

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С 2-НИТРОТЕРЕФТАЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*Гасанова Саадат Сулидин к.,
докторант*

*Аскерова Айсел Хабил к.
асистент*

*Мамедова Лала Низами к.
кандидат философски наук по химии*

*Мовсумов Элман Магамед о.
доктор химических наук*

АННОТАЦИЯ

Синтезированы новые комплексы 2-нитротерефталевой кислоты с металлами Pb(II), Hg(II), Cu(II), Mn(II), Dy(III), Tm(III), Nd(III) и исследованы методами ИК – спектроскопии, термогравиметрии и рентгенографии. Проведено элементной анализ полученных комплексов и установлены химические формулы:

$(2\text{-NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2)_n \cdot \text{Me} \cdot m\text{H}_2\text{O}$; где Pb(II), Hg(II), Cu(II), Mn(II) $n=2$, $m=2$; Dy(III), Tm(III), Nd(III) $n=3$, $m=3$.

АБСТРАКТ

New complexes of 2-nitrotereftalic acid with metals Pb(II), Hg(II), Cu(II), Mn(II), Dy(II), Tm(III), Nd(III) were synthesized and investigated by IR spectroscopy of thermogravimetry, x-ray diffraction. Elemental analysis of the obtained complexes was carried out and chemical formulas were established:

$(2\text{-NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2)_n \cdot \text{Me} \cdot m\text{H}_2\text{O}$; fo metals Pb(II), Hg(II), Cu(II), Mn(II) $n=2$, $m=2$; Dy(III), Tm(III), Nd(III) $n=3$, $m=3$.

Ключевые слова: 2-нитротерефталевая кислота, комплексы металлов, донор-акцепторный связь, термогравиметрический анализ, люминесцентные свойства

Key words: 2-nitrotereftalic acid, complex of metals, donor-acceptor bounds, thermogravimetric analysis, lyuminescent properties.

Экспериментальная часть

Один из производный бензойной кислоты 2-нитротерефталевая кислота является двухосновный карбоновые кислот. Комплексы металлов с 2-нитротерефталевой кислоты синтезированы следующим способом: в стехиометрическом соотношении взаимодействием горячих растворов (50-60°C) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , MnCl_2 , $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$, TmCl_3 , NdCl_3 и натриевой соль 2-нитротерефталевой кислоты. Полученные аква

комплексы высушивались в эксикаторе над безводной CaCl_2 . Элементный анализ проводились в анализаторе Carbo Erbo для атомов С и N. ИК-спектр полученных комплексов сняты на фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-2 в области 400-4000 cm^{-1} . Термический анализ выполнено на автоматическом дифрактографе. NETSCH-409 PC/PG в атмосфера азота в температурном интервале 20-1000°C со скоростью 10 К/мин.

Таблица 1.

Данные элемент анализа комплексов, где
 $L = 2 - \text{NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_3 - (\text{COO})_2^-$

Химические формулы	С		N		Me	
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
$\text{PbL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	29,54	29,33	4,45	4,30	31,52	31,32
$\text{HgL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	31,05	30,25	4,62	4,28	30,26	30,58
$\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36,64	36,36	5,12	5,30	12,26	12,12
$\text{MnL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37,28	37,72	5,75	5,51	10,69	10,81
$\text{DyL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30,64	30,59	5,11	4,98	19,51	19,31
$\text{TmL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30,16	30,35	4,78	4,94	19,98	19,86
$\text{NdL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	31,06	30,89	5,35	5,03	14,25	14,15

В ИК-спектрах аква комплексов 2-нитротерефталевой кислоты с металлами наблюдаются полосы поглощение в области 1635 cm^{-1} относящийся к симметричным колебанием карбоксильной группы $\nu_s(\text{COO}^-)$ и 1345 cm^{-1} к асимметричному колебанием карбоксильной группы- $\nu_{as}(\text{COO}^-)$.

Наличие в ИК-спектра маятников в области 850-860 cm^{-1} однозначно свидетельствует о координации молекулы воды с центральными атомами в молекулах комплексов. В ИК-спектрах в высокочастный области наблюдаются также полоса поглощения 2800-2950 cm^{-1} от зависимости центрального атома относящейся к симметричным колебанием – NO_2 группы.

В ИК-спектрах кислот наблюдаются полосы поглощения в области 1210 см^{-1} относящиеся колебанием фенил – С связи, которая занимает практически тоже положение в аква комплексах металлов, но смещается в коротковолновую

область в комплексах Pb, Hg, Cu, Mn, Dy, Nd, Tm соответственно последовательностью. В ИК-спектрах наблюдается полосы поглощения в области $560\text{-}580\text{ см}^{-1}$ относящийся колебания связи металл – кислород. (таблица 2)

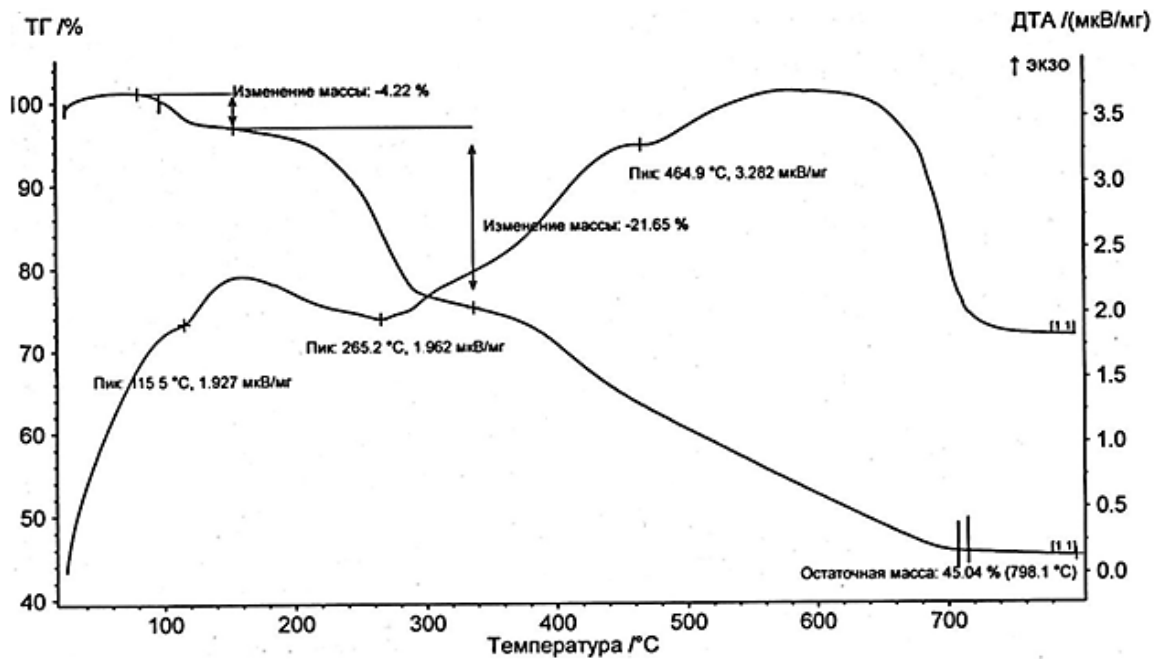
Таблица 2

2 –нитро терефталов металлов ИК- спектрокопические данные комплексов металлов
2 –нитро терефталовой кислоты $L=2\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-(COO)}_2^-$

HL	NiL_2	PbL_2	HgL_2	CuL_2	MnL_2	DyL_3	TmL_3	NdL_3	Отношение
3635	3625	3631	3626	3626	3624	3631	3626	3626	–OH
2922	2922	2922	2922	2922	2922	2922	2922	2922	C–H
2724	2725	2724	2720	2725	2724	2725	2725	2724	C–OH
2675	2674	-	2674	2673	2075	-	2673	2675	C–H
-	1925	1934	1930	1926	1954	1915	1964	1963	C–C
1825	1822	1824	-	1826	1822	-	1828	1822	C–C
1815	1820	1818	1816	1815	1815	1815	1815	1783	C–H
1724	1720	1725	1721	1726	1724	1726	1728	1721	C–H
1689	1654	1662	1648	1651	1649	1659	1493	1687	$\nu(COO)$
1602	1602	1602	1603	1602	1602	1602	1602	1602	$\nu(COO)$
1531	1534	1528	1530	1532	1534	1531	1532	1524	C–H
1370	1306	1305	1306	1306	1305	1305	1306	1306	$\nu_{as}(COO)$
1180	1179	1182	1179	1174	1169	1181	1176	1174	C–H
1155	1150	1152	1153	1152	1149	1148	1155	1155	C–C
1095	1098	1097	1096	1097	1098	1098	1098	1097	C–C
1068	1064	1068	1068	1068	1068	1068	1069	1068	C–C
1025	1025	1025	1024	1024	1025	1026	1025	1024	F–C
1002	1001	1002	1002	1002	1001	1002	1002	1001	C–C
-	825	820	824	819	824	824	820	819	Me–H ₂ O
-	684	685	685	684	684	684	685	685	Me–O
-	669	668	668	669	671	671	668	667	Me–O

Термогравиметрический анализ комплексов показывает что, термическое разложение происходит в четырех стадиях (Рис. 1). Первая стадия соответствует температурному интервалу $115\text{-}221^\circ\text{C}$, сопровождением глубоким эндотермическим эффектом. Этот эндотермический эффект имеет два максимума при температурном интервале $115\text{-}150^\circ\text{C}$ зависимости от атомов металлов. Эти максимумы соответствуют удалению межмолекулярных молекулы воды. В температуре 220°C отделяются координированных молекулы воды. Второй этап наблюдается в температурном

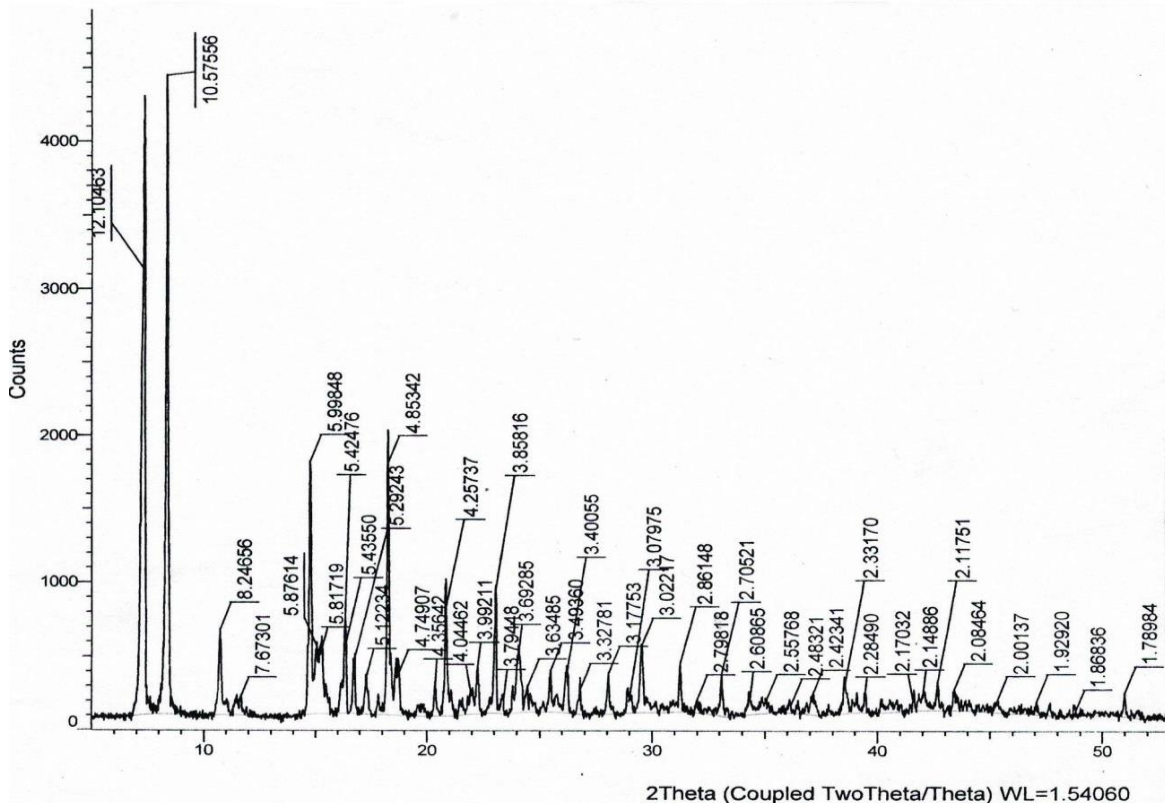
интервале $225\text{-}369^\circ\text{C}$ сопровождением глубоким эндотермическим эффектом, свидетельствующим устойчивому промежуточными соединениями. На третьей стадии процесса термолитиза в температурном интервале $370\text{-}930^\circ\text{C}$ происходит деструкция комплекса и одновременно выгорания органической части образованием карбонатов металлов. Последний четвертой стадии разлагается образовавшийся карбонатов металлов. Конечный продукт разложения аква комплексов является оксиды металлов.

Рис 1 Термограммы PbL_2

Рентгенографический анализ показал, что аквакомплексы являются кристаллическими комплексами и не изоструктурны. Установлено, что высокие пики находятся под малых углов ($2\theta =$

$5 - 20^\circ$) и свидетельствует о большом объеме кристаллической решетки и низко симметричной сингонии монокристаллов (Рис. 2).

Commander Sample ID

Рис 2 Рентгенограммы 2 нитро- терефталато $Nd(III)$

А также изучены люминесценции комплексов $Dy(III)$, $Tm(III)$ и $Nd(III)$ в люминесцентном спектрометре LS – 55 (Perkin - Elmer). Источник фото возбуждения – ксеновая лампа с перенастраиваемой длиной волны возбуждения и

многоканальном спектрометре S – 2000. Измерение всех люминесцентных характеристики проводили при температуре всех люминесцентных характеристики проводили при температуре – 295 – 300 K (Рис. 2).

Обсуждение полученных результатов

В литературе синтезированы и расшифрованы кристаллические структуры 2-нитрофтала то Dy(III) [1, ст.156], 2-нитротерефталато Eu(III) [2, ст. 3471], 2-нитротерефталато Tm(III) [3, ст.278] и 2-нитротерефталато Co(II) диметилформамидом [4, ст. 998]. Установлено, что в аква комплексах карбоксильная группа координируется бидентатно-мостиковыми связями с центральными металлами. Эти комплексные соединения методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии и рентгенфазового анализа не исследованы.

ИК-спектроскопические исследования показали, что в Pb, Hg комплексах метал координируется двумя кислородами карбоксильной группы образуя хелатного комплекса. В комплексе Mn(II) метал координируется с карбоксильной группы по монодентатному типу.

Термогравиметрический анализ показал, что при температуре 220°C в комплексах Dy(III),

Nd(III), Tm(III) координированные молекулы воды покидают структуры и образуется димер [Dy(III)] и тетрамер [Nd(III), Tm(III)] и устойчивы при температурном интервале 225 – 369°C, что можно использовать в технике как люминесцентные материалы.

Литература

1. Panyarat K., Surinowang S., Prior T. at oll. Microporous and Mesoporous Mater (2017), 251, p. 155-161.
2. Xiao-Feng Wang? Yue-Biao Zhong, Van-Yong Lin. Crystal Eng. Comm. (2013) 15, p. 3470-3475.
3. Zehnder R. A., Fontaine N., Mouawad B. A. at oll/ Cateua – (tris-2-nitrotrefalato)-diaqua-dithulium (III) dihydrate. Inorg.Chiv. Acta (2017)? 467, p. 276-281.
4. Liu W. D., Shi J. M. Catena (Benzene-1,4 dinitato-2,3,5,6 tetracarboxylato)-diaqua-tetra akis (dimethylformamide)-di-cobalt (II). Pol.J.Chan (2004), 72, p. 997-1002.