

## Тəbiət elmləri

УДК 546.817;847.583;548.737

**Ф.Б.Алиева<sup>1</sup>, М.К.Муншиева<sup>1</sup>, П.С.Сафарова<sup>2</sup>, С.Р.Мамедова<sup>1</sup>**  
Министерство Науки и Образования Азербайджана Институт  
Катализа и Неорганической Химии имени академика М.Нагиева<sup>1</sup>  
Мингячевирский Государственный Университет<sup>2</sup>  
*fira.chemistry@mail.ru*

### ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА Mn (II) С 1,2,4,5-БЕНЗОЛТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

<https://doi.org/10.30546/2520-2049.72.3.2024.311>

**Ключевые слова:** марганец, пиromеллитовая кислота, аквакомплекс, водородная связь, термическая устойчивость

Синтезирован биядерный комплекс марганца (II) с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотой  $Mn_2[C_6H_2(COO)_4(H_2O)_6]$ , обладающий супрамолекулярной структурой. Методами элементного, рентгенографического, ИК-спектроскопического и дифференциально-термического анализов изучены состав и строение комплекса. На основе анализов установлены индивидуальность и химическая формула  $Mn_2[C_6H_2(COO)_4(H_2O)_6]$  комплексного соединения, а также изучен процесс его термического разложения. Показано, что оно устойчиво до 110 °C. В температурном интервале 300-550 °C происходит разложение безводного комплекса и выгорание органического остатка, конечным продуктом остается  $MnO$ . По результатам проведенных исследований установлено, что в координацию каждого центрального атома входят четыре атома кислорода двух карбоксильных групп по хелатному типу и два атома кислорода двух молекул воды. Таким образом координационное число марганца дополняется до 6 и координационный полиэдр марганца-октаэдр.

*F.B.Əliyeva, M.K.Munşiyeva, S.R.Məmmədova, P.S.Səfərova*

### 1,2,4,5-BENZOLTETRAKARBON TURŞUSU İLƏ Mn(II) KOMPLEKSİNİN TƏDQİQİ

**Açar sözlər:** manqan, piromellit turşusu, akva kompleks, hidrogen rabitəsi, termiki davamlıq

Supramolekulyar quruluşa malik olan Mn(II) 1,2,4,5-benzoltetrakarbon turşusu ilə ikinüvəli kompleksi sintez edilmişdir. Elementar, rentgenoqrafik və derivatoqrafik analizi üsullarından istifadə etməklə kompleks birləşmənin tərkibi və quruluşu

öyrənilmişdir. Analizin nəticələri əsasında kompleks birləşməsinin individuallığı və kimyəvi formulu  $Mn_2 [C_6H_2(COO)_4 (H_2O)_6]$  müəyyən edilmiş həmçinin istiliklə parçalanma prosesi tədqiq edilmişdir.  $110^0$  C-ə qədər davamlı olduğu göstərilmişdir. Susuz kompleks birləşmənin parçalanması  $300^0$ - $550^0$ C temperatur intervalında gedir, üzvi qalıqlar yanır və son məhsul kimi  $MnO$  qalır. Tədqiqatların nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, hər bir mərkəzi atomun koordinasiyasına xelat tipli iki karboksil qrupunun dörd oksigen atomu və iki su molekulunun iki oksigen atomu daxildir. Beləliklə, manqanın koordinasiya ədədi 6-ya tamamlanacaq və manqanın koordinasiya poliedri oktaedr olacaqdır.

*F.B.Aliyeva, M.K.Munshiyeva, S.R.Mammadova, P.S.Safarova*

## **STUDY OF Mn(II) COMPLEX WITH 1,2,4,5- BENZENETETRA CARBOXYLIC ACID**

**Keywords:** manganese, pyromellitic acid, aqua complex, hydrogen bond, thermal stability

A binuclear complex of Mn(II) 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid with a supramolecular structure was synthesized. The composition and structure of the complex compound were studied using elemental, X-ray diffraction, and derivatographic analysis methods. Based on the results of the analysis, the individuality and chemical formula of the complex compound  $Mn_2 [C_6H_2(COO)_2(H_2O)_6]$  was determined, and its thermal decomposition process was studied. It has been shown that this complex is stable up to  $110^0$ C. Decomposition of the anhydrous complex takes place in the temperature range of  $300$ - $550^0$ C, organic residues are burned, and  $MnO$  remains as the final product. According to the research results, it was determined that the coordination of central atom includes four oxygen atoms of two carboxyl groups of chelate type and two oxygen atoms of two water molecules. Thus, the coordination number of manganese will be rounded to 6, and the coordination polyhedron of manganese will be an octahedron.

### **Введение**

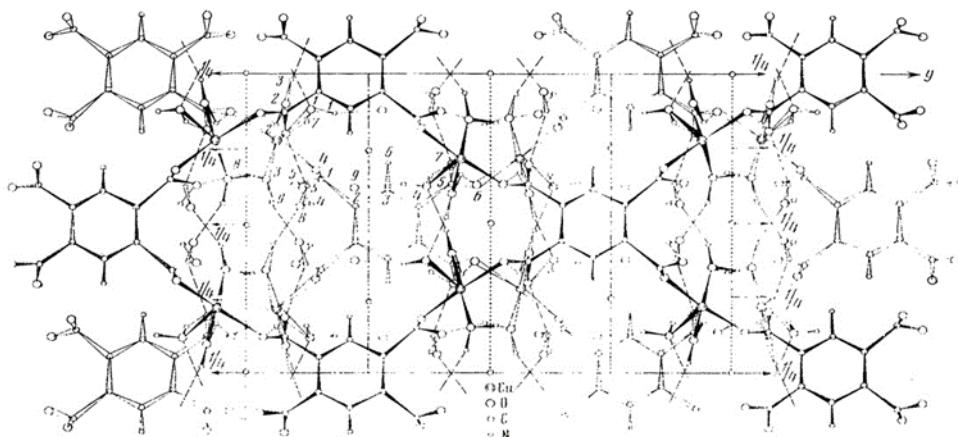
Ранее нами были синтезированы карбоксилаты двухосновных кислот, в частности фталевой и терефталевой. Установлено, что они имеют соответственно зигзагообразную и ленточную структуры, которые с органическими кислотами (уксусной и муравьиной) дают соединения включения типа «гость-хозяин» [2, 4, 6, 7, 8, с.100–112, с.43–47, с.1181–1186, с.77–90, с. 1183–1189]. Некоторые из этих комплексов удачно применяются в нефтяной промышленности, именно благодаря их свойствам клатрообразования самосброской со смолами [5, 26, с.117–126, с.16–20]. Установлено, что при взаимодействии этих комплексов с нефтью возникают невалетные стекинг взаимодействия между пористыми координационными полимерами и хроматическими ассоциатами,

содержащимися в нефти, которые разрушают эти ассоциаты на мелкие фрагменты, что обеспечивает снижение вязкости нефти и улучшает ее текучесть.

В настоящее время структурный дизайн координационных полимеров продолжает привлекать внимание исследователей во всем мире из-за его уникальных особенностей, таких как универсальность [10, 13, 21, с.5419, с.733-734, с.64-65], структура [19, с.565], топология сети [20, с.1-2]. Координационные полимеры применяются во многих областях, включая очистку сточных вод [24, с.4-5], хранение и сепарацию газа [17,18 с.1477], гетерогенный катализ [22, с.1-3], нелинейная оптика [11 с. 8372-8375], доставка лекарств [12, с.60-62] и т.д.

Были изучены комплексные соединения меди (II), кобальта (II), цинка (II), железа (II) и (III) с пиromеллитовой кислотой. Установлено, что указанные соединения также образуют изоморфную структуру [25, 26, 28, 29, с.12–17, с.10–16, с.6-8, с.1–5].

Установлено, что образование таких типов соединений непосредственно связано с их структурами. Благодаря своим полимерно-канальным структурам, они включают в себя различные молекулы. Количество включаемых молекул зависит от размера и геометрических форм каналов и их соответствия размеру и форме этих молекул. Из этой серии расшифрована кристаллическая структура декагидратного комплекса меди (II) (рис.1) [9, с1532-1538].



*Рис.1. Кристаллическая структура комплексного соединения  $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_2$*

Из структуры данного соединения видно, что комплекс состоит из полимерных сеток параллельной плоскости (011). Кислотный анион для координационного воздействия использует все четыре карбоксильные группы.

В состав кристаллического соединения кроме координационно связанных с атомами меди молекул воды входят также две молекулы кристаллизационной воды, которые с помощью водородных связей, охватывающих все атомы кислорода, связывают слои в единое целое в виде кристаллической 3D структуры.

Целью настоящей работы является синтез супрамолекулярного комплекса марганца (II) с пиromеллитовой кислотой и исследование его структурно-химических особенностей.

Бензолтетракарбоновая или пиromеллитовая кислота-поликарбоксилат является центросимметричным соединением. Это важный мультиидентатный лиганд [14, 23, с.995-996, с.1-4,], благодаря четырем карбоксильным группам он может проявлять различные типы координации с получением многочисленных координационных полимеров, одномерных цепочек, двумерных слоев и трехмерных сетей [15, 16, 30, с.65-69, с.385, с.207].

Марганец (II) имеет  $(3d^5 4s^2)$  валентные электроны, которые являются структурными направляющими агентами и могут приводить к искажению координационной конфигурации центрального металла, обуславливающим уникальные свойства материалов на основе марганца.

### Экспериментальная часть

Реагенты были приобретены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки. Свежекипяченая дистиллированная вода использовалась на протяжение всего синтеза соединения.

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе Commander Sample ID (Coupled Two Theta) с медным катодом.

ИК-спектр поглощения снимали на приборе Nicole 1810 фирмы Thermo Scientific, в области  $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом масле при комнатной температуре.

Дериватограммы записывались на дериватографе STA-449, F-3 (ФРГ) в азотной среде.

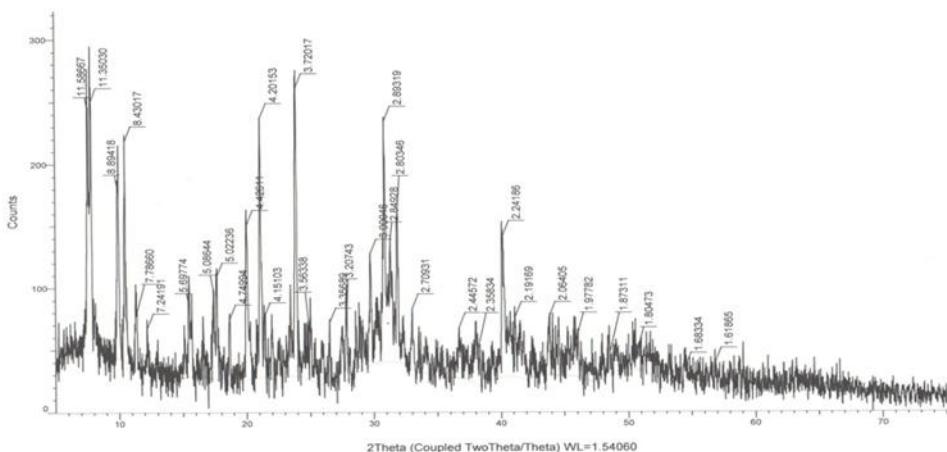
Элементный анализ на С, Н выполнен на анализаторе CHNSO<<E>> фирмы ERBA. Содержание металлов рассчитывали из кривой потери массы по количеству оксида, полученного после нагревания на дериватографе до  $800^{\circ}\text{C}$ . Для синтеза комплексного

соединения использовали,  $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  (хч) и пиromеллитовую кислоту  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{COOH})_4$  (хч).

Соединение было получено взаимодействием стехиометрического количества соединения металла и лиганда (2:1) в водном растворе. Для получения комплекса к 1 моль пиromеллитовой кислоты постепенно прибавляли сначала 100 мл дистиллированной воды, а затем порциями добавляли 4 моль  $\text{NaHCO}_3$  в водной среде с перемешиванием при 80°C. К полученному горячему раствору прибавляли водный раствор 2 моль  $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  соли, давали остить до комнатной температуры и фильтровали. Полученный осадок сначала промывали несколько раз дистиллированной теплой водой, а потом бензолом и высушивали вначале на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 50°C. Поликристаллический порошок бледно-розового цвета. Выход продукта синтеза (85%).

### Результаты и обсуждение

Анализный расчет для продукта синтеза: С 23,90%; Н 3,41%; Mn 23,36%; О-остальное 49,35. Химическая формула комплексного соединения по результатам элементного анализа  $\text{Mn}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_6$  ( $\text{L}=\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4$ ), ( $M_b=467,50$ ).



**Рис.2. Рентгенограмма координационного соединения  $\text{Mn}_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_6]$**

Анализ рентгенограммы показал, что полученное соединение состоит из одной фазы и оно не очень высококристаллично, но на дифрактограмме имеются четкие интенсивные максимумы, которые распространены по всем углам, а также соединение имеют высокую симметрию. В дифрактограмме этого соединения все максимумы хорошо идентифицируются с максимумами  $a=11.58$ ,  $b=8.89$ ,  $c=7.78$  Å.

ИК-спектр комплексного соединения представлен на рис. 2. Откуда видно, что в области 1593,63 и 1462,88 см<sup>-1</sup> появляется четкая полоса, которая относится касимметричной (vas) и симметричной (vs) полосам поглощения карбоксильных групп тетраанионапиromеллитовой кислоты. Значение разности  $\Delta[v\alpha(\text{CO}_2^-)-v\text{c}(\text{CO}_2^-)]$ , которое составляет 130 см<sup>-1</sup> показывает, что карбоксилатные анионы пиromеллитовой кислоты имеют хелатную бидентатную функцию [1, 3 с.190-195].

Кроме этого в ИК-спектре имеется широкая полоса поглощения при 3600–3200 см<sup>-1</sup>, (ассимметричные и симметричные) валентные колебания OH-групп воды и при 1663–1600 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания НОН), которые характерны для кристаллизационных молекул воды.

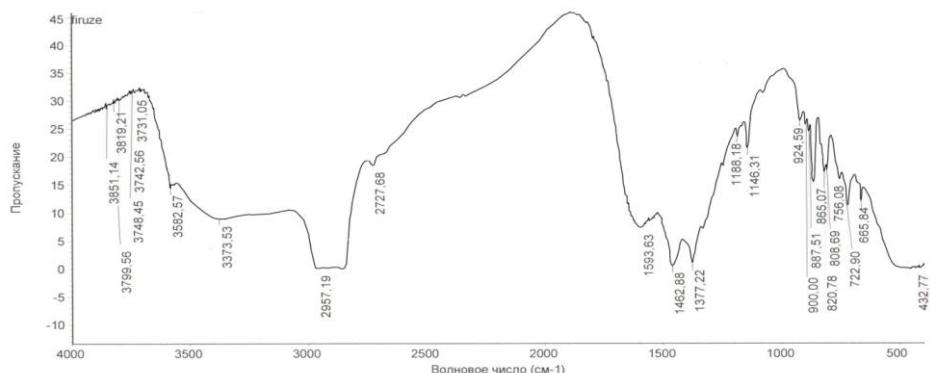
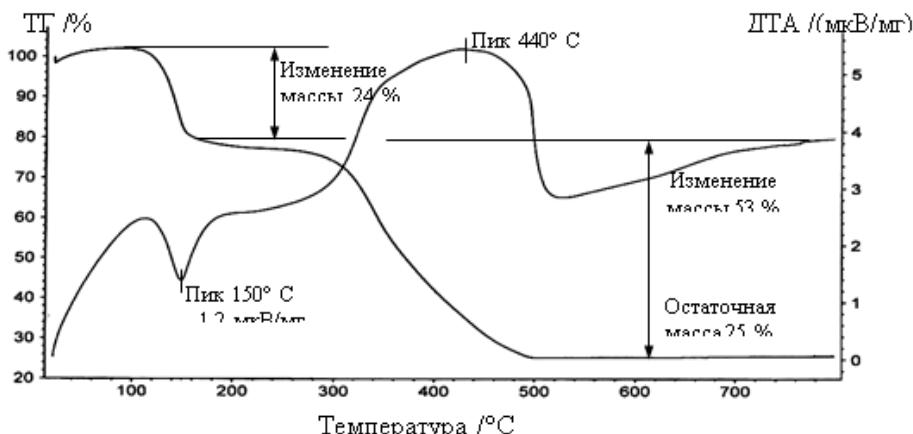


Рис.3. ИК-спектр координационного соединения  $\text{Mn}_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_6]$

Для определения количества, температуры удаления и характера дегидратации и в целом, термической деструкции комплексного соединения, проведен термогравиметрический анализ в температурном интервале от 20–900°C (скорость нагревания 10°/мин, эталон  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , атмосфера  $\text{N}_2$ , ТГ корр./диап.измер. 000/35000мг).



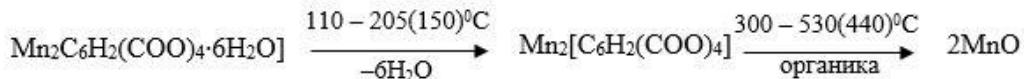
**Рис.4.** Термогравиограмма комплексного соединения  
 $Mn_2[C_6H_2(COO)_4(H_2O)_6]$

Разложение комплексного соединения гексааквабисбензол1,2,4,5-тетракарбонато димарганца (II) начинается при 110°C в температурном интервале 110–205°C и сопровождается неглубоким, чётким эндотермическим эффектом с максимумом при 150°C и соответствует удалению шести молекул воды.

Экспериментальное значение потери массы составляет 24% (вычислено 22,98%). Удаление молекул воды с одним четким эндометрическим эффектом и достаточно высокой температурой (110–205°C) показывают, что они являются координационными и сильно связаны с центральным атомом.

Промежуточный безводный комплекс устойчив до 300°C, что крайне редко для комплексных соединений. При 300°C постепенно в температурном интервале 300–530°C происходит разложение безводного комплекса и выгорание органического остатка с единственным четким экзотермическим эффектом с максимумом 440°C. При этом потеря массы составляет экспериментально 53% (вычислено 49,79%). В виде конечного продукта остается MnO.

Ниже приведена схема твердофазного превращения комплексного соединения:



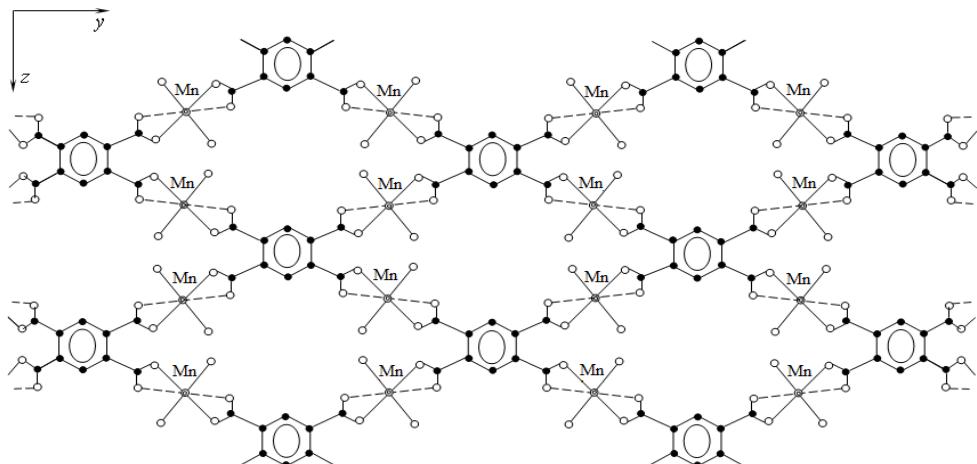
Основные термографические данные комплексного соединения представлены в табл.

**Таблица.**  
*Основные термографические параметры комплексного соединения*

Соединение	T <sub>эндо</sub> , °C	T <sub>экзо</sub> , °C	T <sub>экзо</sub> , °C,	T <sub>эндо</sub> , °C	Убыль массы	
					Найдено	Вычислено
Mn <sub>2</sub> [C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (COO) <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O]						
-6H <sub>2</sub> O	110–205	150			24	22,98
Анион кислоты			300–530	440	53	49,79
MnO					25,0	27,23

Таким образом, результаты термогравиметрического исследования показали, что изученный комплекс имеет химическую формулу Mn<sub>2</sub>[C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(COO)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>], которая хорошо согласуется с формулой, полученной от данных элементного анализа.

Согласно результатам проведенных исследований в координацию каждого центрального атома входят четыре атома кислорода двух карбоксильных групп по хелатному типу и два атома кислорода двух молекул воды и таким образом, координационное число марганца дополняется до 6. Координационный полиэдр марганца-октаэдр.



**Рис.5.** Предполагаемая схематическая комплексная структура комплексного соединения Mn<sub>2</sub>[C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(COO)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]

Остальные молекулы воды в координацию центрального металла не входят, а участвуют в образовании водородных связей. Эти связи соединяют полимерные слои между собой вдоль направлений [010] и

[001]. Таким образом, двумерная структура комплексного соединения посредством водородных связей превращается в 3D структуру.

### Выводы

1. Впервые синтезирован биядерный комплекс марганца (II) с пиromеллитовой кислотой, исследован его состав и дана предполагаемая схематическая структура
2. Показано, что координационный полиэдр марганца-октаэдр
3. Посредством водородных связей двумерная структура комплекса превращается в 3D структуру.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Беллами, Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / –М.: Мир, – 1971.– 318 с.
2. *Ганбаров Д.М., Усубалиев Б.Т., Томуева А.Ш. и др.* Образование соединений включения комплексов кадмия, никеля и кобальта (II) с терефталевой кислотой со слоистой структурой. //Вестник Азербайджанской инженерной Академии. 2013, т.5, №2, с. 100-112.
3. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
4. *Томуева А.Ш., Усубалиев Б.Т., Ганбаров Д.М.* Синтез и структурно-химические исследования клатратных соединений терефталатов меди (II) и кадмия (II) // Химия и химическая технология. 2012, т.55, №2, с. 43-47.
5. *Усубалиев Б.Т., Рамазанова Е.Е., Алиева Ф.Б. и др.* Использованиеnanoструктурных координационных соединений для снижения вязкостей тяжелых товарных нефтей при транспортировке //Научно-технический журнал Проблемы сбора, подготовки транспорта нефти и нефтепродуктов. 2015, №3 (101), с. 117–126.
6. *Усубалиев Б.Т., Томуева А.Ш., Ганбаров Д.М. и др.* Клатратообразование бисфталатадигидроксомоаквадиамия (II) и гексагидрокситетраникеля (II) // Журнал общей химии. 2013, т. 83 (145), №7, с. 1181-1186. Усубалиев Б.Т., Томуева А.Ш., Муншиева М.К. Алиева Ф.Б. и др. Изучение кратратообразования бистерефталатадигидроксодимеди (II) //Вестник Азербайджанской Инженерной Академии. 2014, т. 6, № 3, с. 77 – 90.
7. *Усубалиев Б.Т., Томуева А.Ш., Муншиева М.К. Алиева Ф.Б. и др.* Изучение кратратообразования бистерефталатадигидроксодимеди(II) //Вестник Азербайджанской Инженерной Академии. 2014, т. 6, № 3, с. 77 – 90.
8. *Усубалиев Б.Т., Шабанов А.Л., Томуева А.Ш., Алиева Ф.Б. и др.* Синтез самосборкой невалентных соединений цинка (II) с 1,2 и 1,4-бензодикарбоновыми кислотами //Журн. общей химии. 2014, т. 84, вып. 7, с 1183–1189.

9. Усубалиев Б.Т., Шнурин А.Н., Мамедов Х.С. Кристаллическая и молекулярная структура декагидратного комплекса меди с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотой. // Координационная химия. 1982, в.11, с.1532–1538.
10. Alezi D., Peedikakkal A.M.P., Weselinski L.J., Guillerm V., Belmabkhout Y., Cairns A.J., Chen Z., Wojtas L and Eddaoudi M. *J Am. Chem Soc.*, 2015. V.137. P. 5421 <https://doi.org/10.1021/jacs.5b00450>.
11. An J., Geib S.J. and Rosi N.L. Cation-Triggered Drug Release from a Porous Zinc–Adeninate Metal–Organic Framework // *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, v.131, p.8376; <https://doi.org/10.1021/ja902972w>.
12. ChenX., TongY., M.M. Han, K.L. Cao and Y.L. //2013, v.40, p.62; <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.11.033>.
13. Cook T.R., Zheng Y.R. and Stang P.J. Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal–Organic Materials // *Chem. Rev.*, 2013. V.113, P.734. <https://doi.org/10.1021/cr3002824>
14. Geng J.P., Z.X. Wang, X. He, H.P. Xiao and M.X. Li. A novel 2D coordination polymer based on triangular-shaped [Mn3O] units bridged by sodium ions and benzene-1,2,4,5-tetracarboxylate // *Inorg.Chem. Commun.*, 2011, v. 14(1), p.997–1000; <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.03.054>.
15. Hu S., Zhang P., Yu F.Y., Chen M.X. and Lin D.R. Cooperative effect of bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylate and selective bipyridine ligands on coordination network assembly and metallocycle generation // *Polyhedron*, 2014, v.67, p.388; <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.09.012>.
16. Huang Q., Diao L., Zhang C. and Lei F. Structure and physical properties of Mn(II) and Co(II) complexes with multicarboxylate ligands // *Inorg.Chem. Commun.*, 2011, v.14, p. 1889–1893; <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.09.004>.
17. Kuppler J.R. Li, R.J and. Zhou H.C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. // *Chem. Soc. Rev.*, 2009. v.38, p.1477-1504. <https://doi.org/10.1039/b802426j>.
18. Makiura R., Motoyama S., Umemura Y., Yamanaka H., Sakata O and Kitagawa H. *Nat. Mater.*, 2010, V.9. P. 565 <https://doi.org/10.1038/nmat2769>.
19. Maleki A., Hayati B., Naghizadeh M and. Joo S.W, J. Ind. Eng. Chem. 2015. 28, 211 <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.02.016>.
20. Marques L.F., Correia C.C., Ribeiro S.J.L., Santos M.V., Dutra J.D.L., Freire R.O., and Machado F.C., *J. Solid State Chem.*, 2015. V.227, P.68 <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.03.020>.
21. Mendiratta S., C.H. Lee, S.Y. Lee, Y.C. Kao, B.C. Chang, Y.H. Lo and K.L. Lu, *Molecules*, 20, 8941 (2015); <https://doi.org/10.3390/molecules20058941>.
22. SongY., X. Li, C. Wei, J. Fu, F. Xu, H. Tan, J. Tang and L. Wang, *Sci. Rep.*, 5, 8401 (2015); <https://doi.org/10.1038/srep08401>.

23. *Sumida K., Rogow D.L, Mason J.A., Donald T.M., Bloch E.D., Herm Z.R., Bae T.H. and J.R. Long, Chem Rev. 2012. 112, 724* <https://doi.org/10.1021/cr2003272>.
24. *Usubaliyev B.T., Munshiyeva M.K., Aliyeva F.B. et all. Synthesis, physical and structure – chemical research of compounds of aqua-1,2,4,5-benzoltetracarbonat dicooper (II). //Bulletin of Environment, Pharmacology, and life Sciences. India. 2016, v.5(3) p.12–17.*
25. *Usubaliyev B.T., Munshiyeva M.K., Aliyeva F.B. Synthesis and structural Chemical Research of coordinating compounds of Tetraaqua – Bisbenzol – 1,2,4,5 Tetracarboksilat. Dizinc (II). //Bulletin of Environment, Pharmacology, and life Sciences. India. 2016 , v.5(4), p.10–16.*
26. *Usubaliyev B.T., Ramazanova E.E., Aliyeva F.B. et all. Application of coordination polymers to increase of reservoir oil recovery //Science and Applied Engineering Quarterly. 2015, № 6, p.16-20.*
27. *Usubaliyev B.T., Tagiyev D.B., Nurullayev V.Kh. et all. Synthesis and structural-chemical studies of hexaaquatribenzene-1,2,4,5-tetracarbon-tetrairon (III) coordination compound. // Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology. 2017.V.3 (2).p.6-8.*
28. *Usubaliyev B.T., Tagiyev D.B., Nurullayev V.Kh., Aliyeva F.B. et all. Structural and chemical research of coordination compounds of hexaaqua-bisbenzol 1,2,4,5-tetracarbonate diiron (II) with a layered–porous structure. //Journal of Nanomaterials and Molecular Nanotechnology. 2017, v.6, p. 1-5*
29. *Zheng B., D. Zhang, Y. Peng, Q. Huo and Y. Liu, Inorg. Chem. Commun., 16, 70 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.11.034>.*

Redaksiyaya daxil olub 30.04.2024