

UOT 546.719

MANQAN(II) VƏ RENİUM(IV) BƏZİ KARBOKSİAMİDLƏRLƏ KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

N.A.Veysova, E.A.Quliyeva, Ş.İ.Qəhrəmanova, Ü.Ə.Kərimova,
N.S.Osmanov, M.Ə.Rüstəmov

AMEA-nın Kimya Problemləri İnstitutu
AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr.,29; e-mail: itpcht@lan.ab.az

Yeni tərkibli karboksiamid birləşmələri sintez edilmiş, onların manqan(II) və renium(IV) kompleks birləşmələri alınmışdır. Göstərilmişdir ki, sintez olunmuş komplekslərin tərkibləri başlanğıc maddələrin mol nisbətlərindən və reaksiyanın aparıldığı mühitdən asılıdır. Kompleks birləşmələrin tərkib və quruluşları kimyəvi, İQ-spektral və termogravimetrik analiz üsulları ilə tədqiq edilmişdir. Termogravimetrik tədqiqatlar və rentgen-faza analizi nəticəsində müəyyənləşdirilmişdir ki, komplekslərin termiki parçalanma prosesləri bir neçə mərhələdə baş verir və bütün hallarda son bərkfəzalı məhsul metal oksidlərindən ibarətdir.

Açar sözlər: manqan kompleksləri, renium kompleksləri, karboksiamid birləşmələri

Molekulunda amid qrupu saxlayan üzvi maddələr və onların keçid elementləri ilə əmələ gətirdikləri kompleks birləşmələr sənayedə, o cümlədən korroziyaya davamlı metal örtüklərin alınmasında, tibbdə və bitkilər üçün boy stimulyatoru kimi geniş spektrdə tətbiq sahələrinə malikdirlər [1]. Əvvəllər aparılmış tədqiqat işlərində [2-4] müxtəlif tərkibli aminləri asilləşdirmə yolu ilə benzimidazolun və benzoksazolun törəmələri,

müxtəlif funksionaləvəzli mono- və diamid birləşmələri sintez edilmiş və onların xassələri öyrənilmişdir. Bu istiqamətdə aparılan tədqiqat işlərini davam etdirərək təqdim olunan işdə p-aminobenzoy turşusunun və p-toluidinin asilləşmə reaksiyası tədqiq edilmiş və alınmış karboksiamidlərin manqan(II) və renium(IV) ilə kompleks birləşmələri sintez edilmiş, onların quruluş və xassələri öyrənilmişdir.

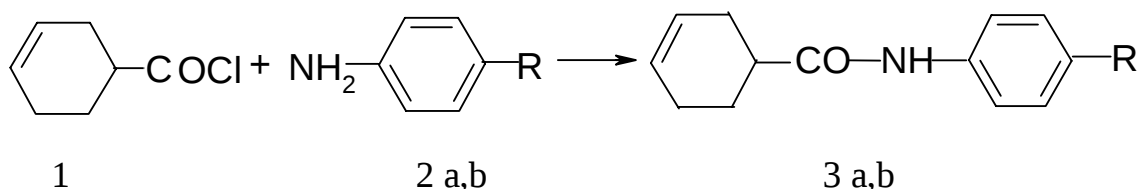
TƏCRÜBİ HİSSƏ

Nümunələrin İQ-spektrləri 400-4000 sm^{-1} tezlik sahəsində UR-20 spektrometrində çəkilmişdir. Çəkiliş üçün nümunələr vazelin yağında suspenziya formasında hazırlanmışdır.

Termogravimetrik tədqiqatlar Q-1500D markalı Paulik-Erdey-Paulik sistemli derivatoq

rafda 20-800⁰S temperatur intervalında aparılmışdır. Sobanın qızma sürəti 10 dərəcə/dəq. olmuşdur. Etalon kimi alüminium oksiddən istifadə olunmuşdur.

Karboksiamid birləşmələrin sintezi aşağıdakı sxem üzrə aparılmışdır:



burada: R=–COOH (a), R= –CH₃ (b)

4-(tsikloheks-3-enkarboksiamid)-benzoy turşusunun sintezi (3a) - L

p-aminobenzoy turşusu 13.7 q (0.1 mol) və 80 ml p-ksilol qarışığını əks soyuducu, termometr və qarışdırıcı ilə təchiz edilmiş üçboğazlı kolbada yerləşdirib daim qarışdırmaqla üzərinə damcı qıfı vasitəsilə 14.45 q (0.1 mol) xloranhidrid (1) əlavə edilmişdir. Xloranhidrid əlavə edilərkən reaksiya qarışığının temperaturu 45°S -ə qədər qalxmışdır. Sonra qarışıq $120-125^{\circ}\text{S}$ temperaturda 1.5 saat müddətində qızdırılmışdır. Alınmış qarışıq otaq temperaturuna qədər soyudulduqdan sonra çökmüş ağ rəngli maddə süzməklə maye hissədən ayrıldıqdan sonra maddə etil spirti və su qarışığından yenidən kristallaşdırılaraq su ilə bir neçə dəfə yuyularaq eksikatora sulfat turşusu üzərində sabit kütləyə gələnə qədər qurudulmuşdur. Çıxım 21.15 qr (87.18%), $T_{\text{er}}=148-150^{\circ}\text{S}$.

N-(metilfenil)tsikloheks-3-enkarboksiamidin sintezi (3b) – L¹.

Maddənin sintez prosesi yuxarıda şərh olunmuş üsula uyğun olaraq yerinə yetirilmişdir. Belə ki. 7.13 qr (0.05 mol) xloranhidridin (I) 60 ml p-ksilol mühitində 5.35qr (0.05mol) toluidinlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində alınmış toz şəkilində maddə süzülərək etil spirti və su qarışığından yenidən kristallaşdırılmış və bir neçə dəfə su ilə yuyulduqdan sonra eksikatora sabit kütləyə gələnə qədər qurudulmuşdur. Çıxım 10.17 qr (94.16%), $T_{\text{er}}=1198-121^{\circ}\text{S}$.

$[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) sintezi.

0.8 qr (0.004 mol) $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ həvəngdəstədə toz şəklində salındıqdan sonra əks soyuducu və termometr ilə təchiz edilmiş üçboğazlı kolbada 50 ml etil spirtində 60°S temperaturda maqnitli qarışdırıcı vasitəsilə intensiv qarışdırmaqla həll edilmişdir. Götürülən maddə tam həll olunduqdan sonra onun üzərinə əvvəlcədən 20 ml spirtə həll edilmiş 1.96 qr (0.008 mol) L-liqandı və 0.32 qr (0.008 mol) NaOH (mol nisbəti uyğun olaraq 1:2:2) əlavə edilmişdir. Qarışıq verilmiş temperaturda 3 saat müddətində qızdırıldıqdan

sonra otaq temperaturuna qədər soyudularaq süzülmüş və kristallaşmaq üçün saxlanılmışdır. Təqribən bir gündən sonra çökmüş açıq –qəhveyi rəngli kristallar süzülərək bir neçə dəfə spirtlə və asetonla yuyulduqdan sonra eksikatora sulfat turşusu üzərində sabit kütləyə qələnə qədər qurudulmuşdur.

$[\text{MnCl}_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) sintezi.

Ekvivalent miqdarda 0.8 qr (0.004 mol) $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ və L 1.96 qr (0.008 mol) qarışdırılaraq həvəngdəstədə birgə toz halına salındıqdan sonra əks soyuducu və termometr ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbada yerləşdirilərək üzərinə 50 ml etil spirti əlavə edilmişdir. Alınmış qarışıq maqnitli qarışdırıcı vasitəsi ilə daim qarışdırmaqla $55-60^{\circ}\text{S}$ temperaturda 2 saat müddətində qızdırılmışdır. Alınmış məhlul süzüləndən sonra kristallaşmaq üçün saxlanılmışdır. İki gündən sonra məhluldan çökmüş açıq çəhrayı rəngli kristallar süzüləndən və bir neçə dəfə asetonla yuyulduqdan sonra eksikatora sulfat turşusu üzərində sabit kütləyə qələnə qədər qurudulmuşdur.

$[\text{MnCl}_2\text{L}_2^1] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (III) kompleksi yuxarıda şərh edilmiş metodikaya uyğun olaraq sintez edilmişdir.

$[\text{LH}]_2[\text{ReCl}_6]$ (IV) sintezi. 0.477 qr (0.001 mol) $\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_6$ və 0.49 qr (0.002 mol) L həvəngdəstədə birgə əzilərək toz şəklində salındıqdan sonra alınmış açıq yaşıl rəngli qarışığın üzərinə $40-45^{\circ}\text{S}$ temperaturda qızdırılmaqla suspenziya formasına gələnə qədər damcı-damcı qatı xlorid turşusu əlavə edilmişdir. Sonra suspenziya daim qarışdırmaqla həmin temperaturda qurudulmuş və yenidən diqlimdə həll edilərək süzülmüş və məhlul 50°S temperaturda axıra qədər buxarlandırılmışdır. Alınmış açıq yaşıl rəngli maddə eksikatora sulfat turşusu üzərində sabit kütləyə qələnə qədər saxlanılmışdır.

$[\text{LH}]_2[\text{ReBr}_6]$ (V), $[\text{L}^1\text{H}]_2[\text{ReCl}_6]$ (VI), $[\text{L}^1\text{H}]_2[\text{ReBr}_6]$ (VII) kompleksləri yuxarıda qeyd olunmuş metodika əsasında sintez edilmişdir.

Manqanın(II) və reniumun(IV) alınmış kompleks birləşmələrinin element analizi

Birləşmələr	Tapılmış, %			Hesablanmış, %		
	Mn(Re)	Cl(Br)	N	Mn(Re)	Cl(Br)	N
$[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9.12	-	4.58	9.10	-	4.60
$[\text{MnCl}_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8.43	10.83	4.25	8.40	10.80	4.20
$[\text{MnCl}_2\text{L}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	9.03	11.64	4.48	9.00	11.60	4.50
$[\text{LH}]_2[\text{ReCl}_6]$	20.82	21.08	3.14	20.80	23.09	3.10
$[\text{LH}]_2[\text{ReBr}_6]$	16.02	41.2	2.38	16.00	41.40	2.40
$[\text{L}^1\text{H}]_2[\text{ReCl}_6]$	22.38	25.65	3.32	2.40	25.70	3.30
$[\text{L}^1\text{H}]_2[\text{ReBr}_6]$	16.5	43.5	2.48	16.90	43.7	2.50

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Sintez olunmuş kompleks birləşmələrdə liqandların kompleksmələğətirici ilə koordinasiya formasını müəyyənləşdirmək məqsədilə alınmış birləşmələrin və sərbəst liqandların İQ-spektrləri müqayisəli şəkildə tədqiq edilmiş və müəyyənləşdirilmişdir ki, komplekslərin spektrlərində liqandların spektrlərinə nisbətən nəzərə cərpacaq dərəcədə dəyişiklik baş verir.

Qeyd edək ki, hər iki liqandın spektrlərində $3300\text{--}3360\text{ sm}^{-1}$ və 1640 sm^{-1} tezlik sahələrində müşahidə olunan udma zolaqları bu birləşmələrin tərkibində uyğun olaraq amin və karbonil qruplarının olduğunu təsdiq edir. L-birləşməsinin spektrində isə 1710 sm^{-1} tezlikdə intensiv udma zolağının görünməsi onun tərkibində karboksil qrupunun olduğunu göstərir. Benzol həlqəsi üçün xarakterik olan udma zolaqları isə hər iki liqandın spektrində 1610 sm^{-1} və $700\text{--}1000\text{ sm}^{-1}$ tezlik sahəsində müşahidə olunur. Bundan başqa $2550\text{--}2650\text{ sm}^{-1}$ tezlik sahəsində bir neçə maksimumlu enli udma zolağı müşahidə edilir, hansı ki, bu birləşmələrdə molekul daxili yaxud da molekullarası hidrogen rabitəsinin olduğunu göstərir.

L-liqandının manqanla alınmış kompleks birləşmələrinin spektrlərində hansılarda ki, liqand kompleksmələğətirici ilə azot atomları vasitəsilə koordinasiya olunur, N-H rabitələrinin valent rəqsləri üçün xarakterik olan intensiv udma zolağı 3320 sm^{-1} tezlikdə görünür. İonlaşmamış karboksil qruplarının asimmetrik valent rəqslərinə aid olan udma zolağı isə neytral liqandın spektri ilə müqaisədə öz yerini $\sim 30\text{ sm}^{-1}$ aşağı tezlik

sahəsinə dəyişərək karbonil qruplarının valent rəqsləri üçün xarakterik olan udma zolağı ilə üst-üstə düşür. Fərz etmək olar ki, karboksil qruplarının valent rəqslərinin belə yerdəyişməsi onların hydrogen rabitələrinin əmələ gəlməsində iştirakı ilə əlaqədardır. Bu fərziyyəni həmçinin kompleksin spektrində $2550\text{--}2650\text{ sm}^{-1}$ tezlik sahəsində müşahidə olunan zəif intensivlikli udma zolaqları da təsdiq edir. Spektrin 512 sm^{-1} tezlik sahəsində müşahidə olunan orta intensivlikli yeni udma zolağı isə çox güman ki metal-azot rabitələrinin valent rəqslərinə aiddir. $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tərkibli kompleksin spektrində karboksil qruplarının valent rəqsləri üçün xarakterik olan udma zolağı intensiv formada 1615 sm^{-1} tezlikdə müşahidə edilir. Bu onu göstərir ki, liqand kompleksin tərkibinə karboksil qrupunun deprotonlanmış formasında daxil olaraq kompleksmələğətirici ilə birbaşa ion rabitəsi yaradır. Su molekullarının OH qruplarına və amin qrupunun valent rəqslərinə aid olan udma zolaqları isə spektrin $3200\text{--}3600\text{ sm}^{-1}$ tezlik sahəsində müşahidə olunurlar.

Manqanın(II) L^1 ilə sintez edilmiş kompleks birləşmələrinin İQ-spektrləri sərbəst liqandın spektrindən demək olar ki çox az fərqlənirlər. Lakin liqandın spektrinin aşağı tezlik sahəsində ($400\text{--}550\text{ sm}^{-1}$) müşahidə olunan bir neçə udma zolaqları komplekslərin spektrlərində tamamilə itir və onların əvəzində 515 sm^{-1} tezlikdə orta intensivlikli yeni udma zolağı əmələ gəlir. Yəgin ki bu zolaq Mn-N rabitəsinin valent rəqslərinə aiddir.

Reniumun (IV) tədqiq olunan liqandlarla alınmış kompleks birləşmələrin İQ-spektrlərinin sərbəst liqandlarında spektrləri ilə müqayisəli şəkildə analizi göstərir ki, onlar arasında az spectral dəyişiklik baş verir. Nəzərə çarpacaq dəyişiklik isə yalnız spektrin yuxarı tezlik sahəsində ($3050-3300\text{ sm}^{-1}$) baş verir. Bu udma zolaqları amin qruplarının valent rəqsləri üçün xarakterikdir. Belə ki, sərbəst liqandların spektrlərində 3320 sm^{-1} tezlikdə müşahidə olunan intensiv udma zolağı komplekslərin spektrlərində öz yerini təqribən 50 sm^{-1} qədər aşağı tezlik sahəsinə dəyişir. Bu

onu göstərir ki, kompleksmələgəlmə zamanı liqandlar protonlaşaraq komplekslərin tərkibinə onium kationları formasında daxil olurlar.

Sintez olunmuş kompleks birləşmələrin tərkiblərini və termiki davamlılıqlarını müəyyənəlmək məqsədilə işdə termoqravimetrik tədqiqatlar aparılmış və müəyyənəldirilmişdir ki, onlar $80-110^{\circ}\text{S}$ temperatura qədər davamlıdırlar. Yuxarı temperaturlarda isə komplekslərin tədricən destruksiya prosesləri baş verir və bu proses bir neçə mərhələdə başa çatır və bütün hallarda termoliz prosesinin son məhsulu metal oksidlərindən ibarət olmuşdur.

ƏDƏBİYYƏT

1. Общая органическая химия. //Под.ред. Бартона Д. Оллиса У.Д. М.:Химия. 1983. т.4. С.728.
2. Eyvazova Ş.M., Vəliyeva R.Q., Salmanov V.Ə., Rüstəmov M.Ə. Yeni sintez edilmiş azotüzvi birləşmələrin korroziya inhibitoru xassələrinin tədqiqi. //Azərbaycan kimya jurnalı. 2006. № 1. s.210-214.
3. Rüstəmov M.Ə., Eyvazova Ş.M. Tərkibində azot saxlayan polifunksio-

naləvəzli politsiklik birləşmələrin sintezi haqqında. // Az.TU elmi əsərlər. Fundamental elmlər.XIII cild. 2004. № 4. s.71-73.

4. Veysova N.A., Eyvazova Ş.M., Rüstəmov M.Ə. Müxtəlif funksionaləvəzli karboksiamid birləşmələrin sintezi haqqında. // Kimya problemləri. 2011. № 1. s.119-122.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА(II) И РЕНИЯ(IV) С НЕКОТОРЫМИ КАРБОКСИАМИДАМИ

**Н.А.Вейсова, Э.А.Кулиева, Ш.И.Кахраманова, У.А.Керимова,
Н.С.Османов, М.А.Рустамов**

Синтезированы новые карбоксиамидные соединения и на их основе получены комплексные соединения марганца(II) и рения(IV). Показано, что состав синтезированных комплексов зависит от соотношения исходных компонентов и реакционной среды. Состав и строение комплексов исследованы химическими, ИК-спектральными и термогравиметрическими методами анализа. По результатам термогравиметрических исследований и рентгенофазового анализа установлено, что термораспад комплексов проходит в несколько этапов и во всех случаях конечным твердофазным продуктом являются оксиды металлов.

Ключевые слова: марганцевые комплексы, рениевые комплексы, карбоксиамидные соединения

**SYNTHESIS AND STUDY OF MANGANESE(II) AND RHENIUM(IV) COMPLEXES
WITH SOME CARBOXYAMIDES**

**N.A.Veisova, E.A.Kulieva, Sh.I.Kahramanova, U.A.Kerimova
N.S.Osmanov, M.A.Rustamov**

New carboxyamid compounds and their complexes with manganese(II) and rhenium(IV) have been synthesized. The structure and chemical properties of the complexes are characterized by IR-spectroscopic and thermogravimetric methods. It revealed that the thermal decomposition proceeds in several stages and metal oxides are the end hardphase product of these complexes.

Keywords: *complexes of manganese, complexes of rhenium, carboxyamid compounds.*

Redaksiyaya daxil olub 05.02.2012.