

Гулчехра АБДУЛЛАЕВА,
преподаватель Национального университета Узбекистана
E-mail: (abdullaevag615@gmail.com),

Сардор МУРОДОВ,
Студент химического факультета Национального университета Узбекистана
E-mail sardor.08122003@gmail.com

Шахло ДАМИНОВА,
профессор Национального университета Узбекистана, д.х.н.
E-mail daminova_sh@mail.ru

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА, КАДМИЯ И СВИНЦА (II) С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ

Аннотация

Синтезированы и исследованы комплексные соединения цинка, кадмия и свинца с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. Состав и строение полученных комплексных соединений установлены методами ICP-OES, рентгенофлуоресцентного анализа, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом, ИК-спектроскопии, дифференциально-термическим анализом, а также квантовохимическими расчетными методами. Были установлены, что в комплексах M:L вступает в реакцию в соотношениях 1:2.

Ключевые слова. комплексное соединение, ионы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, SEM-EDX, ICP-OES, термический анализ.

1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL BILAN RUX, KADMIY VA QO'RSHINCH (II) LARNING KOMPLEKS BIRIKMALARI SINTEZI VA TADQIQOTI

Annotatsiya

1-(2-piridilazo)-2-naftol bilan rux, kadmiy va qo'rg'oshinning kompleks birikmalari sintez qilindi va tadqiq qilindi. Olingan kompleks birikmalarning tarkibi va tuzilishi ICP-OES, rentgen-fluoresent tahlili, energo- dispersion analizli skanerlovchi elektron mikroskop, IQ-spektroskopiya, differensial termik tahlillar, shuningdek kvant kimyoviy hisoblash usullari bilan aniqlandi. Komplekslarda M:L 1:2 nisbatda reaksiyaga kirishishi aniqlandi.

Kalit so'zlar. kompleks birikma, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ionlari, 1-(2-piridilazo)-2-naftol, SEM-EDX, ICP-OES, termik tahlil

SYNTHESIS AND RESEARCH OF COMPLEX COMPOUNDS OF ZINC, CADMIUM AND LEAD (II) WITH 1-(2-PYRIDYLAZO)-2-NAPHTHOL

Annotation

Complex compounds of zinc, cadmium and lead with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol were synthesized and studied. The composition and structure of the obtained complex compounds were determined by ICP-OES, X-ray fluorescence analysis, scanning electron microscopy with energy dispersive analysis, IR spectroscopy, differential thermal analysis, as well as quantum chemical calculation methods. It was found that in complexes M:L reacts in a ratio of 1:2.

Keywords. complex compound, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ions, 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, SEM-EDX, ICP-OES, thermal analysis

Введение. Важнейшей задачей современной химии комплексных соединений – это направленный синтез веществ с определенными свойствами и строением. Решение этой задачи невозможно без проведения постоянных исследований взаимосвязи состава, структуры и свойств. К концу двадцатого века химия гетероциклических соединений стала интенсивно развивающейся областью органической химии. Этому способствовало то, что многие азотсодержащие гетероциклы являются высокоэффективными лекарствами.

1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (PAN) представляет собой гетероциклическое азосоединение, которое образует внутреннюю, в основном красноватые, нерастворимые в воде хелаты с большим количеством ионов переходных металлов с ионом металла-соотношения лигандов 1:1 или 1:2. PAN использовался как хелатирующий осадитель, флокулянт, вспомогательный комплексообразователь, как лиганд для закрепления на других носителях с целью введения хелатирующее свойство, а также селективность [1-3]. Роль PAN в различных техниках предварительное концентрирование, а именно со осаждение, мембранная фильтрация, микроэкстракция, температура помутнения экстракции и твердофазной экстракции. PAN влияет на оптимальную экспериментальные параметры, а именно pH, температура, время, количество, предел допуска [4].

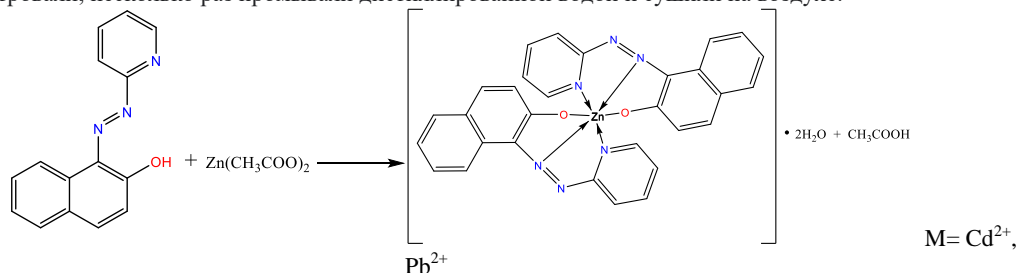
Целью работы является разработка методики синтеза и получение новых комплексных соединений ацетатов металлов с 1-(2- пиридилазо)-2-нафтолом (L), изучение состава и строения синтезированных соединений методами квантовохимический расчет, SEM-EDX, термического и ИК-спектроскопии.

Объекты и методы исследования. В работе использовали ацетаты цинка (II), кадмия (II) и свинца (II) - все марки «ч.д.а.». Использованные в работе органические реагенты и растворители очищали и высушивали.

Квантовохимические расчеты молекул лиганда и синтезированных комплексов были выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) с помощью программного пакета GAUSSIAN 09. Использовался гибридный обменный трехпараметрический функционал плотности Бекке - V3LYP. В качестве атомных базисных наборов были использованы базисы 6-31G и 6-311+G(d, p). Визуализация полученных результатов осуществлялась в программе GAUSS VIEW 6.0.16. Анализ синтезированных комплексных соединений на содержание металла проводили на ICP-OES спектрометре (Thermo Scientific iCAP7400 DuoView, США). Количество углерода, азота, кислорода и металла в полученных комплексных соединениях также определяли методом SEM-EDX (Jeol IT 100 LA, Япония). ИК спектры поглощения соединений регистрировали в области 400-4000 cm^{-1} на спектрометре Spectrum-GX фирмы «SHIMADZU» (Япония), используя образцы в виде таблеток с KBr диаметром 13 мм с разрешением 4 cm^{-1} .

Взаимодействием этанольных растворов лиганда L с соответствующими солями металлов Zn(II), Cd(II), Pb(II) в мольном соотношении L:M=2:1 получены комплексы с формулой $[M(C_{15}H_{10}N_3O)_2] \cdot 2H_2O$, где: M – Cd(II), Zn(II), и Pb; L – 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол.

Синтез комплексных соединений $[M(C_{15}H_{10}N_3O)_2] \cdot 2H_2O$. Для синтеза комплексного соединения цинка(II) с 1-(2- пиридилазо)-2-нафтола (L) к ярко-красному раствору 0,002 моль лиганда в спирте добавляли водный раствор 0,001 моль ацетата цинка (мольное соотношение M:L 1:2) и постоянно перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин с помощью магнитной мешалки, раствор образовывал темно-красно-коричневый осадок. Отфильтровали, несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.



Аналогично были синтезированы комплексные соединения ацетатных солей Cd(II) и Pb(II) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом.

Результаты и обсуждение. Синтезированный лиганд характеризуется наличием в его составе различных функциональных групп, обладающих несколькими донорными атомами. Для того, чтобы вести целенаправленный синтез комплексов, проведен квантово-химический расчет реакционной способности синтезированного лиганда квантово-химическим методом в пакете программ Gaussian 09 [5-6]. Ниже приведены некоторые физико-химические параметры оптимизированной системы.

Таблица 1

Некоторые физико-химические параметры оптимизированной молекулы L

Энергия системы, Ha	Диполь момент, Debye	Полярность, а.е.	T, K	P, at. m.	E_T , kkal/mol	C_v , kkal/mol-K	S, kkal/mol-K
-817,654956	4,541019	188,950766	298,150	1	138,671	65,295	128,213

Отрицательные эффективные заряды донорных атомов молекулы-лиганда показали, что кислород гидроксильной группы молекулы L (-0,563), а также атомы азота пиридинового кольца и азота (-0,456, -0,249 и -0,261) имеют высокие отрицательные значения эффективного заряда (рис. 1). Это показывает теоретическую вероятность координации этих атомов. Атомы азота можно расположить в следующем порядке по возможности образования координационной связи по величине отрицательного эффективного заряда в молекуле L: N1 → N2 → N3.

Таблица 2. Распределение отрицательного эффективного заряда молекулы L

№	Лиганд	$\delta_a N^1$	$\delta_a N^2$	$\delta_a N^3$	$\delta_a O$
1	PAN	-0,249	-0,261	-0,456	-0,563

Распределение отрицательного эффективного заряда и молекулярный электростатический потенциал (МЭП) молекулы L представлены на рис. 1, а, б.

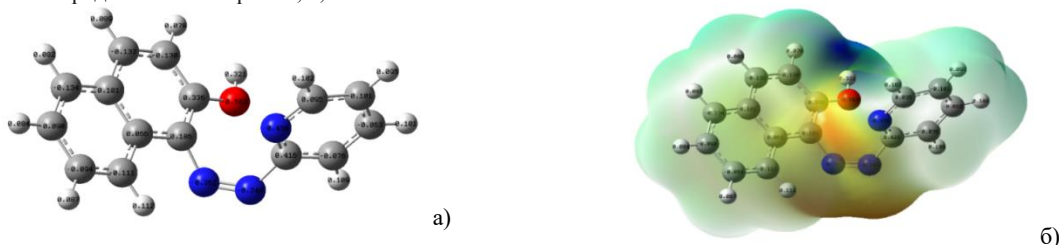


Рис. 1. Отрицательный эффективный заряд (а) молекулы L и молекулярного электростатический потенциал (б)

Из вышесказанного можно сделать вывод, что молекула L проявляет тридентность за счет N1, N2 и N3, которые имеют высокую электронную плотность. В рамках теоретических квантово-химических исследований определены состояние молекулярных орбиталей L в основном и возбужденном состояниях и энергетические параметры электронных возбуждений. В таблице 3 приведены энергии фронтальных (граничных) молекулярных орбиталей (МО) шести высших основных состояний и шести нижних возбужденных состояний. Как видно из таблицы, 65-я МО является высшей занятой молекулярной орбиталью (HOMO), а 66-я МО представляет собой низшую молекулярную орбиталь возбужденного (незанятого) состояния (LUMO).

Граничные молекулярные орбитали молекулы L представлены на рисунке 2

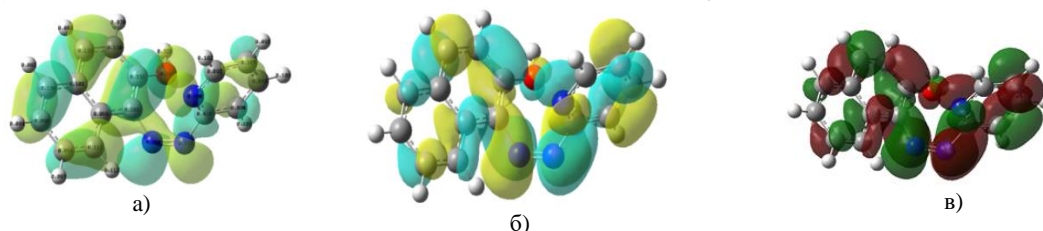


Рис. 2. Граничные молекулярные орбитали молекулы L (а) HOMO, (б) LUMO, (в) энергии молекулярных орбит

Таблица 3. Энергии граничных молекулярных орбиталей в молекуле L

Номера МО	HOMO/LUMO	Энергия, eV	Номера МО	HOMO/LUMO	Энергия, eV
71	HOMO+5	-0,04303	65	LUMO	-0,19310
70	HOMO+4	-0,01164	64	LUMO+1	-0,22411

69	HOMO+3	-0,00067	63	LUMO+2	-0,23417
68	HOMO+2	-0,02058	62	LUMO+3	-0,25618
67	HOMO+1	-0,03065	61	LUMO+4	-0,26753
66	HOMO	-0,07907	60	LUMO+5	-0,27806

Из литературы известно, что разница между HOMO и LUMO называется запрещенной зоной или энергетическим состоянием, которое не может быть занято электроном. Расчеты показывают, что разница HOMO-LUMO для L, т.е. энергия, необходимая для перехода от высшей МО (65) в основном состоянии к низшей МО (66) в возбужденном состоянии, составляет 0,11403 эВ.

На рис. 2 представлена диаграмма энергетических уровней МО молекулы L. Из рисунка 2 видно, что высшая электронно-наполненная МО (65) имеет синглетное состояние, т.е. заполнена двумя электронами противоположного спина. Нижняя МО (66) в возбужденном состоянии пуста. Следовательно, молекула L имеет симметричный вид по спинам электронов, иначе говоря, - замкнутые электронные оболочки.

Красные и синие области на диаграмме МЭП обозначают отрицательный и положительный электростатические потенциалы соответственно. На цветовой схеме графика МЭП красная область обозначает атомы с неподеленной парой или отрицательным электростатическим потенциалом; Интенсивность цвета пропорциональна абсолютному значению потенциальной энергии. Положительные электростатические потенциалы показаны в синей области и характеризуют полярный водород в связях E-H. Зеленые области охватывают связи в частях молекулы с электростатическими потенциалами, близкими к нулю (C-C и C-N).

Отрицательные красные области МВП связаны с нуклеофильной реактивностью, а положительные (синие) — с электрофильной реактивностью. Есть отрицательные (красные) области на атомах азота лиганда и положительные области (синие) вокруг атомов водорода. Таким образом, можно предположить, что электрофил преимущественно атакует атомы азота в лиганде. В заключение, диаграмма МЭП показывает, что отрицательные потенциалы находятся вокруг атомов азота в лиганде, а положительные потенциалы - вокруг атомов водорода. Таким образом, на основе квантово-химических расчетов методом B3LYP/6-311G (d,p) можно сделать теоретический вывод о том, что атомы азота в лиганде проявляют трехдентатность и координируются с ионом-комплекссообразователем в реакциях комплексобразования.

Количество азота, кислорода и металла в полученных комплексных соединениях также были определены методом сканирующей электронной микроскопии с энерго-дисперсионным анализом (SEM-EDX). На основании данных СЭМ и энергодисперсионного анализа можно сделать вывод, что комплексобразование ионов металлов с органическим лигандом приводит к изменению его микроструктуры, в частности, регистрируются многочисленные пики металлов, что подтверждается EDX (рис. 3-5).

С целью определения центров координации лиганда к центральному атому сняты ИК спектры синтезированных комплексных соединений. В таблице 4 и рисунках 6 приведены результаты ИК спектроскопических исследований комплексов металлов на основе лиганда L. 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол представляет собой гетероциклическое соединение (рис.6). Полосы, связанные с колебаниями (C-H) в ароматическом кольце, появились при $\sim 2972 \text{ см}^{-1}$. Полосы при $3178-3271 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к колебаниям OH группы, при том наблюдается уширение полосы, за счет образования водородных связей, которые в данном лиганде могут быть как внутримолекулярными так и межмолекулярными.

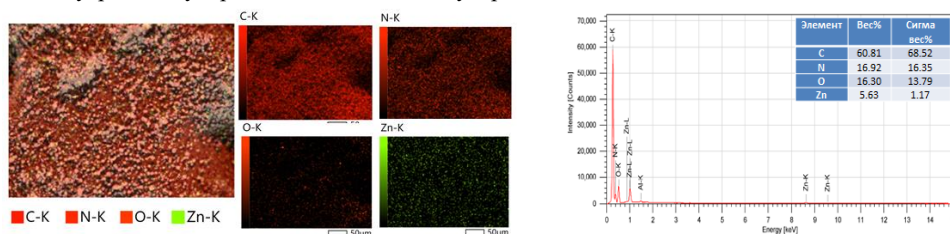


Рис. 3. Микроструктура и EDX диаграмма комплекса $[ZnL] \cdot 2H_2O$

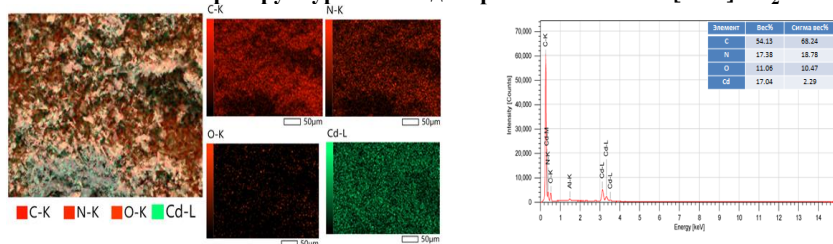


Рис. 4. Микроструктура и EDX диаграмма комплекса $[CdL] \cdot 2H_2O$

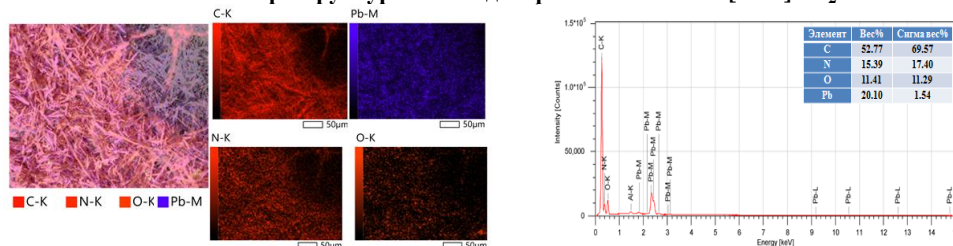


Рис. 5. Микроструктура и EDX диаграмма комплекса $[PbL] \cdot 2H_2O$

В ИК-спектре лиганда обнаруженные полосы поглощения на частотах $1606-1620 \text{ см}^{-1}$, отнесены к характеристическим симметричным и ассиметричным валентным колебаниям C=N [7], полосы поглощения, обнаруженные при $1474-1504 \text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям связи N=N. В ИК-спектрах комплексов (рис.6),

наблюдаются полосы поглощения лиганда с соответствующими сдвигами обусловленными комплексообразованием. В спектрах комплексных соединений синтезированных на основе лиганда PAN отсутствуют полосы поглощения в длинноволновой области 3178-3271 cm^{-1} , которые соответствуют гидроксогруппе в лиганде, что позволяет сделать вывод о связи ионного характера комплексообразователя и кислорода. Полосы валентных колебаний C=N [8], которые появляются в свободном лиганде при 1606-1620 cm^{-1} , смещаны в низковолновую область в комплексах и наблюдаются в диапазоне 1596-1613 cm^{-1} для C=N. Эти полосы относятся к участкам C=N пониженного порядка связи. Это может быть объяснено делокализацией электронной плотности металла в π -системе лиганда, что указывает на координацию азота группы C=N с атомами металла.

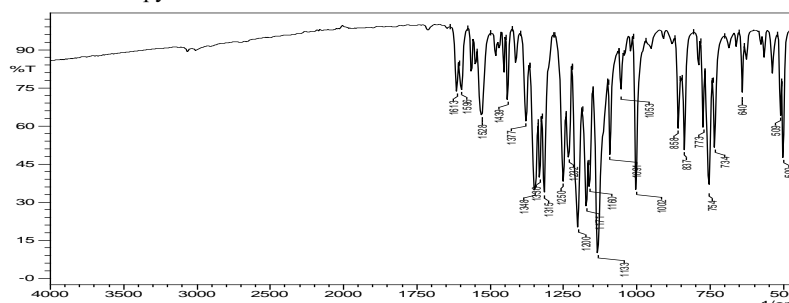


Рис.6. ИК-спектр [ZnL]·2H₂O

Таблица 4

Основные частоты в ИК спектрах лиганда L и его комплексов

Соединение	O-H	C=N _s	C=N _{as}	N=N _s	N=N _{as}	Me-O	Me-N
L-C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O	3178-3271	1606	1620	1474	1504	-	-
[ZnL]·2H ₂ O	-	1596	1613	1469	1528	535	500
[CdL]·2H ₂ O	-	1595	1613	1479	1511	540	490
[PbL]·2H ₂ O	-	1592	1621	1496	1505	548	495

Полосы поглощения, соответствующие симметричным и ассиметричным валентным колебаниям группы N=N обнаружены при 1469-1528 cm^{-1} соответственно, причем более сильное смещение в область низких частот наблюдается по ассиметричным колебаниям группы N=N относительно лиганда, что является подтверждением предположения о координации лиганда также через атом азота группы N=N [9]. На более низких частотах комплексы проявляли полосы около 535 cm^{-1} (M-O) и 500 cm^{-1} (M-N).

Закключение. На основании данных SEM-EDX, термического анализа и ИК спектроскопического изучения лиганда и его комплексов можно сделать вывод, что лиганд при синтезе комплексов с ацетатами Zn(II), Cd(II) и Pb(II) координируется тридентатно атомом гетероциклического азота пиридинового кольца и кислородом гидроксильной группы молекулы L, который был предсказан по результатам квантово-химической оценки реакционной способности донорных центров в молекуле полифункционального лиганда и предполагается образование комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yilmaz E., Soyлак M. Historical backgrounds, milestones in the field of development of separation and preconcentration methods //New Generation Green Solvents for Separation and Preconcentration of Organic and Inorganic Species. – Elsevier, 2020. – P. 1-43.
2. Tian M. et al. Determination of heavy metal ions and organic pollutants in water samples using ionic liquids and ionic liquid-modified sorbents //Journal of analytical methods in chemistry. – 2019. – V. 2019.
3. Yilmaz E., Soyлак M. Historical backgrounds, milestones in the field of development of separation and preconcentration methods //New Generation Green Solvents for Separation and Preconcentration of Organic and Inorganic Species. – Elsevier, 2020. – P. 1-43.
4. Laskar M. A., Siddiqui S., Islam A. Reflection of the physiochemical characteristics of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol on the pre-concentration of trace heavy metals //Critical reviews in analytical chemistry. – 2016. – V. 46. – N5. – P. 413-423.
5. Серб П.В., Блинов Ю.Ф., Мирошниченко С.П. Квантово-химические расчеты в программе Gaussian по курсу «Физика низкоразмерных структур» // Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ. -2012. -С.100.
6. Барановский В.И. Квантово химические расчеты повышенной точности. Учебное пособие. -2015. -С.89.
7. Казицына А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Книга по Требованию, – 2013. – С. 264.
8. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений // Мир -1996. –С. 204.
9. Торамбетов Б.С., Кадирова Ш.А., Зияев А.А., Абреймов А.Т. ИК-спектроскопическое исследование комплексных соединений 2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазола с ионами кобальта (II), никеля(II), меди(II) и цинка, // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2020. № 9(75). Стр 56-61.