

УДК 541.49:546.65:547.491.1:547.576

© 1992 г.

САМУСЬ Н. М., ГАНДЗИЙ М. В., СИНИЦА И. В., ЦАПКОВ В. И.

### КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С СЕМИКАРБАЗОНОМ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА

Синтезированы координационные соединения редкоземельных элементов с семикарбазоном салицилового альдегида. На основании данных элементного и рентгенофазового анализов, ИК спектроскопического, магнетохимического и термогравиметрического исследований установлен их состав:  $\text{Ln}(\text{HL})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ln}(\text{HL})\text{L} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Yb}$ ;  $\text{H}_2\text{L}=2\text{-НОС}_6\text{H}_4\text{СН}=\text{NNHC}(\text{O})\text{NH}_2$ ;  $n=1, 2, 3$ ;  $m=2, 3, 4$ ) и высказано суждение об их строении.

Из литературы [1–5] известно, что семикарбазон салицилового альдегида ( $\text{H}_2\text{L}=2\text{-НОС}_6\text{H}_4\text{СН}=\text{NNHC}(\text{O})\text{NH}_2$ ) образует с переходными металлами разнообразные по составу и строению координационные соединения. Что касается комплексов редкоземельных элементов ( $\text{Ln}$ ) с этим лигандом, то нам известна лишь одна работа [6], в которой при взаимодействии алколюатов лантаноидов с  $\text{H}_2\text{L}$  получены продукты состава  $\text{Ln}(\text{HL})\text{L}$ ,  $(\text{OR})\text{LnL}$ ,  $\text{Ln}_2\text{L}_3$ , где  $\text{Ln}=\text{La, Sm}$ .

Целью настоящей работы является синтез, изучение строения и свойств координационных соединений  $\text{Ln}$  и  $\text{Y}$  с  $\text{H}_2\text{L}$ , где  $\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb}$ .

Эксперимент показал, что в зависимости от соотношения реагирующих компонентов и условий проведения синтеза образуются кристаллические вещества состава  $\text{Ln}(\text{HL})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=1, 2, 3$ ) (I–XI) и  $\text{Ln}(\text{HL})\text{L} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $m=2, 3, 4$ ) (XII–XXII) (табл. 1).

Описанные в [6] комплексы лантана и самария состава  $\text{Ln}(\text{HL})\text{L}$  получены нами более простым методом и с лучшим выходом.

**Синтез  $\text{Y}(\text{HL})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I).** К раствору, содержащему 1,92 г (5 ммоль)  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 70 мл этанола, прибавляли при постоянном перемешивании 2,69 г (15 ммоль) семикарбазона салицилового альдегида и 25%-ный водный раствор аммиака до  $\text{pH} \sim 9$ , после чего реакционную смесь нагревали на водяной бане до полного растворения исходных веществ. При охлаждении из раствора выпадал осадок светло-желтого цвета, который отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали этанолом, эфиром и сушили на воздухе.

Аналогично, используя  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb}$ ,  $n=2-6$ ),  $\text{H}_2\text{L}$  и раствор аммиака, получали комплексы II–XI. Если исходные вещества брали в соотношении 1:2, то из раствора выделялись продукты состава  $\text{Ln}(\text{HL})\text{L} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (XII–XXII). Вещества I–XXII не растворимы в воде и эфире, растворимы в ДМФА и ДМСО, а при нагревании – в алифатических спиртах.

Результаты элементного анализа, магнетохимического и термогравиметрического исследований приведены в табл. 1. Индивидуальность и изоструктурность выделенных соединений в рамках соответствующих типов комплексов были доказаны рентгенофазовым анализом (табл. 2).

Дифрактограммы I–XXII снимали на дифрактометре УРС-50И (неотфильтрованное  $\text{Co}$ -излучение) с автоматической записью кривой интен-

Выход, результаты элементного анализа, магнетохимического и термогравиметрического исследования I—XXII

Соединение	Брутто-формула	Выход, %	Содержание (найдено/вычислено), %				μэф. М.Б. (298 К)	T разл., °С
			C	H	N	Ln		
I	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>9</sub> YO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	90	45,11	4,17	19,44	13,84		440
			44,93	4,06	19,66	13,88		
II	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>9</sub> LaO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	94	40,86	3,92	17,76	19,71		440
			40,62	3,95	17,77	19,61		
III	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>9</sub> PrO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	87	40,49	3,98	17,77	19,84	3,57	440
			40,51	3,94	17,72	19,83		
IV	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>9</sub> NdO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	92	39,25	4,17	17,23	19,70	3,60	440
			39,34	4,09	17,21	19,67		
V	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>9</sub> SmO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	89	39,18	3,99	16,96	20,67	1,58	445
			39,02	4,06	17,07	20,33		
VI	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>9</sub> GdO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	75	39,60	3,68	17,33	21,62	7,80	445
			39,61	3,85	17,33	21,60		
VII	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>9</sub> TbO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	82	39,53	3,76	17,10	21,91	9,65	440
			39,51	3,84	17,28	21,81		
VIII	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>9</sub> DyO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	72	40,25	3,77	17,63	22,79	10,41	445
			40,28	3,64	17,62	22,80		
IX	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>9</sub> HoO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	85	39,39	3,83	17,17	22,65	10,44	440
			39,18	3,81	17,14	22,45		
X	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>9</sub> ErO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	91	38,96	3,75	17,20	22,77	9,40	440
			39,08	3,80	17,10	22,66		
XI	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>9</sub> YbO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	87	39,79	3,57	17,48	23,91	4,37	445
			39,72	3,59	17,38	23,86		
XII	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>6</sub> YO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	65	38,65	3,18	16,85	17,81		445
			38,55	3,01	16,87	17,87		
XIII	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>6</sub> LaO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	72	36,28	2,85	15,85	26,71		445
			36,23	2,83	15,85	26,23		
XIV	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>6</sub> PrO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	88	34,96	2,70	15,20	25,69	3,46	450
			34,91	2,73	15,27	25,64		
XV	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>6</sub> NdO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	78	34,75	2,70	15,28	26,03	3,49	445
			34,72	2,71	15,19	26,04		
XVI	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>6</sub> SmO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	74	35,47	2,75	15,59	27,74	1,60	445
			35,49	2,77	15,53	27,73		
XVII	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>6</sub> GdO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	80	34,99	2,74	15,39	28,62	7,84	445
			35,04	2,74	15,33	28,65		
XVIII	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>6</sub> TbO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	75	34,92	2,75	15,28	28,96	9,45	450
			34,91	2,73	15,27	28,91		
XIX	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>6</sub> DyO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	76	32,59	2,58	14,27	27,72	10,44	445
			32,54	2,54	14,24	27,63		
XX	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>6</sub> HoO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	85	33,50	2,79	14,78	28,73	10,51	440
			33,45	2,61	14,63	28,75		
XXI	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>6</sub> ErO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	87	33,29	2,65	14,56	29,11	9,37	440
			33,33	2,60	14,58	28,99		
XXII	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>6</sub> YbO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	82	32,93	2,58	14,42	29,89	4,29	440
			32,99	2,58	14,43	29,73		

Таблица 2

## Результаты рентгенофазового анализа комплексов V, XI, XII и XX \*

V		XI		XII		XX	
I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å
93	10,28	56	10,27	100	13,33	100	13,30
100	8,71	100	8,79	88	9,51	80	9,52
78	6,72	52	6,67	12	6,81	17	6,86
37	6,24	47	6,23	20	6,06	25	6,02
34	5,92	79	5,92	18	5,90	18	5,87
93	5,37	35	5,45	10	5,10	12	5,07
93	5,16	28	5,18	16	4,76	20	4,80
32	4,57	38	4,57	40	4,49	45	4,48
25	4,34	59	4,29	15	4,42	16	4,40
73	4,19	64	4,11	15	4,02	13	4,05
21	3,95	52	3,92	20	3,85	18	3,84
28	3,70	48	3,77	35	3,64	40	3,64
97	3,58	60	3,56	20	3,02	32	3,05
53	3,38	55	3,43	17	2,52	21	2,52
21	3,34	47	3,30	12	2,26	10	2,24
72	3,17	54	3,18	5	1,95	7	1,93
62	3,12	62	3,13				
38	2,96	61	2,98				
21	2,90	38	2,92				
28	2,79	25	2,75				
5	2,70	5	2,66				
6	2,66	5	2,60				

\* Соединения предварительно выдерживали в сушильном шкафу при 105° до прекращения изменения массы.

сивности дифракционных максимумов. ИК спектры соединений регистрировали на спектрофотометре Specord 75IR, используя образцы в виде паст в вазелиновом и фторированном маслах. Электропроводность растворов I—XXII (20°,  $c=0,001$  моль/л) определяли с помощью реохордного моста Р-38. Магнитную восприимчивость при комнатной температуре измеряли методом Гун. Дериватограммы снимали на дериватографе ОД-102 в интервале температур 20—500° в атмосфере воздуха.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение молярной электропроводности комплексов I—XXII в ДМФА показало, что они являются неэлектролитами.

Из магнетохимических исследований (табл. 1) следует, что значения эффективных магнитных моментов синтезированных соединений близки к литературным данным [7, 8] для комплексов соответствующих ионов Ln и указывают на степень окисления центрального атома, равную 3+.

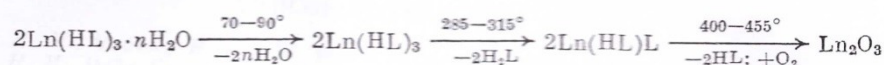
Сравнение ИК спектров лиганда и комплексов показывает, что в результате комплексообразования в спектрах I—XXII исчезают полосы поглощения  $\delta(\text{OH})$  OH-группы фенола (1240  $\text{см}^{-1}$ ), смещаются в длинноволновую область полосы  $\nu(\text{C}=\text{N})$  (на 50—40  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\nu(\text{C}=\text{O})$  (на 40—30  $\text{см}^{-1}$ ) и появляются новые полосы в области 600—410  $\text{см}^{-1}$ , которые можно отнести к  $\nu(\text{Ln}-\text{O})$  и  $\nu(\text{Ln}-\text{N})$ . Следовательно, в координации с металлом участвуют атомы O фенольной и карбонильной групп и гидразинный атом N.

Термогравиметрическое исследование соединений показало, что независимо от природы центрального атома и внутрисферных лигандов их полное термическое разложение происходит при 440—455° (табл. 1). Про-

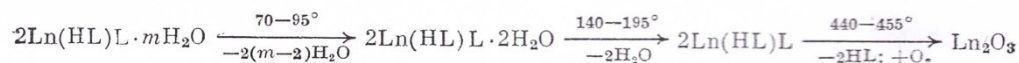
цесс термолитиза протекает через ряд стадий. На дериватограммах комплексов XII — XXII наблюдаются два эндотермических эффекта: первый — в интервале 70—95°, второй — в интервале 140—195°, сопровождаемых убылью массы, соответствующей ступенчатому отрыву молекул воды. Тот факт, что второй эндотермический эффект наблюдается при сравнительно высоких температурах, подтверждает внутрисферный характер молекул воды. Для комплексов I — XI первая стадия (70—90°) приводит к полностью обезвоженному соединению  $\text{Ln}(\text{HL})_3$ . Температура дегидратации говорит о внешнесферном характере  $\text{H}_2\text{O}$ . Второй эффект при 285—315° является экзотермическим и по убыли массы отвечает отщеплению и сгоранию молекулы  $\text{H}_2\text{L}$ . Подтверждением этого служат результаты элементного анализа продукта пиролиза комплекса XI при 290°. Найдено, %: Yb 32,64; N 16,05. Для  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_6\text{O}_4\text{Yb}$  вычислено, %: Yb 32,77; N 15,91.

Вышеприведенные термоаналитические данные позволяют предположить для исследуемых соединений следующие схемы топохимических реакций.

Для I — XI:



Для XII — XXII:



где  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ .

С целью получения количественной характеристики реакции дегидратации XII — XXII методом Хоровица — Мецгера — Топора [9, 10] была изучена кинетика этого процесса (табл. 3). Кинетические параметры ре-

Таблица 3

Кинетические параметры реакции дегидратации  $\text{Ln}(\text{HL})\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

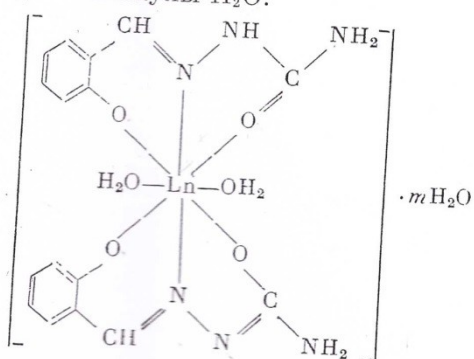
Ln	$E^\ddagger$ , кДж/моль	lg z	$k \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>
Tb	65	5,1	2,7
Dy	68	5,8	3,7
Ho	111	10,3	5,6
Er	112	10,2	1,1
Yb	113	10,9	6,5
Y	143	13,7	6,5

акции дегидратации зависят от природы центрального атома и изменяются в ряду:  $\text{Tb} < \text{Dy} \leq \text{Ho} < \text{Er} < \text{Yb} < \text{Y}$ .

Представленные данные физико-химических исследований позволяют предположить, что в комплексах  $\text{Ln}(\text{HL})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  центральный атом координирует три аниона  $-\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NNHCN}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{NH}_2$  через атомы кисло-

рода фенольной и карбонильной групп и гидразинный атом азота с образованием пяти- и шестичленных металлоциклов. КЧ Ln 9. Все молекулы воды являются внешнесферными. В соединениях  $\text{Ln}(\text{HL})\text{L} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  наряду с монодепротонированным анионом  $\text{HL}^-$  в координационную сферу Ln

входят анион  $L^{2-}$  и две молекулы  $H_2O$ :



КЧ Ln в этих соединениях равно 8. Для окончательного решения вопроса о строении комплексов необходимы дополнительные исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самусь Н. М., Чебану В. Г. // Ж. неорганической химии. 1969. Т. 14. № 8. С. 2089.
2. Самусь Н. М., Реда Гад Эбу-Эл Магд // Ж. неорганической химии. 1979. Т. 24. № 4. С. 982.
3. Maurya P. L., Agarawala B. V., Dey A. K. // Indian J. Chem. 1980. V. 19. No. 8. P. 807.
4. Зеленцов В. В., Строев А. К., Реда Гад Эбу-Эл Магд и др. // Ж. неорганической химии. 1981. Т. 26. № 5. С. 1426.
5. Самусь И. Д., Таран Г. Г., Мазус М. Д. и др. // Координационная химия. 1990. Т. 16. № 8. С. 1067.
6. Mital S. P., Singh R. V., Tandon G. P. // Synthesis and React. in Inorg. Metal-Organic Chem. 1982. V. 12. No. 3. P. 269.
7. Калинин В. Т., Ракигин Ю. В. Введение в магнетохимию. М.: Наука, 1980.
8. Шаров В. А., Келлерман Д. Г., Безденежных Г. В. // Координационная химия. 1979. Т. 5. № 5. С. 653.
9. Horowitz H. H., Metzger G. A. // Analyt. Chem. 1963. V. 35. No. 10. P. 1464.
10. Топор Н. Д. // Вестн. МГУ. Геология. 1967. Т. 1. № 1. С. 84.

Молдавский государственный университет

Поступила в редакцию  
28.12.90