

Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej
Instytut Chemii UMCS

Wanda BRZYSKA, Elżbieta ŚWITA

**Preparatyka i właściwości kompleksów lantanu i lantanowców lekkich
z kwasem kumarowym**

Preparation and Properties of Lanthanum and Light Lanthanide Complexes
with Cumarinic Acid

Препаратика и свойства комплексов лантана и легких лантанидов
с кумаровой кислотой

Kwas *trans*-*o*-hydroksycynamonowy zwany kwasem *o*-kumarowym jest ciałem stałym, krystalicznym, trudno rozpuszczalnym w zimnej wodzie, łatwo rozpuszczalnym w alkoholu etylowym [1]. Kwas kumarowy rozтворя się w amoniaku i rozcieńczonych zasadach dając żółtawą ciecz o zielonej fluorescencji światła. Sole kwasu kumarowego są mało znane. Kumarany Ag(I), Ba, Zn, Th(IV) i Pb(II) otrzymano jako sole bezwodne, krystaliczne, trudno rozpuszczalne w wodzie. Kumarany pierwiastków ziem rzadkich nie były dotąd otrzymane i badane.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie kumaratów La i lantanowców lekkich w fazie stałej i zbadanie ich fizykochemicznych właściwości.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Preparatyka kompleksów

Kumarany La i lantanowców lekkich od Ce(III) do Gd otrzymano przez działanie na gorąco na 0,1 M roztwory chlorków La i lantanowców o pH 4,5-5,0 równoważną ilością 0,5 M roztworu kumaranu amonowego o pH 4,5-5,0 i krystalizację na łaźni wodnej w temp. 60°C. Wydzielone osady kumaranów La i lantanowców lekkich odsączano, przemywano wodą destylowaną do zaniku jonów amonowych i suszono w temp. 30°C do stałej masy.

Analiza elementarna

Zawartość węgla i wodoru w otrzymanych kumaranach oznaczano metodą K o z ł o w s k i e g o [2-4]. Zawartość La i lantanowców lekkich wyznaczono w krzywej TG.

Widma IR i X

Zarejestrowano widma IR otrzymanych kumaranów i dla porównania kumaranu sodowego i kwasu kumarowego w zakresie 4000-400 cm^{-1} stosując spektrofotometr UR-20. Próbkę przygotowano w postaci pastylek z KBr.

Widma rentgenowskie badanych kompleksów zarejestrowano na dyfraktometrze DRON-2, stosując promieniowanie lampy miedzianej $\text{CuK}\alpha$. Pomiary wykonano metodą proszkową Debye'a-Scherrera.

Pomiary derywatograficzne

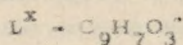
Zbadano warunki i produkty rozkładu kumaranów La i lantanowców lekkich ogrzewanych w atmosferze powietrza. Pomiary wykonano na derywatografie OD-102. Zarejestrowano krzywe TG, DTG i DTA. Próbkę ogrzewano w tyglach ceramicznych do temp. 1000°C z szybkością 10° min^{-1} przy czułości TG - 100 mg, DTA - 1/10, DTG - 1/5. Jako substancję wzorcową stosowano Al_2O_3 .

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Kumarany La i lantanowców lekkich od Ce(III) do Gd otrzymano jako ciała stałe, krystaliczne, trudno rozpuszczalne w wodzie i dobrze rozpuszczalne w alkoholu etylowym. Kumarany Ce(III), Sm, Eu(III) i Gd są barwy kremowej, Pr - zielonkawej, Nd - białej z odcieniem lekkoróżowym, a La - białej. Na podstawie analizy elementarnej (Tab.1) ustalono, że otrzymane kumarany są uwodnionymi kompleksami o stosunku metal : ligand 1 : 3. Kumarany La, Ce(III), Pr(III) i Nd krystalizują z 7 cząsteczkami wody, a Sm, Eu(III) i Gd - z 8 cząsteczkami wody krystalizacyjnej.

Tab. 1. Skład kumaranów La i lantanowców lekkich

Kompleks	% M		% C		% H	
	oblicz.	znalez.	oblicz.	znalez.	oblicz.	znalez.
$\text{LaL}_3^x \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	18,41	18,08	42,98	44,96	4,68	4,64
$\text{CeL}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	18,54	18,03	42,91	43,56	4,67	4,44
$\text{PrL}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	18,63	18,61	42,87	43,18	4,66	4,22
$\text{NdL}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	18,98	18,86	42,68	44,62	4,64	4,40
$\text{SmL}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	19,23	19,03	41,34	41,76	4,75	4,74
$\text{EuL}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	19,34	18,57	41,28	41,77	4,75	4,31
$\text{GdL}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	19,88	19,64	41,01	42,13	4,72	4,41



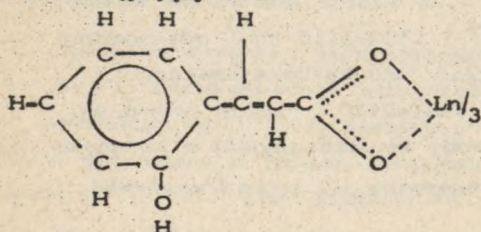
Zarejestrowano widma IR otrzymanych kumaranów pierwiastków ziem rzadkich i dla porównania widma kwasu kumarowego i kumaranu sodowego. Widma IR kumaranów pierwiastków ziem rzadkich są do siebie bardzo podobne. Przy przejściu kwasu w sól zanika pasmo absorpcji grupy - COOH ok. 1665 cm^{-1} . W widmie kumaranów występują pasma absorpcji ok. $1500-1505 \text{ cm}^{-1}$ i $1412-1415 \text{ cm}^{-1}$ odpowiednio asymetrycznych i symetrycznych drgań jonu karboksylowego.

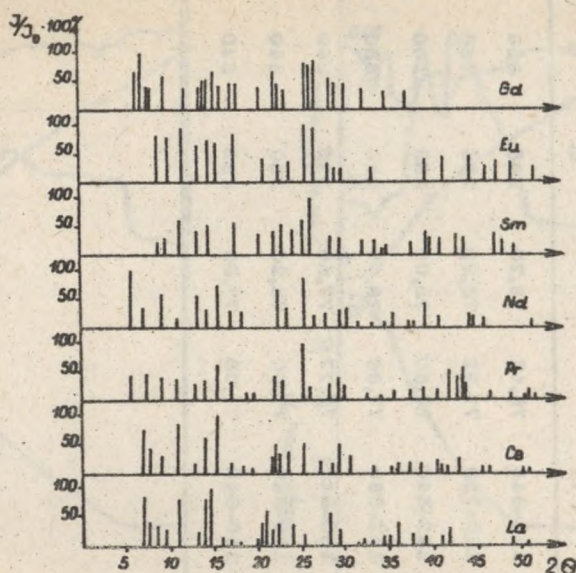
Szerokie pasma absorpcji ok. $3340-3410$ i wąskie pasma ok. 1630 cm^{-1} potwierdzają obecność wody krystalizacyjnej w kompleksach [6]. W widmie kompleksów obserwuje się pasmo absorpcji

Tab. 2. Częstotliwość pasm absorpcji grupy COO^- i wiązania M-O kumaranów La, Na i lantanowców lekkich (cm^{-1})

Kompleks	ν_{as}	ν_{sym}	$\Delta\nu$	$\nu_{\text{M-O}}$
$\text{LaL}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1500	1413	87	603
$\text{CeL}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1505	1413	92	603
$\text{PrL}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1500	1415	85	603
$\text{NdL}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1500	1415	85	603
$\text{SmL}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1500	1415	85	603
$\text{EuL}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1500	1413	87	603
$\text{GdL}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1500	1412	88	602
$\text{NaL}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1540	1400	140	600

ok. $600\text{--}603 \text{ cm}^{-1}$ - wiązania metal - tlen. W tab. 2 podano częstotliwość pasm absorpcji ν_{as} i ν_{sym} grupy $-\text{COO}^-$ w badanych kompleksach i soli sodowej. Rozszczepienie pasm absorpcji $\Delta\nu$ dla kompleksów La i lantanowców lekkich jest prawie takie samo, co świadczy o podobnym oddziaływaniu jonów metalicznych na ligand. Rozszczepienie pasm absorpcji ν_{as} i ν_{sym} w widmach kumaranów La i lantanowców lekkich jest znacznie mniejsze niż w soli sodowej, co świadczy o mniejszym udziale wiązania jonowego w badanych kompleksach w porównaniu z kumaranem sodowym. Pasma absorpcji ν_{as} w widmach kumaranów La i lantanowców lekkich są przesunięte ku mniejszym częstotliwościom, a ν_{sym} ku większym w stosunku do odpowiednich pasm jonu kwasu kumarowego (Tab. 2), co sugeruje, że jon karboksylanowy występuje jako ligand dwupozycyjny chelatujący [5]. W oparciu o uzyskane dane można kumaranom La i lantanowców lekkich przypisać następujący wzór:





Ryc. 1. Schemat dyfraktogramów kumaranów La i lantanowców lekkich

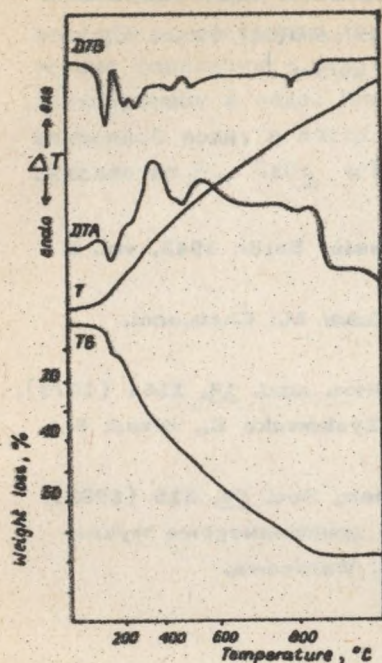
Celem potwierdzenia struktury krystalicznej kumaranów La i lantanowców lekkich zarejestrowano widma X (ryc. 1). Na podstawie analizy dyfraktogramów można stwierdzić, że otrzymane kompleksy są związkami krystalicznymi o niskiej symetrii i dużych wymiarach elementarnych komórek sieciowych. Wykazują różną strukturę i różny stopień krystaliczności. Zbadano trwałość termiczną kumaranów La i lantanowców lekkich przy ogrzewaniu w powietrzu do temp. 1000°C . Wyniki przedstawiono w tab. 3, gdzie:

- ΔT_1 - zakres temperatur dehydratacji w $^{\circ}\text{C}$
- $n\text{H}_2\text{O}$ - ilość utraconych cząsteczek wody
- ΔT_2 - zakres temperatur rozkładu kompleksu do tlenku
- T_{en} - temperatura endoefektu
- T_{ex} - temperatura egzoefektu
- T_k - temperatura powstania tlenku

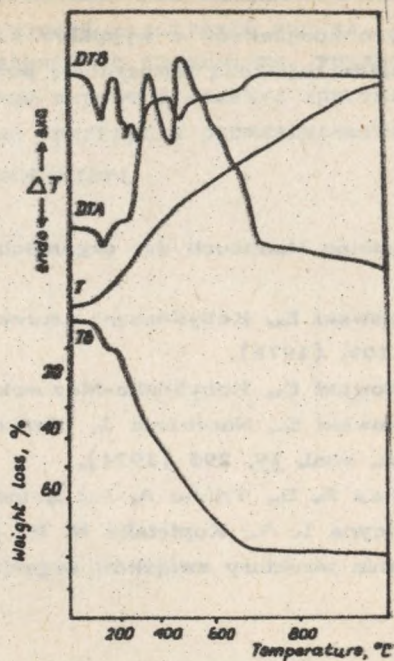
Kumarany ogrzewane tracą początkowo 5 cząsteczek wody krystalizacyjnej w temp. $40\text{-}170^{\circ}\text{C}$. Pozostałe 2 cząsteczki wody krystalizacyjnej w przypadku kumaranów La, Ce(III), Fr(III), Nd (ryc. 2) i 3 cząsteczki wody w przypadku kumaranów Sm (ryc. 3), Eu(III), Gd zostają utracone wraz z rozkładem kumaranów. Kumarany La,

Tab. 3. Dane temperaturowe dehydratacji i rozkładu kumaranów La i lantanowców lekkich

Kompleks	ΔT_1 °C	Ubytek masy %		nH ₂ O	Ten °C	ΔT_2 °C	Ubytek masy %		T _k °C
		oblicz.	znalez.				oblicz.	znalez.	
LaL ₃ ·7H ₂ O	40-142	11,94	11,00	5	114	142-848	78,41	78,70	245
CeL ₃ ·7H ₂ O	40-142	11,92	11,20	5	114	142-758	77,22	78,20	286
PrL ₃ ·7H ₂ O	40-142	11,90	10,90	5	112	142-840	77,50	78,00	252
NdL ₃ ·7H ₂ O	40-142	11,86	10,90	5	120	142-880	77,86	78,00	280
SmL ₃ ·8H ₂ O	40-160	11,48	10,20	5	105	160-840	77,77	77,66	310
EuL ₃ ·8H ₂ O	40-160	11,47	11,20	5	112	160-840	77,60	78,20	280
GdL ₃ ·8H ₂ O	40-160	11,39	12,00	5	112	160-840	77,08	79,80	232



Ryc. 2. Krzywe TG, DTG, DTA kumaranu neodymu



Ryc. 3. Krzywe TG, DTG, DTA kumaranu samaru

Ce(III), Pr(III), Nd ulegają częściowej dehydratacji w zakresie temperatur 40-142°C, natomiast kumarany Sm, Eu(III) i Gd w zakresie temp. 40-160°C. Proces dehydratacji jest związany z silnym efektem endotermicznym, w temp. 105-120°C, zaś spalanie anionu organicznego jest związane z silnym efektem egzotermicznym w temp. 245-310°C. Ostatecznymi produktami rozkładu kumaranów są tlenki La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 . W oparciu o uzyskane wyniki można przyjąć, że woda krystalizacyjna występująca w kumaranach ma różny charakter. Woda tracona w temp. 40-160°C jest prawdopodobnie wodą zewnątrzsferową, a woda tracona przy rozkładzie kompleksów - silniej związana - wodą wewnątrzsferową. Tym samym liczba koordynacyjna lantanowców lekkich w kumaranach przyjmuje dla La, Ce(III), Pr(III) i Nd wartość 8, a dla Sm, Eu(III) i Gd - 9.

Temperatura rozkładu kumaranów Sm, Eu(III) i Gd jest wyższa niż La i lżejszych lantanowców o większym promieniu jonowym. Temperatura powstawania klenków jest bardzo zbliżona dla wszystkich

badanych kompleksów z wyjątkiem kompleksu ceru(III) (Tab. 3), który posiada najniższą temperaturę powstania tlenku.

PIŚMIENNICTWO

1. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Berlin 1943, vol. X 288.
2. Kozłowski E., Kobylińska-Mazurek B., Biziuk M.: Chem. anal. 17, 109, (1972).
3. Kozłowski E., Kobylińska-Mazurek B.: Chem. anal. 18, 1161 (1973).
4. Kozłowski E., Namieśnik J., Sienkowska-Zyskowska E., Biziuk M.: Chem. anal. 19, 295 (1974).
5. Hanhas B. S., Trikha A. K.: J. Indian Chem. Soc. 59, 315 (1982).
6. Kazicyna L. A., Kupletska N. B.: Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych, Warszawa.

SUMMARY

Cumarates of La and light lanthanides from Ce(III) to Gd were prepared, their quantitative composition, thermal stability during heating in air were studied and the IR and X spectra were registered. Cumarates of La and light lanthanides were prepared as hydrated salts with 1:3 mole ratio of metal to ligand. Cumarate ion exists in prepared complexes as bidentate chelating ligand. Obtained complexes are crystalline solids, sparingly soluble in water. Cumarates during heating lose 5 molecules of crystallization water and then bi- or trihydrates decompose to oxides Ln_2O_3 , CeO_2 and Pr_6O_{11} .

РЕЗЮМЕ

Получено кумараты La и легких лантанидов от Ce /III/ до Gd, исследовано их количественный состав, термическую прочность при нагревании в воздухе и зарегистрировано спектр IR и X. Кумараты La и легких лантанидов получено как гидраты с отношением металл:лиганд 1:3. Кумаратный ион в исследованных

комплексах выступает как бидентатный хелатирующий лиганд. Полученные комплексы - это кристаллические соединения, трудно растворимые в воде. Нагреваемые теряют 5 молекул кристаллизационной воды, а потом ди или тригидраты раскладываются до окислов Ln_2O_3 , CeO_2 и Pr_6O_{11} .

