

УДК 546.719

RENIUMUN HEKSAHALOGENİDLƏRİNİN QLİSİN VƏ LEYSİNLƏ MÜXTƏLİF LİQANDLI KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

V.İ.Babayeva, N.S.Osmanov, R.Ə.Xudaverdiyev

AMEA – nun Kimya Problemləri İnstitutu
e-mail:itpcht@lan.ab.az

Reniumun (IV) qlisin (amin sirkə turşusu) və leysinlə (4-metil 2-aminpentan turşusu) $(LL^1H_2)[ReCl_6]$ və $(LL^1H_2)[ReBr_6] \cdot 2H_2O$ (L - $(CH_3)_2-CH-CH_2-CH(NH_2)-COOH$, $L^1-CH_2(NH_2)-COOH$) tərkibli müxtəlif liqandlı kompleks birləşmələri sintez edilmiş və onların fiziki – kimyəvi xassələri element analizi, İQ – spektral və termogravimetrik analiz üsulları vasitəsilə öyrənilmişdir. IQ spektral analiz nəticələrinə əsasən məlum olmuşdur ki, aminturşu turş mühitdə protonlaşaraq kompleksin xarici sferasına daxil olur. Termogravimetrik tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, tədqiq olunan birləşmələr ərimədən parçalanır və bütün hallarda termiki parçalanma prosesinin son məhsulu metallik reniumdan ibarətdir.

Açar sözlər: reniumun heksahalojenidləri, qlisin, leysin

Aminturşular kompleks birləşmələr kimyası sahəsində aminlərlə müqayisədə kompleksmələgətirmə qabiliyyətlərinə görə xüsusi əhəmiyyət kəsb edirlər. Belə ki, onlar şəraitdən asılı olaraq kompleksmələgətirici ilə həm azot, həm karbokil qrupları vasitəsilə, həm də hər iki funksional qrupları ilə eyni zamanda koordinasiya daxil olma qabiliyyətinə malikdirlər. Ədəbiyyatda bir sıra keçid elementlərin aminturşularla mono- və qarışıqlıqandlı kompleks birləşmələri haqqında

məlumatların kifayət qədər olmasına baxmayaraq reniumun qarışıq liqandlı kompleks birləşmələrinin sintezi və tədqiqi haqqında məlumatlar demək olar ki, yox dərəcəsindədir [1-4]. Ona görə də təqdim olunan işin əsas məqsədi + 4 oksidləşmə dərəcəli reniumun heksahalojenid törəmələrinin qlisin və leysinlə qarşılıqlı təsirinin öyrənilməsi və reniumun (IV) müxtəlif liqandlı kompleks birləşmələrinin sintezi və onların tədqiqindən ibarət olmuşdur.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Heksahalojenorenatlar $K_2[ReX_6]$ (X= Cl^- , Br^-) ədəbiyyatdan məlum olan üsul əsasında kalium perrenat ($KReO_4$) ilə uyğun qatı hidrogen halojenid turşuları mühitində kalium yodid ilə reduksiya prosesi nəticəsində alınmışlar [5].

$(LL^1H_2)[ReCl_6]$ sintezi: 0.5 qr (0.001 mol) kalium heksaxlororenat K_2ReCl_6 ; 0.08 qr (0.001 mol) qlisin və 0.14 qr (0.001 mol) leysin (1:1:1 mol nisbətində) çini kasada bircinsli toz halında qarışıq əmələ gələnə kimi qarışdırılır. Alınmış sarımtıl-yaşıl rəngli qarışıq 20 dəqiqə müddətində 40–45⁰C temperaturda qızdırılır. Sonra isə həmin temperaturda qarışıqın üzərinə qatı suspenziya alınana qədər damcı–damcı qatı xlorid turşusu əlavə olunur. Alınmış qarışıqın quru toz halına qədər qızdırılması davam etdirilir və sonuncu

sabit kütləyə gələnə qədər eksikatora sulfat turşusu üzərində qurudulur.

$(LL^1H_2)[ReCl_6]$ üçün hesablanmışdır: Re – 30.64%, Cl – 35.09%, N – 4.61%

Tapılmışdır: Re – 28.89%, Cl – 33.95%, N – 4.32%

$(LL^1H_2)[ReBr_6] \cdot 2H_2O$ kompleksinin sintezi üçün kalium heksaxlororenat, qlisin və leysin 1:1:1 mol nisbətində bircinsli toz halına gələnə qədər qarışdırılır. Alınmış qəhvəyi rəngli qarışıq 20 dəqiqə müddətində 40–45⁰C temperaturda qızdırılır. Sonra isə həmin temperaturda qarışıqın üzərinə qatı suspenziya alınana qədər damcı–damcı qatı bromid turşusu əlavə olunur. Alınmış kristallar tünd qəhvəyi rənglidir. Maddə sabit kütləyə gələnə qədər eksikatora sulfat turşusu üzərində qurudulur.

(LL^1H_2)[$ReBr_6$]· $2H_2O$ üçün hesablanmışdır: Re – 21.28%, Cl – 54.92%, N – 3.2%

Tapılmışdır: Re – 28.89%, Cl – 33.95%, N – 4.32%

Sintez edilmiş komplekslərin İQ-spektral analizləri $400-4000\text{ cm}^{-1}$ tezlik sahəsində UR-20 markalı spektrometrdə yerinə

yetirilmişdir. Çəkiliş üçün nümunələr vazelin yağında suspenziya şəklində hazırlanmışdır. Bəzi hallarda isə kalium bromid ilə qarışdırılaraq həb formasına salınmışdır.

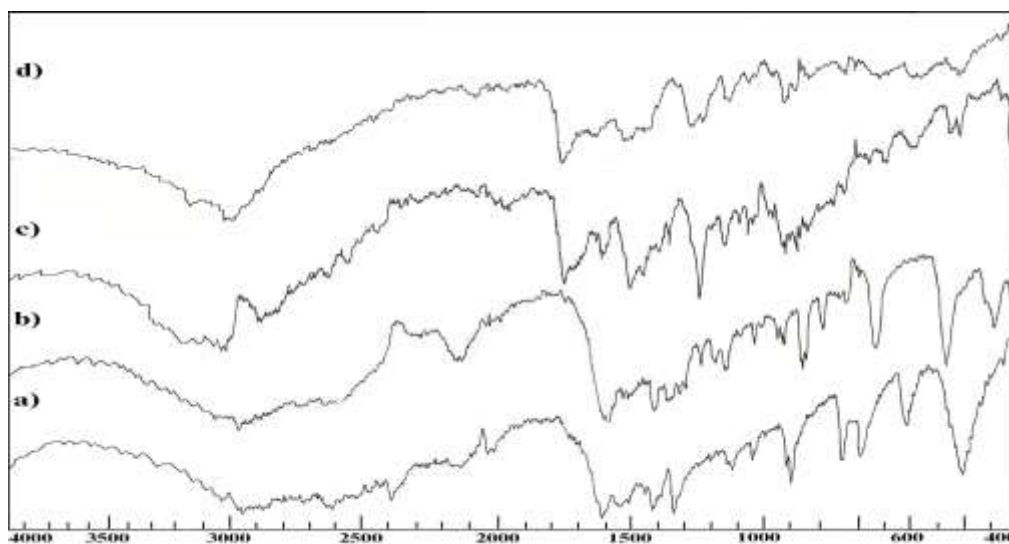
Termoqravimetrik tədqiqatlar $20 - 1000^{\circ}C$ temperatur arasında Q-1500 D markalı derivatoqrafda aparılmışdır.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Yuxarıda şərh edilmiş təcrübələrdən görüldüyü kimi reniumun (IV) heksahalo-genid birləşmələrinin amin sirkə turşusu (qlisin) və 4–metil,2-amin pentan turşusu (leysin) ilə turş mühitdə qarşılıqlı təsiri nəticəsində ion tipli kompleks birləşmələr əmələ gəlir. Alınmış komplekslərin tərkiblərini

və aminturşuların koordinasiyasının xarakterinin müəyyənləşdirmək məqsədilə onlar kimyəvi element analizi, İQ – spektral və termoqravimetrik analiz üsulları vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Birləşmələrin İQ spektrləri şəkil 1 – də, termoqrafiqrammaları şəkil 2 – də verilmişdir.



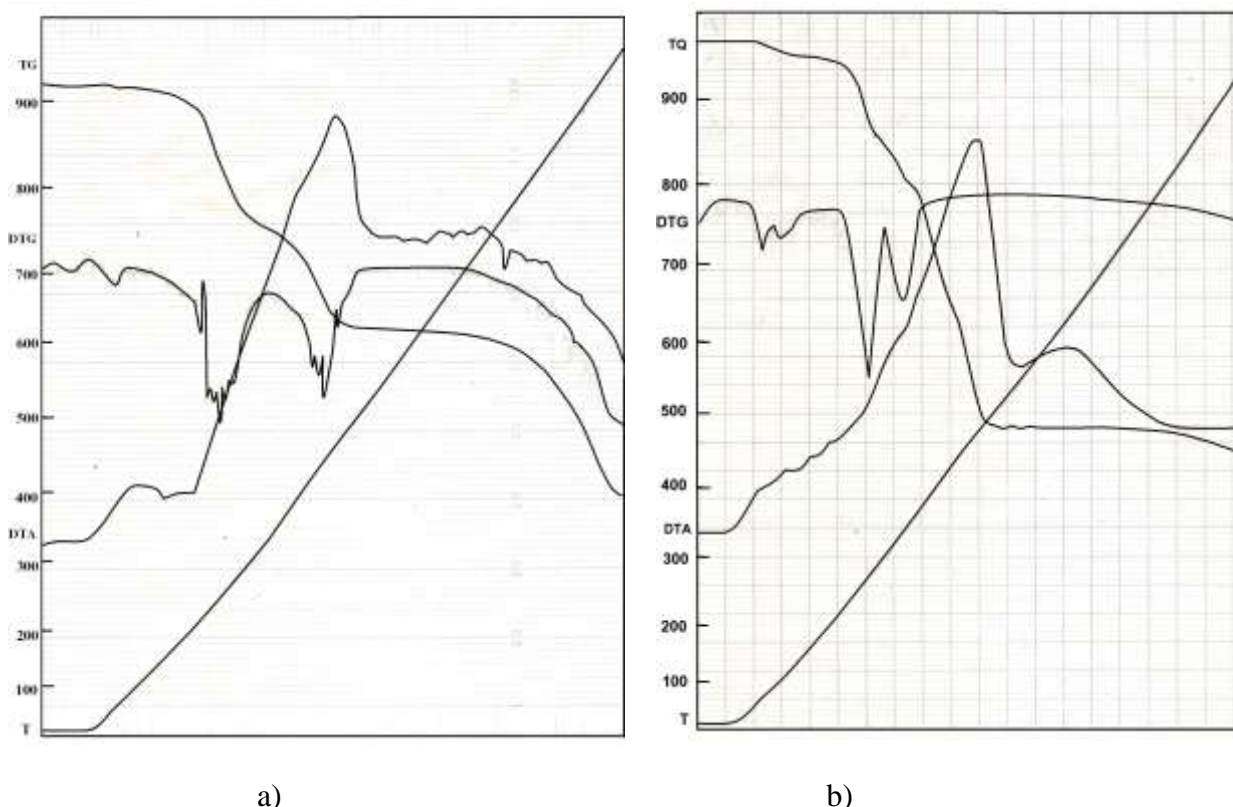
Şəkil 1. Alınmış kompleks birləşmələrin və aminturşuların İQ spektrləri.
a) Leysin – L, b) Qlisin – L^1 , c) (LL^1H_2)[$ReCl_6$], d) (LL^1H_2)[$ReBr_6$] $2H_2O$

Təqdim olunan kompleks birləşmələrin İQ – spektrlərindən görüldüyü kimi ionlaşmamış karboksil qruplarının valent rəqsləri üçün xarakterik olan intensiv udma zolağı spektrin 1745 cm^{-1} tezlik sahəsində müşahidə olunur. Bu zolaq sərbəst liqandın spektrində isə 1600 cm^{-1} tezlikdə müşahidə olunur və onu göstərir ki, karboksil qrupları kompleksin tərkibində ionlaşmamış formada, amin qrupları isə protonlanmış formadadır.

Alınmış (LL^1H_2)[$ReCl_6$] və (LL^1H_2)[$ReBr_6$]· H_2O komplekslərin tərkibini və termiki parçalanma proseslərinin istiqamətini müəyyənləşdirmək məqsədilə

onlar termoqravimetrik analiz üsulu vasitəsilə öyrənilmişdir. Termoqrafiqramların ümumi görünüşlərinin oxşar olmalarına baxmayaraq onların termiki parçalanma proseslərinin xarakteri nəzərə çarpacaq dərəcədə bir – birindən fərqlənirlər.

(LL^1H_2)[$ReCl_6$] kompleksinin termiki parçalanma prosesinin üç mərhələdə getməsi gözlənilirdi. Lakin derivatoqrammadan görüldüyü kimi parçalanma prosesi iki mərhələdə baş verir. Beləki, birinci mərhələ $180-380^{\circ}C$ temperatur intervalında baş verir və bu zaman kompleksin tərkibindən eyni zamanda bir mol qlisin və iki mol HCl ayrılır.

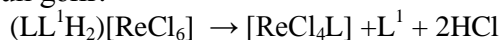


Şəkil 2. a) $(LL^1H_2)[ReCl_6]$ kompleksinin termoqrafiqramması.

b) $(LL^1H_2)[ReBr_6] \cdot H_2O$ kompleksinin termoqrafiqramması.

T – temperatur dəyişməsi, DTQ – kütlənin diferensial dəyişmə əyrisi, DTA – temperatur dəyişməsinin diferensial əyrisi, TG – kütlə dəyişməsi

Şəkil 2-dən görüldüyü kimi TQ əyrisinin qiymətlərinə görə bu zaman kütlə itkisi nümunənin ümumi kütləsinin 25.5% -ni təşkil edir, hansı ki, aşağıdakı reaksiya tənliyinə əsasən nəzəri hesablamalara tam uyğun gəlir:



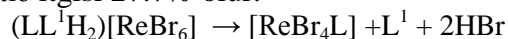
$(LL^1H_2)[ReCl_6]$ tərkibli maddənin termoqrafiqrammasından görüldüyü kimi (şəkil 2a) $330-480^\circ C$ temperatur intervalında kütlə azalmasının daha sürətlə getməsi müşahidə olunur (ümumi kütlənin 43%-i) və başlanğıc maddənin tam destruksiya prosesi baş verir:



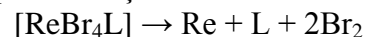
$(LL^1H_2)[ReBr_6]$ kompleksinin termiki parçalanma prosesi təqribən xlorlu törəmənin parçalanma prosesinə uyğundur. Xlorlu törəmədən fərqli olaraq kompleksin tərkibində su molekullarının olduğu müşahidə olunur. Birinci mərhələdə təqribən $100^\circ C$

temperaturda kompleksdən iki mol su ayrılır, bu zaman kütlə itkisi 5 % olmuşdur.

$(LL^1H_2)[ReBr_6] \cdot 2H_2O \rightarrow (LL^1H_2)[ReBr_6] + 2H_2O$
 $150-400^\circ C$ temperaturda kompleksin parçalanmasının ikinci mərhələsi başlayır. Bu zaman kompleksdən iki mol liqand ayrılır və kütlə itkisi 27.7% olur.



Üçüncü mərhələdə kompleksin tam parçalanma prosesi baş verir.



Beləliklə tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, sintez edilmiş kompleks birləşmələr elektrolitlər tipinə (ion tipli) aiddir və onların termiki parçalanma prosesləri bir neçə mərhələdə baş verir. Qeyd edək ki, bütün hallarda maddələr ərimədən bir başa parçalanırlar və termoliz prosesinin son bərk fazalı məhsulu metallik reniumdan ibarətdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Гагиева С.Ч., Таутиева М.А., Хубулов А.Б. Координационные соединения рения(V) с серосодержащими аминокислотами. XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 2007 г. Киев: Киевский университет. 2007. С. 561.С. 354
2. Таутиева М.А., Гагиева С.Ч., Алиханов В.А. Синтез и исследование строения внутрикомплексных соединений рения (V) с цистеином и метионином. // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Приложение. 2006. №12. С. 57-59.
3. Крылова Л.Ф. // Журн. неорг. химии. 1999. том 44. №1. С.68 – 73.
4. Молодкин А.К., Есина Н.Я., Андреева О.И. // Журн. неорг. химии. 2004. т. 49. №3. С.468 – 469.
5. Павлова К.В., Яцимирский К.Б. // Журн. неорг. химии. 1965. с.1027–1032.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГЕКСАГАЛОГЕНИДОВ РЕНИЯ С ГЛИЦИНОМ И ЛЕЙЦИНОМ

В.И.Бабаева, Н.С.Османов, Р.А.Худавердиев

Синтезированы разнолигандные комплексные соединения рения(IV) с глицином и лейцином (4-метил-2-аминопентановая кислота) состава $(LL^1H_2)[ReCl_6]$ и $(LL^1H_2)[ReBr_6] \cdot 2H_2O$ ($L - (CH_3)_2 - CH - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$, $L^1 - CH_2(NH_2) - COOH$). Методами элементного, ИК-спектрального и термогравиметрического анализов изучены физико-химические свойства комплексов. Методом ИК-спектроскопии установлено, что аминокислоты в кислой среде протонируются и входят во внешнюю сферу комплекса. Термогравиметрические исследования показали, что комплексы разлагаются без плавления и во всех случаях конечным продуктом термического разложения является металлический рений.

SYNTHESIS AND STUDY INTO DIFFERENT LYGAND COMPLEX COMPOUNDS OF RHENIUM (IV) HEXAHALOGENIDS WITH GLYCINE AND LEUCINE

V.I.Babayeva, N.S.Osmanov, R.A.Khudaverdiyev

Different lygand complex compounds of renium (VI) with glycine and leucine have been synthesized - $(LL^1H_2)[ReCl_6]$ and $(LL^1H_2)[ReBr_6] \cdot 2H_2O$ ($L - (CH_3)_2 - C - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$, $L^1 - CH_2(NH_2) - COOH$). Using methods of elemental, IR-spectral and thermogravimetric analysis, we explored physical-chemical properties of the complexes. IR-spectroscopy made it possible to establish that amino-acids in the acidic medium are protonized to form an external part of the complex. Thermogravimetric studies showed that the complexes are decomposed without melting, and metallic rhenium is a final product of thermic decomposition.