

UOT 541.49.547.466

İKİVALENTLİ PALLADIUMUN BƏZİ AMİNSPİRTLƏRLƏ KATION-ANİON TIPLI KOMPLEKSLƏRİN ALINMASI VƏ TƏDQIQI

S.C.Rzayeva¹, Ş.H.Qasımov¹, S.V.Quliyeva¹, X.İ.Həsənov¹, M.Ə.Allahverdiyev²

¹Azərbaycan Tibb Universiteti., E.T.M
Bakı, Bakıxanov küç.,23; e-mail: x.qasanov@rambler.ru
²Bakı Dövlət Universiteti
AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: info@bsu.az

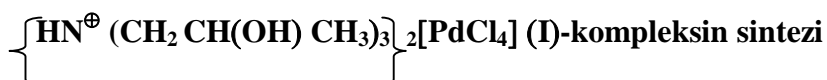
Aparılan tədqiqatlar göstərir ki, ikivalentli palladiumun aminspirtlərlə əmələ gətirdiyi kation-anion tipli komplekslərin sintezi yalnız metal:liqand=1:2 nisbətində təmiz və fərdi alınır. Komplekslərin quruluşu həmin komplekslərin və onları əmələ gətirən liqandların İQ-spektrlərinin müqayisəli analizi nəticəsində öyrənilmişdir.

Açar sözlər: aminspirtlər, ikivalentli palladium, sintez, metal-liqand

Birliaminspirtlərin metabolizm prosesində mühüm rol oynaması məlumdur. Lakin bu aminspirtlər əsasında alınmış palladium və platin komplekslərinin bioloji fəallıqlarının öyrənilməsi bir çox qanunauyğunluqlar aşkar etmişdir [1]. Bu qanunauyğunluqlardan biri kompleks əmələgəlmə zamanı koordinasiya iştirak etməyən sərbəst spirt hidrosil qruplarının sayı ilə bioloji fəallıq arasında

müəyyən asılılıq olmasıdır. Spirt hidrosil qruplarının koordinasiya iştirak etməməsini nəzərə alaraq bili və üçlü aminspirtlərin palladiumla komplekslərinin alınması bəzi xassələrinin müqayisəli öyrənilməsi böyük əhəmiyyət və maraq kəsb edir. Bu nöqtəyə nəzərincə təqdim olunmuş işdə tədqiqat obyektini kimi kation-anion tipli komplekslərin tədqiqinə üstünlük verilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ



PdCl₂-0.2500q (1.4100 mmol) çəki miqdarında 15 ml su 2 ml HCl qarışığında 60⁰C temperaturda həll olunur və kağız süzgəcdən süzülür. Nəzəri hesablamaya əsasən götürülmüş 0.5388q (2.8196 mmol) liqand 10 ml suda həll edilərək qismən turşulaşdırılır və qarışdırıla-qarışdırıla ilkin hazırlanmış məhlulun üzərinə əlavə edilir. Ümumi məhlulun pH-ı 3.7-yə çatdırılaraq 15 dəqiqə müddətində otaq temperaturunda qarışdırılır. Sonra yenidən süzülərək çini kasaya keçirilir və su hamamında 70⁰C-də az həcmə qədər buxarlandırılır. Alınan siropabənzər maddə eksikatora CaCl₂ üzərində bərk kütləyə çevrilənə qədər qurudulur, sonra etanolla

işlənir. Spirtin artıq miqdarı qovulduqda qəhvəyi rəngli kristallik maddə çökür. Çöküntü şüşə süzgəcdən süzülür, sonra etanol və etil spirti ilə bir neçə dəfə yuyulur. Çöküntü əvvəlcə havada, sonra isə sabit çəkiyə qədər vakuumda CaCl₂ üzərində qurudulur.

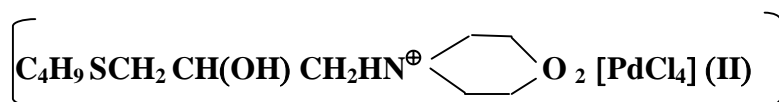
Çıxım: 0.8355q (93.7%)

C₁₈H₄₄N₂O₆PdCl₄ ümumi formulu üçün

Tapılıb% : Pd-16.61; Cl-22.19; N-4.24; C-34.01; H-6.73

Hesablanıb%: Pd-16.82; Cl-22.42; N-4.42; C-34.18; H-6.96.

Kompleks suda, fizioloji məhlulda yaxşı, lipidlərdə isə qismən həll olur.



II-ci kompleksin sintezi metodu öncə verilmiş kompleksin sintezi metodundan cüzi dəyişiklikləri nəzərə almasaq heç də fərqlənmir. Ona görə də kompleksin element analizinin nəticəsini verməyi məqsədyönlü hesab etmişik.

Çıxım: 0.9250q (87%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{PdCl}_4$ ümumi formulu üçün
Tapılıb%: Pd-14.61; Cl-19.42; N-3.66; S-8.77
Hesablanıb%: Pd-14.88; Cl-19.78; N-3.90; S-8.94.

Kompleks suda və fizioloji məhlulda yaxşı həll olur.

NƏTİCƏLƏRİN TƏHLİLİ

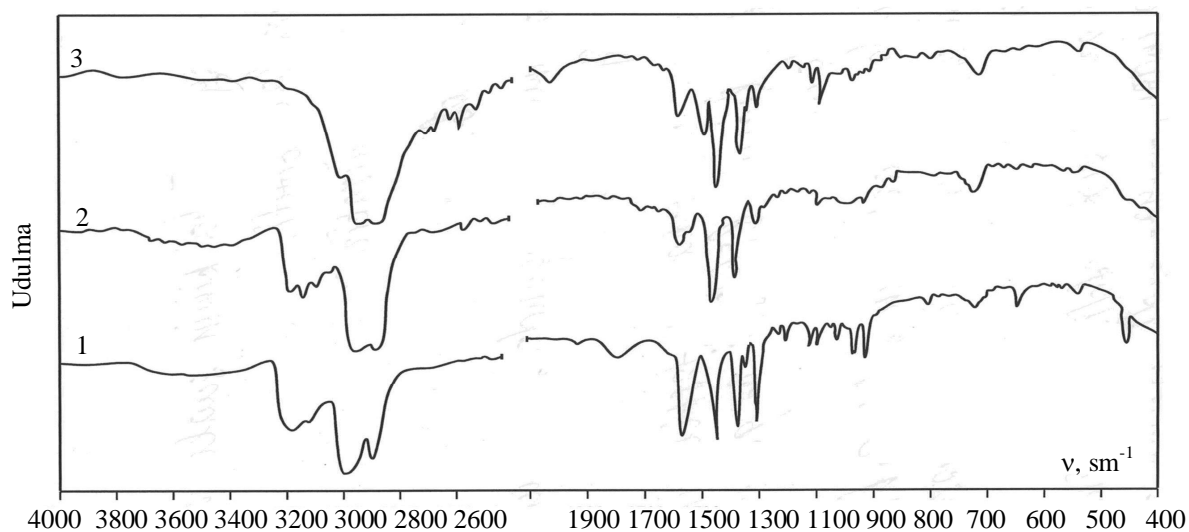
Aparılan tədqiqatlar göstərir ki, bu komplekslərin sintezi yalnız metal:liqand=1:2 nisbətində təmiz və fərdi alınır. Komplekslərin (I, II) quruluşunun öyrənilməsi həmin komplekslərin və bu kompleksləri əmələ gətirən liqandların İQ-spektrlərinin müqayisəli analizi nəticəsində mümkün olmuşdur.

Liqandların hidroxlorid duzunun İQ-spektrinin 400-4000 sm^{-1} zonasında müşahidə olunan müvafiq udulma zolaqları komplekslərin İQ-spektrlərinin həmin zonada müşahidə olunan udulma zolaqları ilə praktiki olaraq eynilik təşkil edirlər.

Komplekslərin və aminspirtlərin xlorid duzunun İQ-spektrlərinin 400-4000 sm^{-1} udulma zonasında müşahidə olunan 3200-3218, 3214-3220 və 2800-3400 geniş udulma zolaqları müvafiq olaraq komplekslərin və

liqandların protonlaşmış amin qrupuna aid edilmişdir. İQ-spektrin nəticəsi şəkildə verilmişdir.

Komplekslərin İQ-spektrlərinin bu göstərilən udulma zolaqları sərbəst liqandların hidrogen-xloridlərinin protonlaşmış amin qruplarına uyğun gələn udulma zolaqlarından heç də kəskin fərqlənmirlər. Bu İQ-spektroskopik göstəricilər ədəbiyyat məlumatları [2] ilə də eynilik təşkil edir. I,II-komplekslərin İQ-spektrlərində qeydə alınan $\delta_{\text{N-H}}$ 1571, $\delta_{\text{N-N}}$ 1570 sm^{-1} udulma zolaqları liqandların protonlaşmış amin qruplarının deformasiya titrəyişinə aid edilmişdir [3]. Göstərilən faktlar sübut edir ki, sintez edilmiş kation-anion tipli komplekslərdə liqandlar protonlaşaraq bir yüklü kation kimi xarici sferanı təşkil edirlər.



Komplekslərin (2,3) və liqandın (1) 400-4000 sm^{-1} udulma zonasının İQ-spektrləri.

Kompleksin (II) İQ-spektrinin aşağı tezlikli udulma zonasında müşahidə olunan 342 cm^{-1} udulma zolağı bu kation-anion tipli kompleksdə yastı müstəvi tetraasidoanionun Pd-Cl rabitəsinə aid edilmişdir [4,5,6]. Seçmə qaydasına əsasən yastı müstəvi tetraasidoanionların $[\text{Pdhal}_4]^{2-}$ İQ-spektrlərində Pd-hal rabitəsi D_{4h} simmetriyasına əsasən bir udulma zolağı ilə xarakterizə olunmalıdır [7,8]. Bu fakt həqiqətən də həmin komplekslərdə yastı müstəvi tetraasidoanionun formalaşmasını sübut edir.

I-kompleksin İQ-spektrində Pd-Cl rabitəsi bir yox, iki udulma zolağı ilə xarakterizə olunur. Yastı müstəvi tetraasidoanionların İQ-spektrlərində metal-halogen valent rabitəsinin kənara çıxma təşkil edərək bir yox, iki udulma zolağı ilə 304 və 323 cm^{-1} xarakterizə olunması D_{4h} lokal

simmetriyasının C_{2v} -yə qədər azalması ilə bağlıdır ki, bu da koordinasiya poliedrin qismən sürüşməsinə göstərir [9]. Qarşılıqlı aparılan tədqiqatlar göstərir ki, kənara çıxma məhz xarici sferadakı kation aminspirtin hidroksil qruplarının tetraasidoanion $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ fraqmentinin xlor atomlarından biri ilə $\text{OH}\cdots\text{Cl}$ -tipli hidrogen rabitəsi yaratması ilə bağlıdır. Komplekslərin su-spirt məhlullarının elektrik keçiriciliyinin öyrənilməsi hər iki kompleksin üç-ionlu elektrolit olduğunu və onlara verilmiş formulaların dəqiqliyini sübut edir.

Aparılan tədqiqatın nəticəsində aydın olur ki, sintezdə istifadə edilən aminspirtlər turş mühitində protonlaşaraq bir yüklü kation kimi xarici sferanı təşkil edirlər, bilavasitə liqandların mərkəzi atomla koordinasiyası baş vermir.

Ə D Ə B İ Y Y A T

1. Roth H.J., Brandau A. On a study on hydramine splitting. // Rharm Zentrallhall, 1960. B.9. № 3. p. 359-364.
2. Shawe T.T., Koeing G.J., Ross Andrew A. A synthesis of (S)-3-(phenylmethyl) torpholine from (S)-phenylalanol. // Synth. Commum, 1997. V. 27. № 10. p. 1779-1782.
3. Sitzmann M.E., Kenar J.A., Triolchi N.J. Facile formation of N-alkyl oxazolidin-2-ones from N-alkyl-nitrooxyethylamines and carbonate anion in biphasic media. // Tetrahedron Lett., 1998. Vol. 39. № 45. p. 8211-8212.
4. Jasuda M., Jamasaki K., Ohtaki H. Stability of complexes of several carboxylic acids formed with bivalent metals. //Bul. Chem. Soc. Japan. 1960. V.33. №8. p.1067-1070.
5. Jaw H.R., Zink J.I. Angular-overlap interpretation of δ and π bonding of PF_5 and PCl_3 in PtCl_3 L complexes. // Inorg. Chem., 1988, V. 27. № 19. p. 3421-3424.
6. Sygyiyamo Shigeo, Watanabe Shoko, Ishii Keitan. Assymmetric synthesis of the 4-hydroxymethyl-2-oxazolidinone from the serinol derivative and chloroformates. // Tetrahedron Lett., 2000. v. 41. №6. p. 949-951.
7. Tindall J.B. / Process of prepearing N, N-dimethylamino alcohols. Пат. США. №3402203. 1969 // РЖХим. 2Н105Н (1970).
8. Venot A. Циклизация 5-моноалкилпентанола 1 в присутствии скелетного Ni. // Bull. Soc. Chem. France. 1972. № 12. p. 4732-4736.
9. Vidal Thierry, Petit Alain, Joupy Andre, Gedye Richard N. Re-examination of microwave induced synthesis of phat Campbell halimides. // Tetrahedron Lett. 2000. v. 56. №30. p. 5473-5478.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II) С НЕКОТОРЫМИ АМИНОСПИРТАМИ

С.Дж.Рзаева, Ш.Х.Касумов, С.В.Гулиева, Х.И.Гасанов, М.А.Аллахвердиев

Проведенные исследования показывают, что синтез ониевых комплексов, образуемых двухвалентным палладием и аминспиртами, при соотношении металл:лиганд 1:2, получаются чистыми и индивидуальными. Строение комплексов было изучено сравнительным анализом ИК-

спектров лигандов и полученных комплексов. Доказано, что лиганды протонируются и образуют внешнюю сферу комплекса, и при этом не происходит их координации с центральным атомом.

Ключевые слова: *аминоспирты, двухвалентный палладий, синтез, металл-лиганд.*

SYNTHESIS AND STUDY OF ANION-KATION COMPLEXES FORMED BY BIVALENT PALLADIUM WITH SOME AMINO ALCOHOLS

S.J.Rzayeva, Sh.G.Gasymov, S.V.Quliyeva, Kh.I.Hasanov, M.A.Allaxverdiyev

Studies have shown that the synthesis of onium complexes formed by bivalent palladium and amino alcohols, ratio of metal:ligand 1:2, is clean and individual. The structure of the complexes was studied by comparative analysis of the IR spectra of ligands and derived complexes. It is proven that the ligands are protonated to form an outer sphere of the complex, and does not lead to their coordination with the central atom.

Keywords: *amino alcohols, bivalent palladium, synthesis, metal-liqand*

Redaksiyaya daxil olub 14.08.2011