

UOT 547.267,547.457

**MONO- (2- NİTROTEREFTALATO)- BİS- (PİRİDİNE) di- Na (1) BİRLƏŞMƏSİNİN
SİNTEZİ VƏ KRİSTAL QURULUŞU****L.N. Məmmədova**

(AMEA-nın akademiki F.Y.Əliyev tərəfindən təqdim edilmişdir)

2-nitrotereftal turşusunun Na duzu sintez olunmuş, monokristalları alınaraq molekulyar və kristal quruluşu tədqiq olunmuşdur. Yeni birləşmə triklinik sinqoniyada kristallaşır və kristal quruluşun kristalloqrafik parametrləri aşağıdakı kimidir: Kimyəvi formulu $C_{42}H_{32}N_6 Na_2O_{26}$, molekul kütləsi 1059,72, intensivlərin ölçülməsi zamanı temperatur – 100,00(10) K, monokristalın ölçüsü $0,43 \times 0,21 \times 0,16 \text{ mm}^3$; Radiasiya $CuK\alpha = 1,54184$; Teta minimum = $4,156^\circ$; Teta maksimum = $75,185^\circ$; Ölçülmüş reflekslərin sayı 18785; Asılı olmayan reflekslərin sayı 4224; Sinqoniya triklinik $\alpha = 96,3890^\circ$, $\beta = 98,336^\circ$, $\gamma = 94,853^\circ$, fəza quruluşu – P-1; Monokristalın sıxlığı $1,636 \text{ q/sm}^3$, kristal qəfəsin parametrləri: $a = 9,6859 \text{ Å}$, $b = 10,4798 \text{ Å}$, $c = 10,8368 \text{ Å}$, kristal qəfəsin həcmi $V = 1075,93 \text{ Å}^3$, qəfəsdə olan molekulaların sayı $Z = 1$, yekun R faktor 0,0332.

Açar sözlər: 2-nitrotereftal turşusu, Na 2-nitrotereftalat, piridin adduktu, triklinik sinqoniya

Giriş

Tərkibində 2 karboksil qrupu və bir nitroqrup olan benzoy turşusunun nitro törəməsi 2-nitrotereftal turşusu kompleks əmələ gətirir ki, liqand kimi tədqiqatçılar tərəfindən tətbiq olunaraq bir sıra kompleks birləşmələr sintez olunmuşdur [1,2,3,4,5]. Benzol həlqəsində yerləşən nitroqrup NO_2 bir karboksil qrupuna görə orta vəziyyətdə olduğundan liqandın reaksiyaya daxilolma qabiliyyətinə təsir edərək, karboksil qrupunun hidrogenlərinin qələvi metallarla əvəz olunmasını asanlaşdırır. “Orta effekt” adlanan bu təsir, digər benzoy turşusu törəmələrində – salisil, para-aminosalisil, orto-aminbenzoy, 2-nitro, 5-asetamidbenzoy turşularında da öz təsirini göstərir [5,6,7,8,9].

2-nitrotereftalat Na – duzu keçid elementlərinin metal karboksilatlarını almaq üçün ilkin reaktiv kimi sintez edilir və əvəzetmə reaksiyaları vasitəsilə digər metal karboksilatlarından istifadə edilir.

2-nitrotereftal turşusunun 4-hidroksi-2-nitro tereftalat Na duzu tərəfimizdən sintez olunmuş və kristal quruluşu tədqiq edilmişdir. Burada, karboksil qruplarının birinin hidrogeni Na metalı ilə əvəz olunmuşdur.

Yeni tədqiqat işində karboksil qruplarının hər ikisində olan hidrogen atomları Na metalı

ilə əvəz olunur. Tərkib dəyişməsinin quruluşa təsir effektini təhlil etmək üçün yeni Na duzunun monokristalları sintez edilərək molekulyar və kristal quruluşu öyrənilmişdir.

Eksperimental hissə: Yeni 2-nitrotereftalat-Na duzu aşağıdakı üsulla sintez edilmişdir: 1,68 q (0,02mol) NaHCO_3 duzu 100 ml qaynar ($50-60^\circ\text{C}$) distillə edilmiş suda həll edilir və üzərinə 0,01 mol (2,11qram) 2-nitrotereftal turşusu əlavə edilir. Alınmış duz məhlulu süzgəc kağızı vasitəsilə süzülür və otaq temperaturunda qaranlıq yerdə saxlanılır. Alınan kristal çöküntü piridinlə həll edilir və bir neçə gündən sonra monokristallar çökməyə başlayır. Alınmış şəffaf monokristallar süzülərək eksikatora susuz CaCl_2 üzərində sabit çəki alınanaqədər qurudulur. Reaksiyanın çıxımı 84,56% təşkil edir.

Alınmış monokristallar mikroskop altında seçilərək rentgen-quruluş analizi üçün yararlı monokristallar Amerika Birləşmiş Ştatlarının Virciniya Universitetində fəaliyyət göstərən XtaLAB ARC 11 (RNC) avtomatlaşdırılmış difraktometrində kristal quruluşun açılması üçün lazım olan intensivlər toplanmış xüsusi proqramlar [10,11,12] əsasında molekulyar və kristal quruluşu açılmışdır. Kristal quruluşun kristalloqrafik parametrləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1

Nitro-tereftalat Natrium birləşməsinin kristalloqrafik məlumatları

Kimyəvi formulu	$C_{42}H_{32}N_6Na_2O_{26}$	Kristalın ölçüləri	$0,43 \times 0,21 \times 0,16 \text{ mm}^3$
Molekul kütləsi	1059,72	Kristal qəfəsin parametrləri	$a=9,6859 \text{ Å}$ $b=10,4798 \text{ Å}$ $c=10,8368 \text{ Å}$ $v=1075,93 \text{ Å}^3$ $z=1$
Ölçmə temperaturu	100,00(00)K	Kristal qəfəsin həcmi	
Sinqoniya	Triklinik	Qəfəsdə olan molekulun sayı	
Fəza qrupu	P-1	Triklinik bucaqlar	$\alpha=96,3890^\circ$ $\beta=98,336^\circ$ $\gamma=94,853^\circ$
Sıxlığı	$1,636 \text{ q/sm}^3$		
Radiasiya	$\text{CuK}\alpha = 1,54184$		
Teta minimum	$4,156^\circ$		
Teta maksimumu	$75,185^\circ$		
Ölçülmüş reflekslər	18785		
Asılı olmayan reflekslər	4224	Son R- faktor	R= 0,0332

Atomlararası məsafələr cədvəl 2-də, valent bucaqları cədvəl 3-də, molekulun quruluşu şəkil 1-də, qəfəsin həcmi tutmuş və güclü hidrogen rabitələri ilə birləşmiş polimer quruluş isə şəkil 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2

Atomlararası məsafələr d, Å⁰

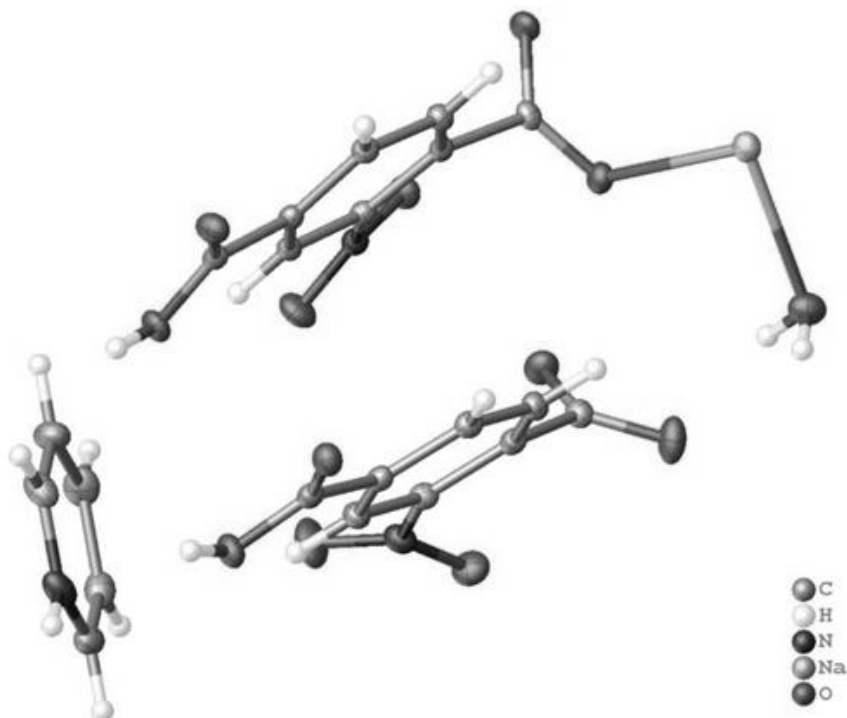
Rabitələr	d, Å ⁰	Rabitələr	d, Å ⁰
O(7) - C(9)	1,2193(16)	C(5) - C(6)	1,3990(17)
O(7) - Na(1)	2,4168(9)	C(5) - C(8)	1,5159(17)
O(2) - C(1)	1,3067(16)	C(5) - C(4)	1,3944(17)
O(3) - C(8)	1,2508(16)	C(6) - C(7)	1,3815(17)
O(4) - C(8)	1,2596(16)	C(7) - C(2)	1,3934(17)
O(4) - Na(1)	2,4857(9)	C(3) - C(2)	1,3931(17)
O(6) - N(1)	1,2278(14)	C(3) - C(4)	1,3903(18)
O(1) - C(1)	1,2245(16)	C(2) - C(1)	1,4962(17)
O(8) - C(9)	1,3163(16)	C(13) - C(14)	1,3949(18)
O(9) - C(16)	1,2294(16)	C(13) - C(12)	1,3960(17)
O(13) - Na(1)	2,3525(10)	C(13) - C(16)	1,5070(17)
O(11) - N(2)	1,2254(15)	C(15) - C(14)	1,3825(18)
O(10) - C(16)	1,2852(16)	C(15) - C(10)	1,3952(18)
O(5) - N(1)	1,2250(14)	C(11) - C(12)	1,3875(18)
O(12) - N(2)	1,2248(16)	C(11) - C(10)	1,3917(18)
N(1) - C(6)	1,4716(15)	C(9) - C(10)	1,4969(17)
N(2) - C(14)	1,4741(16)	C(21) - C(20)	1,370(2)
N(3) - C(21)	1,3416(19)	C(20) - C(19)	1,388(2)
N(3) - C(17)	1,3363(19)	C(18) - C(19)	1,386(2)
C(18) - C(17)	1,373(2)		

Cədvəl 3

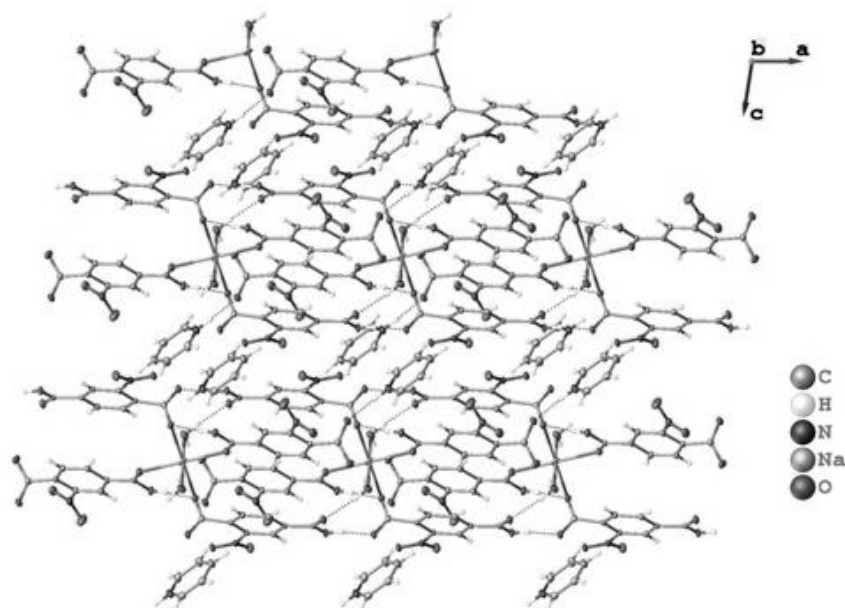
Valent bucaqları, ω dərəcə

Bucaqlar	ω^0	Bucaqlar	ω^0	Bucaqlar	ω^0
C(9)-O(7)-Na(1 ¹)	122,69(8)	O(1)-C(1)-C(2)	121,98(11)	O(9)-C(16)-C(13)	118,84(11)
C(8)-O(4)-Na(1)	114,53(8)	O(3)-C(8)-O(4)	127,67(12)	O(10)-C(16)-C(13)	114,86(11)
O(6)-N(1)-C(6)	117,55(10)	O(3)-C(8)-C(5)	116,28(11)	N(3)-C(21)-C(20)	119,77(13)
O(5)-N(1)-O(6)	123,69(11)	O(4)-C(8)-C(5)	115,89(11)	C(21)-C(20)-C(19)	119,02(13)
O(5)-N(1)-C(6)	118,72(10)	C(14)-C(13)-C(12)	117,51(11)	C(17)-C(18)-C(19)	119,33(13)
O(11)-N(2)-C(14)	118,03(11)	C(14)-C(13)-C(16)	121,58(11)	C(18)-C(19)-C(20)	119,66(13)
O(12)-N(2)-O(11)	124,23(11)	C(12)-C(13)-C(16)	120,17(11)	N(3)-C(17)-C(18)	119,48(13)
O(12)-N(2)-C(14)	117,74(11)	C(14)-C(15)-C(10)	118,19(12)	O(7 ²)-Na(1)-O(7 ³)	180,00(18)
C(17)-N(3)-C(21)	122,73(12)	C(12)-C(11)-C(10)	121,12(11)	O(7 ³)-Na(1)-O(4)	84,65(3)
C(6)-C(5)-C(8)	124,85(11)	C(13)-C(14)-N(2)	119,21(11)	O(7 ³)-Na(1)-O(4 ⁴)	95,35(3)
C(4)-C(5)-C(8)	117,77(11)	C(15)-C(14)-N(2)	117,47(11)	O(7 ²)-Na(1)-O(4 ⁴)	84,65(3)
C(5)-C(6)-N(1)	119,84(11)	C(15)-C(14)-C(13)	123,31(11)	O(7 ²)-Na(1)-O(4)	95,35(3)
C(7)-C(6)-N(1)	117,25(11)	O(7)-C(9)-O(8)	124,50(11)	O(4)-Na(1)-O(4)	180,00(4)
C(7)-C(6)-C(5)	122,86(11)	O(7)-C(9)-C(10)	122,014(11)	O(13)-Na(1)-O(7 ³)	86,24(3)
C(6)-C(7)-C(2)	118,72(11)	O(8)-C(9)-C(10)	113,46(11)	O(13 ⁴)-Na(1)-O(7 ²)	86,24(3)
C(4)-C(3)-C(2)	120,52(11)	C(11)-C(12)-C(13)	120,16(12)	O(13)-Na(1)-O(7 ²)	93,76(3)
C(7)-C(2)-C(1)	120,74(11)	C(3)-C(4)-C(5)	120,75(12)	O(13 ⁴)-Na(1)-O(7 ³)	88,17(3)
C(3)-C(2)-C(7)	119,73(11)	C(15)-C(10)-C(9)	121,45(11)	O(13)-Na(1)-O(4)	88,17(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119,52(11)	C(11)-C(10)-C(15)	119,71(11)	O(13 ⁴)-Na(1)-O(4)	91,83(3)
O(2)-C(1)-C(2)	112,79(10)	C(11)-C(10)-C(9)	118,85(11)	O(13)-Na(1)-O(4 ⁴)	91,83(3)
O(1)-C(1)-O(2)	125,22(12)	O(9)-C(16)-O(10)	126,29(12)	O(13 ⁴)-Na(1)-O(13)	180,0(3H)

Yeni birləşmənin molekulyar və kristal quruluşları şəkil 1 və 2-də verilmişdir.



Şəkil.1. Yeni pirazin adduktunun kristal quruluşu



Şəkl. 2. Yeni kompleks birləşmənin qəfəsdə yerləşən polimer quruluşu

Alınan nəticələrin təhlili: şəkil 1-dən göründüyü kimi ikiəsəli turşu olan 2-nitroreftal turşusunda karboksil qruplarının hər birində hidrogen atomları Na metalı ilə əvəz olunaraq normal duz əmələ gətirmişdir. Yeni birləşmənin rentgen-quruluş analizi zamanı keyfiyyətli monokristalını almaq üçün piridinlə həll edilmiş və çökdürülərək yeni birləşmə alınmışdır. Və məlum olmuşdur ki, piridin molekulları mərkəzi atomla koordinasiya daxil olmur, güclü hidrogen rabitələri ilə piridin molekulu birləşərək addukt əmələ gətirir. Karboksil qruplarının oksigenlərindən biri metalla ion rabitəsi yaradır ($\text{Na}(1)\text{-O}(7)=2,4168\text{\AA}$, $\text{Na}(1)\text{-O}(4)=2,485\text{\AA}$).

Piridin molekulunda olan donör azot atomları benzol həlqəsində olan nitroqrupların oksigenləri ilə güclü rabitə yaradır. ($\text{N}(1)\text{-O}(6)=1,227\text{\AA}$, $\text{N}(1)\text{-O}(5)=1,225\text{\AA}$, $\text{N}(2)\text{-O}(12)=1,224\text{\AA}$).

Nəticə

2-nitroreftal turşusunun normal Na duzu sintez olunmuş, rentgen-quruluş analizi üçün keyfiyyətli monokristalları alınaraq avtomatlaşdırılmış XtaLAB ARC11 difraqtometrində molekulyar və kristal quruluşu açılmışdır. Məlum olmuşdur ki, Na metalı karboksil qruplarının hidrogen atomlarını əvəz edir. Na-O rabitəsi – $2,35818\text{\AA}$ -ya bərabər olub, ion tipindədir.

Molekulda olan 4 su molekulu oksigen vasitəsilə Na metalı ilə kovalent tipli rabitə yaradır və metalın koordinasiya ədədini 6-ya çatdırır. Su molekullarının oksigen atomu ilə Na metalı arasındakı rabitə $2,3855\text{\AA}$ olub, karboksil rabitəsindən bir qədər uzundur.

Liqandda olan benzol həlqəsində C-C rabitəsi, digər benzoy turşusu törəmələrində olduğu kimi $1,89\text{\AA}$ -ya bərabərdir. Bu tərtibdə olan rabitə uzunluqları quruluşun ion tipində olmasını təstiq edir.

Quruluşda olan piridin molekulu Na metalı ilə rabitə yaratmır. Lakin güclü hidrogen rabitəsi ilə monomer molekulları bir-birinə tikir.

ƏDƏBİYYAT

1. Carter K.P., Kalajm., A. Cahil C.L. catena – bis - (benzoate) – dioxo- Uranium (VI). Cryst. Eng. Comm. (2018). 20, p. 4916-4921
2. Jian L. W., Zhao Y.D. Shi B.D. Yong H.X. bis (Benzoate) – dioxo – bis
3. Mougél V., Biswas B., pacaut J., Mazzanti M. Bis (benzoato)-dioxo-bis (piridine) – Uranium(VI). Chem Commun. (2010). 40, p. 8648-8651
4. Deltel N.P., Cahil C. L. Bis – (brombenzoato) – diaqua – bis (4-brombenzoato-tetraoxo) di – Uranium (VI). Chem. Commun. (2011), 47, p. 6114-6119
5. Carter K.P., Kalaj M., Kemidge A., Cahil, Catena (bis – 3 – brombenzoato) – dioxo – Uranium (VI). Cryst. Eng. Com (2019), 23, p. 3415-3421

6. Deltel N.P., cahil C.L., bis (4 – iodobenzoato) - diaqua - bis (4 – iodobenzoato) – tetraoxo – di Uranium (VI)
7. Сержин В.Н., Григорьев М.С., Федосев С.П., Синтез и исследование структуры 2- фторбензоата U (VI)// Радиохимия (2019), №3, p. 217-222
8. Ya – Nan – Ren, Wei Xu, zhou X., yue – Qing Z. 1,3 – bis (pyridinium – 4 – yi) propane bis (4 – nitrobenzoato) – dioxo – Uranium (VI)
9. Nawaz M. Tahir., Dincer Ülkü and Elman M.Movsumov Structure of Cesium 3,5 inirbenzoate dihidrat Acta Cryst. (1996), c52, p. 1449-1451
10. Dolomanov, Oleg V; Bourhis, Luc J; Gildea, Richard J; Howard, Judith A. K; Puschmann, Horst. OLEX2: a

complete structure solution, refinement and analysis program. Journal of applied crystallography, 2009-04-01, v.42 (2), p. 339-341

11. Sheldrick, George M. SHELXT – Integrated space – group and crystal – structure determination// Acta crystallographica. Section A, Foundations and advances, 2015-01, v.71 (1), p. 3-8

12. Bourhis, Luc J; Dolomanov, Oleg V; Gildea, Richard J; Howard, Judith A. K; Puschmann, Horst. The anatomy of a comprehensive constrained, restrained refinement program for the modern computing environment – Olex2 dissected// Acta crystallographica. Section A, Foundations and advances, 2015-01, v. 71 (1), p. 59-75

*Azərbaycan Dövlət Aqrar Universiteti, Gəncə şəhəri
safarova.lala.86@mail.ru*

SYNTHESIS AND STRUCTURAL INVESTIGATION OF MONO-(2-NITROTEREPHTHALATO)-DI(PYRIDINE)-DI SODIUM TRHYDRATE

L.N. Mammadova

A new compound of 2-nitroterephthalic acid with sodium metal has been synthesized. Single crystals for X-ray diffraction analysis have been obtained. The molecular crystal structures of the new pyridine adduct have been deciphered. The crystallographic parameters are as follows: chemical formula $C_{42}H_{32}N_6Na_2O_{26}$, molecular weight 1059.72, intensity measurement temperature – 100.00(10) K, single crystal dimensions 0.43x0.21x0.16 mm³, CuK α radiation = 1.54184Å, theta minimum = 4.1560, theta-maximum = 75.1850, number of obtained reflections 18785, number of independent reflections 4224, triclinic syngony, space group P-1, single crystal specific gravity d = 1.636 g/cm³, unit cell parameters: a = 9.6859Å, b = 10.4798Å, c = 10.8368Å, triclinic cell angles α = 96.3890°, β = 98.336°, γ = 94.853° unit cell volume V = 1075.93 Å³, number of molecules in the cell Z = 1, the final R-factor is 0.0332.

It has been established that metal Na is coordinated with the carboxyl group of the ligand according to the ionic type: Na(1)-O.

The pyridine molecules are not coordinated by the metal using strong hydrogen bonds to crosslink the monomeric molecules into a polymer chain.

Keywords: 2-nitro-terephthalate Na(1), ionic structure, pyridine adduct, triclinic syngony

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОНО-(2- НИТРОТЕРЕФТАЛАТО)- ДИ (ПИРИДИН)- ДИ НАТРИЯ ТРИГИДРАТА

Л.Н. Мамедова

Синтезировано новое соединение 2- нитротерефталевой кислоты с металлом натрия. Получены монокристаллы для рентгенструктурного анализа. Расшифрованы молекулярные кристаллические структуры нового пиридинового аддукта. Кристаллографические параметры следующие: химическая формула $C_{42}H_{32}N_6Na_2O_{26}$, молекулярный вес 1059,72, температура при измерении интенсивности – 100,00(10) К, размеры монокристалла 0,43x0,21x0,16 мм³, радиация CuK α = 1,54184Å, тета-минимум = 4,1560, тета-максимум = 75,1850, число полученных рефлексов 18785, число независимых рефлексов 4224, сингония триклинная, пространственная группа P-1, удельный вес монокристалла d= 1,636г/см³, параметры элементарной ячейки: a = 9,6859Å, b= 10,4798Å, c= 10,8368Å, углы триклинной ячейки α = 96,3890°, β = 98,336°, γ = 94,853°, объем элементарной ячейки V = 1075,93 Å³, число молекул в ячейке Z = 1, окончательный R-фактор- 0,0332.

Установлено, что металл Na координируется с карбоксильной группой лиганда по ионному типу: Na(1)-O.

Молекулы пиридина не координируются металлом с помощью сильных водородных связей сшивают мономерные молекулы в полимерные цепочки.

Ключевые слова: 2- нитро-терефталат Na(1), ионная структура, аддукт пиридина, триклинная сингония