величиною кисневої нестехіометрії та структурними характеристиками цих оксидних матеріалів. Досліджено їх електрофізичні властивості.

A number of compounds, which correspond to composition of $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Sr}_{2x}\text{CoO}_{3-5}$ ($0 \leq x \leq 0,33$) have been synthesized. Limits of existence of solid solutions in the $\text{La} - \text{Li} - \text{Sr} - \text{Co} - \text{O}$ system were found using XR analysis, concentration dependencies of crystal lattice parameters on substitution degree have been plotted. The correlation between a value of oxygen nonstoichiometry and structure characteristics of the oxide materials has been found. Their electro physical properties were investigated.

Вступ. В останні роки значно загострилася проблема розробки та вдосконалення джерел енергії, які не пов'язані з використанням традиційних паливних ресурсів. Це обумовлено ускладненням екологічної ситуації в промислово розвинених регіонах та поступовим виснаженням родовищ вугілля, нафти та газу. Як автономні джерела енергоживлення традиційно використовуються акумуляторні батареї, які не в повній мірі задовольняють вимогам за собівартістю, енергоємністю та екологічною безпекою. Найбільш широко використовуються свинцеві, нікель-кадмієві, нікель-металгідридні акумулятори, які характеризуються низькою питомою енергією та містять високотоксичні метали. У зв'язку з цим актуальною є проблема розробки нових хімічних джерел струму, таких як літієві, які мають високу питому енергію та є більш екологічно безпечними.

Лантан-стронцієві кобальтати $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-5}$ зі структурою перовскіту знаходять останнім часом широке застосування як електродів різних електрохімічних пристроїв та каталізаторів догорання вихлопних газів. Є відомості про те, що кобальтати лантану, які леговані лужно-земельним металом мають дуже велику електропровідність та характеризуються високою каталітичною активністю [8, 7]. Одним із методів отримання таких сполук є метод сумісного осадження компонентів (СОК), що потребує низьких енергетичних затрат та дозволяє отримувати матеріали з високим ступенем однорідності.

Об'єкти й методи їх дослідження. У літературі знайдено велику кількість публікацій, які присвячено дослідженню властивостей перовскітоподібних сполук $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-5}$ (M = Ca, Sr, Ba) та встановленні впливу природи та концентрації замісника на електричні, магнітні та каталітичні характеристики матеріалів. Відомо, що заміщення іону La^{3+} на іон M^{2+} призводить до порушення електронейтральності складного оксиду та виникнення, як наслідок, еквівалентної кількості кисневих

Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень (ДФФД) МОН України (проект F25/193-2008).

1. Бокій Г.Б., Кристаллохимия. М., "Наука", 1971. 2. Кирсанов А.В., Шевченко В.И. Эфиры арилсульфонимидофосфорных кислот // Журн. Общ. Химии. – 1954. – Т. 24, – с. 474–484. 3. Левченко Е.С., Кирсанов А.В. Реакция пятихлористого фосфора с N-хлорпроизводными арилсульфамидов // Журн. Общ. Химии. – 1959. – Т. 29, – с. 1813. 4. Скопенко В.В., Амиханов В.М., Слива Т.Ю., и др. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих β-дикетонатов и их структурных аналогов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 8. – С. 797–813. 5. Порай-Кошиц М. А., Асланов Л.А. Некоторые аспекты стереохимии восьмикоординационных комплексов // Журн. структ. химии. – 1972. – Т. 13. – №2. – с. 266–276. 6. Moroz O.V., Shishkina S.V., Trush V.A., et al., Catena-poly[neodymate(III)bis[*l*-dimethyl(phenylsulfonyl)amidophosphato]sodium(I)-bis[*l*-dimethyl(phenylsulfonyl)amidophosphato]] // Acta Cryst., Sect E 63 – 2007 – m3175-m3176.

Надійшла до редколегії 10.12.09

вакансій для компенсації надлишкового позитивного заряду в катіонній підгратці, що в свою чергу вносить вклад в електрофізичні та магнітні властивості сполук. З огляду на це, особливо цікавим стає дослідження ізовалентно заміщених твердих розчинів $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Sr}_{2x}\text{CoO}_{3-5}$. Можна припустити, що в таких сполуках величина нестехіометричного кисню δ буде залежати від температури T та тиску кисню $p(\text{O}_2)$. Тому нами була поставлена задача вивчити процеси фазоутворення в системі $\text{La} - \text{Li} - \text{Sr} - \text{Co} - \text{O}$, визначити структурні параметри утворених індивідуальних сполук, вивчити кисневу нестехіометрію та дослідити електрофізичні властивості складних оксидів.

Синтез цих сполук було здійснено із використанням попередньо одержаного за методом сумісного осадження компонентів прекурсором. Переваги цього методу полягають не тільки в однорідності отриманого матеріалу, але й в зниженні температури синтезу сполук на 300–400 °С. Як вихідні реагенти для синтезу складних оксидів використовувались розчини азотнокислих солей лужноземельних металів, кобальту та лантану, карбонат літію (кваліфікація "х.ч." або "ч.д.а."). Аналіз розчинів на вміст іонів металів проводили трилонометрично: La, Co – прямим титруванням з індикатором кислородним оранжевим [6] та мурексидом [1] відповідно; лужноземельних металів – оберненим титруванням з еріохромом чорним Т [4]. Вихідні розчини мали концентрації не менше 0,6 моль/л.

Для осадження використовували 1М розчин Na_2CO_3 (кваліфікація "х.ч."). Авторами [2] було встановлено, що повне осадження іонів металів розчином Na_2CO_3 досягається при мольному співвідношенні суми осаджуваних іонів металів до осаджувача $n = 1,75$ в інтервалі $\text{pH} \approx 10$.

Продукти осадження висушувались на повітрі, розтирались в агатовій ступці та піддавались термічній обробці при 700–800 °С на протязі 12–24 годин. Після