

*С.П. НАЗАРБЕКОВА, Х.Т. ШАРИПОВ, Е.А. ДЕЛЪЯРИДИ,  
Н.К. САРЫПБЕКОВА, Г.М. АДЫРБЕКОВА, О.Н. ШАКУРСКАЯ, Н.К. МАХМУДОВА*

## **КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЗЭ С ПИРАЗИН- И СУКЦИНДИГИДРОКСАМОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

Синтезированы комплексы La, Sm, Ho, Eu (III) с ПГК и с Сук ДГК. По результатам элементного, дериватографического и спектроскопического анализа предложено их строение.

Химия комплексных соединений редкоземельных элементов (Lr, РЗЭ) за последние два десятилетия претерпела бурное развитие, связанное в основном с практическим применением и изучением комплексов РЗЭ, образованных полидентатными органическими лигандами. До этого времени способность к комплексообразованию считалась для РЗЭ нехарактерной. Действительно, обладая 8-электронной «подкладкой» и большим ионным радиусом ( $r_{La(3+)} = 1,06 \text{ \AA}$ ;  $r_{Lu(3+)} = 0,88 \text{ \AA}$ ), РЗЭ очень похожи на кальций, а у последнего, как известно, способность образовывать комплексы почти так же слабо выражена, как у щелочных металлов. Однако к настоящему времени получено огромное число комплексных соединений лантаноидов с полидентатными лигандами. Так, некоторые алкилгидрооксамовые кислоты (ГК) входят в состав реагентов, применяющихся при флотации хвостовых шламов в процессе гравитационного обогащения РЗЭ из руд [1]. С помощью различных ГК осуществляют экстракционное и хроматографическое разделение смесей РЗ металлов [2].

В твердом виде синтезированы средние комплексы La, Sm, Ho, Eu (III) с пиразингидрооксамовой кислотой (ПГК) и с сукциндигидрооксамовой кисло-

той (СукДГК). С использованием результатов элементного, дериватографического и ИК - спектроскопического анализа предложено наиболее вероятное строение синтезированных комплексов.

Для синтеза комплексов применялись  $M_2O_3$  марки «х.ч». Синтез ПГК осуществляли из фармакопейного амида пиразинкарбоновой кислоты. Синтез комплексов проводили по следующей методике:  $M_2O_3$  растворяли в HCl, к полученному раствору добавляли 0,1 М раствор ПГК или СукДГК, взятой в небольшом избытке. Затем приливали раствор аммиака (1:10). Выпадение желтого студенистого осадка происходило в интервале pH 7,5–9,0 (Eu); 1,0–2,4 (La); 3,5–7,0 (Sm); 2,6–3,2 (Ho). Затем осадок был отцентрифугирован и промыт многократной декантацией горячей дистиллированной водой для удаления примесей. Выделенный комплекс высушивали в сушильном шкафу при  $t=60 \text{ }^\circ\text{C}$ , затем в эксикаторе над  $H_2SO_4$ . Комплексы нерастворимы в ДМСО, ДМФ, устойчивы в сильно щелочной среде (pH > 12) и разлагаются в минеральных кислотах.

Элементный анализ на C, H, N проводили на анализаторе Carlo-Erba. ИК-спектры порошков комплексов и лигандов регистрировали на приборе Specord 75 UR, в диапазоне  $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$  в таблет-

ках KBr. Дериватографический анализ комплекса выполнен на дериватографе системы Paylik-Paylik-Erday в интервале температур 30–600 °С.

В твердом виде синтезированы средние комплексы La, Sm, Ho, Eu (III) с ПГК и с СукДГК.

По результатам элементного и термогравиметрического анализа им приписаны следующие составы (табл. 1).

Для установления способа координации ионов РЗЭ к лигандам, нами был применен ИК-спектроскопический метод (табл. 2).

Как видно из сопоставления спектров лигандов и координационных соединений, в ИК-спектрах всех

комплексов отсутствуют полосы валентного колебания  $\nu_{\text{OH}}$ . Вместе с тем полоса поглощения смещается в низкочастотную область,  $\nu_{\text{C=O}}$ , что свидетельствует о кетонной координации аниона гидроксамовой кислоты к соответствующему иону РЗ металла, как и в случае синтезированного нами комплекса с молибденом (VI) с ПГК [3]. Отсутствие этой полосы в спектре комплекса Sm(III) с ПГК свидетельствует о енольной координации ПГК.

Сдвиги полос валентных колебаний  $\nu_{\text{C=N}}$  и  $\nu_{\text{C-N=C}}$  в спектрах комплексов ПГК указывают на то, что в координации участвует также атом N пиридинового кольца ПГК. Сильные сдвиги этих полос в

Таблица 1. Результаты элементного и гравиметрического анализа комплексов РЗЭ с ПГК и СукДГК, %

Вещество	N		C		H		H <sub>2</sub> O	
	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.
ПГК H <sub>2</sub> O	26,20	26,75	38,90	38,22	4,03	4,46	10,96	11,46
[La(ПГК -H) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	11,01	11,48	16,81	16,40	1,28	1,64	5,13	4,92
[Eu <sub>3</sub> (ПГК-H)Cl <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	5,87	6,24	8,70	8,91	1,62	1,04	8,06	8,02
[Sm(ПГК-H)Cl <sub>3</sub> ] <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O	7,95	8,40	13,46	14,00	3,59	3,51	25,08	25,21
[Sm(ПГК-H)Cl <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	9,42	9,16	15,50	15,27	2,88	3,05	18,08	18,32
[Ho(ПГК-H)Cl <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	10,20	9,64	16,35	16,07	1,64	1,87	9,64	9,72
СукДГК	18,45	18,92	32,54	32,43	5,55	5,40	-	-
[La <sub>2</sub> (L-H)(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	2,29	3,20	7,79	6,93	1,05	0,90	7,73	7,39
[Eu <sub>2</sub> (L-H)(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	4,76	4,33	7,29	7,43	1,84	1,55	9,08*	9,91*
[Sm <sub>2</sub> (L-H)Cl <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	2,77	2,15	10,15	9,96	2,49	2,58		
[Ho <sub>2</sub> (L-H)Cl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	3,50	3,68	11,43	11,63	1,93	2,05		

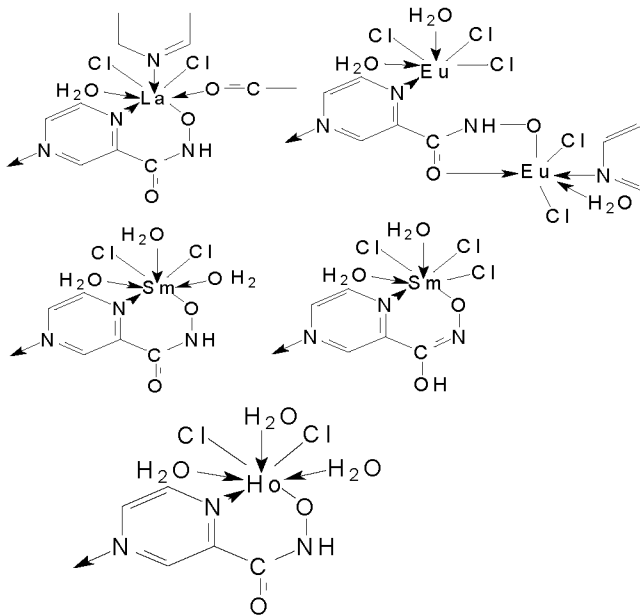
Содержание S, %.

Таблица 2. Результаты ИК-спектроскопического исследования ПГК, СукДГК и их комплексов с РЗЭ

Вещество	Характеристические частоты, см <sup>-1</sup>							
	$\nu_{\text{(NH)}}$	$\nu_{\text{(OH)}}$	$\nu_{\text{(C=O)}}$	$\nu_{\text{(C=N)}}$	$\nu_{\text{(CCN)}}$	$\nu_{\text{(CN)}}$	$\nu_{\text{(C-N=C)}}$	$\nu_{\text{(NO)}}$
ПГК H <sub>2</sub> O	3450	2900	1645	1520	1400	1310	1190	900
[La(ПГК -H) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	3400	-	1620	1490	1380	1360	1140	910
[Eu <sub>3</sub> (ПГК-H)Cl <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	3400	-	1625	1510	1390	1370	1160	920
[Sm(ПГК-H)Cl <sub>3</sub> ] <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O	3400	-	1610	1555	1385	1350	1160	915
[Sm(ПГК-H)Cl <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	3400	-	-	1530	-	1360	1160	920
[Ho(ПГК-H)Cl <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	3380	-	1620	1535	1380	1375	1150	915
СукДГК	3200	3015 2840	1680	1540	1455 1330	1400	1240	1040
[La <sub>2</sub> (L-H)(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	3350	-	1620	1530	1385	1430	1300	980
[Eu <sub>2</sub> (L-H)(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	3400	-	1615	1520	1370	1415	1300	1090
[Sm <sub>2</sub> (L-H)Cl <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	3400	-	1610	1555	1475 1385	1415	1300	1070
[Ho <sub>2</sub> (L-H)Cl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	3380	-	1615	1545	137-	1430	1300	1085

спектрах комплексов СукДГК объясняются образованием двух валентных связей с двумя ионами РЗЭ.

Таким образом, на основании данных, мы предположили следующее строение синтезированных комплексов:



## ЛИТЕРАТУРА

1. Щукина Н.Е., Рябой В.И. Обогащение руд. М.: Металлургия, 1989. 175 С.
2. Пилипенко А.Т., Зульфигаров О.С. Гидроксамовые кислоты. М.: Наука, 1989. С.247-266.
3. Махмудова Н.К., Кадырова З.Ч., Дельяриди Е.А., Шарипов Х.Т. Кристаллическая структура моногидрата пиразингидроксамовой кислоты и ее комплекса с Mo(VI)/Ж. коор. химии. 2000. Т.26, №10. С.329-334.

## Резюме

La, Sm, Ho, Eu, (III) және пиразингидроксам мен сукцидигидроксам қышқылдарымен қатты күйдегі орташа комплекстері синтезделінген. Элементтік, дериватографиялық және спектроскопиялық сараптау нәтижесінде олардың мүмкін болатын құрылыстары ұсынылған.

Южно-Казахстанский государственный университет им.М.Ауэзова,  
г.Шымкент;  
Ташкентский химико-технологический институт,  
г.Ташкент

Поступила 14.03.2006 г.