

# СИНТЕЗ И ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕЙНЕКАТОВ ЛАНТАНОИДОВ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ С ГЕКСАМЕТИЛТРИАМИДОФОСФАТОМ

А. А. Бобровникова

ИК спектроскопическим методом анализа исследованы координационные соединения, полученные путем слияния растворов  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) с гексаметилтриамидофосфатом и солью Рейнеке.

**Ключевые слова:** координационные соединения, лантаноиды, ИК спектроскопический анализ.

Среди координационных соединений лантаноидов большое значение имеют комплексы, образуемые с лимонной кислотой и рядом аминополиуксусных кислот: нитрилоприуксусной, этилендиаминтетра-уксусной. Эти соединения используются в процессах разделения лантаноидов [1].

Известным разнолигандным комплексом является тетраизотиоцианатодиамминхромат(III) аммония (соль Рейнеке). Инертный объемный анион соли Рейнеке применяется для количественного определения ионов различных металлов и органических соединений гравиметрическим, титриметрическим, и фотоколориметрическим методами [2]. Тетраизотиоцианато-диамминхроматы(III) комплексов лантаноидов с гексаметилтриамидофосфата  $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$  (ГМФА) не известны, что определяет как теоретический, так и практический интерес к синтезу и исследованию свойств таких соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ, для синтеза были использованы нитраты лантаноидов  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ),  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , ГМФА марок «хх».

**Синтез соединений (общая методика).** К умеренно концентрированному водному раствору  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  добавляли ГМФА, полученный осадок растворяли в воде и приливали раствор  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Выпавший осадок отфильтровали, промывали водой и высушивали на воздухе.

ИК спектры образцов сняты на Фурье-спектрометре Инфракалюм-ФТ 801 в области частот 4000-550  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы запрессовывали в таблетки с КВг в соотношении 1:100.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК спектры твердых продуктов взаимодействия в системах  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{ГМФА} - \text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  имеют следующие характеристики:

1)  $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$  ( $\nu, \text{ см}^{-1}$ ): 3399(с.), 1631(с.), 1462(с.), 1383(с.), 1348(с.), 1037(ср.), 814(сл.), 741(сл.).

2)  $\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}$  ( $\nu, \text{ см}^{-1}$ ): 3314(с.), 3226(с.), 3150(с.), 2930(с.), 2813(ср.), 2092(с.), 1619(ср.), 1451(ср.), 1384(ср.), 1302(ср.), 1261(ср.), 1187(сл.), 1109(с.), 993(с.), 756(ср.), 697(ср.).

3)  $\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}$  ( $\nu, \text{ см}^{-1}$ ): 3239(сл.), 3159(сл.), 2924(ср.), 2811(сл.), 2074(с.), 1609(ср.), 1461(ср.), 1301(с.), 1258(ср.), 1189(с.), 1100(с.), 992(с.), 756(с.), 686(ср.).

4)  $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$  ( $\nu, \text{ см}^{-1}$ ): 3318(сл.), 3226(сл.), 2925(ср.), 2813(сл.), 2069(с.), 1620(ср.), 1461(ср.), 1384(ср.), 1301(с.), 1261(ср.), 1187(ср.), 1118(с.), 1067(сл.), 993(с.), 755(с.), 697(ср.).

5)  $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}$  ( $\nu, \text{ см}^{-1}$ ): 3313(сл.), 3227(сл.), 3151(сл.), 2925(ср.), 2092(с.), 1620(ср.), 1460(ср.), 1384(ср.), 1302(с.), 1262(ср.), 1187(ср.), 1120(с.), 1066(с.), 994(с.), 756(ср.), 698(ср.).

6)  $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$  ( $\nu, \text{ см}^{-1}$ ): 3310(сл.), 3227(сл.), 3152(сл.), 2924(ср.), 2811(сл.), 2072(с.), 1610(сл.), 1462(с.), 1384(ср.), 1301(с.), 1264(сл.), 1189(ср.), 1132(с.), 1068(сл.), 992(с.), 755(с.), 691(ср.).

7)  $\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}$  ( $\nu, \text{ см}^{-1}$ ): 3240(сл.), 3163(сл.), 3000(сл.), 2925(ср.), 2812(ср.), 2072(с.), 1654(ср.), 1464(с.), 1384(с.), 1302(с.), 1246(сл.), 1189(с.), 1135(с.), 1069(ср.), 1032(сл.), 993(с.), 818(сл.), 755(с.), 683(сл.).

Спектры всех соединений подобны, незначительные смещения полос поглощения не сказываются на их общем виде, поэтому в качестве примера на рис.1. приведены ИК спектры солей лантана и церия. Также сняты ИК спектры  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; органического лиганда (ГМФА) и  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  для сравнения их с ИК спектром комплекса с целью получения достоверных характеристик.

Все полосы, характерные для  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и  $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$ , присутствуют в спектрах полученных соединений.

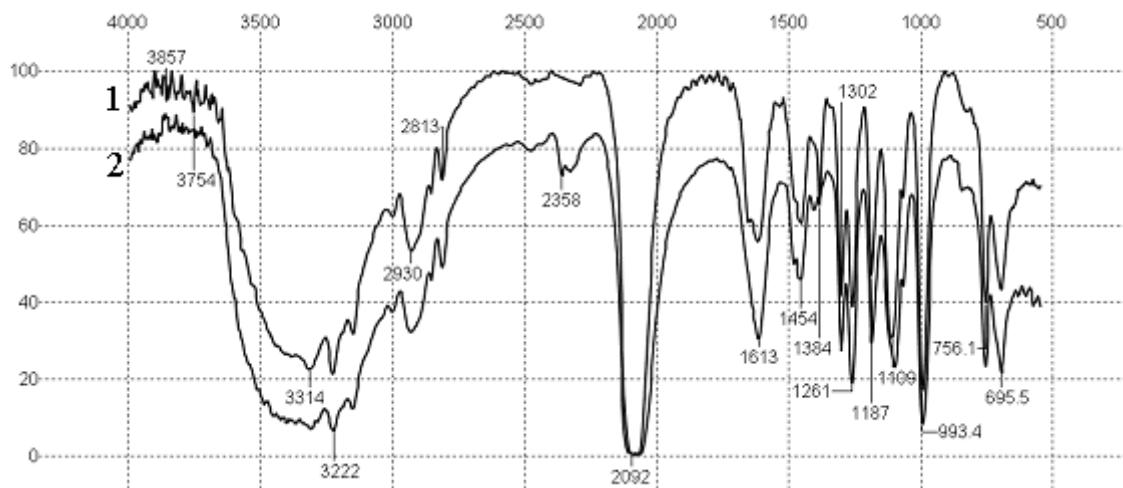


Рисунок 1. ИК спектры твердых продуктов взаимодействия в системах  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – ГМФА –  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ : 1)  $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$ ; 2)  $\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}$ .

Полосы валентных колебаний  $\text{NH}_3$  в случае свободной молекулы регистрируются при  $3150 \text{ cm}^{-1}$  [3]. В спектрах полученных соединений происходит смещение частот на  $72 - 76 \text{ cm}^{-1}$ .

В спектре  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  регистрируются полосы валентных колебаний группы  $\text{NO}_3$  при  $1383-1348 \text{ cm}^{-1}$  и деформационных колебаний  $1037 \text{ cm}^{-1}$ . При координации происходит смещение полос колебаний группы на  $20-80 \text{ cm}^{-1}$  и расщепление полосы на две компоненты в области  $1067-1118 \text{ cm}^{-1}$ .

Полосы поглощения в ИК спектрах аминов имеют сложную природу. Важной для  $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$  является положение полосы колебаний метильной группы. Полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям  $\text{CH}_3$  располагаются в диапазоне  $2800 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ , деформационным –  $1380 - 1460 \text{ cm}^{-1}$  [4]. В ИК спектрах комплексов наблюдается смещение полосы валентных колебаний на  $15 - 50 \text{ cm}^{-1}$ . Смещение полосы деформационных колебаний  $\text{CH}_3$  незначительны.

Способ координации роданидной группы определяется положением полос  $\nu(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{CS})$  и  $\delta(\text{NCS})$  [3]. Значение  $\nu(\text{CN}) = 2092 \text{ cm}^{-1}$  (рис.1) подтверждает отсутствие тиоцианатных мостиков. Повышение частоты  $\nu(\text{CS})$  до  $994 \text{ cm}^{-1}$  (ион  $\text{NCS}^-$  имеет значение  $\nu(\text{CS}) = 744 \text{ cm}^{-1}$  и  $\delta(\text{NCS}) = 697 \text{ cm}^{-1}$ ) характеризуют изотиоцианатную роданидную группу.

В комплексах имеется по два «жестких» акцептора электронных пар ( $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ ), что предполагает образование ионных изотиоцианатных соединений [5].

В спектрах наблюдается смещение полосы колебания  $\text{C=O}$  в низкочастотную область на  $18-26 \text{ cm}^{-1}$  по сравнению со спектром чистого ГМФА, что может быть отнесено к возникновению связи иона лантаноида с кислородом карбонильной группы. Это не противоречит литературным данным о сродстве РЗЭ к кислороду, которое часто встречается в комплексных соединениях с амидами [6] и другими органическими лигандами [7].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1. http://www.himikat.ru](http://www.himikat.ru)
- [2. http://revolution.allbest.ru/chemistry](http://revolution.allbest.ru/chemistry)
3. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: “Мир”, 1991. – 536 с.
4. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. – М.: “Мир”, 1992. – 300 с.
5. Черкасова Т.Г. Жестко-мягкие взаимодействия и строение координационных соединений/ Т.Г. Черкасова, Э.С. Татаринова, К.В.Мезенцев, И.П. Горюнова, Е.В. Черкасова, Е.В. Цалко // Вестник ЗСО РАЕН. -2005. - № 7. - С. 83-86.
6. Wilkinson G. Comprehensive coordination chemistry/ The synthesis, reaction, properties and application of coordination compounds / G. Wilkinson, R.D. Giellard, I.A. McCleverty. – Pergamon press: Oxford, 1987. -1180 р.
7. Яцмирский К.Б. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов/ К.Б. Яцмирский, Н.А. Костромина, З.А. Шека, Н.К.Давыденко, Е.Е. Крисс, В.И. Ермоленко. – Киев: Наукова думка, 1966. – 493.