

Synthesis and Physico-Chemical Study of Supramolecular Compounds Sm and Gd (III) with Terephthalic Acid

S.R. Mammadova

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry acad. M. Nagiyev, National Academy of Sciences of Azerbaijan (H. Javid ave. 113, Baku, AZ1143, Azerbaijan)

For correspondence:

Mammadova Sabina / e-mail: sb_mamedova@mail.ru

Abstract

The paper provides newly synthesized complexes of samarium and gadolinium (III) with terephthalic acid examined by X-ray, elemental, IR spectroscopic and derivatographic analysis. Based on the results obtained, the chemical formulas of the complexes, the form of coordination of p-phthalic acid, as well as the processes of thermal decomposition and the formation of isostructural supramolecular coordination compounds are established. It is also found that, despite the same compositions and structures, the thermal decomposition of these compounds is not lonely, which is explained by the nature of the metals and the stereochemistry of the ligands.

Keywords: complexes, lanthanides, p-phthalic acid, isostructure, molecular compounds, polymeric porous structure.

DOI: 10.52171/2076-0515_2022_14_02_81_88

Received 14.10.2021

Revised 21.06.2022

Accepted 19.06.2022

For citation:

Mammadova S.R.

[Synthesis and physico-chemical study of supramolecular compounds Sm and Gd (III) with terephthalic acid]

Herald of the Azerbaijan Engineering Academy, 2022, vol. 14, no. 2, pp. 81-88 (in Russian)

Sm və Gd (III) tereftal turşusu ilə supramolekulyar birləşmələrinin sintezi və fiziki-kimyəvi tədqiqi

S.R. Məmmədova

AMEA-nın M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu (H. Cavid pr. 113, AZ1143, Bakı, Azərbaycan)

Yazışma üçün:

Məmmədova Səbinə / e-mail: sb_mamedova@mail.ru

Xülasə

Samarium və gadoliniumun (III) tereftal turşusu ilə yenidən sintez edilmiş kompleksləri rentgen, element, İQ-spektroskopik və derivatoqrafik analizləri vasitəsilə tədqiq edilmişdir. Əldə olunan nəticələrə əsasən komplekslərin kimyəvi formulu, tereftal turşunun koordinasiya forması, həmçinin termiki parçalanma və izoquruluşlu supramolekulyar koordinasiya birləşmələrinin əmələgəlməsi müəyyən edilmişdir. Bu birləşmələrin tərkibinin və quruluşunun eyni olmasına baxmayaraq, termiki parçalanması fərqli gedir, bu da metalların xarakteri və liqandların stereokimyası ilə izah olunur.

Açar sözlər: komplekslər, lantanidlər, tereftal turşusu, izostruktur, molekulyar birləşmələr, polimerməsaməli quruluş.

DOI: 10.52171/2076-0515_2022_14_02_ 81_88

УДК: 541.49:544.35

Синтез и физико-химическое исследование супрамолекулярных соединений Sm и Gd (III) с терефталевой кислотой

С.Р. Мамедова

*Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана
(пр. Г. Джавида, 113 AZ1143, Баку, Азербайджан)*

Для переписки:

Мамедова Сабина /e-mail: sb_mamedova@mail.ru

Аннотация

В статье приводятся результаты изучения вновь синтезированных комплексов самария и гадолиния (III) с терефталевой кислотой методами рентгенографического, элементного, ИК-спектроскопического и дериватографического анализа. Установлены химические формулы комплексов, форма координации терефталевой кислоты, а также процессы термического разложения и формирования изоструктурных супрамолекулярных координационных соединений. Также установлено, что, несмотря на одинаковые составы и структуры, термическое разложение этих соединений происходит неодинаково, что объясняется характером металлов и стереохимией лигандов.

Ключевые слова: комплексы, лантаниды, терефталевая кислота, изоструктура, молекулярные соединения, полимерная пористая структура.

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) и их соединения находят широкое применение в различных областях науки, техники и производства [1, 2]. Особый интерес представляют комплексные соединения РЗЭ (III) с органическими лигандами, которые используются в радиоэлектронике, в создании квантовых генераторов, в качестве люминофоров, в аналитической химии при создании новых физико-химических методов анализа. В биологии использование таких соединений позволяет исследовать процессы метаболизма и обмена веществ. Кроме того, синтез и исследование таких комплексных соединений представляет определенный теоретический интерес в связи с изучением их строения и способа координации.

Систематическое изучение комплексов РЗЭ с монокарбоновыми кислотами, в частности с бензойной кислотой и ее производными, с азотсодержащими гетероциклическими соединениями, а именно с 1,10-фенантролином и 2,2¹-дипиридином, с основанием Шиффа начато довольно давно [3–7]. Однако в литературе данных о структуре этих соединений мало, что, по нашему мнению, связано с трудностями получения монокристаллов. Имеются сведения только для нескольких соединений РЗЭ с бензойной кислотой и ее производными: неодима и гадолиния с 2,2¹-дипиридином, неодима и европия с 1,10-фенантролином и 2,2¹-дипиридином [3-6, 8, 9]. На основании этих исследований сделан вывод, что комплексы Nd и Eu с 1,10-фенатролином и 2,2¹-дипиридином изоструктурны.

Также изучены разнолигандные координационные соединения лантаноидов с 1,10-фенантролином, 2,2¹-дипиридином и

салициловой кислотой; предложено строение, показанное в [10].

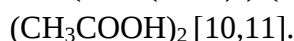
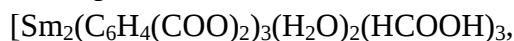
Для подтверждения предложенного строения разнолигандных комплексов был выполнен квантово-химический расчет гипотетических комплексов, которые выбраны в качестве модельных соединений:

$\text{La}(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)_3$ и $\text{LaL}^1\text{HL}^4(\text{NO}_3)_2$,
где L^1 – 1,10-фенантролин; HL^4 – салициловая кислота.

На основании квантово-химического расчета получены расчетные данные межатомных расстояний и зарядов атомов для модельных соединений и разнолигандного комплекса $\text{LaL}^1\text{HL}^4(\text{NO}_3)_2$. Также ранее нами были синтезированы комплексные соединения самария, неодима и гадолиния с *о*-фталевой кислотой с химической формулой



и клатратные соединения



Анализ литературного материала показывает, что особый интерес представляют комплексы РЗЭ (III) с ароматическими двухосновными кислотами, в частности с *о*- и *п*-фталевыми кислотами.

Целью данной работы является синтез и физико-химическое исследование новых представителей РЗЭ с органическими лигандами, в частности с терефталевой кислотой.

В работе использованы методы исследования: элементный и рентгенофазовый анализы, методы ИК-спектроскопии и термogravиметрии.

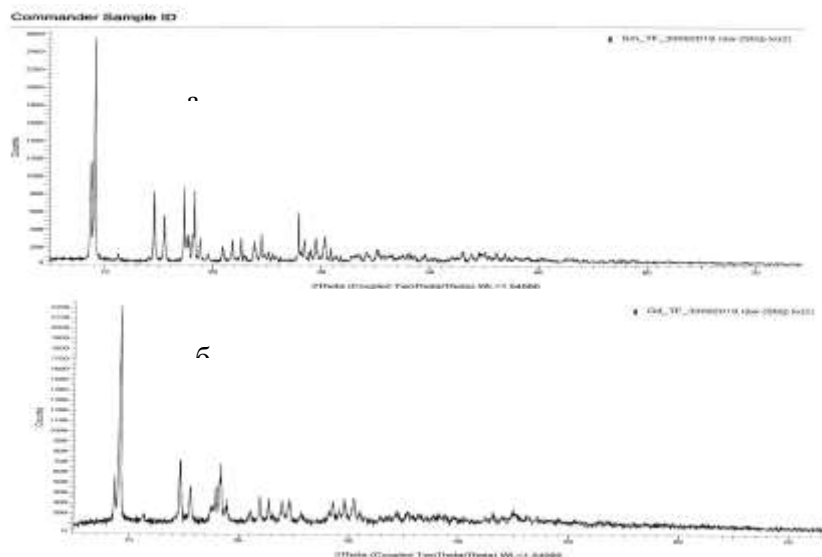


Рисунок 1 – Дифрактограмма комплексного соединения самария (а) и гадолиния (б) с терефталевой кислотой
Figure 1 – Diffraction pattern of a complex compound of samarium (a) and gadolinium (b) with terephthalic acid

Обсуждение результатов

Сопоставление рентгенограмм синтезированных соединений представлено на рис. 1, а, б. Анализ рентгенограмм показал, что полученные соединения состоят из одной фазы и высококристалличны. Распространение пиков по всей дифрактограмме означает, что соединения имеют высокую симметрию и параметры элементарных ячеек приблизительно 10.03; 9.70; 6.06 Å и 10.11; 9.63; 6.03 Å и хорошо идентифицируются под указанными максимумами. Как видно из указанных дифрактограмм и параметров элементарных ячеек, они идентичны и, видимо, изоструктурны.

Элементные составы синтезированных образцов комплексных соединений представлены в таблице.

По результатам химического элементного анализа был сделан вывод, что составы полученных соединений отвечают гексааква-тритерефталато-дисамария и гексааква-тритерефталато-дигадолиния (III) и хорошо согласуются с результатами рентгенографических анализов. Важно отметить, что проведенные нами ранее исследования показали, что *n*-фталаты самария и гадолиния неизоструктурны и по всем параметрам отличаются друг от друга [11, 12]. Это, скорее всего, непосредственно зависит от стереохимии кислот.

Таблица – Результаты элементных анализов образцов синтезированных продуктов
Table – Results of elemental analyzes of samples of synthesized products

Соединения	Брутто-формула	Содержание (найдено/ вычислено), %		
		Sm, Gd	C	H
$\text{Sm}_2(\text{n-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_3(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{Sm}_2\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_{18}$	32.95/33.37	31.68/31.99	2.49/2.68
$\text{Gd}_2(\text{n-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_3(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{Gd}_2\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_{18}$	33.96/34.37	31.22/31.51	2.39/2.64

ИК-спектроскопические исследования комплексных соединений показывают, что в ИК-спектрах, соответственно в областях 1585-1463, 1532-1377 и 1505-1308 см^{-1} и 1586-1424, 1540-1311 и 1505-1311 см^{-1} появляются четкие полосы, которые относятся к асимметричным (V_{as}) и симметричным (V_s) полосам поглощения карбоксильных групп терефталатных дианионов [13]. Разницы между V_{as} и V_s , которые, соответственно, составляют 122, 155 и 197 см^{-1} и 162, 229 и 194 см^{-1} , показывают, что карбоксилатные анионы терефталатных кислот имеют хелатную функцию [14].

Как видно из рис. 2, а, б, в ИК-спектрах имеются широкие полосы, соответственно в областях 3200-3600 см^{-1} (мах. 3451 см^{-1}) и 3200-3600 см^{-1} (мах. 3461 см^{-1}), относящиеся к молекулам воды.

В ИК-спектрах обнаружены также полосы при 1608,23 и 1608,57 см^{-1} , отвечающие деформационным колебаниям молекул воды (НОН), что подтверждает наличие кристаллизационной воды.

Для определения количества воды, температуры и характера дегидратации, термической деструкции проведен термографический анализ комплексных соединений в температурной области 20-1000 $^{\circ}\text{C}$, (скорость нагревания 10 $^{\circ}$ /мин, эталон Al_2O_3).

Из представленных на рис. 3, а и б дериватограмм комплексных соединений видно, что, несмотря на изоструктурность и одинаковый химический состав, термическая деструкция комплексов протекает различно. Так, на кривой ДТА комплексного соединения самария наблюдаются два эндотермических эффекта с максимумами при 108,2 $^{\circ}\text{C}$ и 248,1 $^{\circ}\text{C}$, при которых удаляются 4,9% и 7,9% массы, соответственно. Эти массы соответствуют 2 и 4 молекулам H_2O . Это означает, что молекулы воды из кристаллической решетки удаляются в две стадии.

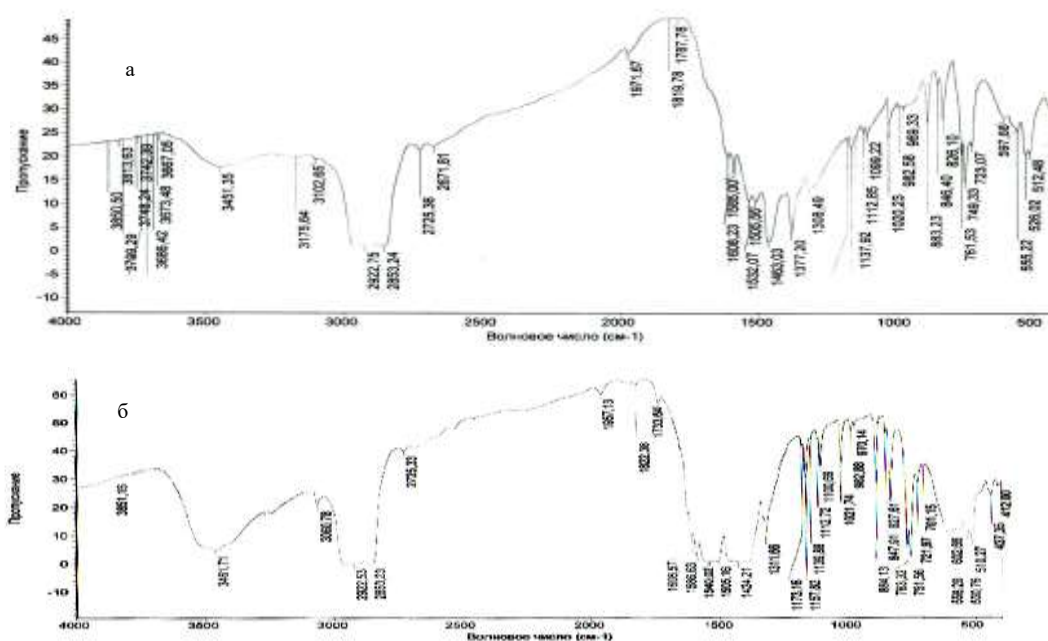


Рисунок 2 – ИК-спектры комплексного соединения самария (а) и гадолиния (б) с терефталевой кислотой
Figure 2 – IR spectra of a complex compound of samarium (a) and gadolinium (b) with terephthalic acid

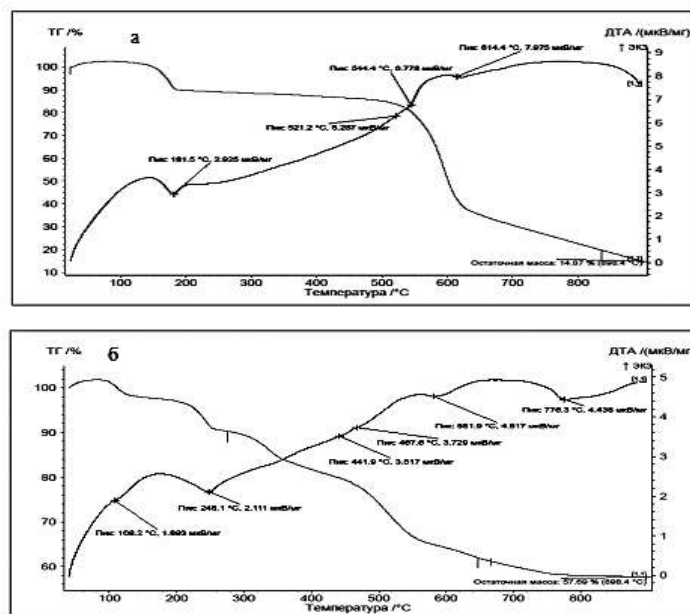


Рисунок 3 – Дериватограмма комплексного соединения самария (а) и гадолиния (б) с терефталевой кислотой
Figure 3 – Derivatogram of a complex compound of samarium (a) and gadolinium (b) with terephthalic acid

В случае гадолинового комплекса такое же количество воды из кристаллической решетки удаляется в одну стадию с максимумом четкого эндотермического эффекта при 181⁰С. Это, по-видимому, обусловлено природой металла и их кристаллографической позицией в структуре.

Безводные продукты комплексных соединений устойчивы до температур 280 и 500⁰С, после чего начинается разложение безводных продуктов комплексных соединений в температурных интервалах 280-776⁰С и 500-898⁰С, соответственно.

Как видно из кривой ДТА, разложение безводных продуктов и выгорание органических остатков также происходит своеобразно. Разложение безводного продукта комплекса самария происходит без какого-либо эндотермического эффекта – сразу начинается выгорание органической части комплекса, и этот процесс сопровождается широким экзотермическим эффектом в температурном интервале 280–898⁰С, а разложение безводного продукта ком-

плексного соединения – гадолиния сопровождается нечетким эндотермическим эффектом с максимумом 540⁰С. Слишком высокая температура не дает ему до конца формироваться и перекрывается экзотермическим эффектом, который появляется за счет выгорания органического остатка. В этом случае выгорание органического остатка идет гораздо быстрее по сравнению с комплексным соединением самария. При этом потеря массы составляют 49,16% (выч. 49,27%) и 48,77% (48,55%), соответственно. Конечными продуктами термолiza являются Sm₂O₃ и Gd₂O₃, соответственно.

Таким образом, комплексными физико-химическими исследованиями выявлено, что координационное число каждого центрального атома 9, и это объясняется участием в образовании связей f-орбиталей. А – координационный полиэдр-девятивершинник. Также установлено, что полученные комплексные соединения имеют, соответственно, химические формулы:



и



и изоструктурны. В координационное окружение металлов входят шесть атомов кислорода трех карбоксилатных групп дианиона, три атома кислорода и три молекулы воды.

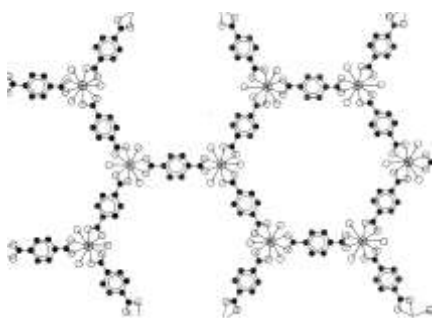


Рисунок 4 – Предполагаемая схематическая структура комплексного соединения самария и гадолиния с терефталевой кислотой

Figure 4 – Supposed schematic structure of the complex compound of samarium and gadolinium with terephthalic acid

На основании полученных результатов приведена предполагаемая схематическая полимерно-слоистая структура комплексных соединений (рис. 4). В структуре образуются колонки, имеющие форму правильного шестигранника с диаметром $\approx 20\text{\AA}$. Предполагаем, что координационно связанные молекулы воды участвуют в образовании внутри- и межслоистой сети водородных связей и таким образом 2D структура превращается на 3D структуру и супрамолекулу.

Экспериментальная часть

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе Commander Sample ID (Coupled Two Theta) с медным катодом. ИК-спектры поглощения снимали на спектрометре Nicole 1810 фирмы Thermo Scientific, в об-

ласти $400\text{--}4000\text{см}^{-1}$. Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом масле при комнатной температуре. Дериватограммы записывались на дериватографе STA-449, F-3 (ФРГ). Элементный анализ на C, H выполнен на анализаторе CHNSO«E» фирмы CarloERBA. Содержание металлов рассчитывали из кривой потери массы по количеству оксидов, полученных после нагревания на дериватографе до 900°C .

Синтез комплексных соединений

Для синтеза комплексных соединений использовали $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 «хч» и терефталевую кислоту «хч». Взвешивали две навески терефталевой кислоты по 0,498 г (0,003 моль) и каждую растворяли в 50 мл дистиллированной воды с прибавлением к каждой 0,504 г (0,006 моль) NaHCO_3 . К полученным горячим растворам постепенно прибавляли 0,729 г (0,002 мол) и 0,743 г (0,002 мол) водорастворимых солей $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, соответственно. Отфильтрованные осадки сначала промывались несколько раз дистиллированной теплой водой, а потом бензолом, и высушивались вначале на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 50°C . Поликристаллические порошки имеют желтоватый цвет.

Заключение

Впервые синтезированы комплексы самария и гадолиния с терефталевой кислотой и установлено, что, в отличие от фталевой кислоты, они образуют изоструктурные комплексы. Рядом физико-химических исследований установлен их состав и химическая формула. Предложена предполагаемая схематическая структура синтезированных комплексных соединений.

REFERENCES

1. **Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G.** Lyuminescentnye hemosornye svoystva kompleksnyh soedineniy Eu (III). *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 2020. 128 (1):140 (*in Russian*)
2. **Filho M., Duta J., Cavalcanti H., Rocha G., Simas A., Freire R.** The crystal and molecular structure of terephthalic acid. *Journal Chem. Theor. Comput.* 2014. V.10(8). P.3031-3037 (*in English*)
3. **Hiyalov M.S., Amiraslanov I.R., Mamedov H.S., Movsumov E.M.** Kristallicheskaya i molekulyarnaya struktura n-aminobenzoata neodima (III). *Zhurnal strukturnoy himii*. 1981. T.22. №3. S. 113-119 (*in Russian*)
4. **Hiyalov M.S., Amiraslanov I.R., Mamedov H.S., Movsumov E.M.** Kristallicheskaya i molekulyarnaya struktura para-nitrobenzoata disproziya (III). *Koordinatsionnaya himiya*. 1981. T.7. №3. S. 445-449 (*in Russian*)
5. **Efremova G.I., Buchkova R.T., Lapichkaya A.V., Aprkes S.B.** Kristallicheskaya i molekulyarnaya struktura kompleksa medi s 1,2,4,5- benzoltetrakarbonovoy kislotoy. *Koordinatsionnaya himiya*. 1977. T. 22. №4. S. 948-953 (*in Russian*)
6. **Gostincev V.V., Valcev V.K., Balashevskiy G.F.** Obrazovaniye kanalnix soedineniy vkluyeniya. *Zhurnal neorganicheskoy himii*. 1976. T.21. №8. S. 2030-2034 (*in Russian*)
7. **Kindu M.F.A.** Koordinatsionnye soedineniya RZE (III) s nekotorymi azotsoderzhashchimi geterotsiklicheskimy ligandami. *Aktualnye problemi gumanitarnykh i estestvennykh nauk*. 2011. №8(31). S. 20-23 (*in Russian*)
8. **Kindu M.F.A., Venkovskiy N.U., Tamurova T.S., Shalneva E.P.** Sintez i issledovanie koordinatsionnykh soedineniy nekotorykh lantanoidov s osnovaniem Shiffa. XXV Mezhdunarodnaya Chugaevskaya konferenciya po koordinatsionnoy himii .II Molodezhnaya konferenciya-shkola. «Fiziko-himicheskie metody himiikoordinatsionnykh soedineniy» Suzdal, 6-11 iyunya 2011, Tezisy dokladov. S. 245-246 (*in Russian*)
9. **Aliyeva F.B., Usubaliyev B.T., Munshiyeva M.K., Murvatov F.T., Jalaladdinov F.F., Mamedova Z.A., Safarova P.S.** Sintez i fiziko-ximicheskiye issledovaniya kompleksnogo soedineniya monoakvatribenzoata-monojeleza (III). *Herald of the Azerbaijan Engineering Academy*. Vol.7, №2. 2015. Pp. 82-89 (*in Russian*)
10. **Kindu M.F.A.** Sintez i issledovanie raznoligandnykh kompleksnykh soedineniy RZE (III) s 1, 10-fenantrolinom i salicilovoy kislotoy. *Nauchno-tekhnicheskij vestnik Povolzhya*. Sbornik nauchnykh statej. Kazan. 2011. №6. S. 76-79 (*in Russian*)
11. **Usubaliyev B.T., Shabanov A.L., Gasanova U.A., Munshiyeva M.K.** Formation of inclusion compound of Samarium dihydro complex with 1,2-benzenedicarboxylic acid. *Journal of Qafqaz university-chemistry and biology*. 2014. V.2. №1. Pp. 90-95. (*in Russian*)
12. **Munshiyeva M.K., Usubaliyev B.T., Aliyeva F.B., Mamedova S.R., Jalaladdinov F.F.** Complexes of rare earth metals with 1,2-benzene dicarboxylic (o-phthalic) acid. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2016. №3. Pp. 130-139 (*in English*)
13. **Nakamoto K.** IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy. M.: Mir, 1991. S. 318 (*in English*)
14. **Bellami L.** Novie danniy po IK-spektram slozhnykh molekul. M.: Mir. 1971. 505 s. (*in Russian*)