

## Д-ПЕНИСИЛАМИНИН БИРНİЦВЯЛИ ПАЛЛАДИУМ (ЫЫ) МОНОЕТАНОЛАМИН ГАРЫШЫГ ЛИГАНДЛЫ КОМПЛЕКСЛЯРИНДЯ КООРДИНАСИЯ ЦСУЛЛАРЫ

Э.И.Аьалова, Н.С.Османов, Ш.Щ.Гасымов, Х.И.Щясянов

Азярбайъан Тибб Университети, ЕТМ

*İlk dəfə olaraq palladium(II) D-penisilamin və monoetanolamin ilə qarışıqlıqandlı birnövəli kompleks birləşmələri alınub tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, reaksiyanın aparılma şəraitindən asılı olaraq D-penisilamin kükürd atomu ilə monodentat və deprotonlaşmış karboksil qrupunun oksigen və kükürd atomları ilə bidentat koordinasiyaya girir. Bidentat koordinasiya nəticəsində D-penisilamin metal helat tsikli əmələ gətirir. Monoetanolamin isə bütün hallarda azot atomu ilə monodentat koordinasiyaya girir. D-penisilaminin bidentat koordinasiyası zamanı onun termiki davamlıqə artır.*

Координасион вя биокоординасион кимйанын мцасир инкишаф перспективляриндян бири тибби вя техники нюгтейи нязяринъя буюцк ящямийят кясб едян мцхтялиф тип гарышыглигандлы комплекслярин алыныб тядгиг едилмясидир. Сон заманлар гарышыглигандлы комплексляр ясасында чохла сайда дярман маддяляри вя назик тябгягли кечириъи юртцкляр алынараг тядгиг едилмишдир [1,2,3].

Палладиумун тяркибиндя кцкцрд- вя азот-донор атомлары сахлайан лигандларла гарышыглигандлы комплексляри цаггында ядыбийят [4,5] мялуматларынын тядгиги эюстярир ки, онларын гурулушу синтезин апарылма шыраитиндян, донор атомларын тябиятиндян вя синтез ццн башланьыгда эютцрцлмцш метал дузларынын характериндян чох асылыдыр. Бязи щалларда ися мцщцм ролу синтезин апарылма методу ойнайыр ки, ону дяйишдирмякля ейни бир лигандын мцхтялиф тип координасийасына наил олмаг мцмкцндир.

Тяддим олуан ишдя эюстяриляряри ясас эютцряряк Д-пенисиламинин палладиум (ЫЫ) комплексляриня моноетаноламинля бирбаша тясир етмякля гарышыглигандлы комплекслярини алмаг вя онун координасийа цсулларыны мцяййяляшдирмяк ясас мягсяд кими гаршыяа гойулмушдур.

ТЯЪРЦБИ ЩИССЯ

Д-пенисиламин вя йа β,β-диметилсистеин (ЪЩ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ЪЩ(СЩ)ЪЩ(НЩ<sub>2</sub>)ЪООЩ→Щ<sub>2</sub>Л (Щ<sub>2</sub>пен) «Серва» фирмасындан, моноетанол- амин Щ<sub>2</sub>НЪЩ<sub>2</sub>ЪЩ<sub>2</sub>ОЩ-Щ<sub>2</sub>Л' ися «Ролан» фирмасындан алынмыш вя щеч бир ялавя тямизлик апармадан истифадя едилмишдир. Синтез олуномуш комплекслярин вя лигандларын нцмуяляринин ИГ-спектрляри «Спекорд М - 80» вя «Брукер iFS-113B» спектрометрляриндя вазелиндя суспензийа вя йа КБр-дузунда щяб щазырламагла 200-4000 см<sup>-1</sup> интервалында чякилмишдир. Синтез олуномуш комплекслярин сулу мящлуларынын моляр електрик кечириъилийи 25<sup>0</sup>Ъ-дя КЕЛ-1 М2 кондуктометриндя юлчцлмцшдир. Комплекслярин термики давамлылыгылары ися «МОМ» фирмасынын ОД-13 дериватографында Паулик-Паулик-Ердей системиндя дягигдя 10<sup>0</sup>Ъ сцрятля гыздырмагла 20-800<sup>0</sup>Ъ температур интервалында юйрянилмишдир.

[Pd{(ЪЩ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ъ(С)ЪЩ(НЩ<sub>2</sub>) ЪООЩ}<sub>2</sub> (Щ<sub>2</sub>НЪЩ<sub>2</sub>ЪЩ<sub>2</sub>ОЩ)<sub>2</sub>]·3Щ<sub>2</sub>О  
комплексин синтези

Эюстяриляря комплекс бирляшмя ики мцхтялиф методла синтез едилмишдир.

**Метод-Ы.** Д-пенисиламинин мялум методла алынмыш [6] чящрайы рянэли катион-анион типли комплексиндя (Щ<sub>3</sub>пен)<sub>2</sub>[PdЪл<sub>4</sub>]-0.3927г (0.7142 ммол) эютцряряк 15 мл суда 50<sup>0</sup>Ъ-я гядяр гыздырылыраг даими гарышдырылыр вя 20 дягигдяян сонра алынмыш суспензийа

щомоэенляшир. Биръинс мящлула дамла-дамла моноетаноламин ялавя етдикдя сары рянэли чюкцнтц ямяля эялир, моноетаноламинин артыг мигдары ялавя едилдикдя чюкцнтц щялл олур вя сарымтыл-чящрайы рянэли шяффаф мящлул алыныр. Реаксийа гарышыбы су щамамында 70<sup>0</sup>Ъ-дя аз щяъмя гядяр бухарландырылыр, сойудулма просесиндян сонра гаты мящлулдан цч суткадан сонра кичик кристаллар чюкмйя башлайыр. Чюкцнтц сцзцляряк айрылыр, сонра сойуг су, етанол вя ефирля йуйулур. Алынмыш маддя яввялъя һава-

да, сонра ися вакуумда ЪаЪл<sub>2</sub> цзяриндя сабит чякийя гядяр гурудулур. Чыхым: 0.3090г (74.61%).

Ъ<sub>14</sub>Щ<sub>40</sub>Н<sub>4</sub>С<sub>2</sub>О<sub>9</sub>Пд-цмуми формулу цццн:

Тапылыб %: Пд-18.61; С-11.39; Н-9.88; Ъ-29.23; Щ-7.17.

Щесабланыб %: Пд-18.38; С-11.08; Н-9.67; Ъ-29.05; Щ-6.91.

**Метод-ЫЫ.** Мялум цсулла [6] алынмыш [(Щпен)<sub>2</sub>Пд]-комплексиндян 0.2109 г эютц-рцляряк йумрудиб колбайа кечирилыр вя етил спирти иля дурулашдырылмыш моноетаноламинин артыг мигдарында щялл едилыр. Алынмыш сарымтыл-чящрайы рянэли мящлул йаваш-йаваш су щамамы цзяриндя аз щяъмя гядяр бухарландырылыр. Мящлулун гатылыбы артдыгъа мящлулдан кичик кристаллар чюкмйя башлайыр, сойуг мцщитдя ися чюкмя просеси сцрцтлянир. Щцщя сцзэяъ васитяси иля чюкцнтц айрылараг яввялъя сойуг су, етанол вя ефирля йуйулур, сонра сабит чякийя гядяр ЪаЪл<sub>2</sub> цзяриндя гурудулур. Чыхым: 0.1894 г (62.5 %).

Тапылыб %: Пд-18.54; С-11.25; Н-9.71.

Щесабланыб %: Пд-18.38; С-11.08; Н-9.67.

**[Пд(ЪЩ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ъ(С)ЪЩ(НЩ<sub>2</sub>)ЪОО<sup>-</sup>(Щ<sub>2</sub>НЪЩ<sub>2</sub>ЪЩ<sub>2</sub>ОЩ)<sub>2</sub>] комплексин синтези**

Д-пенисиламинин ядьябийатда мялум олан [7] хлор кюрпцлц ики нцвяли комплексиндян  $\mu$ - (Ъл)[Пд<sub>2</sub>(Щпен)<sub>2</sub>Ъл]·2Щ<sub>2</sub>О 0.3825 г (0.6210 ммол) эютцрцлцр вя 20 мл суда 70<sup>0</sup>Ъ-дя гарышдырылараг суспензийа

сказырланыр. Щазыр суспензийа чини касайа кечирилыр вя цзяриня щямин шяраитдя 0.3031 (4.9672 ммол) моноетаноламин ялавя едилыр. Гейд етмяк лазымдыр ки, реаксийа 1:8 нисбятиндя апарылыр вя реаксийа гарышыбынын пЩ-ы КОЩ мящлулу иля 11.7-я чатдырылыр. Мящлул сцзцлцр вя аз щяъмя гядяр бухарландырылыр. Мящлулун щяъми азалдыгъа онун цзяриндя гырмызымтыл-сары рянэли кристаллар ямяля эялмйя башлайыр.

Чюкмя просесинин сцрцтляндирилмяси мягсяди иля сойудулмуш мящлул сцзцлцр вя алынмыш кичик кристаллар сойуг су, етанол вя ефирля йуйу- лараг яввялъя отаг шяраитиндя сонра ися ва- куумда сабит чякийя гядяр ЪаЪл<sub>2</sub> цзяриндя гурудулур. Ъыхым: 0.1907 г (81.7 %).

Ъ<sub>9</sub>Щ<sub>23</sub>Н<sub>3</sub>СО<sub>4</sub>Пд цмуми формулу цццн:

Тапылыб %: Пд-28.58; С-8.81; Н-11.43; Ъ-29.01; Щ-6.33.

Щесабланыб %: Пд-28.33; С-8.53; Н-11.18; Ъ-28.78; Щ-6.12.

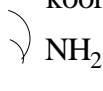
**НЯТИЪЯЛЯРИН MÜZAKİRƏSİ**

Реаксийаларын эетмяси заманы эюстярилян шяраитляр ян оптималдыр вя мцхтялиф цсулларла алынмыш ейни бир маддянин тяркиб вя гурулушуна физики-кимйяви цсулларла нязарят едилмишдир. Алынмыш комплекслярин гурулушу лигандларын вя синтездя эютцрцлмцш башланьыг метал дузларынын ИГ-спектрляринин мцгайисяли юйрянилмяси нятиъясиндя сцбут олунмушдур.

Д-пенисиламинин ИГ-спектриндя – СЩ функционал групуна характеристик олан 2520 см<sup>-1</sup> [8] удулма золабы лигандын ямяля эятирдийи щяр ики комплексин [Пд{(ЪЩ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ъ(С)ЪЩ(НЩ<sub>2</sub>)ЪООЩ}<sub>2</sub>(Щ<sub>2</sub>НЪЩ<sub>2</sub>ЪЩ<sub>2</sub>ОЩ)<sub>2</sub>]·3Щ<sub>2</sub>О(Ы), [Пд(ЪЩ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ъ(С)ЪЩ(НЩ<sub>2</sub>)ЪОО<sup>-</sup>(Щ<sub>2</sub>НЪЩ<sub>2</sub>ЪЩ<sub>2</sub>ОЩ)<sub>2</sub>] (ЫЫ) ИГ-спектриндя силинир вя онун явзяиня 360 вя 365 см<sup>-1</sup> мцвафиг удулма золаглары мейдана чыхыр.


Эюстярилян йени удулма золаглары  $\nu_{\text{Пд-С}}$  валент рабитяляриня аид едилмишдир.

Мялум [3,4] гайдаи ясаан валент рабитясинин бир удулма золабы иля мцшащидя едилмяси щямин лигандын транс- вязийятдя координасийа етмясини эюстярир. Комплекс Ы ИГ-спектриндя мцшащидя едилян  $3196 \text{ см}^{-1}$  удулма золабы моноетаноламинин координасийа

коог  
  
 етмиш амин групуна аид едилмишдир. Бу факт ядьябийят материаллары иля ейнилик тяшкил едир [6]. Комплексин-ИГ-спектриндя гейдя алынан  $3390$  вя  $1701 \text{ см}^{-1}$  удулма золаглары мцвафиг олагаг Д-пенисиламинин координасийа етмямиш НЩ<sub>2</sub>- вя ЪООЩ- группларына аид едилмишдир.

Комплекс-ЫЫ-ин гурулушунун эениш вя мцгайисяли ИГ-спектроскопик тядгиги эюстярир ки, бу гарышыглигандлы комплексин тяркибиня дахил олан Д-пенисиламин комплекс Ы-дян фяргли олагаг бидентатлы координасийа едяряк

давамлы метал щелат тсикли ямяля эятирир. Комплексин-ЫЫ ИГ-спектриндя мцшащидя едилян  $1590 \text{ см}^{-1}$  удулма золабы Д-пенисиламинин

депротонлашараг () координасийада иштирак едян карбоксил групуна аид едилмишдир [9]. Бир факты да гейд етмяк лазымдыр ки, комплекс-ЫЫ-ин ИГ-спектриндя НЩ<sub>2</sub> групу васитясиля монодентатлы координасийа етмиш моноетанол-амин молекулу ики- $3165$  вя  $3150$  эениш удулма золабы иля мцшащидя олунур. Бу факт аминспиртлярин сис- вязийятдя монодентатлы координасийа етмясини вя мящз гарышыглигандлы комплексин метал щелат тсиклини ямяля эятирмясини сцбут едир.

Моноетаноламинин гарышыглигандлы Ы вя ЫЫ комплексляриндя щидроксил группунун координасийада иштирак етмямяси бу комплекслярин ИГ-спектриндя сярбяст спирт щидроксил групуна мяхсус олан мцвафиг  $3570$  вя  $3595 \text{ см}^{-1}$  удулма золагларынын олмасы иля сцбут олунмушдур [10].

Комплекслярин сулу мящлулларынын электрик кечириъилийинин юйрянилмяси (Ы -25; ЫЫ –  $29.7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{мол}^{-1}$ ) тяклиф олунан формулларын добрулуъуну тясдиг едир. Апарылан термики анализин нятиъяляри эюстярир ки, комплекс Ы –ин тяркибиня дахил олан цч молекул кристаллашма суйунун  $105^{\circ}\text{Б}$ -дя бири дизяр икиси ися  $120$  вя  $137^{\circ}\text{Б}$ -дя мярщяляли щякилдя комплексдян айрылырлар. Комплекс ЫЫ давамлы метал щелат тсикли ямяля эятирдийиня эюря, комплекс Ы ( $210^{\circ}\text{Б}$ ) нисбятян йцксяк ( $256^{\circ}\text{Б}$ ) температурда парчаланыр вя щяр ики комплексин сон парчаланма мящсулу металл палладиум олдуъу юйрянилмишдир.

Беляликля Д-пенисиламинин вя моно-етаноламинин палладиумла илк дяфя олагаг

мцхтялиф гурулушлу вя тяркибли гарышыглигандлы комплексляри алынараг тядгиг едилмиш вя моноетаноламинин монодентатлы координа-сийасы сахланылмагла реаксийанын апарылма цсулундан асылы олагаг Д-пенисиламинин мцхтялиф тип координасийасына наил олунмушдур.

#### Я Д Я Б И Й Й А Т

1. Пахомова И.В., Сичинава Л.Л. //ЖОХ. 1999.Т.69. Вып.8. С.1238.
2. Грановский А.Д. //Журнал неорган. химии. 1998.Т.43. № 9. С.1491.
3. Сергиенко В.С., Коваленко Ю.В., Илюхин А.В., Абраменко В.Л.// Журнал неорган. химии. 1994. Т.39. № 8.С.1320.
4. Rossetto W.S., Polo A., Renetollo F. //Polyhedron. 1998. V. XVII. № 8. P.979.
5. Дроздов А.А., Тройанов С.Т. // Полйщедрон. 1999. V. ХВЫЫ. № 22. P.2877.
6. Ефименко И.А., Гасанов Х.И., Иванова Н.А. и др. //Коорд. химия. 2000. Т.26. № 2. С.117.
7. Гасанов Х.И., Мирзаи Дж.И., Фатуллаева С.С.и др. // Коорд. химия. 1999. Т.24. № 6. С.435.
8. Cervantes G., Cauber A., Moreno V. //Z.Inag. Biochem. 1991. V. 43. № 2-3.p.607.

9. Грановский А.Д. // Коорд. химия. 1992. Т.18. № 7. С.675. 10. Одяков В.Ф. // Журнал неорган. химии. 1999. Т.44. № 2. С.220.

**СПОСОБЫ КООРДИНАЦИИ Д-ПЕНИЦИЛЛАМИНА В МОНОЭТАНОЛАМИН-СОДЕРЖАЩИХ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ МОНОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПАЛЛАДИЯ (II)**

*Г.И.Аджалова, Н.С.Османов, Ш.Г.Касумов, Х.И.Гасанов*

*Впервые синтезированы и исследованы моноядерные смешаннолигандные моноэтаноламиносодержащие комплексы палладия (II) с Д-пеницилламином. Установлен состав и строение полученных комплексов. Определено, что в зависимости от условий проведения синтеза Д-пеницилламин может координироваться монодентатно по атому серы и бидентатно по атому серы и кислороду депротонированных карбоксильных групп с образованием хелатного металлоцикла. Во всех синтезированных смешаннолигандных комплексах моноэтаноламин координируется монодентатно по атому азота аминогруппы. Термическая устойчивость комплексов увеличивается при бидентатной координации Д-пеницилламина.*

**METHODS OF COORDINATION OF D-PENICILLAMIN IN MONOETANOLAMIN-CONTAINING MONONUCLEAR COMPLEXES OF PALLADIUM (II)**

*G.I.Ajalova, N.S.Osmanov, Sh.G.Kasumov, Kh.I.Gasanov*

*For the first time mononuclear mixedligands monoetanolamin containing complexes of palladium with D-penicillamin have been synthesized and analysed. The structure and forms of polygenic complexes have been identified. It found that depending on conditions of synthesis D-penicillamin it can be coordinated monodentat by atom of sulphur and bidentat by atom of sulphur and oxygen deproton carboxil groups with the formation of helat metallcycle. In all synthesized mixed liqands complexe, monoetanolamin is coordinated monodentat by atom of nitrogen of amino group. Thermal stability of complexes increases at bidentat coordination of D-penicillamin.*