

UOT 546.47.386+546.56.386

YEVROPİUMUN(III) METİONİN VƏ ÇAXIR TURŞUSU İLƏ MÜXTƏLİFLİQANDLI KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

A.C.Quliyev, S.N.Osmanova

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti

e-mail: o.sevinc1985@rambler.ru

Tədqiqat işində yevropiumun(III) metionin və çaxır turşusu ilə müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələri sintez edilmiş və onların xassələri İQ-spektroskopiya və termoqravimetriya üsulları ilə tədqiq edilmişdir. Tədqiqatın nəticələri göstərmişdir ki, metionin və çaxır turşusu kompleksmələğətirici ilə anion formasında koordinasiya olunmuşlar. Alınmış birləşmələrin termoqravimetrik tədqiqatları nəticəsində müəyyənləşdirilmişdir ki, onların termiki parçalanma proseslərinin son məhsulu Eu_2O_3 –dən ibarətdir.

Açar sözlər: yevropiumun(III) kompleks birləşmələri, metionin, çaxır turşusu

Nadir torpaq elementlərinin (NTE) bioloji aktiv üzvi liqandlarla kompleks birləşmələrinin öyrənilməsi sahəsində müxtəlif istiqamətlərdə tədqiqat işləri aparılır. Lakin bu sahədə aparılan tədqiqatlar əsasən eyniliqandlı kompleks birləşmələrin öyrənilməsini əhatə edir.

Nadir torpaq elementlərinin tərkibində α -aminturşuların və çaxır turşusunun koordinasiya olunmuş anionları olan müxtəlif liqandlı kompleks birləşmələrinin öyrənilməsi nəzəri və praktik əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, NTE-nin müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələrinin tərkibi, quruluşu və bioloji aktivlikləri arasında əlaqənin aşkar edilməsi yeni tərkib və xassəyə malik

kompleks birləşmələrin sintezinə və onların tətbiq sahələrinin genişlənməsinə şərait yaradır.

NTE-nin α -aminturşular və çaxır turşusu ilə müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələri az öyrənilmişdir. Tədqiqat işlərində [1,2] yevropiumun(III) qlutamin və çaxır turşusu, prazeodiumun(III) qlisin, metionin və çaxır turşusu ilə müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələri öyrənilmişdir.

Təqdim olunan tədqiqat işində yevropiumun(III) metionin və çaxır turşusu ilə müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələrinin sintezi, xassələri və quruluşunun fiziki-kimyəvi üsullarla öyrənilməsinin nəticələri verilir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tədqiqat işində metionin ($C_5H_{11}NSO_2$) $H_2NCHRCOO$ ($R=CH_2CH_2SCH_3$) “Renal” (Macarıstan) firmasının istehsalı, “a.ü.t.” markalı çaxır turşusu ($C_4H_6O_6$) $HOOC-CHOH-CHOH-COOH$, “k.t” markalı $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ və KOH istifadə olunmuşdur.

Sintez edilmiş birləşmələrin tərkibi element analizi üsulları ilə öyrənilmişdir: yevropium(III) kompleksometrik titrləmə ilə, karbon və hidrogen birləşmələri termiki parçalanmaqla, azot Dyuma üsulu ilə təyin edilmişdir. Birləşmələrin İQ-spektrləri $600-4000\text{ sm}^{-1}$ sərhəddində M-80 spektrofotometrində vazelin yağında emulsiya hazırlamaqla çəkilmişdir.

Yevropiumun(III) kompleks birləşmələrinin termiki davamlılığı və termoliz prosesləri

Q-1500 D markalı derivatografda tədqiq edilmişdir.

Reaksiya şəraitinin pH-ı LPM-60M markalı cihazla ölçülmüşdür.

Yevropiumun(III) metionin və çaxır turşusu ilə müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələrinin sintezi şəraiti qarşılıqlı təsirdə olan komponentlərin qatılıqlarını 1:1:1 və 1:2:1 mol nisbətlərində sabit saxlayıb pH-ın qiymətini dəyişməklə öyrənilmişdir.

Metioninin suda az həll olduğunu nəzərə alaraq həlledici kimi su-etil spirti (50%, 50%) qarışığından istifadə olunmuşdur. Təcrübələr reaksiya qarışığını qızdırmaqla aparılmışdır. Reaksiya mühitinin pH-ı kalium hidroksidin ekvivalent miqdarı ilə tənzim olunmuşdur.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Yevropiumun(III) metionin və çaxır turşusu ilə 1:1:1 və 1:2:1 mol nisbətlərinin qarşılıqlı təsirinin tədqiqi göstərmişdir ki, müxtəlifliqandlı kompleks birləşmənin əmələ gəlməsi pH-ın qiymətindən asılı olur. Belə ki, 6.8–7.3 sərhəddində metionin və çaxır turşusunun –COOH qrupları deprotonlaşır və mərkəzi atom yevropiumla ion rəbitəsi ilə birləşir. pH-ın bu qiymətində ilkin maddələrin 1:1:1 və 1:2:1 mol nisbətlərində götürülmüş maddə miqdarlarının qarşılıqlı təsirindən müvafiq olaraq $[\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NSO}_2)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ və $\text{K}[\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NSO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tərkibli birləşmələr alınmışdır.

Kompleksəmələgətirici və liqandların

göstərilən mol nisbətlərindən ibarət reaksiya mühitinin pH-nı 8.6-ya qədər dəyişdikdə çaxır turşusunda OH-qruplarının deprotonlaşması nəticəsində müvafiq olaraq $\text{K}_2[\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NSO}_2)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ və $\text{K}_3[\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NSO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tərkibli birləşmələrin alındığı müəyyən olunmuşdur.

Kompleks birləşmələrin İQ-spektrlərində (şəkil 1) müşahidə olunan udulma zolaqlarının maksimumları və onların dalğa ədədlərinin qiymətləri (sm^{-1}) təyin edilməklə onların aid olduqları funksional qruplar öyrənilmişdir. İQ-spektrlərdə kompleks birləşmələr üçün ümumi olan əsas udulma zolaqlarının maksimumları aşkar edilmişdir (sm^{-1}):

$$\begin{aligned} \omega(\text{OCO}) &\approx 660-675; \nu_s(\text{CCN}) \approx 900-920; \\ \nu_{\text{as}}(\text{CCN}) &\approx 1135-1150; \nu_s(\text{OCO}) \approx 1350-1370; \\ \nu_{\text{as}}(\text{OCO}) &\approx 1600-1620; \nu(\text{NH}_2) \approx 3150-3190. \end{aligned}$$

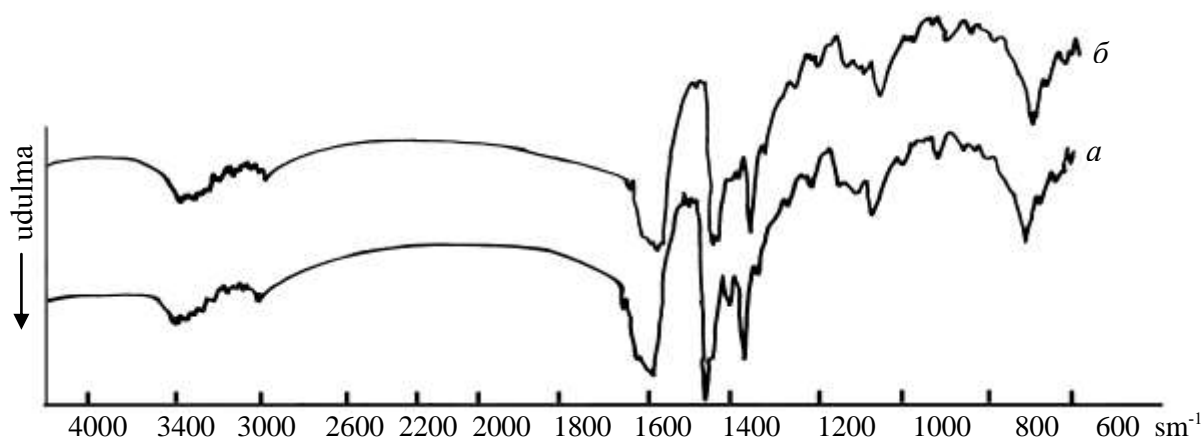
Sintez edilmiş kompleks birləşmələrin və sərbəst liqandların İQ-spektrləri ədəbiyyat materialları ilə [3,4] müqayisəli şəkildə təhlil edilmişdir. Alınan nəticələr göstərmişdir ki, metionin və çaxır turşusunun anionları Eu(III) ionu ilə koordinasiya olunmuşdur. Liqandların tərkibinə daxil olan funksional qrupların NH_2 , C-O, OCO və s. dalğa ədədlərinin qiymətlərində dəyişikliyin olması onların daxili sferada metal ionu ilə koordinasiya olunduqlarını təsdiq etmişdir.

Birləşmələrin spektrlərində $\nu_s(\text{CCN})$, $\nu_{\text{as}}(\text{CCN})$, $\nu_s(\text{OCO})$ və $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ qruplarının simmetrik və asimmetrik valent rəqslərinin

aşkar olunması liqandların daxili sferada yerləşdiklərini təsdiq edən əsas faktordur. İQ-spektrlərdə müşahidə olunan əsas udulma zolaqlarının dalğa ədədləri və onların aid olduqları qruplar birinci cədvəldə verilmişdir.

Kompleks birləşmələrin İQ-spektrlərinin təhlili göstərmişdir ki, metionin yevropium(III) ionu ilə karboksil qrupunda deprotonlaşmış OH-qrupunun oksigeni və NH_2 -qrupunda azot atomu ilə koordinasiya olunur. Çaxır turşusunun koordinasiyasında karboksil və OH- qruplarının deprotonlaşmış oksigen atomları iştirak edir.

Şəkil 1. $[\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NSO}_2)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a) və $\text{K}[\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NSO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b) tərkibli birləşmələrin İQ- spektrləri.



Cədvəl 1. Yevropiumun(III) metionin və çaxır turşusu ilə müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələrinin İQ-spektrlərində müşahidə olunan bəzi udulma zolaqlarının dalğa ədədləri (sm^{-1}) və onların aid olduqları qruplar

Kompleks	$\nu(\text{OCO})$	$\nu_s(\text{CCN})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CCN})$	$\nu_s(\text{OCO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	$\nu(\text{NH}_2)$
$[\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NSO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	675	920	1150	1365	1630	3300 3280
$\text{K}_2[\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NSO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	660	910	1135	1370	1625	3340 3260
$\text{K}[\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NSO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	650	925	1125	1350	1600	3330 3250
$\text{K}_3[\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NSO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	655	900	1120	1360	1620	3320 3270

Yevropiumun(III) metionin və çaxır turşusu ilə müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələrinin diferensial termiki və termoqravimetrik analizinin nəticələri göstərmişdir ki, onların termiki parçalanması oxşar olub çoxmərhləli mürəkkəb proseslərdən ibarətdir. Buna görə də burada yevropiumun(III)

$[\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NSO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tərkibli kompleksinin derivatoqramının təhlilini veririk.

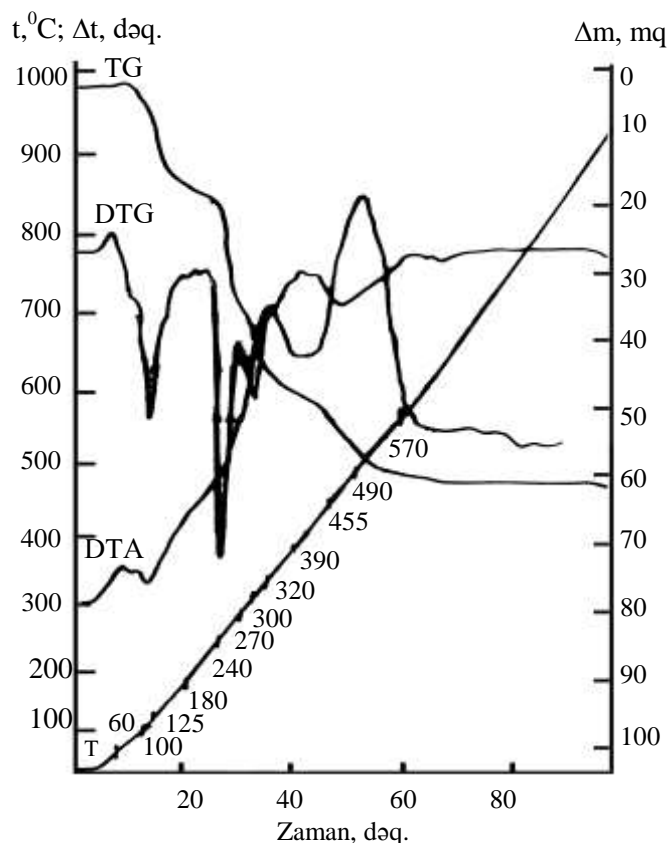
Birləşmənin derivatoqramında (şəkil 2) diferensial termiki analiz (DTA) intensiv maksimumla müşayiət olunan endoeffekt kristallaşma suyunun ayrılmasını xarakterizə edir. Bu prosesin 180°C -yə qədər davam etməsinə səbəb əlavə olaraq kompleksin daxili sferasında yerləşən koordinasiya olunan 2 mol H_2O molekullarının ayrılmasıdır. $180\text{-}270^\circ\text{C}$ intervalında DTA əyrisində dəyişiklik olmadığına baxmayaraq diferensial termoqrafiqramın əyrisində (DTQ) termoliz prosesinin sürətini xarakterizə edən effekt (240°C) müşahidə olunur. Bu temperatur intervalında kompleksin üzvi tərkib hissəsinin parçalanmasının endotermik effekti əmələ gələn məhsulların oksidləşməsinin ekzotermik effekti ilə örtülür.

Derivatoqramda effektlərarası məsafələrdə aparılan hesablamaların nəticələri ikinci cədvəldə verilmişdir. Birləşmənin tərkibində olan kristallaşma suyu və koordi-

nasiya olunan su molekullarının kənar olunması nəticəsində nümunə kütləsinin 16.25% azalması nəzəri hesablamaya (16.73%) yaxındır. Bu məlumatlar $60\text{-}180^\circ\text{C}$ temperatur intervalında birləşmənin tərkibindən 5 mol suyun ayrılmasını təsdiq edir.

Kompleks birləşmənin derivatoqramında 320°C , 490°C temperaturalarda müşahidə olunan intensiv ekzoeffektlər parçalanma məhsullarının oksidləşməsi ilə əlaqələndirilmişdir. $270\text{-}390^\circ\text{C}$ və $390\text{-}570^\circ\text{C}$ temperatur intervallarında maddənin üzvi hissəsi yanır, termiki çevrilmələr və son məhsulun formalaşması prosesləri gedir. Kimyəvi analiz nəticələrinə görə birləşmənin parçalanmasının son məhsulu əsasən Eu_2O_3 olduğu müəyyən edilmişdir. Metioninin tərkibində kükürd atomu olduğuna görə termiki çevrilmələr nəticəsində son məhsul kimi yevropiumun oksisulfat və oksisulfidləri əmələ gəlir.

Beləliklə, yevropiumun(III) metionin və çaxır turşusu ilə əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərinin termolizinin mürəkkəb proseslər olduğu müəyyən edilmişdir. Derivatoqramın analizi birləşmənin termolizinin dehidratasiya, tərkib hissəsinə parçalanma, əsas üzvi hissənin yanması və son məhsulun əmələ gəlməsi kimi mürəkkəblərdən ibarət olduğunu təsdiq etmişdir.



Şəkil 2.
[Eu(C₅H₁₀NSO₂)C₄H₄O₆(H₂O)₂].3H₂O birləşməsinin derivatoqramı

Cədvəl 2. [Eu(C₅H₁₀NSO₂)C₄H₄O₆(H₂O)₂].3H₂O birləşməsinin termiki parçalanmasının diferensial-termiki və termoqravimetrik analizinin nəticələri

Temperatur intervalı, °C	DTQ-də maksimum, t°C	DTA-da maksimum, °C	Kütlənin azalması, %
60 – 180	100	125	16.25
180 - 270	240	-	21.73
270 – 390	300	320	10.85
390 – 570	455	490	11.30

ƏDƏBİYYAT

1. Quliyev A.C., Abbasov M.N. //ADPU-nun xəbərləri. Təbiət elmləri seriyası. Bakı. 2007. № 6. S. 14-19.
2. Кулиев А.Д. //Ж. неорг. химии. том 54. №12. С.2009-2012. 2009; Russian journal of inorganic chemistry. 2009. Vol.54. No.12. pp.1927-1930.
3. Накамато И.К. ИК-спектры неорганических и координационных соединений. М.:Мир. 1991. С.252, 259.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. С.208-217.
5. Яцимирский К.Б. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. М.: Мир. 1966.С.202-290.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III) С МЕТИОНИНОМ И ВИННОЙ КИСЛОТОЙ

А.Д.Кулиев, С.Н.Османова

Синтезированы разнолигандные комплексные соединения европия(III) с метионином и винной кислотой. Методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии исследованы их свойства. Результаты исследований показали, что метионин и винная кислота с комплексобразователем координируются в анионной форме. Термогравиметрические исследования полученных комплексов показали, что конечным продуктом их термического разложения является Eu_2O_3 .

SYNTHESIS AND ANALYSIS OF MIXED LIGAND COMPLEXES OF EU(III) WITH METHIONINE AND TARTARIC ACIDS.

A.D.Kuliev, S.N.Osmanova

The present work examines the mixed ligand complexes of Eu(III) synthesis with methionine and tartaric acids by IR-spectroscopic and thermogravimetric methods. It found that methionine and tartaric acids are coordinated as anion in complexes. Eu_2O_3 is formed as end product of thermal decomposition of these complexes.