

UOT.546.65;535.37.541.49

NEODİUM (III), YEVROPIUM (III), TERBİUM (III), DİSPROZİUM (III), SAMARİUM (III) VƏ QADOLİNİUMUN (III) 2-ASETİL -3-HİDROKSİ NAFTOY TURŞUSU İLƏ KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİ

Ə.N.Qurbanov, S.S.Yusifova

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
AZ1001 Bakı, Ü.Hacıbəyov küç.,34; e-mail: kindteacher2010@mail.ru

Təqdim olunan işdə Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} ionlarının 2-asetil-3-hidroksinaftoy turşusu (HASnaf) ilə $Ln(Asnaf)_3 \cdot 3H_2O$ tərkibli kompleks birləşmələri sintez edilmişdir. Alınan maddələr termoqravimetrik, İQ-spektroskopik metodla tədqiq olunmuşdur. İQ-spektroskopik məlumatlara əsasən kompleksmələgəlmə HASnaf ilə lantanoid ionları arasında bidentat karboksil qrupu və asetil qrupunda olan oksigen atomu arasında koordinasiya hesabına əmələ gəlir. Termiki analizin nəticələrinə uyğun olaraq temperatur $150^\circ C$ – dən yüksək olduqda krstallaşma suyu itir. Temperatur $260^\circ C$ yüksək olduqda isə termiki quruluş dəyişikliyi baş verir. Udma spektrlərinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, $Nd(Asnaf)_3$, $Sm(Asnaf)_3$, $Eu(Asnaf)_3$, $Tb(Asnaf)_3$ kompleksləri görünən spektr sahəsində maksimum işıq udur. Alınan komplekslərdən lüminesent materialların hazırlanmasında istifadə oluna bilər.

Açar sözlər:asetil naftoy turşusu, spektr, lantanoidlər, termiki analiz.

Lantanoidlərin koordinasiya birləşmələrinin sintezi, müxtəlif fiziki və kimyəvi metodlarla tədqiqi koordinasiya kimyanın mühüm məsələsidir [1]. Buna səbəb bu tip komplekslərdən müxtəlif lüminoforların hazırlanmasıdır. Məlumdur ki, bir sıra aromatik karbon turşuları praktiki olaraq

rəngsiz olub, əmələ gətirdikləri kompleks birləşmələr kifayət qədər davamlıdır, görünən spektr sahəsində (400-600nm) maksimum işıq udur və stabildir. Ona görə də təqdim olunan işdə lantanoidlərin 2-asetil-3-naftoy turşusu (HASnaf) ilə kompleks birləşmələrinin sintezi və xassələrinin tədqiqi verilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

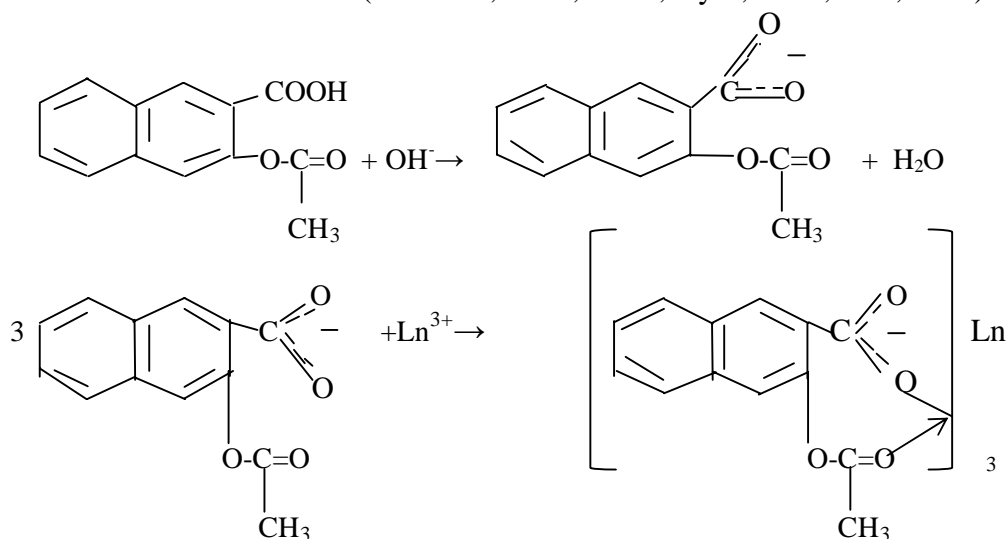
İşdə istifadə olunan 2-asetil-3- naftoy turşusu (HASnaf) spirt-su məhlulundan yenidən kristallaşdırılmaqla təmizlənmişdir. $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (a.k.t.), $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (a.k.t.), $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (a.k.t.), $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (a.k.t.), $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (a.k.t.) duzlarından istifadə olunmuşdur.

İQ-spektrlər UR-20 spektrometrində KBr tabletində, 400-4000sm-1 intervalında çəkilmişdir.

Termoqravimetrik analiz Q-1500 D cihazında $80-750^\circ C$ intervalında 10dər/dəq

sürətlə aparılmışdır. Udma spektri SF-26 spektrofotometrində ($l=1\text{sm}$) otaq temperaturunda çəkilmişdir.

$Ln(Asnaf)_3 \cdot 3H_2O$ sintezi. 2-asetil-3-naftoy turşusundan götürülmüş 0.2q (0.86mmol) nümunənin üzərinə 5ml su əlavə edib, onun üzərinə pH 5 olana qədər natrium hidrokسيد məhlulu tökülür. Alınan qarışıqın üzərinə lantanoidlərin nitrat duzu məhlulu (0.202 mmol) əlavə edilir. Alınan reaksiya qarışıqı otaq temperaturunda kristal çöküntü alınana qədər buxarlandırılır. Çıxım 70%.

Sintez sxemi ($Ln = Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}$)

Alınan birləşmələrdə lantanoidlərin miqdarı arsenazo 1 iştirakı ilə kompleksometriki təyin edilmişdir [2]. Bunun üçün alınan çöküntüdən müəyyən miqdar nümunə götürülüb, yandırılaraq közərdilmiş, alınan

lantanoid oksidləri xlorid turşusunda həll edilərək, kimyəvi analiz metodu ilə birləşmələrdəki elementlərin miqdarı tapılır (cədvəl 1).

Cədvəl 1. Kompleks birləşmələrin element analizinin nəticələri.

Birləşmə	Çıxım, %	Birləşmənin formulu	Tapılmış/hesablanmış, %		
			Ln	C	H ₂ O
Nd(Asnaf) ₃ ·3H ₂ O	66.80	C ₃₉ H ₂₁ O ₁₂ Nd·3H ₂ O	16.34/16.21	52.76/52.70	5.98/6.08
Sm(Asnaf) ₃ ·3H ₂ O	69.00	C ₃₉ H ₂₁ O ₁₂ Sm·3H ₂ O	16.80/16.77	52.30/52.34	6.10/6.04
Eu(Asnaf) ₃ ·3H ₂ O	70.40	C ₃₉ H ₂₁ O ₁₂ Eu·3H ₂ O	16.80/16.96	52.34/52.23	6.16/6.02
Dy(Asnaf) ₃ ·3H ₂ O	69.84	C ₃₉ H ₂₁ O ₁₂ Dy·3H ₂ O	17.80/17.88	51.60/51.65	6.04/5.98
Tb(Asnaf) ₃ ·3H ₂ O	70.00	C ₃₉ H ₂₁ O ₁₂ Tb·3H ₂ O	17.74/17.60	51.66/51.82	5.94/5.98
Gd(Asnaf) ₃ ·3H ₂ O	71.00	C ₃₉ H ₂₁ O ₁₂ Gd·3H ₂ O	17.48/17.42	51.72/51.94	5.90/5.99

NƏTİCƏLƏRİN TƏHLİLİ

Kimyəvi analiznin nəticələrinə görə (cədvəl 1) alınan kompleks birləşmələrin tərkibi $Ln(Asnaf)_3 \cdot 3H_2O$ formuluna uyğun gəlir. Burada $Ln = Nd^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}$ -dur.

İQ-spektrdə (cədv.2) alınan kompleks birləşmələrdə C=O qrupun udma zolağı itir. Bu ionlaşmamış karboksil qrupuna aid olub, 1729 cm^{-1} spektr sahəsinə uyğundur. Simmetrik və asimmetrik titrəyiş zolaqlarına

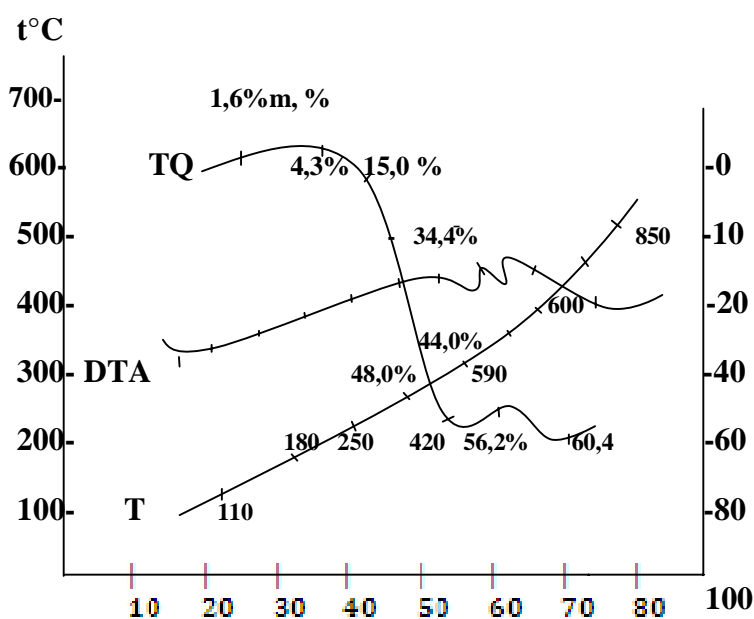
COO⁻ qrupu uyğun gəlir (1400 və 1550 cm^{-1} udma sahəsi). Liqandın asetil qrupunun sürüşməsi asetil qrupunun oksigeninin lantanoidlərlə koordinasiya etdiyini göstərir. Simmetrik və asimmetrik valent tezliklərdəki fərq ionlaşmış karboksil qrupu, sintez edilmiş birləşmələrdə 150 cm^{-1} -dir. Buna əsasən bu nəticəyə gəlmək olar ki, karboksil qrupunun lantanoidlərlə koordinasiyası bidentatdır [3,4].

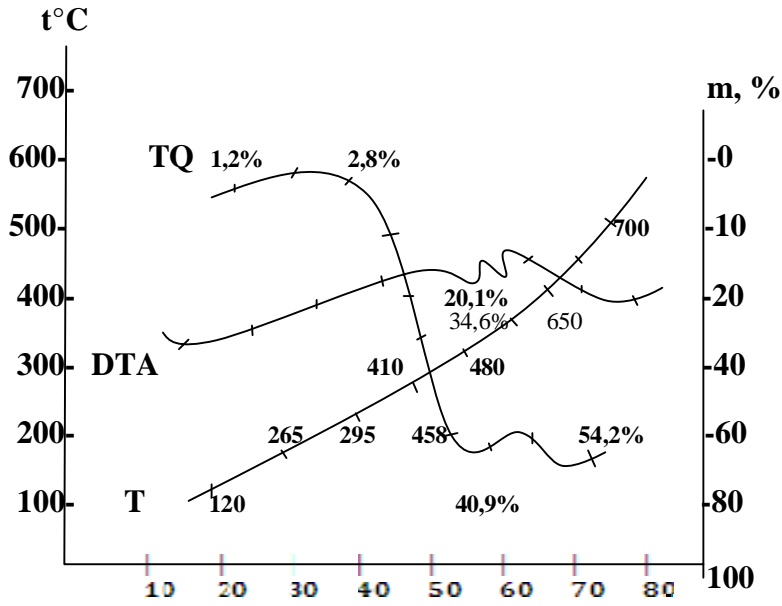
Cədvəl 2. 2-asetil-3-hidroksinaftoy turşusu və onun lantanoidlərlə kompleksinin İQ-spektri.

Udma zolağı	Dalğa ədədi, sm^{-1}						
	HAsnaf	Nd(Asnaf) ₃ ·3H ₂ O	Sm(Asnaf) ₃ ·3H ₂ O	Eu(Asnaf) ₃ ·3H ₂ O	Dy(Asnaf) ₃ ·3H ₂ O	Tb(Asnaf) ₃ ·3H ₂ O	Gd(Asnaf) ₃ ·3H ₂ O
$\nu(\text{O-H})$	3260	3460	3400	3400	3400	3400	3400
$\nu(\text{C=O})$ karboksil	1729	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{C=O})$ asetil	1702	1702	1702	1702	1702	1702	1702
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	-	1553	1554	1553	1551	1553	1553
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	-	1402	1404	1403	1400	1405	1406
$\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	-	151	150	150	148	151	150

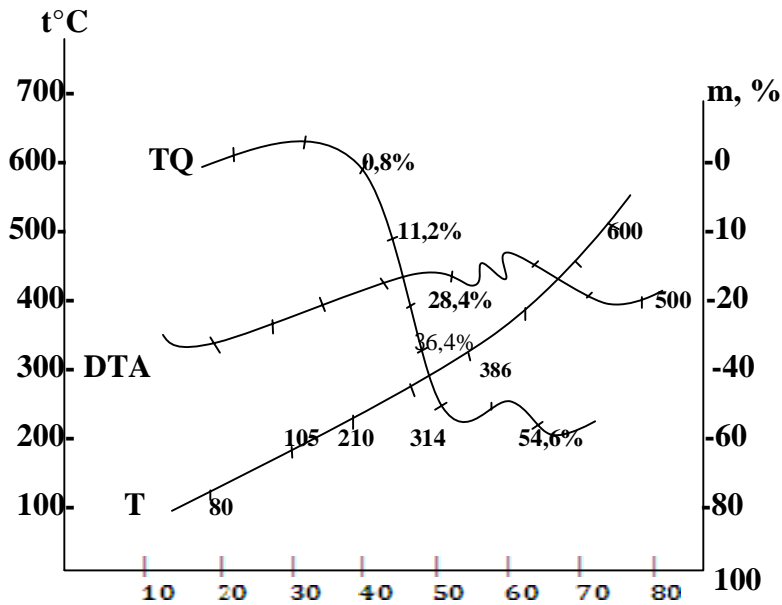
Sintez olunmuş birləşmələrin tərkibini təsdiq etmək, dehidratasiya və termiki davamlılığını müəyyən etmək məqsədi ilə alınmış birləşmələr termogravimetrik analiz metodu ilə tədqiq olunmuşdur. Şəkil 1-də Nd(Asnaf)₃·3H₂O kompleksinin termogramı verilmişdir. Termogramdan görünür ki, 110-150°C temperatur intervalında kütlə dəyişikliyi 6.0%-dir. Bu isə 3 molekul suyun itməsinə təsadüf edir. Temperaturun 150-260°C intervalında kompleks termostabildir.

Temperatur > 260°C olduqda kompleksdə termiki quruluş dəyişikliyi baş verir. Qalıq kütlə 13.30% olub, Nd₂O₃-ə uyğundur. Bu isə Nd(Asnaf)₃·3H₂O tərkibini təsdiq edir. Sm(III) və Tb(III) komplekslərinin termoliz proseslərinin sonu TQ-əyrinin nəticələrinə görə qalıq kütlə uyğun olaraq 13.66 və 14.54% təşkil edir. Bu təcrübi olaraq son məhsulun kütləsinə uyğun gəlir. Alınan son məhsul Sm₂O₃ və Tb₄O₇ oksidlərinə uyğundur. Lantanoidlərin (Ln=Nd,Sm,Tb) derivatoqramları şəkil 1-3-də verilmişdir.

**Şəkil 1.** Nd(C₃₉H₂₁O₁₂)₃ · 3H₂O birləşməsinin derivatoqramı.



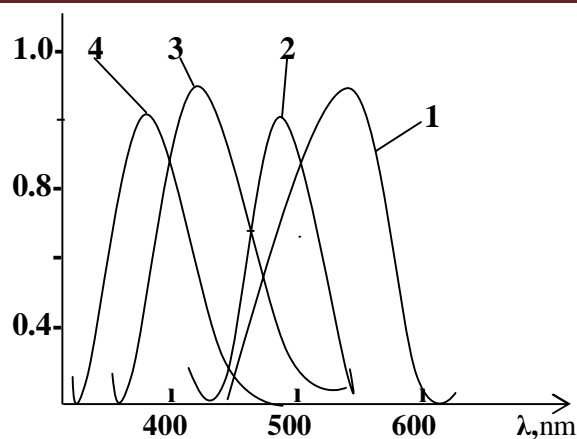
Şəkil 2. $\text{Sm}(\text{C}_{39}\text{H}_{21}\text{O}_{12})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ birləşməsinin derviatogramı.



Şəkil 3. $\text{Tb}(\text{C}_{39}\text{H}_{21}\text{O}_{12})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ birləşməsinin derviatogramı.

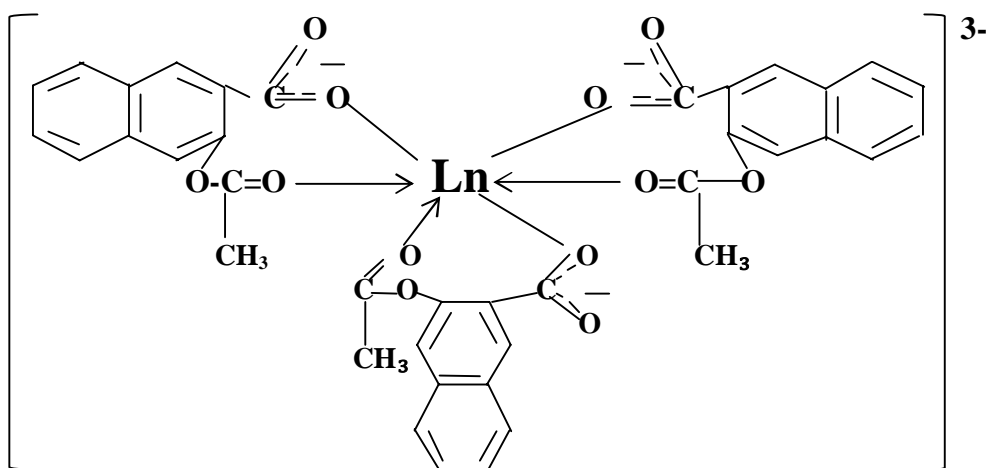
Tədqiqat göstərir ki, alınan komplekslər tsikloheksanolda yaxşı həll olur və ekstraktı $\text{Nd}(\text{Asnaf})_3$ kompleksi intensiv bənövşəyi (560 nm), $\text{Sm}(\text{Asnaf})_3$ sarı (450nm), $\text{Eu}(\text{Asnaf})_3$ açıq sarı (400nm), $\text{Tb}(\text{Asnaf})_3$ açıq qırmızı (510nm) rəngli olub,

görünən spektr sahəsində işıq udur (şəkl.4), $\text{Gd}(\text{Asnaf})_3$ kompleksləri rəngsiz olub, görünən spektr sahəsində işıq udmur. Sintez edilmiş komplekslər lümonofor materialların istehsalında istifadə oluna bilər.



Şəkil 4. Lantanoidlərin 2-asetil-3-naftoy komplekslərinin tsikloheksanol ekstraktının udma spektri: 1 - $\text{Nd}(\text{C}_{39}\text{H}_{21}\text{O}_{12})_3$ (560nm), 2 - $\text{Sm}(\text{C}_{39}\text{H}_{21}\text{O}_{12})_3$ (450nm), 3 - $\text{Eu}(\text{C}_{39}\text{H}_{21}\text{O}_{12})_3$ (400nm), 4- $\text{Tb}(\text{C}_{39}\text{H}_{21}\text{O}_{12})_3$ (510nm) ($C_{\text{Ln}}=C_{\text{Asnaf}}=2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$; $\text{pH}=5$; $l=0,5\text{sm}$, FER-56M).

Alınan kompleks aşağıdakı formula uyğun gəlir:



ƏDƏBİYYAT

1. Karkova M.A., Vitukhanovskiy A.G., Bockarev M.N. Sintez i issledovanie lyuminessiruyushikh koordinatsionnikh soedineniy lantanoidov.// *Uspekhi khimii*. 2005. m.74. №12. s.1193.
2. Pechkova V.M., Gromova M.I. Metodi absorbsionnoy spektroskopii v analiticheskoy khimii. M.: «Vischaya shkola». 1976. s. 213.
3. Spisin V.I., Martinenko L.I. Koordinatsionnaya khimiya redkozemelnikh elementov. M. 1979. s.176.
4. Nakamoto K. Infraqrasnie spektri neorganicheskikh i koordinatsionnikh soedineniy. M.: Mir. 1966. 412 s.

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕОДИМА (III), ЕВРОПИЯ (III), ТЕРБИЯ(III),
ДИСПРОЗИЯ (III), САМАРИЯ(III) И ГАДОЛИНИЯ (III) С
2-АЦЕТИЛ-3-ГИДРОКСИНАФТОЙНОЙ КИСЛОТОЙ**

A.N.Gurbanov, S.S.Yusifova

Синтезированы комплексные соединения Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} с 2-ацетил-3-гидроксинафтойной кислотой (HAsnaf) состава $Ln(Asnaf)_3 \cdot 3H_2O$. По данным ИК-спектроскопии, комплексообразование HAsnaf с ионами лантаноидов осуществляется за счет бидентатно координированных карбоксильных групп. Согласно результатам термического анализа, при температуре свыше $150^\circ C$ комплексы дегидратируются, а при температуре свыше $260^\circ C$ начинается их термодеструкция. На основании спектров поглощения установлено, что комплексные соединения $Nd(Asnaf)_3 \cdot 3H_2O$, $Sm(Asnaf)_3 \cdot 3H_2O$, $Tb(Asnaf)_3 \cdot 3H_2O$, $Eu(Asnaf)_3 \cdot 3H_2O$, $Dy(Asnaf)_3 \cdot 3H_2O$ максимально поглощают свет в видимой области спектра.

Ключевые слова: 2-ацетил-3-гидроксинафтойная кислота, лантаноиды, термический анализ.

**COMPLEX COMBINATIONS OF NEODIUM (III), EUROPIUM (III), TERBIUM (III),
DYSPROSIUM (III), SAMARIUM (III), GADOLINIUM (III) WITH 2-ACETYL-3-
HYDROXYNAPHTHOIC ACID**

A.N.Gurbanov, S.S.Yusifova

Complex combinations of Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} with 2-acetyl-3-hydroxynaphtoic acid (HAsnaf) of $Ln(Asnaf)_3 \cdot 3H_2O$ have been synthesized. According to IR-spectrography data, Asnaf complex formation with ions of lanthanides is carried out at the expense of bidentate-coordinated carboxyl groups. Following the results of thermal analysis, complexes are dehydrated at temperature above $150^\circ C$ and thermo-destroyed at temperature above $260^\circ C$. According to absorption spectrums, it has been established that $Nd(Asnaf)_3$, $Sm(Asnaf)_3$, $Eu(Asnaf)_3$, $Tb(Asnaf)_3$ complexes absorb maximum light in the visible spectrum space.

Keywords: 2-acetyl-3-hydroxynaphtoic acid, lanthanides, thermal analysis.

Redaksiyaya daxil olub 23.04.2014.