

УДК 547.736.490

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРА-АМИНОБЕНЗОАТОВ Ho(III), Tm(III), Eu(III)

С.А. Касумова

Гянджинский филиал Национальной Академии Наук Азербайджана
Пр. Г.Алиева, 153, Гянджа, Азербайджан; e-mail: semadenizci8@gmail.com

Синтезированы и исследованы физико-химическими методами новые комплексы Ho(III), Tm(III) и Eu(III) с парааминобензойной кислотой. Синтезированные аквакомплексы не растворяются в воде, бензоле, этиловом спирте, хорошо растворяются в пиридине. После 4-5 дней из пиридинового раствора выпали соответствующие пиридиновые аддукты металлов Ho(III), Tm(III), Eu(III). Проведен элементный анализ полученных пиридиновых аддуктов и установлены их химические формулы.

Ключевые слова: пара-аминобензойная кислота, аквакомплексы, пиридиновые и пиразиновые аддукты, ИК – спектроскопия, рентгено-структурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

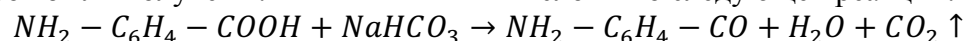
Молекулярная и кристаллическая структура пара-аминобензойной кислоты расшифрована и установлена ее биологическая активность [1]. Комплексы пара-аминобензойной кислоты с переходными и тяжелыми металлами также хорошо изучены [2,3]. Из редкоземельных элементов синтезирован моно-аква-трис-(пара-аминобензоат) неодима(III) и определены его молекулярная и кристаллическая структуры [4]. Кристаллическая структура $(n - H_2N - C_6H_4 - COO)_3 Nd \cdot H_2O$

состоит из чередующихся вдоль оси «b» двумерно-периодических слоев. Центральный атом Nd(III) координирован с карбоксильным кислородом по хелатному и бидентатно-мостиковому типу. Амино-группа пара-аминобензойной кислоты не координирована с атомом Nd(III).

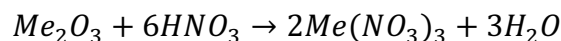
Цель настоящей работы - синтезировать и исследовать новые комплексы РЗЭ - Ho(III), Tm(III), Eu(III) с пара-аминобензойной кислотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза комплексов в качестве прекурсоров были получены:



- водорастворимые соли редкоземельных металлов взаимодействием оксидов и азотной кислоты:

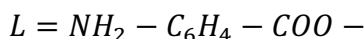


Далее, взаимодействием Na-пара-аминобензоата и нитратов металлов Ho(III), Tm(III), Eu(III) в эквивалентном

- натриевая соль пара-аминобензойной кислоты по следующей реакции:

соотношении 3:1 получили аквакомплексы металлов. Полученные осадки были отфильтрованы и высушены в эксикаторе над CaCl₂. Проведен элементный анализ аквакомплексов и установлены их химические формулы (таб.1).

Табл. 1. Данные элементного анализа аквакомплексов РЗЭ.



Химические формулы	С		N		Me	
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
$HoL_3 \cdot 3H_2O$	41.79	41.53	6.69	6.78	26.32	26.63
$TmL_3 \cdot 3H_2O$	41.52	41.34	6.66	6.38	26.78	26.95
$EuL_3 \cdot 3H_2O$	42.67	42.35	6.84	6.53	24.75	24.89

Содержание углерода и азота определяли методом элементного анализа в анализаторе Carbo-Erba, лантаноидов в аквакомплексах и их пиридиновых и пиразиновых аддуктах - методом комплексонометрического титрования с соответствующим индикатором. ИК-спектроскопические данные получены на фурье-спектрометре «Инфролум ФТ – 02» в области 4000 -250 см⁻¹.

ИК-спектроскопия является методом, позволяющим непосредственно установить наличие связи между центральным атомом и координированной функциональной группой. Все производные бензойной кислоты содержат полосу карбонильной группы С=О в области 1700 см⁻¹, образовавшиеся комплексные соединения металлов не имеют этой полосы, а содержат

характеристическую полосу в области 1650-1510 см⁻¹. Асимметричные колебания С-О связи карбоксильной группы as(COO) проявляются в виде полос в области 1370-1380 см⁻¹. При образовании хелатных или бидентатно-мостиковой связью с металлом, они смещаются в область 1340-1280 см⁻¹.

В спектре пара-аминобензоата Tm(III) отсутствуют полосы с частотой 1700, 1305, 1325, 1420 см⁻¹ и появляются новые полосы с частотой 1620, 1400 см⁻¹ асимметричных валентных колебаний карбоксил-иона. Эти изменения указывают на наличие связи Tm – O, что подтверждено кристаллической структурой комплекса.

Для изучения изоструктурности полученных комплексов проведен рентгенографический анализ на автоматическом дифрактометре «Bruker» D2- Phaser, CuK₂=1.54 (рис.1).

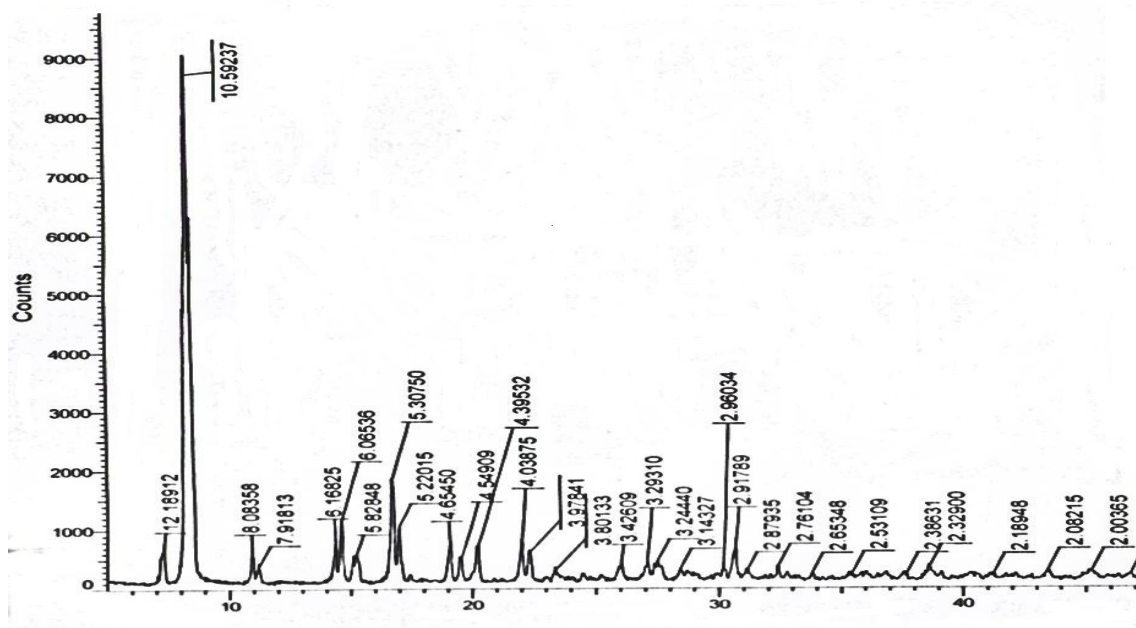


Рис. 1. Рентгенограмма пара-аминобензоата Tm(III)

Как видно из рис. 1, на дифрактограмме наблюдаются наиболее интенсивные рефлексы в области малых углов ($2\theta=5-12^\circ$), что свидетельствует о том, что кристаллическая структура пара-аминобензоата $Tm(III)$ относится к низкосимметричной сингонии, где пространственная группа $P-1$, а также указывает на значительную величину объема элементарной ячейки $V=1249,10(10)\text{\AA}^3$.

Синтезированные аквакомплексы не растворяются в воде, бензоле, этиловом спирте, хорошо растворяются в пиридине. После 4-5 дней из пиридинового раствора выпадали соответствующие пиридиновые аддукты металлов $Ho(III)$, $Tm(III)$, $Eu(III)$. Проведен элементный анализ полученных пиридиновых аддуктов и установлены их химические формулы (таб.2).

Табл. 2. Данные элементного анализа пиридиновых аддуктов,
 $L = NH_2 - C_6H_4 - COO^-$

Химические формулы	C		N		Me	
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
$HoL_3 \cdot 2C_5H_5N$	52.26	52.46	9.57	9.75	22.57	22.69
$TmL_3 \cdot 2C_5H_5N$	51.97	52.69	9.52	9.31	23.12	23.41
$EuL_3 \cdot 2C_5H_5N$	53.20	53.41	9.75	9.55	21.17	21.34

Также были синтезированы пиразиновые аддукты пара-аминобензоатов металлов $Ho(III)$, $Tu(III)$, $Eu(III)$. Пиразиновые аддукты синтезировали следующим образом: пара-аминобензоат натрия растворяли в горячей дистиллированной воде, затем добавляли 0.55 г пиразина. Взятые в эквивалентном

соотношении нитраты РЗЭ растворяли в горячей воде. Растворы смешивали, полученные осадки отфильтровывали и высушивали в эксикаторе над безводным $CaCl_2$.

Полученные пиразиновые аддукты подвергались элементному анализу (таб.3)

Табл. 3. Данные элементного анализа пиразиновых аддуктов
 $L = NH_2 - C_6H_4 - COO^-$

Химические формулы	C		N		Me	
	Вычислено	найдено	вычислено	найдено	Вычислено	найдено
$HoL_3 \cdot 2C_4H_4N_2$	50.36	50.19	14.18	14.36	23.88	23.67
$TmL_3 \cdot 2C_4H_4N_2$	49.36	49.63	13.91	14.11	23.97	24.08
$EuL_3 \cdot 2C_4H_4N_2$	50.58	50.78	14.24	14.58	22.09	22.26

Синтезирован монокристалл пара-аминобензоата тулия ($4 - H_2N - C_6H_4 - COO$) $_6Tm_2(H_2O)_6$ установлена его кристаллическая и молекулярная структура (рис.2)

С помощью бидентатно-мостиковой связи двух лигандов образован симметричный димер. Новый комплекс кристаллизуется в триклинной сингонии со следующими кристаллографическими параметрами:

$$a = 9659(6), b = 10,9722(7), c = 12,8027(8)\text{\AA}; \alpha = 88,195(3), \beta = 71,599(3), \gamma = 74,402(3)^\circ, z = 1, V = 1149,10(13)\text{\AA}^3, \text{пр. гр. } P-1, d = 1,825\text{г/см}^3, R = 0,0306$$

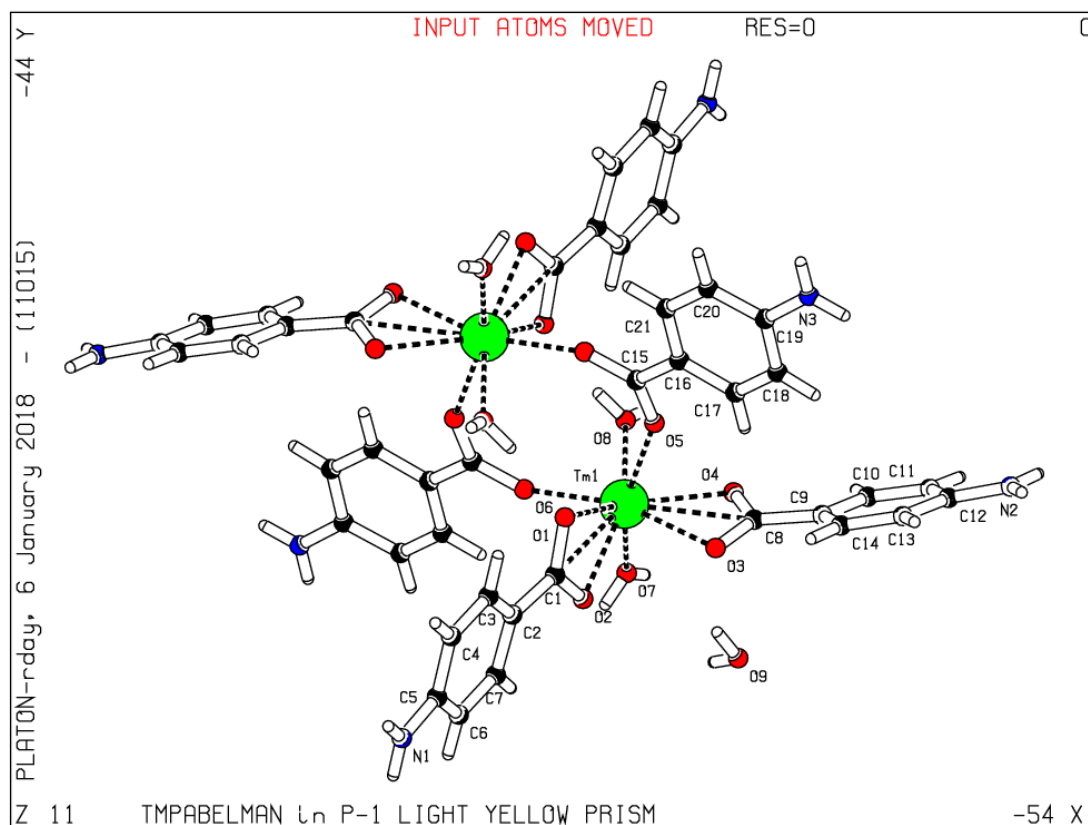


Рис. 2. Кристаллическая и молекулярная структура $(4 - H_2N - C_6H_4 - COO)_6Tm_2(H_2O)_6$

Как видно из рис. 4, центральный мостиковому типу. Основные длины связей атом Tm(III) координирован с карбоксильной группой пара-аминобензойной кислоты по хелатному и бидентатно – новому комплексу Tm(III) и пара – аминокислоты по хелатному и бидентатно – аминокислоты по хелатному и бидентатно – предоставлены в таблице 4.

Табл. 4. Сравнительные длины связей(Å) пара – аминокислоты по хелатному и бидентатно – предоставлены в таблице 4.

$DyL_3 \cdot H_2O$	$NdL_3 \cdot H_2O$	$TmL_3 \cdot H_2O$
Dy – O = 2.32	Nd – O = 2.38	Tm – O5 = 2.216
Dy – O = 2.52	Nd – O = 2.41	Tm – O6 = 2.223
Dy – O = 2.27	Nd – O = 2.53	Tm – O7 = 2.292
Dy – O = 2.42	Nd – O = 2.52	Tm – O2 = 2.330
Dy – O = 2.37	Nd – O = 2.42	Tm – O3 = 2.374
Dy – O = 2.42	Nd – O = 2.41	Tm – H ₂ O = 2.456
Dy – H ₂ O = 2.50	Nd – O = 2.47	Tm – H ₂ O = 2.469
Dy – H ₂ O = 2.50	Nd – H ₂ O = 2.74	Tm – H ₂ O = 2.775

ЛИТЕРАТУРА

1. Rzayeva M.F., Məmmədova A.T., Mövsümov E.M. Para-aminobenzoic acid structure. // *Kimya problemləri*. 2008, № 2, s.301-305.
2. Хиялов М.С., Амирасланов И.Р., Мамедов Х.С., Мовсумов Э.М. Кристаллическая и молекулярная структура (пара – аминобензоата) Dy(III). // *Коорд. Химия*. 1981, № 7, №3, с. 445-449.
3. Амирасланов И.Р., Мамедов Х.С., Мовсумов Э.М., Кристаллическая и молекулярная структура гидрата бис-*p*-аминобензоата серебра (I). // *Журнал структурной химии*. 1980, т. 21, с. 112-116.
4. Хиялов М.С., Амирасланов И.Р., Мамедов Х.С., Мовсумов Э.М. Кристаллическая и молекулярная структура *p*-амино-бензоато неодима (III). *Журнал структурной химии*. 1981, т. 8, №3, с. 113-119.

REFERENCES

1. Rzayeva M.F., Mammadova A.T., Movsumov E.M. Molecular and crystal structure of paraaminobenzoic acid. *Kimya problemleri – Chemical Problems*. 2008, no. 2, pp. 301-305. (In Azerbaijan).
2. Hijalov M.S., Amiraslanov I.R., Mamedov H.S., Movsumov E.M. Crystal and molecular structure of para-aminobenzoate Dy(III). *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 1981, vol. 7, no. 3, pp. 445-449.
3. Amiraslanov I.R., Mamedov H.S., Movsumov E.M. Crystal and molecular structure of bis-*p*-aminobenzoate silver (I). *Zhurnal strukturnoj himii- Journal of Structural Chemistry*. 1980, vol. 21, pp. 112-116. (In Russian).
4. Hijalov M.S., Amiraslanov I.R., Mamedov H.S., Movsumov E.M. Кристаллическая и молекулярная структура Crystal and molecular structure of *p*-aminobenzoate Nd (III). *Zhurnal strukturnoj himii- Journal of Structural Chemistry*. 1981, vol. 8, no. 3, pp. 113-119. (In Russian).

SYNTHESIS AND RESEARCH INTO PARA-AMINOBENZOATES

Ho(III), Tm(III), Eu(III)

S.A. Gasymova

Ganja Branch of the ANAS

Heydar Aliyev Ave., 153, Ganja, Azerbaijan

New complexes of Ho(III), Tm(III) and Eu(III) with para-aminobenzoic acid have synthesized and analyzed by means of physical-chemical methods. Synthesized aqua complexes are insoluble in water, benzene and ethyl alcohol but dissoluble in pyridine. In 4-5 days, appropriate pyridine adducts of metals Ho (III), Tm (III), Eu (III) fell out of the pyridine solution. Elemental analysis of the obtained pyridine adducts has been carried out and their chemical formulas drawn up.

Keywords: para-aminobenzoic acid, aqua complexes, pyridin and pyrazin adducts, IR- spectroscopy, X-ray structural analysis.

Ho(III), Tm(III), Eu(III) PARA-AMINOBENZOATLARIN SINTEZİ VƏ TƏDQIQI

S.A. Qasımova

AMEA Gəncə bölməsi

Gəncə şəhəri, Heydər Əliyev prospekti, 153; e-mail: semadenizci8@gmail.com

Nadir torpaq elementlərinin Ho(III), Tm(III), Eu(III) para-aminobenzoic turşusu ilə yeni kompleksləri sintez edilərək müasir fiziki – kimyəvi üsullarla tədqiq edilmişdir.

Açar sözlər: para-aminobenzoic turşusu, akvakomplekslər, piridin və pirazin kompleksləri

Поступила в редакцию 29.10.2017.