

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРАЗИНОВЫХ АДДУКТОВ п-ХЛОРБЕНЗОАТОВ Mn(II), Co(II), Cu(II), Fe(II)

М.Ф.Рзаева, А.Т.Мамедова, Л.Н.Сафарова, Э.М.Мовсумов

Азербайджанский государственный аграрный университет

Синтезированы и исследованы методами ИК- спектроскопии, термографии и рентгенографии пиразиновые аддукты п-хлорбензоатов Mn(II), Co(II), Cu(II), Fe(II). Выявлено, что аддукты Mn(II) и Co(II) изоструктурны. Исходя из структуры комплексов производных бензойной кислоты и их пиридиновых аддуктов, сделано предположение о механизме образования и строении полученных аддуктов.

Галогенопроизводные бензойной кислоты используются для синтеза рентгеноконтрастных и радиодиагностических препаратов, в производстве фармацевтических средств, а также для защиты растений [1-2].

Авторами [3] синтезированы в водно-этанольной среде комплексы металлов Cu(II), Zn(II), Ni(II) и Cd(II) галогенопроизводных бензойной кислоты и

изучены методом ИК-спектроскопии. Ранее нами синтезированы пиридиновые аддукты п-хлор-, п-бромбензоатов меди (II) и изучены методами ИК- спектроскопии и термографии [4].

В настоящей работе описан синтез пиразиновых аддуктов п-хлорбензоатов Mn(II), Co(II), Cu(II), Fe(II) и исследованы их ИК-спектры, дифрактограммы и термическая устойчивость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения п-хлорбензоатов использовали п-хлорбензойную кислоту марки «ч», которую перекристаллизовывали из этанола, неорганические соли металлов марки «х.ч.», при получении аддуктов использовали химически чистый пиразин.

Для получения аддуктов сначала готовили раствор п-хлорбензоата натрия взаимодействием NaHCO_3 с п-хлорбензойной кислотой. К раствору, содержащему 3.565 г (0.02моль) п-

хлорбензоата натрия в 50мл воды, прибавляли водный раствор 0.8 г пиразина и нагревали до 50-60⁰С. Отдельно готовили раствор 1.98г (0.01моль) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды и нагревали его до 50-60⁰С. Полученные растворы смешивали. Через несколько дней выпадали коричневые монокристаллы. Аддукты других металлов синтезировали аналогичным методом.

По данным элементного анализа (табл.1) составлены химические формулы синтезированных аддуктов.

Таблица 1. Элементный анализ аддуктов хлорбензоатов металлов

Соединение	Металлы		С		N		H	
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
$\text{Mn}(\text{n-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	12.39	12.33	37.72	37.67	6.28	6.28	2.72	2.69
$\text{Co}(\text{n-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	13.24	13.11	37.36	37.33	6.15	6.22	2.73	2.67
$\text{Cu}(\text{n-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	14.11	13.97	36.05	36.96	6.27	6.16	2.67	2.64
$\text{Fe}(\text{n-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	12.49	12.45	37.55	37.62	6.37	6.27	2.73	2.69

ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20 (400-4000 см^{-1}) с использованием методики прессования образцов в виде таблетки с KBr. Для получения спектров поглощения продуктов термического разложения исходные вещества нагревали до соответствующей температуры, которую определяли по термограммам, выдерживали образец при этой температуре до постоянной массы и записывали спектр.

Термический анализ проводили на Q-дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей со скоростью нагревания 10

град/мин и навеской 0.1г. при чувствительности гальванометров Т-500, ТГ-100, ДТА-1/5, ДТГ-1/50. Запись проводили при атмосферных условиях с постоянным удалением газовой среды с помощью водоструйного насоса. Держателем служил платиновый тигель с диаметром 7 мм без крышки. В качестве эталона использовали Al_2O_3 .

Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Интенсивности линий оценивали визуально по столбальной шкале.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК спектрах аддуктов (таб.2) наблюдаются сильные поглощения в области 1560-1565 см^{-1} и 1390-1395 см^{-1} , характерные для асимметричных и симметричных валентных колебаний карбоксильной группы, что характерно для

бидентатных карбоксилатов металлов[4]. Сильное поглощение в области 790-795 см^{-1} относится к симметричным валентным колебанием связи фенил-Cl, а полоса поглощения в области 790-795 см^{-1} соответствует связи метал-азот [5].

Таблица 2. Некоторые колебательные частоты (см^{-1}), найденные в ИК-спектре поглощения аддуктов, и их отнесения.

$\text{MnL}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	$\text{CoL}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	$\text{CuL}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	$\text{FeL}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	Отнесение
2915 сл.	2920 сл.	2910 сл.	2908	(CH)
2830 сл.	2835 сл.	2832 сл.	2835 сл.	(CH)
1590 с.	1597 с.	1595 с.	1590 с.	(C---C)
1560 с.	1565 с.	1560 с.	1562 с.	(COO)
1410 с.	1412 с.	1415 с.	1412 с.	(кольца)пиразин
1390 с.	1395 с.	1395 с.	1390 с.	(COO)
1235 с.	1240 с.	1235с.	1235 с.	(C-фенил)
1180 с.	1187 с.	1183 с.	1180	β (CH) бензол
1140 ср.	1145 ср.	1147 ср.	1145 ср.	β (CH)пиразин
850 ср.	860 ср.	855 ср.	860 ср.	(COO)
790 с.	795 с.	793 с.	795 с.	(фенил-Cl)
610 ср.	620 ср.	615 с.	618ср.	(M-N)
560 сл.	555 сл.	550 с.	560 сл.	(M-O)

$L = n - \text{ClC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$; сл. - слабый; с. - сильный; ср. - средний.

Термолиз синтезированных аддуктов Mn(II), Co(II), Cu(II), Fe(II) протекает однотипно (рис.1) и в основном в три стадии: при температуре 200-210 $^{\circ}\text{C}$ выделение и сгорание молекулы пиразина зафиксированы сильными эндоэффектами;

димеризация карбоксилатов зафиксирована экзоэффектами при 265-280 $^{\circ}\text{C}$; выгорание хлорбензола сопровождается экзоэффектом при 490 $^{\circ}\text{C}$ и одновременно образованием карбонатов. Окончательный продукт разложения - оксиды соответствующих металлов.

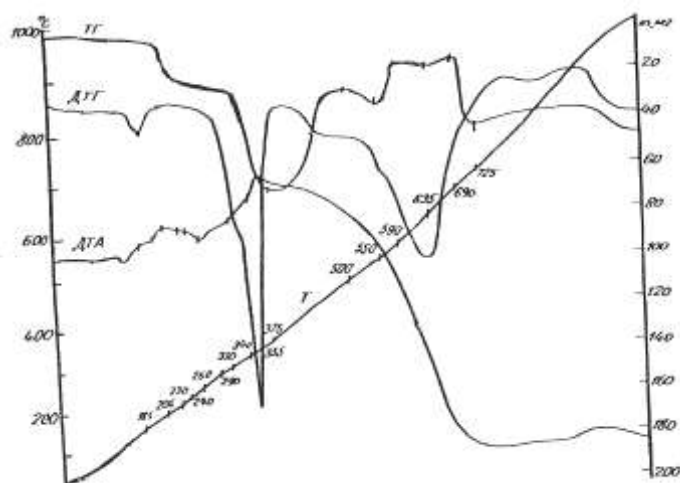


Рис.1. Дериватогаммы $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2\text{Fe} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$;

В дифрактограммах (рис.2) наиболее интенсивные рефлексы наблюдаются в области малых углов ($2\theta=5\text{-}25^\circ$). Наличие дифракционных максимумов под малыми углами отражения свидетельствует о том,

что пирозинные аддукты относятся к низкосимметричной сингонии, а также указывает на значительную величину объема элементарной ячейки.

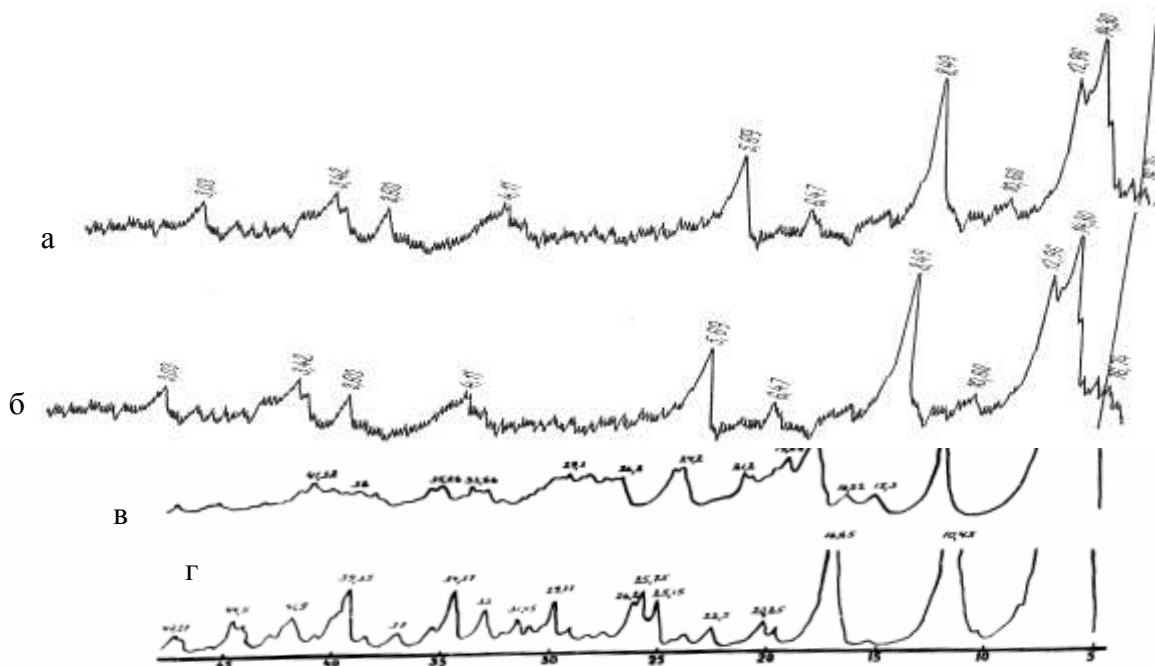


Рис. 2. Дифрактограмма: а) $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$; б) $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2\text{Co} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$; в) $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2\text{Cu} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$; г) $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2\text{Fe} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$;

Как видно из рис.2, аддукты Mn(II), Co(II) являются изоструктурными, что наблюдалось нами в кристаллических структурах пара-аминобензоатов [4] и паранитросалицилатов Mn(II), Co(II) [6]. Опираясь на литературные данные о структуре μ -пирозин-бис-гексафторацетил-

ацетаната Cu(II) [7] и полученные результаты, можно предположить, что молекулы пирозина координируются обоими донорными атомами азота по мостиковому типу, дополняя окружение центральных атомов до октаэдра.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.С. 792825 (СССР). 1983.
2. Пат. Японии 59-27850, 1985.
3. Wilhelm F.C., Pau-Kowic S.F. // J.Inor. and Nucl. Chem., 1975. 37. №1. P. 303-305.
4. Амирасланов И.Р., Мовсумов Э.М.Наджафов Г.Н., Мамедов Х.С. // Ж.структур. химии. 1979. №6. С.1075-1079.
5. Tadaoki Y., Takao M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. 46. №1. P. 1448-1152.
6. Nawaz Tahir M., Dinçer Ülkü, E.M.Movsumov. // Acta. Cryst.1997. C. 57. P.176-179.
7. Rençonq V., Xonbeyn J. // Acta Cryst. 1993. 49. P.468-471.

***Mn(II), Co (II), Cu(II), Fe (II) METAL P-CHLORBENZOATLARIN PİRAZİN
ADDUKTLARININ SİNTEZİ VƏ TƏDQİQİ***

M.F.Rzayeva, A.T.Məmmədova, E.M.Mövsumov

Para-xlorbenzoy turşusunun Mn(II), Co(II), Cd(II), Fe(II) metal kompleksləri sintez olunmuş və onların pirazin adduktları alınmışdır. Yeni kompleks birləşmələr termografik, rentgenoqrafik və İQ spektr üsulları ilə tədqiq edilərək quruluşları haqqında fikir söylənilmişdir.

***SYNTHESIS AND ANALYSIS OF PYRAZIN ADDUCTS OF
p-CHLORBENZOATIS OF METALS Mn (II), Co (II), Cu (II), Fe (II)***

M.F.Rzaeva, A.T.Mamedov, E.M.Movsumov

Using methods of IR-spectroscopy, thermography and X-ray analysis, pyrazin adduct of p-chlorbenzoatic metals Mn(II), Co(II), Cu(II), Fe(II) have been synthesized and analysed. It has been established that adduct Mn(II) and Co(II) are iso-structural. Proceeding from the structure of benzoic acid derivative structure and their pyridine adducts, a concept of the mechanism of formation and structure of adducts obtained was put forward.