

UOT 537.17; 537.245.

Dİ-AKVA-BİS-(PARA-XLOR-ORTO-NİTROBENZOATO) Fe(II) DİHİDRAT KOMPLEKSİNİN SİNTEZİ VƏ QURULUŞ-KİMYƏVİ TƏDQIQI

A.T.Məmmədova

Gəncə Dövlət Universiteti

Gəncə ş. Şah İsmayıl Xətai pr., 187; e-mail: info@ qsu.az

Para-xlor-orto-nitrobenzoy turşusunun (p-Cl,o-NO₂-C₆H₃-COOH) yeni dəmir(II) akva kompleksi sintez edilərək kristal quruluşu açılmışdır. Məlum olmuşdur ki, mərkəzi atom Fe(II) liqandın karboksil qrupunun oksigenləri ilə bidentant tipində koordinasiya yaradır. İki su molekulu oksigen atomları vasitəsilə Fe(II) kationuna birləşərək kvadrat-piramidal koordinasiya əmələ gətirir. Digər iki su molekulu ilə liqandın nitro qrupu arasında güclü hidrogen rabitəsi əmələ gəlir.

Açar sözlər: para-xlor-orto-nitrobenzoy turşusu, Fe(II) kationu, bidentant koordinasiya, akva kompleks, liqand, birinci və ikinci cins əvəzedici.

Tərkibində halogen saxlayan benzoy turşusu törəmələrindən müxtəlif sahələrdə, xüsusilə kənd təsərrüfatında pestisidlərin, tibbədə rentgenokonstrast, radiotexnikada radiodiyagnostik preparatların hazırlanmasında istifadə edilir [1]. Odur ki, aromatik həlqədə halogen atomu ilə yanaşı digər funksional qrup saxlayan benzoy turşusu törəmələrinin keçid metalları ilə kompleks birləşmələrinin alınması, onların quruluş-kimyəvi tədqiqinin aparılması və aromatik həlqəyə yeni funksional qrupların daxil edilməsi ilə yeni xassələrin meydana gəlməsi, kompleks

əmələgəlmə prosesinin mexanizminin araşdırılması olduqca aktual məsələdir. Hal-hazırda kimi para-xlor-orto-nitrobenzoy turşusunun digər keçid metalları ilə kompleksləri sintez edilmiş və İQ spektr tədqiqatı aparılıb [2,3]. Lakin iki valentli dəmir kationu ilə kompleks birləşməsi alınaraq kristal quruluşu açılmamış, mühüm tətbiq sahələri araşdırılmamışdır. Bu səbəbdən işin məqsədi para-xlor-orto-nitrobenzoy turşusunun ikivalentli dəmir kompleksini almaq və kristal quruluşunu açmaq olmuşdur.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

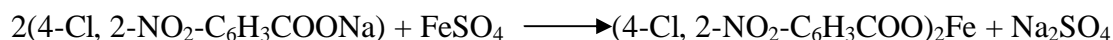
İkivalentli dəmir metalının nəzərdə tutulmuş benzoy turşusu törəməsi ilə akva kompleksini sintez etmək üçün turşu kimyəvi təmiz olmalıdır. Bunun üçün para-xlor-orto-nitrobenzoy turşusu qaynar etil spirtində həll edilərək, soyudulur və məhlul süzülür. Spirt

buxarlandıqdan sonra kimyəvi təmiz liqand alınır. İlkin birləşmə kimi alınan kimyəvi təmiz liqandın 50-60⁰C temperaturu natrium hidrokarbonatın sulu məhlulu ilə 1:1 nisbətində qarışdırılmasından aşağıdakı reaksiya vasitəsilə natrium duzu alınır.



Liqandın natrium duzunun 60⁰C qızdırılmış sulu məhlulu üzərinə ekvivalent çəki gözlənilməklə (2:1) FeSO₄•7H₂O duzunun qaynar məhlulu əlavə edilir və süzülür. Otaq tempe-

raturunda saxlanılan ana məhluldan bir neçə gün sonra aşağıdakı reaksiya üzrə şabalıdı rəngli çöküntü alınır.



Çöküntü soyuq distillə suyu vasitəsilə yuyulur. Alınmış akva kompleks eksikatorada susuz CaCl_2 üzərində qurudulur.

Sintez zamanı liqandda karboksil qrupuna nəzərən orto vəziyyətdə yerləşən güclü elektroakseptor xassəli nitroqrup yaratdığı bir tərəfli orto və sterik effektlər nəticəsində kompleksin alınmasını müəyyən qədər çətinləşdirsədə xlor atomunun güclü +M effekti hesabına liqanddakı aromatik nüvənin

əsaslığı yüksəlir. Həm bu, həm də karboksil qrupunun orto əvəzli aromatik nüvəyə fəzadan perpendikulyar yerləşməsi kompleksin əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Kompleks birləşmənin element analizinin nəticələrinə əsasən kimyəvi tərkibinin $(4\text{-Cl, 2-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{COO})_2\text{Fe}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kimi olduğu müəyyənləşdirilib. Element analizinin nəticələri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. Akva kompleksin element analizinin nəticələri

Kompleksin formulu	C		H		N		Me		Cl	
	Hesablanmış	Tapılmış	Hesablanmış	Tapılmış	Hesablanmış	Tapılmış	Hesablanmış	Tapılmış	Hesablanmış	Tapılmış
$\text{L}_2\text{Fe}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	31.76	31.06	2.65	2.07	5.29	4.98	10.59	10.03	13.42	13.21

$\text{L} = 4\text{-Cl, 2-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{COO}^-$

Sintez olunmuş kompleksin UR-20 spektrofotometrində $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ interval sahəsində KBr həbində və vazelin yağında İQ spektr tədqiqatı aparılıb. Akva kompleksdə yeni Me-O rabitəsinin əmələ gəlməsi ilə

liqandda olan rabitələrə məxsus udulma zolaqlarının müəyyən sahəsində sürüşməsinin aydın görünməsi üçün cədvəl 2-də turşu və kompleksdəki eyni rabitələrin İQ spektr məlumatları müqayisəli şəkildə verilmişdir.

Cədvəl 2. Di-akva-bis-para-xlor-orto-nitrobenzoato dəmir-(II)-dihidrat kompleksinin İQ spektr məlumatları

$p\text{-Cl, o-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{COOH}$	$\text{FeL}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Əlaqələr
2170	2175	C—C
1228	1235	Fenil—C
3075	3065	C—H
1535	1520	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1370	1360	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
	870	Me—COO

Akva kompleks həmçinin termografik üsulla tədqiq edilmişdir. Bunun üçün 100 mq maddə nümunəsi çəkilərək götürülmüş. 1000°C -yə qədər qızdırılaraq termiki destruksiya prosesinin baş vermə mexanizmi tədqiq edilmişdir.

Şəkil 1-də yeni akva kompleksin termografik və termogravimetrik analizinin sxemindən görüldüyü kimi kristallaşma suyu

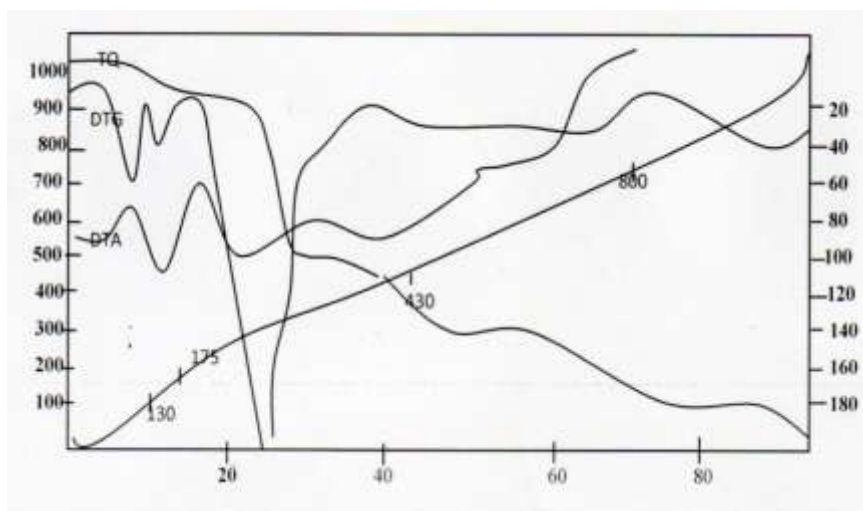
quruluşu $120\text{-}130^\circ\text{C}$ -də tərk edir. Mərkəzi atomla koordinasiyaya daxil olmuş su molekulları isə mərkəzi atomun nüvəsinin yükündən asılı olaraq $175\text{-}190^\circ\text{C}$ -də ayrılaraq uyğun çəki itkisi ilə müşahidə olunur. Bütün su molekulları ayrıldıqdan sonra davamlı dimer quruluş yaranır.

Liqandın benzol həlqəsindəki birinci (Cl) və ikinci (NO_2) cins əvəzedicilərin

karboksil qrupu ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində dimerin dağılması və üzvi hissənin yanması yuxarı temperaturda (300-430⁰C) baş verir. Para vəziyyətdə yerləşən Cl atomunun güclü müsbət mezomer effekti hesabına benzol nüvəsindəki π elektron sisteminin əvəz olunmamış turşuya nisbətən karboksil qrupuna doğru sıxlaşması daha yüksəkdir. Nəticədə fenil-C əlaqəsi güclü polyarlaşaraq karboksil qrupunun mənfi induktiv effektinin artmasına

səbəb olur. Buna görə də liqanddakı karboksil oksigenləri Fe^{+2} ionu ilə asan və güclü koordinasiyaya daxil olaraq davamlı kompleks birləşmə əmələ gətirir.

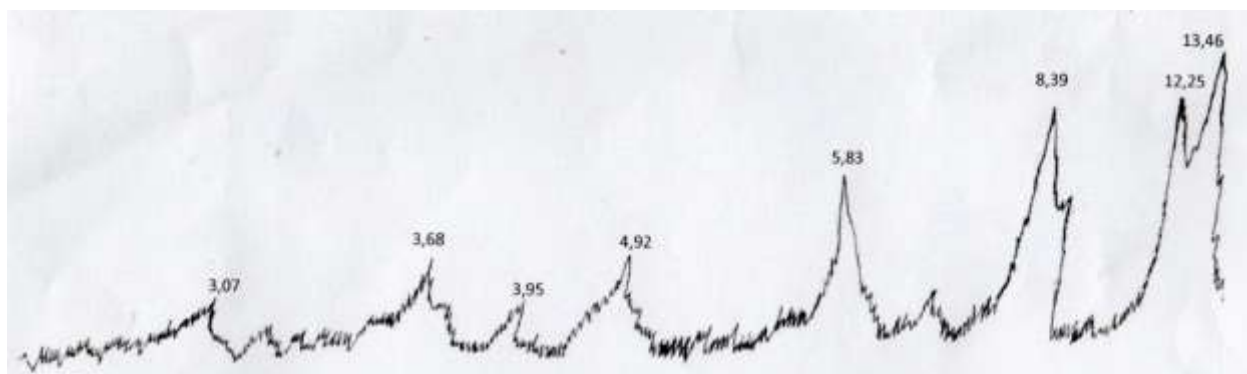
Benzoy turşusunun digər törəmələrinin əmələ gətirdiyi metal kompleksləri kimi para-xlor-orto-nitrobenzoy turşusunun yeni akva kompleksində termiki analizinin son məhsulu metal karbonatın parçalanmasından (800-890⁰C) alınan uyğun metal oksididir.



Şəkil 1. (4-Cl, 2-NO₂-C₆H₃COO)₂Fe• 4H₂O kompleksinin derivatoqramı.

Sintez olunan akva kompleks həmçinin rentgen faza analizi ilə tədqiq edilmişdir. Analiz zamanı əldə olunmuş difraktoqramdan görüldüyü kimi kompleksin kristal quruluşu

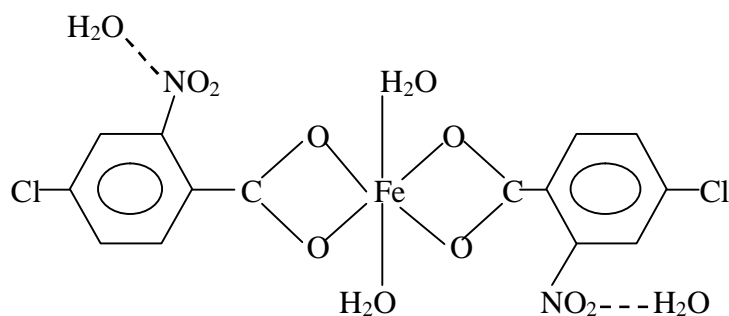
mürəkkəb olub böyük həcmlidir. Müşahidə olunan güclü reflekslər kiçik bucaq altında ($2\theta=5-18^0$) meydana gəlir.



Şəkil 2. (4-Cl, 2-NO₂-C₆H₃COO)₂Fe• 4H₂O kompleksinin difraktoqramı.

Fe(II) metalının sintez olunmuş yeni akva kompleksinin quruluşu İQ-spektr, termoqrafik və rentgenoqrafik üsullarla tədqiq edilmişdir. Əldə olunan nəticələrə və kristalın

quruluşuna uyğun gələn ədəbiyyat məlumatlarına [4,5,6] əsasən akva kompleksə aşağıdakı quruluş uyğun gəlir.



ƏDƏBİYYAT

1. Reyeneke M., Eddaoudi D., Moler M. Investigation the halogen derivatives in tentgeno-graphi. // J. Amer. Chem. soc., 2000. p. 4843 – 4848.
2. Məmmədova A.T. Para-xlor benzoit turşusunun Cu(II), Ag(I), Au(III) kompleksinin və pirazin adduktlarının sintezi və tədqiqi. // Kimya problemləri. 2009. №2. s. 273-278.
3. Wilhelm F.C., Pau-Kowic S.F. // İnorq. and Nucl.Chem., 1975. 37.№1. P.303.
4. Rzaeva M.F., Mamedova A.T., Movsumov Ə.M. // Синтез и исследование пиразиновых аддуктов п-хлорбензоатов Mn(II), Co(II), Cu(II), Fe(II). // Kimya problemləri. 2010. №2 s.300-303.
5. Nawaz Tahir M, D.Ülkü, E.M.Movsumov and T.Hökelek. Tetraaqua- bis(p-nitro-salicylato) Complexes of Zinc(II) and Cobalt(II). // Acta. Crist. 1997. C57. p.176-179.
6. Амйрасланов И.Р., Мовсумов Э.М. Наджафов Г.Н., Мамедов Х.С. // Ж. структур. химии. 1979. №6. С. 1075-1079. // Amiraslanov İ.R., Movsumov G.M. Nadjafov Q.N., Mamedov X.S. // J. struktur. Khimii. 1979. №6. S. 1075-1079.

СИНТЕЗ И ХИМИКО-СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИ-АКВА-БИС-ПАРА-ХЛОРОРТО-НИТРОБЕНЗОАТ Fe(II) ДИГИДРАТА

A.T.Mamedova

Синтезирован и исследован методами рентгенографии, термографии и ИК-спектроскопии новый аквакомплекс Fe(II) с пара-хлор-орто-нитробензойной кислотой (p-Cl, o-NO₂-C₆H₃-COOH). Установлено, что центральный ион Fe²⁺ бидентатно координирован с кислородами карбоксильных групп лиганда. Две молекулы воды, присоединяясь к катиону Fe(II) с помощью кислородных атомов, образуют квадратно-пирамидальную координацию. Две другие молекулы воды образуют с нитрогруппой лиганда сильную водородную связь.

Ключевые слова: пара-хлор-орто-нитробензойная кислота, катион железа (II), бидентатная координация лиганд, аквакомплекс.

SYNTHESIS AND CHEMICAL-STRUCTURAL RESEARCH INTO DI-AQUA-BIS-PARACHLORIDE-ORTHO-NITROBENZOATE Fe(II) DEHYDRATE

A.T.Mamedova

A new aqua-complex Fe(II) with para-chloride-ortho-nitrobenzoate acid (p-Cl, o-NO₂-C₆H₃-COOH) has been synthesized and studied by means of roentgenography, thermography and IC-spectrography. It revealed that the central ion Fe²⁺ is bidentatly adjusted to oxygen of ligand carboxyl groups. Two water molecules join cation Fe (II) and form, with the help of oxygen atoms, quadratic-pyramidal coordination. Two other water molecules form a strong hydrogen bond with ligand.

Keywords: para-chloride-ortho-nitrobenzoate acid, cation of iron (II), bidentat coordination of ligands, aqua-complex.

Redaksiyaya daxil olub 29.11.2013.