

ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ МОНО- ТА ЗМІШАНОЛІГАНДНИХ КОМПЛЕКСІВ Pr(III) ТА Tm(III) З НЕНАСИЧЕНИМ В-ДИКЕТОНОМ

Іваха Н.Б.^{1,2}, Бережницька О.С.^{1,2}

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна

² Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. І.І. Сікорського», Київ, Україна, ivakhanadiia@gmail.com

В роботі синтезовано нові β-дикетонатні комплекси Pr(III) та Tm(III) з 2-метил-5-біфенілпентен-1-3,5-діоном (mbphpd) – β-дикетоном, що містить біфенільний та ненасичений замісники в α-положенні, а також змішанолігандні комплекси з фенантроліном (phen) на їх основі. Проведено дослідження одержаних сполук методом ІЧ-спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття та термогравіметричний аналіз.

Метод ІЧ-спектроскопії проведений для встановлення способу координації функціональних груп лігандів до іонів металів.

На рис. 1 в якості прикладу представлено ІЧ-спектр Tm(mbphpd)₃·2H₂O. У діапазоні 1500 – 1700 см⁻¹ знаходяться смуги валентних коливань ν(CO) і ν(CC), що свідчить про хелатну координацію ліганду до центрального іона Tm(III). Крім того в області 1620 – 1680 см⁻¹ присутня смуга валентних коливань подвійного зв'язку C=C. Висока інтенсивність даної смуги, або її розщеплення може бути обумовлено наявністю додаткового валентного коливання зв'язку C-Ar, оскільки в молекулі mbphpd присутня біфенільна група.

Смуги валентних коливань зв'язку M-O лежать в області 400-500 см⁻¹. В області 3060 – 3400 см⁻¹ присутня широка смуга, яка відповідає валентним коливанням адсорбованих або координуваних молекул води. Характерний вигляд спектру свідчить про бідентатно-циклічну координацію ліганду до іону Ln(III) та утворення гідратованого комплексу, що пов'язано з високою координаційною ємністю іонів лантанідів.

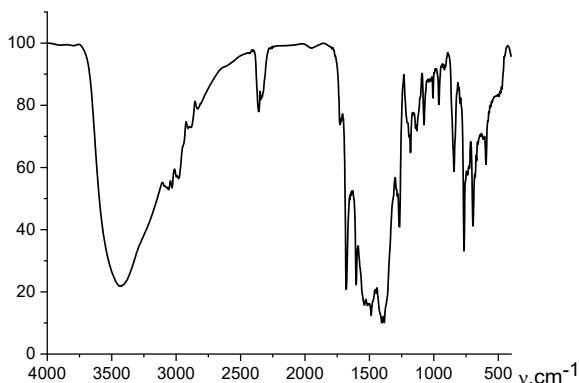


Рис. 1 ІЧ-спектр Tm(mbphpd)₃·2H₂O

Метод електронної спектроскопії дозволяє оцінити геометрію та координаційне число центрального атома. Зважаючи на те, що в окремих випадках, при розчиненні склад комплексів може змінюватись було записано електронні спектри дифузного відбиття (ЕСДВ) синтезованих комплексів.

Іони більшості лантанідів в розчинах і кристалах мають характерні спектри поглинання, які складаються з ряду досить вузьких смуг в діапазоні 250 – 1400 нм. Встановлено, що даний факт пов'язаний з особливістю будови їх оболонки. Іони лантаноїдів, які мають яскраве забарвлення, що знаходить відображення в електронних спектрах поглинання цих систем у вигляді інтенсивних смуг f-f переходів є видимій області спектра. До таких іонів належать Nd(III), Pr(III), Er(III), Tm(III). В ЕСДВ комплексів празеодиму присутні переходи з ³H₄ основного стану іона празеодиму. Невисока інтенсивність смуг обумовлена, як екрануванням 4f-підрівня, так і додатковим екранування іона громіздким біфенільним замісником (рис.2).

Аналіз спектральних ліній показав розщеплення смуги, яка відповідає переходу ³H₄→³P₀, що свідчить про ймовірне існування кількох типів комплексів у розчині, та потребує більш детального дослідження процесів комплексоутворення.

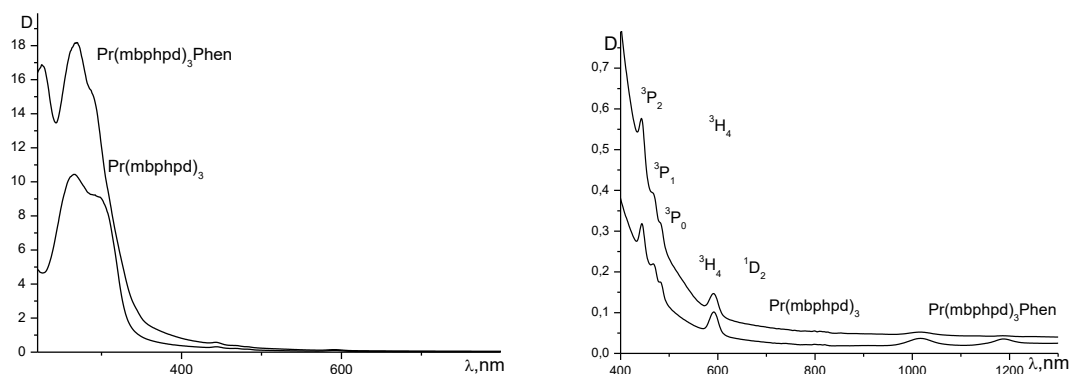


Рис. 2 Електронні спектри дифузного відбиття $\text{Pr}(\text{mbphpd})_3$ та $\text{Pr}(\text{mbphpd})_3 \cdot \text{Phen}$

Для смуг, які відповідають переходам $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_2$ спостерігається незначне розщеплення спектральних ліній, на 2 та 3 компоненти відповідно, та лінії, яка відповідає переходу $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ на 2 компоненти, що характерно для комплексів тетрагональної симетрії.

В спектрі дифузного відбиття комплексу тулію присутні смуги поглинання, характерні для іона тулію з $^3\text{H}_6$ основним станом (рис. 3). Розщеплення спектральних ліній, які відповідають переходам $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$ на 6 компонент, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$ – 6 компонент свідчить про утворення комплексів не кубічної, а значно нижчої, імовірно, як і у випадку всіх інших іонів лантанідів, тетрагональної симетрії.

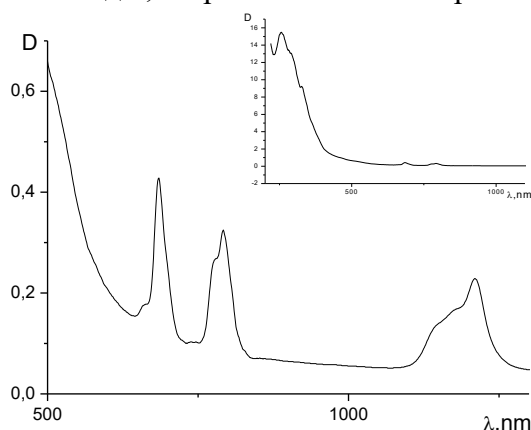


Рис. 3 СДВ $\text{Tm}(\text{mbphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таблиця

Віднесення смуг переходів в СДВ комплексу тулію (III).

Перехід	$\lambda, \text{нм}$		
	Tm_{aqua}	$\text{Tm}(\text{mbphpd})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Tm}(\text{mbphpd})_3 \cdot \text{Phen}$
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{P}_2$	262	259	266
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{D}_2$	360	365	370
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$	683	685	686
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$	787	790	793
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$	1230	1231	1231

Незначне довгохвильове зміщення смуг переходів комплексу $\text{Tm}(\text{mbphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по відношенню до аква-іону та ЗЛК по відношенню до гідратованої сполуки, що свідчить про утворення комплексів та у випадку $\text{Tm}(\text{mbphpd})_3 \cdot \text{Phen}$ та про певний внесок ковалентної складової у зв'язок метал-ліганд. Враховуючи відсутність значних зміщень смуг поглинання можна говорити про незмінність координаційного числа центрального іона.

Термічні дослідження синтезованих сполук лантанідів в температурному інтервалі 20-500°C показали, що до складу комплексів монолігандних комплексів входять дві молекули води, які відщеплюються за температури 130-140°C. Висока температура дегідратації характерна для β -дикетонатних комплексів та підтверджує входження до складу комплексів саме координованих молекул води. Подальше нагрівання призводить до появи на кривій ДТА ряду ендо- та екзо ефектів, що відповідають плавлінню комплексів, полімеризації без ініціатора та руйнуванню органічної частини сполук, яке відбувається до залишку оксиду відповідного металу. Відмінність у терморозкладі ЗЛК порівняно з їх прототипами полягає лише у підвищенні початкової термічної стійкості, оскільки відщеплення молекули фенантроліну спостерігається при 190-210°C.

Як свідчать представлені дослідження іон лантаніду ($\text{Pr}(\text{III})$, $\text{Tm}(\text{III})$) координує три молекули β -дикетонатного ліганду, а координаційна сфера доповнюється 2 молекулами води з повним її витісненням молекулою фенантроліну у випадку ЗЛК.