

## RENIUMUN (IV) LEYSİNLƏ KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

V.İ.Babayeva, Ü.K.Kərimova, E.A.Quliyeva, N.S.Osmanov, R.Ə.Xudaverdiyev

AMEA- nın Kimya Problemləri İnstitutu.

*Reniumun (IV) leysinlə (4-metil-2-aminpentan turşusu)  $K(LH)[ReX_6]$  və  $(LH)_2[ReX_6]$  ( $X = Cl^-, Br^-$ ;  $L - (CH_3)_2-CH-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ ) tərkibli kompleks birləşmələri sintez edilmiş və onların fiziki-kimyəvi xassələri element analizi, İQ-spektral və termoqravimetrik analiz üsulları ilə öyrənilmişdir. İQ spektral analiz nəticələrinə əsasən məlum olmuşdur ki, aminturşu turş mühitdə protonlaşaraq kompleksin xarici sferasına daxil olur. Termoqravimetrik tədqiqatlar göstərmişdir ki, tədqiq olunan birləşmələr ərimədən parçalanır və bütünlükdə termiki parçalanma prosesinin son məhsulu metallik reniumdan ibarətdir.*

Məlum olduğu kimi [1–5] keçid elementlərinin müxtəlif tərkibli üzvi donor əsaslarla, o cümlədən aminturşularla kompleks birləşmələri həm nəzəri, həm də praktiki əhəmiyyətə malikdirlər. Bundan başqa onlar tibb sahəsində müxtəlif təyinatlı dərman maddələrinin hazırlanmasında geniş istifadə olunur. Ona görə də bu tip kompleks birləşmələrin sintezi və tədqiqi kimyanın aktual problemlərindən biri olaraq, tədqiqatçılar arasında hal-hazırda böyük maraq doğurur.

Ədəbiyyatda metalların bir sıra aminturşularla müxtəlif tərkib və quruluşlu kompleks birləşmələri sintez olunmuş və onlar müxtəlif fiziki-kimyəvi tədqiqat metodları vasitəsilə öyrənilmişdir [1–5].

Təqdim olunan işin əsas məqsədi əvvəlki tədqiqatların davamı olaraq +4 oksidləşmə dərəcəli reniumun heksahalogenid birləşmələrinin ( $M_2ReX_6$  ( $M = NH_4^+, K^+$ ;  $X = Cl^-, Br^-$ )) leysinlə  $(CH_3)_2-CH-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ ) müxtəlif mühitlərdə qarşılıqlı təsirinə öyrənilməsindən və alınan komplekslərin xassələrinin tədqiqindən ibarətdir.

### TƏCRÜBİ HİSSƏ

Heksahalogenorenatlar  $K_2[ReX_6]$  ( $X = Cl^-, Br^-$ ) ədəbiyyatda məlum metod ilə kalium perrenat ( $KReO_4$ ) ilə qatı hidrogen halogenid turşuları mühitində kalium yodid ilə reduksiya prosesi nəticəsində alınmışlar [6].

Termoqravimetrik tədqiqatlar 20–1000°C temperatur arasında Q-1500 D markalı derivatografda aparılmışdır.

Sintez edilmiş komplekslərin İQ-spektral analizləri 400–4000  $cm^{-1}$  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.

**$K(LH)[ReCl_6]$  kompleksi** 0.5 q (0.001 mol) kalium heksaxlororenat  $K_2ReCl_6$  və 0.139 q (0.001 mol) leysin (4-metil-2-aminpentan turşusu) qarşılıqlı təsiri nəticəsində alınmışdır. Bunun üçün başlanğıc maddələr çini kasada əvvəlcə bircinsli qarışıq alınana qədər qarışdırıldıqdan sonra alınmış

sarımtıl-yaşıl rəngli qarışıq 30–35°C temperaturda qarışdırma prosesini dayandırmadan 20–25 dəqiqə müddətində qızdırılır və qarışığın üzərinə isti-isti qatı suspenziya halına gələnə qədər damcı-damcı xlorid turşusu əlavə olunur. Sonra isə qarışıq quru toz şəklində gələnə qədər həmin temperaturda qurudulur. Nəhayət alınmış narıncı rəngli, toz şəkilli maddə sabit kütləyə gələnə qədər eksikatora sulfat turşusu üzərində qurudulur.

$K(LH)[ReCl_6]$  üçün hesablanmışdır: Re – 32.63%, Cl – 37.37%, N – 2.46%

Hesablanmışdır: Re – 32.48%, Cl – 37.20%, N – 2.51%

**$K(LH)[ReBr_6]$  kompleksinin sintezi** xlorlu törəmənin sintez prosesinə uyğun aparılmışdır. Alınmış kristallar tünd qəhvəyi rəngdədir.

**$(LH)_2[ReCl_6]$  kompleksinin sintezi:** Kalium heksaxlororenat  $K_2ReCl_6$  və leysin 1:2 mol nisbətində (0.001 mol (0.5 qr.) :

0.002 mol (0.278 qr.) ) həvəngdəstədə 35–40°C temperaturda intensiv qarışdırılmaqla, 2 saat qızdırıldıqdan sonra üzərinə qatı suspenziya alınana qədər qatı xlorid turşusu əlavə edilir. Sonra alınmış sarı rəngli qarışıq tam quruyana qədər daim qarışdırmaqla qızdırılmışdır. Alınmış sarı rəngdə, toz şəklində maddə sabit kütləyə gələnə qədər eksikatora sulfat turşusu üzərində saxlanılmışdır.

(LH)<sub>2</sub>[ReCl<sub>6</sub>] üçün hesablanmışdır: Re – 28.01%, Cl – 32.13%, N – 4.22%

Hesablanmışdır: Re – 27.89%, Cl – 31.95%, N – 4.32%

(LH)<sub>2</sub>[ReBr<sub>6</sub>] kompleksinin sintezi xlorlu törəmənin sintez prosesinə uyğun olaraq yerinə yetirilir. Alınmış kristallar qəhvəyi rəngdədir.

Komplekslərin sintezi eynilə diqlimdə, izopropil spirtində aparılmışdır.

### NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, amin turşular turş mühütdə azot atomu vasitəsilə protonlaşaraq üzvi kation əmələ gətirir və kompleksəmələgəlmə prosesində kompleksin xarici sferasına daxil olaraq ion tipli birləşmələr əmələ gətirir.

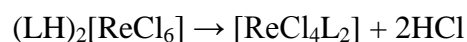
Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, +4 oksidləşmə dərəcəli reniumun halogenid birləşmələrin 4-metil-2-aminpentan turşusu ilə (leysin) uyğun halogenid turşuları mühitində qarşılıqlı təsiri nəticəsində yalnız ion tipli kompleks birləşmələr əmələ gəlir. Alınmış birləşmələrin tərkiblərini müəyyənləşdirmək məqsədilə onlar element analizi, İQ–spektral və termoqrammetrik analiz üsulları vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Alınmış kompleks birləşmələrdə liqandın kompleksəmələgətirici ilə koordinasiyasının xarakterini müəyyənləşdirmək məqsədi ilə onların infraqırmızı udma spektrləri öyrənilmişdir.

Qeyd edək ki, təqdim olunan kompleks birləşmələrin İQ–spektrində 1730 sm<sup>-1</sup> tezlikdə intensiv udma zolağı müşahidə olunur, hansı ki, bu zolaq sərbəst liqandın spektrində görünmür. Bu isə onu göstərir ki, birinci – karboksil qrupu kompleksin tərkibində ionlaşmamış formadadır, ikinci – liqandın tərkibinə daxil olan azot atomu protonlanmış formadadır.

Qeyd edək ki, eyni tip olan kompleks birləşmələrin termoqramları bir–birinə yaxın olduğunu nəzərə alaraq işdə iki kompleksin termoqrammasını təqdim edilmişdir (şəkil 1).

Derivatoqramdan göründüyü kimi (LH)<sub>2</sub>[ReCl<sub>6</sub>] kompleksinin parçalanma prosesi 3 mərhələdə baş verir və bu kütlə azalması əyrisində aydın şəkildə müşahidə olunaraq 17% kütlə azalmasına uyğun gəlir. Aşağıdakı reaksiya tənliyinə uyğun olaraq aparılmış nəzəri hesablamalar yuxarıdakı kütlə azalması ilə tam uyğun gəlir. Birinci mərhələ 180–330°C temperatur intervalında baş verir.

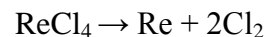


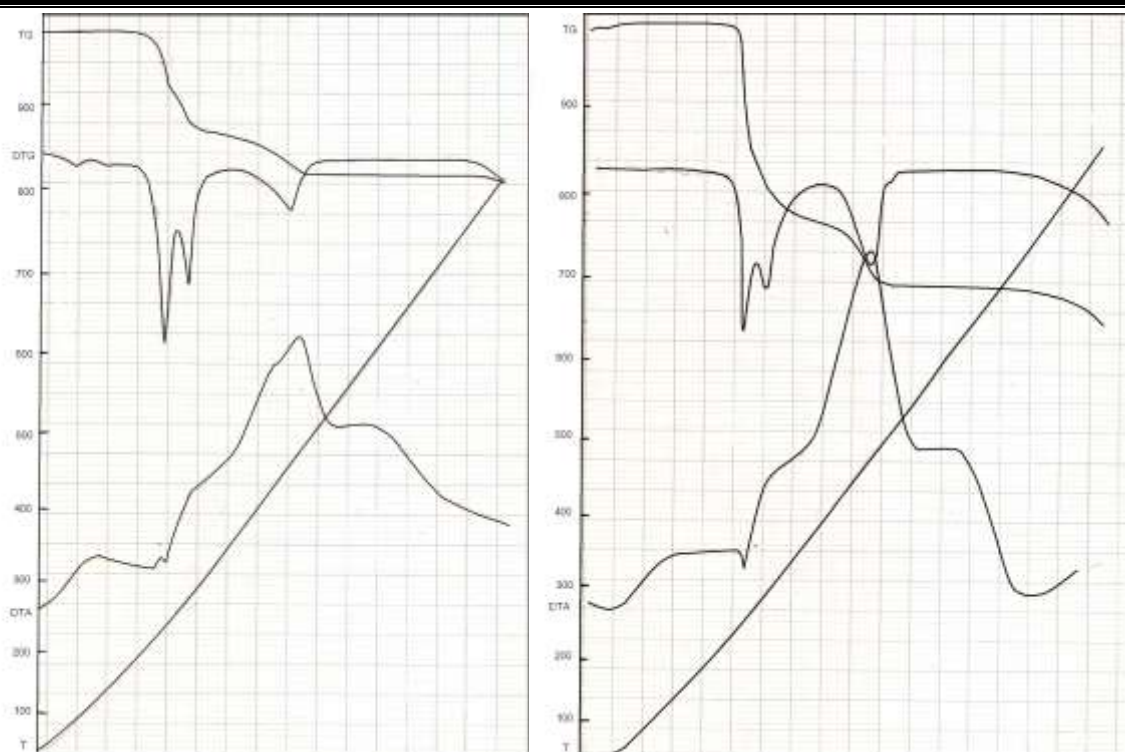
Beləliklə termiki parçalanma prosesinin birinci mərhələsində kompleks dehidrogenləşərək anderson qruplaşmasına məruz qalır və ion tiptən neytral tipə keçir. Qeyd edək ki, ion tipli komplekslərin dehidrogenləşmə prosesi onların neytral üzvi həlledicilərdə qızdırılması zamanı da baş verir.

Termoqramiqrammadan göründüyü kimi parçalanma prosesinin ikinci mərhələsi DTA əyrisində güclü ekzotermik effektlə müşayət olunur və bu zaman alınmış neytral kompleks tam destruksiyaya məruz qalır. DTA əyrisində müşahidə olunan güclü ekzotermik effekt isə çox güman ki, kompleksdən ayrılan üzvi liqandın yanması ilə əlaqədardır. Praktiki və nəzəri hesablamalarının nəticələrinə görə prosesin ikinci mərhələsində kütlə azalması təqribən 51% təşkil edir.



Üçüncü mərhələdə alınmış renium (IV) xloridin parçalanma prosesi baş verir və renium(IV) xlor ionları vasitəsilə metala qədər reduksiya olunur.





a)

b)

Şəkil 1. a)  $[K(LH)] [ReCl_6]$  kompleksinin termoqrafiqramması.

b)  $(LH_2)[ReCl_6]$  kompleksinin termoqrafiqramması.

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

Qeyd edək ki, bromlu törəmələrin derivatoqramı xlorlu törəmə ilə eynidir, buna baxmayaraq onların başlanğıc parçalanma temperaturları bir-birindən fərqlənirlər. Belə

ki, bromlu törəmədə xlorlu törəməyə nisbətən anderson qruplaşması təqribən  $150-160^{\circ}C$ -də baş verir.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Basak Sucharita, Mondal Amrita, Chopra Deepak, Rajak Kajal Krishna. // Polyhedron N 13. 2007. t.26. С.3465-3470.
2. Панюшкин В.Т., Буков Н.Н., Болотин С.Н., Волынкин В.А. Координационная химия природных аминокислот. М.: Наука. 2007. 247 с.
3. Буков Н.Н., Колоколов Ф.А., Панюшкин В.Т. // Журнал общей химии. 2003. Т. 73. Вып. 10. С. 1619-1621.
4. Гагиева С.Ч., Таутиева М.А., Хубулов А.Б. Координационные
5. соединения рения(V) с серосодержащими аминокислотами. XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 4-7 сентября 2007. г. Одесса. Тезисы докладов. Киев: Киевский университет. 2007. С. 561.С. 354.
6. Таутиева М. А., Гагиева С.Ч., Алиханов В. А. // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Приложение. 2006. №12. С. 57-59.
7. Павлова К.В., Яцимирский К.Б. // Журн. неорг. химии. 1965. С.1027-1032.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ(IV) С ЛЕЙЦИНОМ**

**В.И.Бабаева, У.А.Керимова, Э.А.Кулиева, Н.С.Османов, Р.А.Худавердиев**

Синтезированы комплексные соединения рения (IV) с лейцином (4-метил-2-аминопентановая кислота) состава  $[K(LH)][ReX_6]$  и  $(LH)_2[ReX_6]$  ( $X=Cl^-, Br^-$ , L –  $(CH_3)_2-CH-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ ) в различных средах. 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 OF COMPLEX COMPAUNDS OF RHENIUM (IV) WITH LEUCINE**

**V.I.Babayeva, U.A.Kerimova, E.A.Quliyeva, N.S.Osmanov, R.A.Xudaverdiyev**

Complex compounds  $[K(LH)][ReX_6]$  and  $(LH)_2[ReX_6]$  (L-leucine;  $X=Cl, Br$ ) of rhenium (IV) with leucine ( $(CH_3)_2-CH-CH_2-CH(NH_2)-(COOH)$ ) in different media have been synthesized. Using methods of elementary, IR-spectral and thermogravimetric analysis, the compound and structure of obtained complexes were established. Thermogravimetric studies showed that thermal decomposition of complexes proceeds in several stages and a final solid phase is metallic rhenium.