

УДК 546.654+546.657+547.785.51

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА(III) И НЕОДИМА(III) С ПРОИЗВОДНЫМИ
2-(1H-БЕНЗИМИДАЗОЛ-1-ИЛ)АЦЕТОГИДРАЗИДА**

Закирова Н. Р., Меметов Д. Р., Сарнит Е. А., Баевский М. Ю.

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Россия
E-mail: memetov.d@mail.ru*

Описаны синтез и строение комплексов лантана(III) и неодима(III) на основе производных 2-(1H-бензимидазол-1-ил)ацетогидразида. Состав и строение соединений подтверждены данными термогравиметрического анализа, способ координации производных 2-(1H-бензимидазол-1-ил)ацетогидразида определен по данным инфракрасной спектроскопии.

Ключевые слова: комплексы лантана(III), комплексы неодима(III), бензимидазол, гидразиды, салицилиденгидразоны.

ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие координационной химии характеризуется интенсивным использованием комплексных соединений металлов с органическими реагентами в растворах для разделения, концентрирования и количественного определения различных элементов. Успешное решение химико-аналитических задач возможно при достаточно полной информации об оптимальных условиях образования комплексов. Явление люминесценции можно использовать как для исследования люминесцирующих комплексов металла с органическими реагентами, так и для определения малых концентраций металла. Люминесцентный метод анализа обеспечивает селективное определение отдельных элементов в смеси и с более низкими пределами обнаружения по сравнению с другими методами анализа [1].

Как для качественного, так и количественного определения элементов групп лантанидов в различных объектах в настоящее время широко используются их комплексные соединения с органическими реагентами. Использование внутримолекулярного переноса энергии в комплексных соединениях позволило разработать ряд чувствительных методов определения индивидуальных редкоземельных элементов (РЗЭ). Наблюдение люминесценции возможно в твердых препаратах, во взвешях осадков комплексов и в растворах комплексов в воде или в органических растворителях. Свет поглощается органическим лигандом и передается на ион лантанида, который и люминесцирует [2]. Комплексообразование РЗЭ с фенолами и их производными внедрено в практику аналитического определения ионов металла. Так, производные салициловой и

сульфосалициловой кислот используются как аналитические реагенты для обнаружения тербия(III), диспрозия(III) и самария(III). Салициловая кислота в смеси с этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА) или сульфосалициловая кислота в смеси с ЭДТА используются для определения тербия(III) в водных растворах с пределом обнаружения $7,3 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл соответственно [3].

Целью нашей работы является изучение комплексообразования салицилиденгидразонов 2-[2-(α -гидроксиэтил)-1*H*-бензимидазол-1-ил]уксусной кислоты и 2-(5,6-диметил-1*H*-бензимидазол-1-ил)уксусной кислоты с катионами лантана(III) и неодима(III).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Инфракрасные спектры (ИК) зарегистрированы на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 70 с приставкой НПВО на кристалле алмаза, разрешение 4 см^{-1} , 20 сканов, диапазон $350\text{--}4500 \text{ см}^{-1}$ (Центр коллективного пользования «Эколого-аналитический центр» Кубанского государственного университета, г. Краснодар).

Спектры ^1H -ЯМР получены на приборе Varian VXR-400 (400 МГц), внутренний стандарт – Me_4Si . Приведены химические сдвиги (δ -шкала) (Институт живых систем Северо-Кавказского федерального университета, г. Ставрополь).

Для проведения дифференциального термического анализа с одновременной термогравиметрией использовался дериватограф NETZSCH STA 409 PC/PG. Исследования проводили в воздушной атмосфере при скорости нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. в интервале температур $25\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$, тигель – керамический (Центр коллективного пользования «Эколого-аналитический центр» Кубанского государственного университета, г. Краснодар).

1) Методика синтеза салицилиденгидразонов производных 2-(1*H*-бензимидазол-1-ил)уксусной кислоты (H_2A , H_2B). В колбу на 100 мл поместили 50 мл этилового спирта и 10 ммоль гидразида, смесь нагревали и перемешивали на магнитной мешалке в течение 10 минут. К полученной суспензии добавили 1,4 г (12 ммоль) (20 % избыток) салицилового альдегида и 2–3 капли уксусной кислоты (катализатор) и продолжали нагрев при перемешивании на магнитной мешалке еще в течение 30 минут. По мере протекания реакции изменялся цвет осадка, реакция протекала гетерогенно. Полученную суспензию оставили на сутки. Полученный гидразон отфильтровали с использованием фильтра Шотта и высушили на воздухе.

2) Методики синтеза координационных соединений лантана(III) и неодима(III) на основе салицилиденгидразонов (H_2A), (H_2B).

а) Методика синтеза комплекса, полученного на основе салицилиденгидразона (H_2B) и $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

В водном этаноле (~50 мл) растворили 320 мг (1,0 ммоль) лиганда (H_2B) при нагревании и перемешивании на магнитной мешалке. Затем внесли 495 мг (1,33 ммоль) кристаллогидрата соли лантана(III) (соотношение металл : лиганд = 2 : 3, металл в двукратном избытке), при добавлении соли наблюдалось растворение органического соединения, реакция протекала гомогенно, нагрев и перемешивание продолжали ~30 мин. При охлаждении раствора из него выделялся осадок, который

выдержали одни сутки под маточным раствором, затем осадок отфильтровали через фильтр Шотта. Масса полученного комплекса составила 350 мг.

б) *Методика синтеза комплекса, полученного на основе салицилиденгидразона (H_2A) и $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.*

В водном этаноле (~50 мл) растворили 340 мг (1 ммоль) лиганда (H_2A) при нагревании и перемешивании на магнитной мешалке. Затем внесли 590 мг (1,33 ммоль) кристаллогидрата соли неодима(III) (соотношение металл : лиганд = 2 : 3, металл в двукратном избытке), при добавлении соли наблюдалось растворение органического соединения, реакция протекала гомогенно, нагрев и перемешивание продолжали ~30 мин. При охлаждении раствора из него выделялся осадок темно-коричневого цвета, который выдержали одни сутки под маточным раствором, затем осадок отфильтровали через фильтр Шотта. Масса полученного комплекса составила 250 мг.

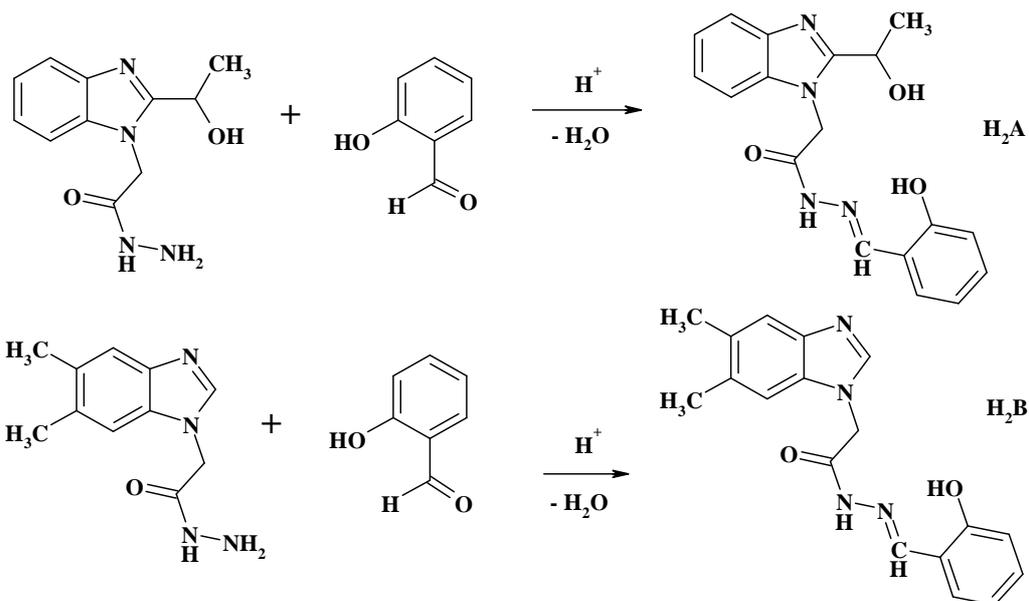
в) *Методика синтеза комплекса, полученного на основе салицилиденгидразона (H_2B) и $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.*

В водном этаноле (~50 мл) растворили 320 мг (1,0 ммоль) лиганда (H_2B) при нагревании и перемешивании на магнитной мешалке. Затем внесли 590 мг (1,33 ммоль) кристаллогидрата соли неодима(III) (соотношение металл : лиганд = 2 : 3, металл в двукратном избытке), при добавлении соли наблюдалось растворение органического соединения, реакция протекала гетерогенно, нагрев и перемешивание продолжали ~30 мин. При охлаждении раствора из него выделялся осадок светло-зеленого цвета, который выдержали одни сутки под маточным раствором, затем осадок отфильтровали через фильтр Шотта. Масса полученного комплекса составила 520 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Салицилиденгидразон 2-[2-(α -гидроксиэтил)-1*H*-бензимидазол-1-ил]уксусной кислоты (H_2A) получен взаимодействием гидразида 2-[2-(α -гидроксиэтил)-1*H*-бензимидазол-1-ил]уксусной кислоты (HA) с салициловым альдегидом. Салицилиденгидразон 2-[2-(α -гидроксиэтил)-1*H*-бензимидазол-1-ил]уксусной кислоты (H_2A) представляет собой мелкокристаллическое вещество кремового цвета. Выход продукта составляет 52 %. ПМР (DMSO- d_6): 4,7 с (2H, $\underline{CH_2}$ -CO); 5,1 м (1H, \underline{CH} -CH₃); 7,45 м (8H, $CH_{аром}$); 7,5 с (3H, \underline{OH} (спирт., фенокс.), NH).

Салицилиденгидразон 2-(5,6-диметил-1*H*-бензимидазол-1-ил)уксусной кислоты (H_2B) получен взаимодействием гидразида 2-(5,6-диметил-1*H*-бензимидазол-1-ил)уксусной кислоты (HB) с салициловым альдегидом. Салицилиденгидразон 2-(5,6-диметил-1*H*-бензимидазол-1-ил)уксусной кислоты (H_2B) представляет собой аморфное вещество белого цвета. Выход продукта 92 %. ПМР (DMSO- d_6): 2,35 д (6H, CH_3); 5,45 с (2H, $\underline{CH_2}$ -CO); 7–8 м (6H, $CH_{аром}$); 8,33 с (1H, N= \underline{CH}); 10,15 с (2H, OH (фенокс.), NH).



С целью определения способа координации проведен сравнительный анализ инфракрасных спектров поглощения свободного и координированного салицилиденгидразона [4–6]. Данные инфракрасной спектроскопии гидразидов и гидразонов представлены в (Табл. 1). В спектрах гидразидов присутствуют полосы «Амид-I» и «Амид-II» в области 1659 и 1624 см^{-1} (гидразид 2-[2-(α -гидроксиэтил)-1*H*-бензимидазол-1-ил]уксусной кислоты) и 1676 и 1628 см^{-1} (гидразид 2-(5,6-диметил-1*H*-бензимидазол-1-ил)уксусной кислоты).

При комплексообразовании салицилиденгидразонов с катионами металлов происходит переход ацилгидразонов (I) в депротонированную оксиазинную форму (II): в ИК спектрах внутрикомплексных соединений пропадают полосы комбинированных колебаний «Амид-I» и «Амид-II» и появляются две новые, отвечающие колебаниям группировок $>C=N-N=C<$ (1691 и 1685 см^{-1}) и $-C(O)=N-$ (1612 и 1610 см^{-1}) для салицилиденгидразона 2-[2-(α -гидроксиэтил)-1*H*-бензимидазол-1-ил]уксусной кислоты и салицилиденгидразона 2-(5,6-диметил-1*H*-бензимидазол-1-ил)уксусной кислоты соответственно, что подтверждает переход ацилгидразона в данную форму (Табл. 2).

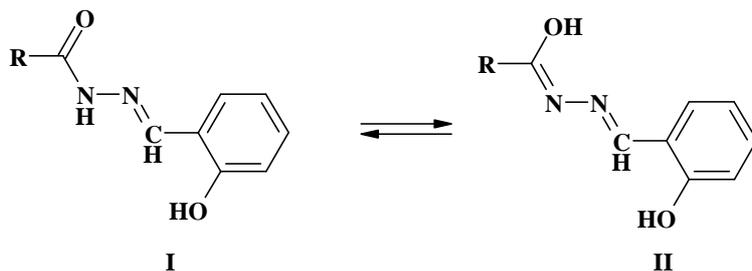


Таблица 1

Данные ИК спектроскопии ($\bar{\nu}$ max, см⁻¹) гидразидов и салицилиденгидразонов на их основе

Соединение	$\nu(-OH)$	$\nu_{as}(-NH_2)$	$\nu_s(-NH_2)$	$\nu (>NH)$	$\nu_{as}(-CH_3)$	$\nu_s(-CH_3)$
HA	3500 (сл.)	3302	3059	3050	2950	2935
HB	–	3339	3087	3037	2968	2939
H ₂ A	3520 (сл.)	–	–	3060	2980	2860
H ₂ B	3540 (сл.)	–	–	3060	2964	2854

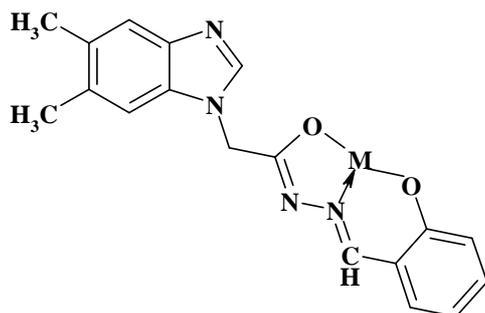
Соединение	$\nu (>CH-)$	«Амид-I»	«Амид-II»	$\nu(C-O)$ фенокс.	$\nu(C-O)$ вт. спирт
HA	2900–2880 (ш.)	1659	1624	–	1032
HB	2922	1676	1628	–	–
H ₂ A	2900–2880 (ш.)	1678	1622	1281	1061
H ₂ B	2937	1682	1610	1290	–

Таблица 2

Основные полосы поглощения ($\bar{\nu}$ max, см⁻¹) в инфракрасных спектрах салицилиденгидразонов и комплексах на их основе

Соединение	$\nu(-OH)$	«Амид-I»	«Амид-II»	ν (C-O) фенокс.	ν (>C=N-N=C<)	ν O ⁻ N-
H ₂ A	3520 (сл.)	1678	1622	1281	–	–
Nd ₂ (A) ₃ ·12H ₂ O (2)	3366 (ш.)	–	–	1286	1637	1611
H ₂ B	3540 (сл.)	1682	1610	1290	–	–
La ₂ (B) ₃ (1)	–	–	–	1278	1691	1612
Nd ₂ (B) ₃ ·6H ₂ O (3)	3586 (ш.)	–	–	1292	1685	1610

В комплексном соединении La₂(B)₃ (1) салицилиденгидразон 2-(5,6-диметил-1*H*-бензимидазол-1-ил)уксусной кислоты координирован в депротонированной оксиазинной форме, о чем свидетельствуют положения полос, отвечающие колебаниям группировок >C=N-N=C< и -C(O)=N- при 1691 и 1612 см⁻¹. Координационный полиэдр катиона лантана(III) достраивается за счет координации атома кислорода феноксильного фрагмента, что подтверждается смещением полосы валентных колебаний связи C-O от 1290 до 1278 см⁻¹ (в ИК спектре свободного и координированного салицилиденгидразона соответственно) (Рис. 1).



$M = \text{La, Nd}$

Рис. 1. Способ координации салицилиденгидразона 2-(5,6-диметил-1*H*-бензимидазол-1-ил)уксусной кислоты.

В комплексном соединении $\text{Nd}_2(\text{A})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (2) салицилиденгидразон 2-[2-(α -гидроксиэтил)-1*H*-бензимидазол-1-ил]уксусной кислоты также координирован в депротонированной оксиазинной форме, о чем свидетельствуют положения полос, отвечающие колебаниям группировок $>\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}<$ и $-\text{C}(\text{O})=\text{N}-$ при 1637 и 1611 см^{-1} соответственно. Координационный полиэдр катиона лантана(III) достраивается за счет координации атома кислорода феноксильного фрагмента, что подтверждается смещением полосы валентных колебаний связи $\text{C}-\text{O}$ от 1281 до 1286 см^{-1} (в ИК спектре свободного и координированного салицилиденгидразона соответственно) (Рис. 2).

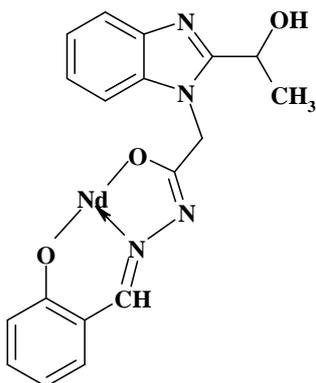


Рис. 2. Способ координации салицилиденгидразона 2-[2-(α -гидроксиэтил)-1*H*-бензимидазол-1-ил]уксусной кислоты.

В комплексном соединении $\text{Nd}_2(\text{B})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3) салицилиденгидразон 2-(5,6-диметилбензимидазол-1-ил)уксусной кислоты координирован в депротонированной оксиазинной форме, о чем свидетельствуют положения полос, отвечающие колебаниям группировок $>\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}<$ и $-\text{C}(\text{O})=\text{N}-$ при 1685 и 1610 см^{-1} . Координационный полиэдр катиона неодима(III) достраивается за счет координации атома кислорода феноксильного фрагмента, что подтверждается смещением полосы

валентных колебаний связи С–О от 1290 до 1292 см⁻¹ (в ИК спектре свободного и координированного салицилиденгидразона соответственно).

В ИК спектрах соединений Nd₂(А)₃·12Н₂О (2) Nd₂(В)₃·6Н₂О (3), полученных при использовании нитрата неодима(III), отсутствуют полосы, отвечающие валентным асимметричным колебаниям нитрат-аниона: что подтверждает тот факт, что соединения являются внутрикомплексными [5, 6].

Содержание лантана(III) и неодима(III) в комплексе определено гравиметрическим методом после термического разложения навески при термогравиметрическом анализе (Табл. 3) [7].

Содержание определяемого элемента (в % по массе) рассчитывали по формуле (1):

$$u_i(\%) = \frac{m_1 \cdot F}{m} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m₁ – масса гравиметрической формы (La₂O₃) и (Nd₂O₃) (г);

m – навеска анализируемого образца;

F – аналитический фактор (формулы (2), (3)):

$$F(La / La_2O_3) = \frac{2 \cdot M(La)}{M(La_2O_3)} = 0,8528, \quad (2)$$

$$F(Nd / Nd_2O_3) = \frac{2 \cdot M(Nd)}{M(Nd_2O_3)} = 0,8571. \quad (3)$$

Таблица 3
Состав и данные элементного анализа комплексов лантана(III) и неодима(III)

Соединение (№)	Брутто-формула	Содержание металла- комплексобразователя (%, по массе)	
		найдено	вычислено
La ₂ (В) ₃ (1)	C ₅₄ H ₅₄ La ₂ N ₁₂ O ₆	22,22	22,04
Nd ₂ (А) ₃ ·12Н ₂ О (2)	C ₅₄ H ₇₂ Nd ₂ N ₁₂ O ₂₁	19,06	19,04
Nd ₂ (В) ₃ ·6Н ₂ О (3)	C ₅₄ H ₉₂ Nd ₂ N ₁₂ O ₂₈	21,30	19,04

Для определения термической устойчивости комплексов был выполнен термогравиметрический анализ комплексов на основе салицилиденгидразона 2-[2-(α-гидроксиэтил)-1Н-бензимидазол-1-ил]уксусной кислоты (Н₂А) и салицилиденгидразона 2-(5,6-диметил-1Н-бензимидазол-1-ил)уксусной кислоты (Н₂В). Результаты термогравиметрического анализа представлены в табл. 4.

Установлено, что соединение $\text{La}_2(\text{B})_3$ (1) устойчиво вплоть до $275\text{ }^\circ\text{C}$, потеря массы равна $45,65\%$. Процесс заканчивается при $310\text{ }^\circ\text{C}$, сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом при $290\text{ }^\circ\text{C}$. Затем начинается процесс термоокислительной деструкции, который заканчивается при $455\text{ }^\circ\text{C}$ по кривой дифференциального термического анализа (ДТА), суммарная потеря массы равна $57,44\%$. Далее при повышении температуры идет выгорание органического остатка в интервале температур $515\text{--}664\text{ }^\circ\text{C}$ с максимумом экзоэффекта при $569\text{ }^\circ\text{C}$. Окончательная потеря массы образца по кривой термогравиметрического анализа (ТГА) равна $79,97\%$.

Установлено, что соединение $\text{Nd}_2(\text{A})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (2) устойчиво до $75\text{ }^\circ\text{C}$, далее происходит удаление четырех молекул воды в пересчете на формульную единицу комплекса, что соответствует $4,5\%$ по кривой потери массы, а рассчитано теоретически $4,7\%$. Процесс заканчивается при $156\text{ }^\circ\text{C}$ и сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом по кривой ДТА при $101\text{ }^\circ\text{C}$. В интервале температур $156\text{--}362\text{ }^\circ\text{C}$ на кривой ДТА проявляется экзотермический эффект с максимумом при $268\text{ }^\circ\text{C}$, что отвечает удалению еще 8 молекул воды (найден по кривой ТГА $15,6\%$, вычислено $14,4\%$). При повышении температуры происходит термоокислительная деструкция с максимумом экзоэффекта при $380\text{ }^\circ\text{C}$ по кривой ДТА соответственно, суммарная потеря массы образца равна $63,61\%$. Выгорание органического остатка происходит в интервале температур $423\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ с максимумом экзоэффекта при $556\text{ }^\circ\text{C}$. Окончательная потеря массы образца по кривой ТГА равна $77,76\%$.

Установлено, что соединение $\text{Nd}_2(\text{B})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3) устойчиво до $77\text{ }^\circ\text{C}$, далее происходит удаление одной молекулы воды в пересчете на формульную единицу комплекса, что соответствует $1,59\%$ по кривой потери массы, а рассчитано теоретически $1,3\%$. Процесс заканчивается при $114\text{ }^\circ\text{C}$ и сопровождается очень слабым эндотермическим эффектом с минимумом по кривой ДТА при $90\text{ }^\circ\text{C}$. В интервале температур $114\text{--}204\text{ }^\circ\text{C}$ на кривой ДТА проявляется слабый экзотермический эффект с максимумом при $195\text{ }^\circ\text{C}$, что отвечает удалению еще двух молекул воды (найден по кривой ТГА $4,26\%$, вычислено $4,0\%$). При дальнейшем нагревании образца происходит удаление трех оставшихся молекул воды, процесс экзотермический с максимумом по кривой ДТА при $226\text{ }^\circ\text{C}$ (найден по кривой ТГА $8,04\%$, вычислено $7,9\%$). При повышении температуры происходит термоокислительная деструкция с максимумами экзоэффектов при $343, 360, 449\text{ }^\circ\text{C}$ по кривой ДТА соответственно, суммарная потеря массы $73,91\%$. Выгорание органического остатка происходит в интервале температур $505\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ с максимумом экзоэффекта при $540\text{ }^\circ\text{C}$. Окончательная потеря массы образца по кривой ТГА равна $79,71\%$.

Таблица 4
Данные термогравиметрического анализа синтезированных соединений

Соединение	Интервал температур по кривой ТГА, °С	Экстремум по кривой ДТА, °С*	Δ m, % найдено/вычислено	Процесс
La ₂ (B) ₃ (1)	275–310	290 (–)	45,65%	термоокислительная деструкция
	310–391	–	49,36%	
	391–515	455 (+)	57,44%	
	515–664	569 (+)	79,97%	выгорание органического остатка
Nd ₂ (A) ₃ ·12H ₂ O (2)	75–156	101 (–)	4,5/4,7	– 4H ₂ O
	156–362	268 (+)	15,6/14,4	– 8H ₂ O,
	362–423	380 (+)	63,61%	термоокислительная деструкция
	423–593	556 (+)	70,23%	выгорание органического остатка
	593–700	600(+)	77,76%	
Nd ₂ (B) ₃ ·6H ₂ O (3)	77–114	90 (–) слаб.	1,59/1,3	–H ₂ O
	114–204	195(+) слаб.	4,26/4,0	–2H ₂ O
	204–247	226(+)	8,04/7,9	–3H ₂ O
	247–350	343(+)	32,59	термоокислительная деструкция
	350–400	360(+) слаб.	43,54	
	400–505	449(+)	73,91	
	505–578	540(+)	77,72	выгорание органического остатка
	578–700	620(+)	79,71	

Примечание: * (+), (–) – экзо-, эндотермический эффект.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы салицилиденгидразон 2-[2-(α-гидроксиэтил)-1H-бензимидазол-1-ил]уксусной кислоты (H₂A) и салицилиденгидразон 2-(5,6-диметил-1H-бензимидазол-1-ил)уксусной кислоты (H₂B), структура соединений подтверждена данными ИК и ПМР спектроскопии.
2. Изучено комплексообразование салицилиденгидразонов (H₂A) и (H₂B) с солями лантана(III) и неодима(III) и по данным элементного анализа установлено, что

состав соединений отвечает соотношению металл : лиганд = 2 : 3, определены термическая устойчивость комплексов и их сольватный состав.

- Показано, что салицилиденгидразоны 2-[2-(α -гидроксиэтил)-1*H*-бензимидазол-1-ил]уксусной кислоты и 2-(5,6-диметил-1*H*-бензимидазол-1-ил)уксусной кислоты являются двухосновными тридентатными лигандами, координация которых осуществляется через атомы кислорода и азота гидразидного фрагмента в депротонированной оксиазинной форме и через феноксильный атом кислорода.

Список литературы

- Казгикин О. Н. Неорганические люминофоры / О. Н. Казгикин, Л. Я. Марковский, И. А. Миронов. – Л. : Химия, 1975. – 192 с.
- Алакаева Л. А. Люминесцентные методы исследования комплексных соединений / Л. А. Алакаева, Р. Д. Ульбашева. – Нальчик: Каб-Балк. ун-т, 2003. – 58 с.
- Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, Н. П. Ефрющина, С. В. Бельтюкова. – Киев: Наукова думка, 1989. – 255 с.
- Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Морил; [Пер. с англ. под ред. А.А. Мальцева]. – М. : Мир, 1977. – С.125–215.
- Григорьев А. И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений / А. И. Григорьев. – М. : МГУ. – 1977. – 87 с.
- Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений / Ю. Н. Кукушкин. – М. : Высшая школа, 1985. – 455 с.
- Васильев В. П. Аналитическая химия. Ч.1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа / В. П. Васильев. – М. : Высшая школа, 1989. – 320 с.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COORDINATION COMPOUND OF LANTHANUM(III) AND NEODYMIUM(III) WITH DERIVATIVES 2-(1*H*-BENZIMIDAZOL-1-YL)ACETOHYDRAZIDE

Zakirova N. R., Memetov D. R., Sarnit E. A., Baevsky M. Y.

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: memetov.d@mail.ru*

Modern coordination chemistry characterized by intensive use of complexes of metals with organic reagent in the solution for separation, concentration and quantitative determination of the various elements. The successful solving of the chemical analytical problems is possible with sufficient information about the optimum conditions of complexes formation. The phenomenon of luminescence can be used for studying of luminescent metal complexes with organic reagents and for the determination of low concentrations of metal. Thus, salicylic and sulfosalicylic acids are used as analytical reagents for the detection of terbium(III), dysprosium(III) and samarium(III).

The aim of our work is to study the complexation of salicylidenehydrazone 2-[2-(α -hydroxymethyl)-1*H*-benzimidazol-1-yl]acetic acid and 2-(5,6-dimethyl-1*H*-benzimidazol-1-yl)acetic acid with cations of lanthanum(III) and neodymium(III).

During the work salicylidene hydrazone 2-[2-(α -hydroxyethyl)-1*H*-benzimidazol-1-yl]acetic acid (H₂A) and salicylidene hydrazone 2-(5,6-dimethyl-1*H*-benzimidazole-1-yl)acetic acid (H₂B) were synthesized, compounds were identified according to IR spectroscopy. The complexation salicylidene hydrazones (H₂A) and (H₂B) with salts of lanthanum(III) and neodymium(III) was studied, according to the element analysis it was established that the structure of compounds corresponding to the ratio metal : ligand = 2 : 3, thermal stability of complexes and their solvat composition was defined. Salicylidene hydrazones 2-[2-(α -hydroxyethyl)-1*H*-benzimidazol-1-yl]acetic acid and 2-(5,6-dimethyl-1*H*-benzimidazole-1-yl)acetic acid are dibasic tridentate ligands coordinating through oxygen and nitrogen atoms of the hydrazide fragment of deprotonated oxyazin form and phenoxyl oxygen atom.

In the hydrazides spectra presents the bands «Amide-I» and «Amide-II» at 1659 and 1624 cm⁻¹ (hydrazide 2-[2-(α -hydroxyethyl)-1*H*-benzimidazol-1-yl]acetic acid) and 1676 and 1628 cm⁻¹ (hydrazide 2-(5,6-dimethyl-1*H*-benzimidazole-1-yl)acetic acid). During salicylidenhydrazones complexation with metal cations occurs transition acylhydrazone (I) in to deprotonated oxyazin form (II). IR spectra intracomplex compounds missing bands «Amide-I» and «Amide-II» and there are two new bands corresponding functional groups >C=N–N=C< (1691 and 1685 cm⁻¹) and –C(O)=N– (at 1612 and 1610 cm⁻¹) for salicylidenhydrazone 2-[2-(α -hydroxyethyl)-1*H*-benzimidazol-1-yl]acetic acid and salicylidenhydrazone 2-(5,6-dimethyl-1*H*-benzimidazole-1-yl)acetic acid, confirming transition acylhydrazone in this form.

Keywords: complexes of lanthanum(III), complexes of neodymium(III), benzimidazole, hydrazides, salicylidenhydrazones.

References

- 1 Kazgikin O. N., Markovsky L. Y., Mironov I. A., The inorganic luminophore, 192 p. (Leningrad, 1975) (In Russ.).
- 2 Alakaeva L. A., Luminescence methods of research of complex compounds, 58 p. (Nalchik, 2003) (In Russ.).
- 3 Poluektov N. S., Kononenko L. I., Efyushina N. P. and Belyukova S. V., Spectrophotometric and luminescence methods for the determination of the lanthanides, 255 p. (Kiev, 1989) (In Russ.).
- 4 Silverstein R. M., Bassler G. C., Morrill T. C. Spectrometric identification of organic compounds, P. 125–215 (Moscow, 1977) (In Russ.).
- 5 Grigoriev A. I., An introduction to vibrational spectroscopy of inorganic compounds, 87 p. (Moscow, 1977).
- 6 Kukushkin Y. N., Coordination chemistry, 455 p. (Moscow, 1985) (In Russ.).
- 7 Vasiliev V. P., Analytical chemistry. Part 1. Gravimetric and titrimetric methods of analysis, 320 p. (Moscow, 1989) (In Russ.).