

ORTO-NİTROBENZOY TURŞUSUNUN Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) KOMPLEKSLƏRİNİN VƏ ONLARIN PİRAZİN ADDUKTLARININ SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

M.F.Rzayeva

Gəncə Dövlət Universiteti

Orto-nitrobenzoy turşusunun Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) metalları ilə yeni kompleksləri alınmış və onların pirazin adduktları sintez edilmişdir. İQ spektr, rentgenoqrafik və termografik analizlərin nəticələrinə əsasən yeni kompleks birləşmələrin quruluşu haqqında məlumat verilmişdir.

Benzoy turşusunun nitro törəmələri lazer materialları kimi tətbiq edilmiş [1], onların Cu(II) kompleksləri İQ spektroskopik və termografik üsullarla tədqiq edilmişdir [2]. Nadir torpaq elementlərinin para-nitrobenzoy turşusu ilə kompleksləri sintez edilmiş və lazer materialı kimi istifadəsi təklif olunmuşdur [3]. Orto-nitrobenzoy turşusunun Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) metalları ilə kompleks birləşmələri haqqında ədəbiyyat məlumatlarına rast gəlinməmişdir.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

Orto-nitrobenzoy turşusunu etil spirtində həll edərək yenidən kristallaşdırmış və NaHCO₃ duzu ilə ekvivalent miqdar gözlənilməklə (1:1) qarşılıqlı təsir nəticəsində, turşunun Na duzu alınmışdır. Metalların xlorid və sulfat duzlarından istifadə edilmiş və kompleks birləşmələr aşağıdakı üsullarla sintez edilmişdir.

1.(o-O₂NC₆H₄CO₂)₂Mn·4H₂O kompleks birləşməsini almaq üçün 0.2 mol (2.78q) Na o-nitrobenzoat (O₂NC₆H₄CO₂Na) 100 ml distillə suyunda həll edilərək 60-70°C-yə qədər qızdırılır və üzərinə 0.1mol (1.98 q) MnCl₂·4H₂O duzunun 100 ml distillə suyunda həll edilmiş, 60-70°C-də qızdırılmış məhlulu əlavə edilir. Qarışıq məhlul otaq temperaturunda soyudulduqda açıq şabalıdı rəngli kristallar çökməyə başlayır. Çöküntü süzülür və eksikatora susuz CaCl₂ üzərində sabit çəki alınana qədər qurudulur. CoSO₄·7H₂O, NiSO₄·4H₂O, ZnSO₄·7H₂O, CdSO₄·7H₂O duzlarından istifadə edərək yuxarıdakı üsulla digər metal kompleksləri sintez edilmişdir. Cədvəl 1-də verilmiş

element analizinin nəticələrinə əsasən akva komplekslərinə uyğun formullar verilmişdir. Komplekslərin tərkibində olan su molekullarının sayı çəki analizi vasitəsilə tapılmış və termografik analiz üsulu ilə təsdiq edilmişdir.

2. Akva komplekslərin pirazin adduktlarını sintez etmək üçün müvafiq komplekslərin 0.05 molu götürülərək 150 ml qaynar distillə suyunda (65-70°C) qarışdırılır və üzərinə 0.8 qram (0.01mol) pirazin - C₄H₄N₂ əlavə edilir. Bu zaman güclü reaksiya gedir və məhlulun rəngi dəyişir. Qarışıq otaq temperaturunda, ağzı kip bağlanmış kolbada eksikatora soyudulur. Bir neçə gündən sonra müvafiq adduktların kristalları çökməyə başlayır.

Çöküntülər ayrı-ayrılıqda süzülərək eksikatora susuz CaCl₂ üzərində qurudulur. Akva komplekslərin və pirazin adduktlarının element analizinin nəticələrinə əsasən formulları tapılmışdır. Sintez olunmuş akva komplekslər və onların pirazin adduktları rentgenoqrafik, termografik və İQ spektr üsulları ilə tədqiq edilmişdir. Rentgenoqrafik analiz DRON-3M difraktometrində aparılmışdır (CuK_α-şüalanma, Ni-süzgəc, gərginlik 30kV, cərəyan şiddəti 20mA). Termografik analiz Q-1500D derivatoqrafında aparılmışdır. DTA və DTQ həssaslığı 500mV təşkil etmiş, qızdırma sürəti 10 dər./dək. olmuş, etalon kimi Al₂O₃-dən istifadə edilmişdir. İQ spektr tədqiqatı UR-20 spektrofotometrində 4000-400 sm⁻¹ intervalında aparılmışdır. Nümunələr vazelin yağı ilə suspenziya halında hazırlanmışdır.

Cədvəl 1. Akva komplekslərin və pirazin adduktlarının element analiz məlumatları.

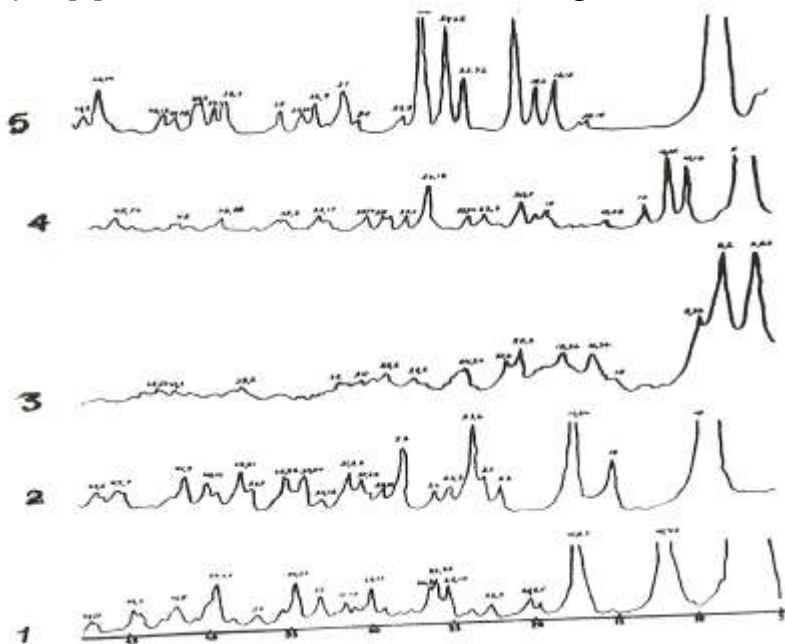
Birləşmə	C		H		N	
	Tapılmış	Hesablanmış	Tapılmış	Hesablanmış	Tapılmış	Hesablanmış
$MnL_2 \cdot 4H_2O$	36.78	36.60	2.71	2.61	6.18	6.10
$CoL_2 \cdot 4H_2O$	36.21	36.27	2.62	2.59	5.94	6.04
$NiL_2 \cdot 3H_2O$	36.41	36.36	2.21	2.16	6.11	6.06
$ZnL_2 \cdot 2H_2O$	38.69	38.76	1.92	1.85	6.53	6.46
$CdL_2 \cdot 2H_2O$	34.92	35.00	1.73	1.67	5.94	5.83
$MnL \cdot C_4H_4N_2$	48.47	48.32	1.81	1.79	12.41	12.53
$CoL \cdot C_4H_4N_2$	47.93	47.89	1.81	1.77	12.39	12.42
$NiL \cdot C_4H_4N_2$	47.88	47.92	1.83	1.78	12.39	12.43
$ZnL \cdot C_4H_4N_2$	47.31	47.20	1.69	1.75	12.19	12.24
$CdL_2 \cdot C_4H_4N_2$	42.78	42.82	1.61	1.59	11.05	11.10

$L^* - (o-O_2NC_6H_4CO_2)^-$

ALINMIŞ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Rentgenoqrafik analizin nəticələri göstərmişdir ki, $Mn(II)$ və $Co(II)$ akva kompleksləri oxşar quruluşa malikdir. Belə oxşar quruluş para-aminbenzoil turşusunun $Mn(II)$ və $Co(II)$ akva komplekslərində də müşahidə edilmişdir.[4]. Pirazin adduktlarında isə

quruluş oxşarlıqları müşahidə edilməmişdir (şəkil1). Şəkildən göründüyü kimi əsas maksimumların kiçik bucaq altında ($2\theta=5-20^\circ$) olması kristalların aşağı sinqoniyada olmasını və kristal qəfəsinin böyük həcmli olmasını göstərir.

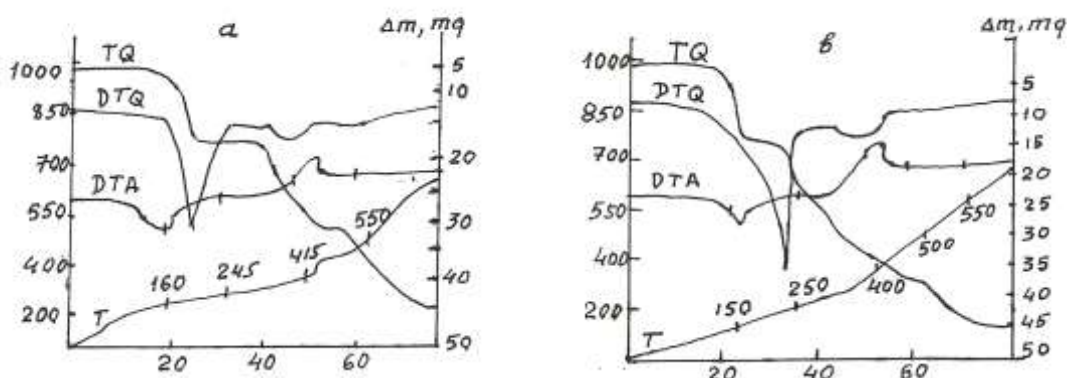


Şəkil 1. Adduktların difraktoqramları:

1. $CoL_2 \cdot C_4H_4N_2$; 2. $MnL_2 \cdot C_4H_4N_2$; 3. $ZnL_2 \cdot C_4H_4N_2$; 4. $NiL_2 \cdot C_4H_4N_2$

Metal orto-nitrobenzoatların pirazin adduktlarının termolizi eyni xarakterli olub (şəkil 2.) metalların atom kütləsindən və ion radiusundan asılı olaraq pirazin molekulu 145-160°C-də adduktu tərk edir. Bu DTQ-də güclü ekzoeffektlə müşahidə olunur və 16,5% çəki itkisinə uyğun gəlir. 245-260°C-də polimer

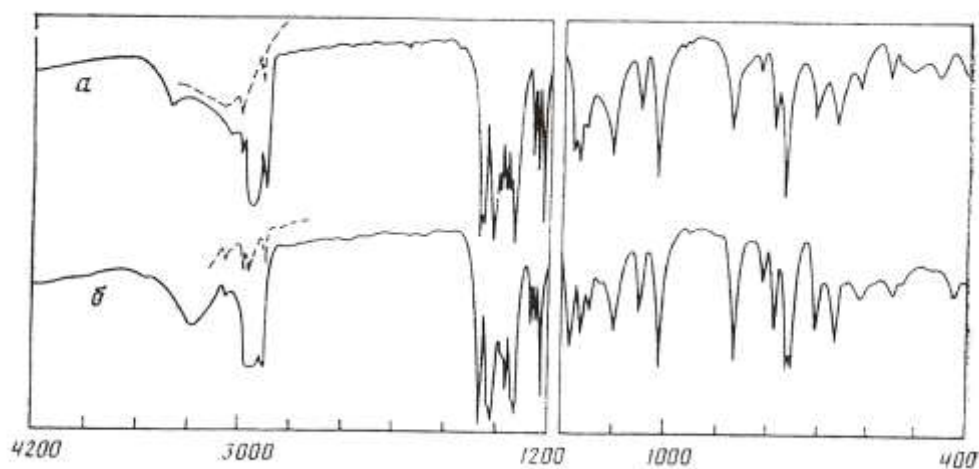
quruluş dağılaraq dimer quruluşa çevrilir. 315-320°C-də dimer quruluşun parçalanması və karbohidrogen qalıqlarının yanması baş verir ki, bu da güclü ekzoeffektlə müşahidə olunur. Adduktların termolizinin son məhsulu uyğun metalların oksidləridir.



Şəkil 2. a) $MnL_2 \cdot C_4H_4N_2$; b) $ZnL_2 \cdot C_4H_4N_2$ adduktlarının termogramları.

İQ spektrin udulma tezlikləri (cədvəl 2, şəkil 3) təhlil edilərkən asimmetrik və simmetrik karboksil qrupunun tezlikləri komplekslərdə turşuya nisbətən dəyişdiyinə görə metal-liqand rəhbərliyinin yaranması təsdiq olunur. Belə ki, cədvəldən göründüyü kimi asimmetrik karboksil qrupuna $-V_{as}(COO)$ uyğun gələn 1700 cm^{-1} tezliyi komplekslərdə mərkəzi atomdan asılı olaraq $1580-1585\text{ cm}^{-1}$ sahəsində dəyişir. Digər tərəfdən, fenil-karbon əlaqəsinə uyğun gələn və turşuda nəzərə

çarpan udulma tezliyi - 1225 cm^{-1} komplekslərdə bir qədər dəyişir. Akva komplekslərdə müşahidə olunan koordinasiya olunmuş və molekullar arası su molekullarına uyğun gələn 860 cm^{-1} və 3210 cm^{-1} tezlikləri pirazin adduktlarında müşahidə olunmur. Adduktlarda müşahidə olunan və mərkəzi atomların ion radiusundan asılı olaraq bir qədər dəyişən udulma tezliyi $525-530\text{ cm}^{-1}$ metal-azot rəhbərliyinə uyğun gəlir.



Şəkil 3. $(o-O_2NC_6H_4CO_2)_2Cd \cdot 2H_2O$ (a) və $(o-O_2NC_6H_4CO_2)Cd \cdot C_4H_4N_2$ (b) adduktların İQ spektrləri.

Ə D Ə B İ Y Y A T

1. Бихман Б.И., Гуревич М.З., Шугал Н.Ф., Дятлова Н.М. // Ж. неорганической химии. 1980. т.25. №9. С. 2567.
2. Tandon S.P., Vaishnava P.P., Tandon K.P. // Phys.stat.sol., 1979.v.54. P.117.
3. Амирасланов И.Р., Мамедов Х.С., Мовсумов Э.М. и др. // Ж. структурной химии. 1978. т.19. №6. С.1120.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОРТО-НИТРОБЕНЗОАТОВ Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) И ИХ ПИРАЗИНОВЫХ АДДУКТОВ

М.Ф.Рзаева

Синтезированы и методами рентгенографии, термографии и ИК-спектроскопии исследованы орто-нитробензоаты металлов Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) и их пиразиновые аддукты.

SYNTHESIS AND STUDY OF ORTO-NITROBENZOATES Mn(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) AND THEIR PYRAZINE ADDUCTS

M.F.Rzayeva

Orto-nitrobenzoates of Mn(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) and their pyrazine adducts have been examined and synthesised on the basis of X-ray diffraction, thermography and IR-spectroscopy methods.