

PARA-XLORBENZOY TURŞUSUNUN Cu(II), Ag(I), Au(III) KOMPLEKSLƏRİNİN VƏ PİRAZİN ADDUKTLARININ SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

A.T.Məmmədova

Gəncə Dövlət Universiteti

Cu(II), Ag(I), Au(III) kationlarının para-xlorbenzoy turşusu (p-Cl-C₆H₄COOH) ilə yeni kompleks birləşmələri sintez edilərək onların pirazin adduktları alınmış, rentgenoqrafik, termoqrafik və İQ spektr tədqiqatı aparılmışdır.

Benzoy turşusunun xlorlu törəmələri pestisid təsirə malik olub kənd təsərrüfatında tətbiq edilir [1]. Benzoy turşusunun halogenli törəmələrinin bir sıra metallarla kompleksləri alınmış və İQ spektr tədqiqatı aparılmışdır [2].

Para-xlor və para-brombenzoy turşularının Cu(II) kompleksləri sintez edilərək piridin adduktları alınmış və rentgenoqrafik üsulla oxşar quruluşa malik olmaları təsdiq edilmişdir [3].

Para-xlorbenzoy turşusunun Ag(I) və Au(III) kompleksləri haqqında ədəbiyyat məlumatlarına rast gəlinməmiş və ümumiyyətlə, karboksilatların pirazin adduktları sintez edilməmişdir.

Odur ki, yeni tədqiqat işində metal karboksilatları və onların pirazin adduktları sintez edilərək fiziki-kimyəvi üsullarla tədqiq edilmişdir.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

Yeni metal karboksilatları və onlara uyğun gələn adduktlar aşağıdakı üsullarla sintez edilmişdir:

1. Di-para-xlorbenzoato-tris-akva

Cu(II) kompleksinin sintezi: para-xlorbenzoy turşusu etil spirtində təkrar kristallaşdırılmış və kimyəvi təmiz turşudan istifadə edilərək onun natrium duzu alınmışdır. Natrium p-xlorbenzoat (p-ClC₆H₄COONa) duzunun 3.57q (0.2mol) 100ml distillə suyunda həll edilərək 60-70°C-yə qədər qızdırılır.

Kimyəvi təmiz CuSO₄ · 5H₂O duzunun 2.5q (0.01mol) 100 ml distillə suyunda həll edilərək 60-70°C-yə qədər qızdırılır. Hər iki qaynar məhlul qarışdırılır və otaq temperaturunda soyudulur. Bir neçə saatdan sonra mavi kristallar çökməyə başlayır. Yeni kompleks birləşmənin element analizinə əsasən (cə.d. 1) formulu belədir: (p-ClC₆H₄CO₂)₂Cu · 3H₂O.

2. Mono-para-xlorbenzoato-tris-akva

Ag (I) kompleksinin sintezi: 1.785q (0.01mol) natrium para-xlorbenzoat duzunu 100 ml distillə suyunda həll edərək 50-60°C qızdırılır və üzərinə 100 ml suda 1.698q (0.01mol) AgNO₃ həll edilmiş məhlulu əlavə edilir və qaranlıq yerdə, otaq temperaturunda soyudulur. Bir qədərədən sonra ağ rəngli kristallar çökməyə başlayır. Çöküntü süzülür, distillə suyunda yuyulur və eksikatora susuz CaCl₂ üzərində qurudulur. Element analizinin nəticələrinə görə (cə.d.1) yeni birləşmənin formulu aşağıda k1 kimidir: p-ClC₆H₄COOAg · 2H₂O

3. Tris-p-xlorbenzoato-tris-akva

Au(III) kompleksinin sintezi: 1.517q (0.005mol) AuCl₃ duzunu 100 ml qaynar suda (50-60°C) həll edərək üzərinə 2.68q (0.03mol) natrium p-xlorbenzoatın 100 ml suda məhlulu əlavə edilir və otaq temperaturunda soyudulur. Bir qədərədən sonra qızılı sarı rəngli kristallar çökməyə başlayır. Çöküntü süzülərək distillə suyunda yuyulur və eksikatora susuz CaCl₂ üzərində qurudulur. Element analizinin nəticələrinə əsasən (cə.d.1) yeni kompleksin formulu aşağıda k1 kimidir: (p-ClC₆H₄CO₂)₃Au · 3H₂O

4. Di-para-xlorbenzoato-monopirazin Cu(II) adduktunu sintez etmək üçün 0.429q (0.001 mol) (p-ClC₆H₄CO₂)₂Cu · 3H₂O duzunu 100 ml isti (60°C) distillə suyunda həll edərək üzərinə 0.8 q (0.01 mol) pirazin əlavə edilir. Pirazin artıqlaması ilə götürülür ki, alınan birləşmə pirazinin artığında həll olsun. Bu zaman məhlulun mavi rəngi açıq şabalıdı rəngə çevrilir. Alınan məhlul, ağzı kip bağlanaraq eksikatora soyudulur. Bir neçə gündən sonra iynə şəkilli kristallar çökməyə başlayır. Element analizinin nəticələrinə görə (cə.d.1) yeni addukt kompleksin formulu aşağıdakı kimidir: (p-ClC₆H₄COO)₂Cu · C₄H₄N.

5. Para-xlorbenzoato-mono pirazino Ag(I) - $(p-ClC_6H_4CO_2Ag \cdot C_4H_4N_2)$ adduktunu sintez etmək üçün 2.994 q (0.01 mol) $p-ClC_6H_4CO_2Ag \cdot 2H_2O$ duzunu 100 ml qaynar suda (50-60°C) qarışdıraraq üzərinə 0.8 qram (0.01 mol) pirazin əlavə edilir və ağzi kip bağlanmış kolbada qaranlıq yerdə saxlanılır. Bu zaman Ag(I) kompleksi pirazin-su qarışı-ğında tam həll olur. Bir neçə gündən sonra ağ rəngli şəffaf iynə şəkilli kristallar çökməyə başlayır. Çöküntü süzülür və qaranlıq yerdə, eksikatora susuz $CaCl_2$ üzərində qurudulur. Element analizinin nəticələrinə görə (cədl.1) yeni adduktun kimyəvi formulu aşağıdakı kimidir: $p-ClC_6H_4CO_2Ag \cdot C_4H_4N_2$

6. Tris p-xlorbenzoato-mono pirazino Au(III) adduktunu sintez etmək üçün 0.63 q (0.001mol) $(p-ClC_6H_4CO_2)_3Au \cdot 3H_2O$ kompleks duzu 100 ml qaynar suya (60°C) tökülərək, üzərinə 0.8 q (0.01mol) pirazin əlavə edilir. Bu zaman Au(III) duzu pirazin-su qarışığında həll olaraq məhlul cəhrayı qırmızı rəngə çevrilir. Məhlul qaranlıq yerdə otaq temperaturunda soyudulur. Bir neçə gündən

sonra iynə şəkilli qızılı sarı rəngli kristallar çökməyə başlayır. Çöküntü süzülür, distillə suyunda yuyulur və qaranlıq yerdə, eksikatora susuz $CaCl_2$ üzərində qurudulur. Element analizinin nəticələrinə əsasən (cədl.1) yeni addukt aşağıdakı formula uyğun gəlir: $(p-ClC_6H_4CO_2)_3Au \cdot C_4H_4N_2$

Sintez olunmuş akva komplekslər və pirazin adduktları rentgenoqrafik, termografik və IQ spektr üsulları ilə tədqiq edilmişdir.

Rentgenoqrafik analiz DRON-3M difraktometrində aparılmışdır (CuK_{α} -şəalanma, Ni-süzgənc, gərginlik 30 kV, cərəyan şiddəti 20 mA)

IQ spektr tədqiqatı UR-20 spektrofotometrində $4000-400 \text{ sm}^{-1}$ intervalında aparılmışdır. Nümunələr vazelin yağı ilə suspenziya halında hazırlanmışdır.

Termografik analiz Q-1500 D dervatoqrafında aparılmışdır. DTA və DTQ həssaslığı 500 mV təşkil etmişdir. Qızdırma sürəti 10 dər./dər. olmuş, etalon kimi Al_2O_3 -dən istifadə olunmuşdur.

Cədvəl 1. Akva komplekslərinin və pirazin adduktlarının element analizinin nəticələri.

Birləşmə	C		H		Me	
	Tapılmış	Hesablanmış	Tapılmış	Hesablanmış	Hesablanmış	Tapılmış
$CuL_2 \cdot 3H_2O$	39.81	39.93	3.27	3.19	14.85	14.79
$CuL_2 \cdot C_4H_4N_2$	47.61	47.52	2.64	2.69	13.85	13.85
$AgL \cdot 2H_2O$	27.95	28.06	2.67	2.61	36.04	35.95
$AgL \cdot C_4H_4N_2$	38.47	38.55	2.33	2.38	31.47	31.51
$AuL_3 \cdot 3H_2O$	34.96	35.13	2.51	2.47	27.51	27.51
$AuL_3 \cdot C_3H_4N_2$	40.27	40.35	2.15	2.21	26.52	26.52

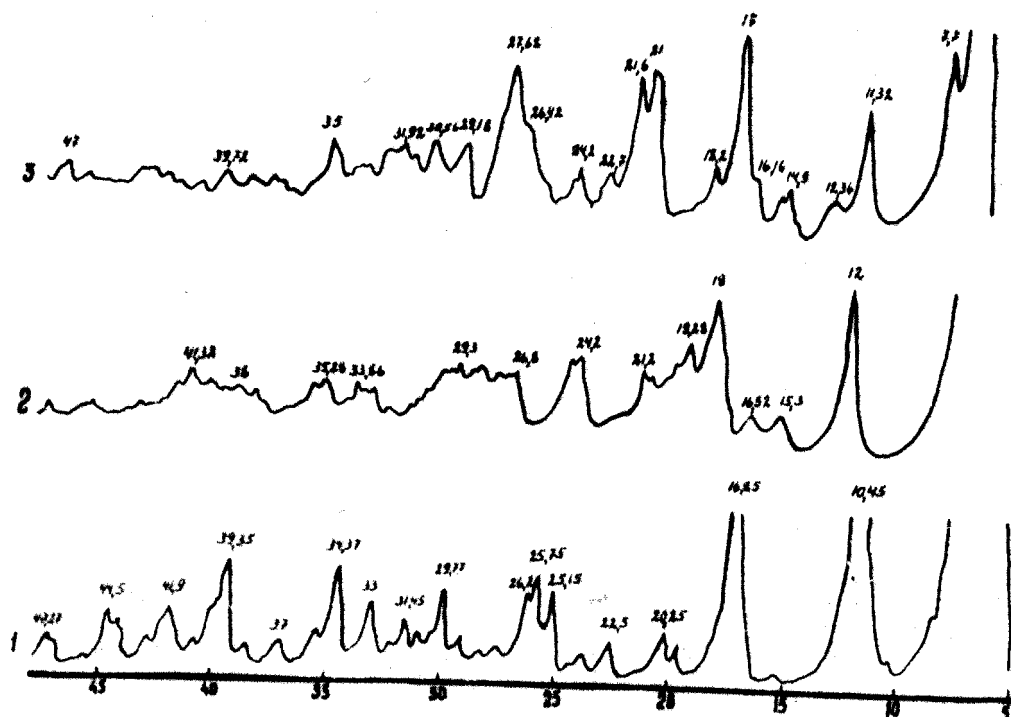


NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Rentgenoqrafik analizinin nəticələrinə (Şək.1) əsasən addukt komplekslərin quruluşlarının müxtəlifliyi müəyyən edilmiş və əsas maksimumların kiçik bucaq altında ($2\theta=5-18^\circ$) olması, yeni kompleks birləşmələrin kristal qəfəslərinin böyük həcmdə olmasını göstərir.

IQ spektr məlumatları (cədl. 2, şək. 2) təhlil edilərkən əsas tezliklərin dəyişməsinə

əsasən kompleks birləşmələrdə metal-liqand rabitəsinin yaranma mexanizmi aydın olur. Belə ki, turşunun IQ spektrində asimmetrik karboksil qrupuna – $\nu_{as}(COO)$) uyğun gələn 1700 sm^{-1} və simmetrik karboksil qrupuna – $\nu_s(COO)$ uyğun gələn 1300 sm^{-1} udulmaları müvafiq olaraq 1550 sm^{-1} və 1360 sm^{-1} müşahidə olunur ki, bu da mərkəzi atomların karboksil qrupunun oksigeni ilə koordinasiyasını təsdiq edir.



Şək.1. (p-ClC₆H₄CO₂)₂Cu·C₄H₄N₂; 2. (p-ClC₆H₄CO₂)₂Ag·C₄H₄N₂; 3. (p-ClC₆H₄CO₂)₃Au·C₄H₄N₂ adduktlarının rentgenoqramları

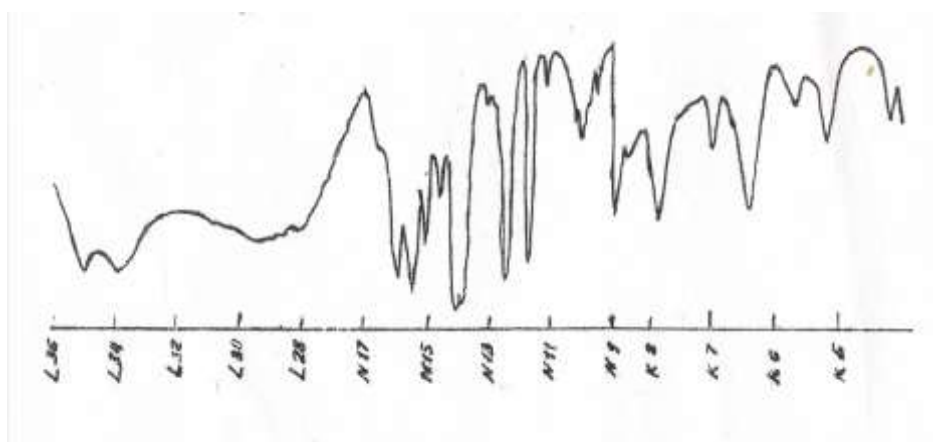
Cədvəl 2. Akva komplekslərin və pirazin adduktlarının IQ spektr məlumatları

CuL ₂ ·3H ₂ O	CuL ₂ ·C ₄ H ₄ N ₂	AgL·2H ₂ O	AgL·C ₄ H ₄ N ₂	AuL ₃ ·3H ₂ O	AuL ₃ ·C ₄ H ₄ N ₂	Əlaqələr
3480 or.*	—	3450 or	—	3460 or	—	v(H ₂ O)
3085 or.	3080 or.	3065 or.	3075 or.	3072 or.	3080 or.	v(CH) Fenil həlqəsində
1580 or.	1585 z.	2577 z.	1588 z.	1575 or.	1588 or.	v(C-C) Fenil həlqəsində
—	1590 g.	—	1595 g.	—	1598 g.	v(C-C) Pirazin həlqəsində
1610 g.	1615 g.	1612 g.	1608 g.	1620 g.	1625 g.	v _{as} (COO)
1390 g.	1395 g.	1410 g.	1405 g.	1398 g.	1395 g.	v _s (COO)
1225 g.	1227 g.	1218 g.	1225 g.	1205 g.	1210 g.	(Fenil-C)
1245 g.	1238 g.	1240 g.	1245 g.	1255 g.	1260 g.	v _{as} (O-C-O)
950 z.	965 or.	955 z.	950 g.	960 g.	958 g.	γ(CH)
855 or.	860 g.	865 or.	860 or.	870 g.	875 g.	δ(COO)
810 or.	805 or.	810 or.	815 or.	820 g.	818 g.	ω(COO)
620 or.	615 or.	620 or.	625 or.	610 or.	620 or.	Me-O
530 or.	525 or.	520 or.	528 or.	540 or.	545 or.	Me-N

L* = p-ClC₆H₄COO⁻; or* — orta, g — güclü, z — zəif

Aromatik karboksilatlarda əsas udulmalardan biri də fenil-C əlaqəsinə uyğun gələn $1210-1225\text{ sm}^{-1}$ sahəsində dəyişən tezlikdir. Cədvəl 2-dən göründüyü kimi metalların atom kütləsindən asılı olaraq bu tezlik az da olsa dəyişir. Akva komplekslərdə metal atomları ilə koordinasiya olunmuş və molekullar arasındakı su molekulları uyğun gələn 850 sm^{-1} və 3200 sm^{-1} tezlikləri pirazin adduktlarında müşahidə olunmamışdır. Yeni addukt komplekslərdə müşahidə

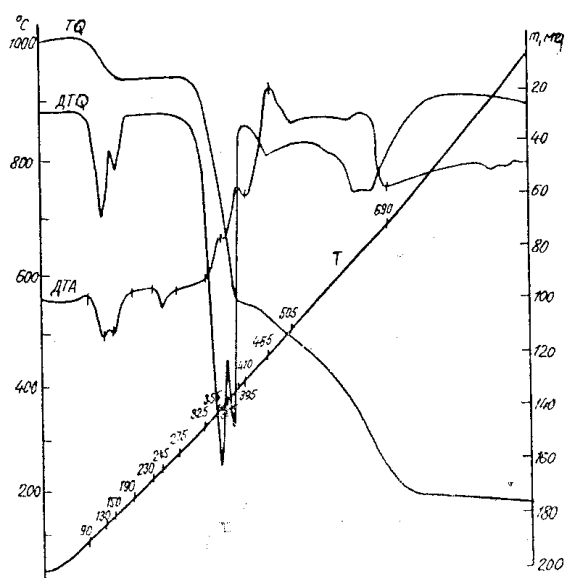
olunan və metalların atom kütləsindən və ion radiuslarından asılı olaraq bir qədər dəyişən $\sim 530\text{ sm}^{-1}$ tezlik güclü metal-azot rabitəsinin yaranmasını göstərir.



Şək. 2. (p – $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2$)

$\text{Au}\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ adduktunun İQ spektri.

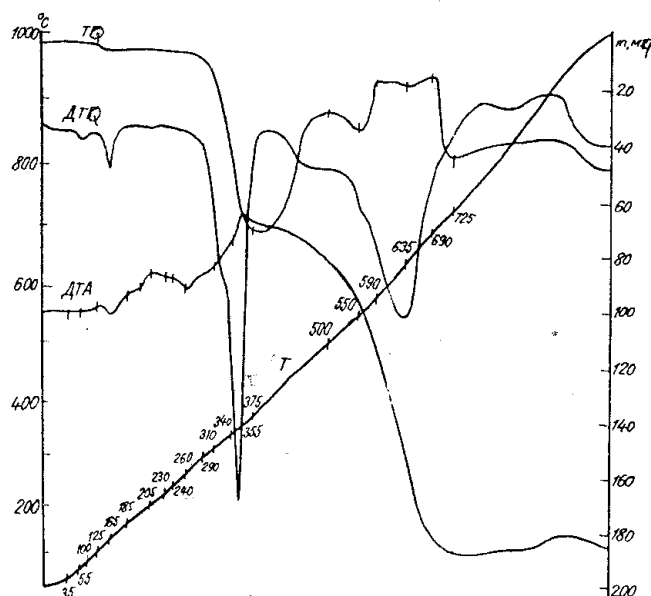
Termoqrafik analiz, akva komplekslərin və pirazin adduktlarının termoliz prosesinin fərqli şəkildə getdiyini göstərir (şək. 3.4.).



Şək. 3. $(\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3\text{Au}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin derivatoqramı

Akva komplekslərdə termoliz prosesi eyni mexanizm üzrə gedir. Əvvəlcə molekullar arası və hidrogen rabitəsi ilə birləşmiş su molekulları quruluşu tərk edir. Bu 80-100°C müşayət olunan endoeffektlə müşahidə olunur. 120-180°C-də koordinasiya olunmuş su molekulları quruluşu tərk edir. 320-350°C güclü ekzoeffektlə müşahidə olunan kompleks birləşmələrin dağılması və eyni vaxtda üzvi hissənin yanması prosesi baş verir. Termolizin son məhsulu uyğun metal oksidləridir. Pirazin

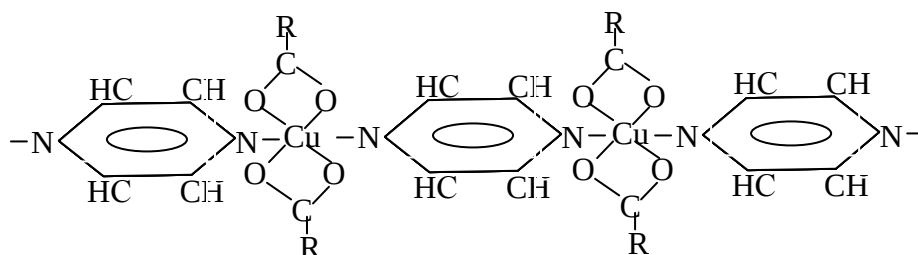
adduktlarında isə termoliz prosesi başqa cür gedir. Termoqramdan göründüyü kimi (Şəkl. 4) 180-190°C-də pirazin molekulları quruluşu tərk edərək yanır. Bu güclü ekzoeffektlə xarakterizə olunur və 17% çəki itkisinə uyğun gəlir. 200-230°C-də polimer quruluş dağılaraq Cu(II) və Ag(I) kompleksində dimer quruluş, Au(III) kompleksində isə karboksil qrupunun oksigeninin qonşu molekulun Au atomları ilə körpü tipində rabitə yaratması nəticəsində polimer quruluş əmələ gəlir.



Şəkl.4. (p-ClC₆H₄CO₂)Au·C₄H₄N₂ adduktunun derivatoqramı.

325-350°C-də kompleks adduktlar dağılır və xlorbenzolun yanması nəticəsində güclü ekzoeffekt müşahidə olunur. Akva komplekslərdə olduğu kimi pirazin addukt-

larında termolizin son məhsulu metal oksidləridir. Tədqiqat üsullarının nəticəsi olaraq (p-ClC₆H₄CO₂)₂Cu·C₄H₄N₂ adduktuna aşağıdakı quruluş vermək olar:



Ag(I) komplekslərinin kristal quruluşlarının tədqiqi [4,5,6] göstərmişdir ki, liqandların quruluş və tərkibindən asılı olmayaraq, dimer quruluş saxlanılır və Ag-Ag rabitəsi (2,97Å)

hesabına mərkəzi atomun koordinasiya ədədi 3 olur.

p-ClC₆H₄COOAgC₄H₄N₂ adduktunda güclü donor azot atomuna malik pirazin molekulu polimer zənciri əmələ gətirərkən,

dimer quruluşun yaranma mexanizmini tətbiq olunan analiz üsulları ilə dəqiq aydınlaşdırmaq mümkün olmadığından, yeni addukt kompleksin kristal quruluşu öyrənilməlidir.

Au(III) karboksilatlarının kristal quruluşlarından aydın olur ki, Au atomu karboksil oksigenləri quruluşa daxil olan molekulların karbon atomları ilə rabitə əmələ gətirərək tetraedr quruluş yaradır [7]. Tərkibdən aydın olur ki, $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3\text{Au}\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ kompleks birləşməsi daha mürəkkəb quruluşludur.

Ə D Ə B İ Y Y A T

4. Усубалиев Б.Т., Мусаев Ф.Н., Гулиев Ф.И и др. // Жур. неорг. химии. 1991.т.36. С. 964.
5. Ülkü D, Tahir M.N. Movsumov E.M.

1. Patent –59-27850. Yaponiya. 1985.
2. Wilhelm F.C., Pau-Kowic S.F. // Inorg. and Nucl Chem., 1975. 37. №1. P.303.
3. Усубалиев Б.Т., Мовсумов Э.М., Мамедов Х.С. и др. // Журнал структ.химии. 1981.т .22. №1. С.98.

// Akva. Cryst., 1996. C52. P. 2678.

6. Tahir M.N., Ülkü D. Mövsümov E.M. // Akva Crist. 1996. С 52. P. 593.
7. Бессенов А.А., Байдына И.А., Моросова П.П. и др. // Журн. структур. химии. 2007. т.48. № 2. С.289.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРА-ХЛОРБЕНЗОАТОВ Cu(II), Ag(I), Au(III) И ИХ ПИРАЗИНОВЫХ АДДУКТОВ

A.T.Мамедова

Синтезированы и методами рентгенографии, термографии и ИК-спектроскопии исследованы новые карбоксилаты и их пиразиновые аддукты состава $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_n\text{Me}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ и $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_n\text{Me}\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$, где $\text{Me}=\text{Cu(II)}, \text{Ag(I)}, \text{Au(III)}$.

SYNTHESIS AND STUDY OF PARA-CHLORBENZOATES Cu(II), Ag(I), Au(III) AND THEIR PYRAZINE ADDUCTS

A.T.Mamedova

New carboxilates and their pyrazine adduct of $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_n\text{Me}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ and $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_n\text{Me}\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$, where $\text{Me}=\text{Cu(II)}, \text{Ag(I)}, \text{Au(III)}$, have been studied through synthesis and the use of methods of X-ray diffraction, thermography and IR-spectroscopy.