

UOT 543.42+543.257.2

BƏZİ TİOAMİNSPİRTLƏRİN PALLADIUMLA (II) KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİNİN ALINMASI VƏ TƏDQIQI

S.C.RZAYEVA**, A.M.MƏHƏRRƏMOV*,
X.İ.HƏSƏNOV**, M.Ə.ALLAHVERDİYEV*

*¹Bakı Dövlət Universiteti

**Azərbaycan Tibb Universiteti

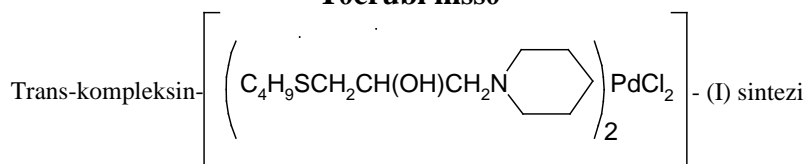
suraya.rzayeva@mail.ru

1-(N-piperidino)-3-n-butiltio-2-propanol (L) və 1-(N-morfolino)-3-n-butiltio-2-propanol(L') liqandları ilə palladiumun (II) kompleks birləşmələri alınmışdır. Götürülmüş liqandlarla kompleks əmələgəlmə L:M 1:2 və L':M 1:1 nisbətində gedərək [Pd(L)]Cl₂ və [Pd(L')₂Cl₂] tipli kompleks birləşmələr alınır. L- ilə alınmış kompleks birləşmədə liqand bidentatlı, L'-in əmələ gətirdiyi kompleksdə isə liqand monodentatlı koordinasiya edir. Hər iki kompleks suda və fizioloji məhlulda yaxşı həll olurlar.

Açar sözlər: tioaminspirtlər, komplekslər, bioloji fəallıq, palladium.

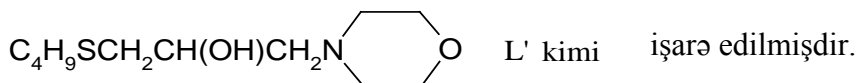
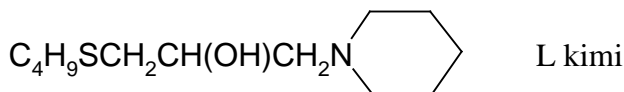
Tiospirtlərin keçid metalları ilə kompleksləri həm tibbi, həm də texniki nöqteyi-nəzərinə böyük əhəmiyyət kəsb edir. Cu və Co elementləri ilə tiospirtlərin bəzi kompleksləri kompleks kimyəvi müalicədə mühüm rol oynayır [1]. Tiospirtlərin Zn elementi ilə kompleks birləşmələrinin termiki parçalanma məhsulu nazik təbəqəli metal örtükləri əmələ gətirir ki, ondan da elektronika texnikasında əvəzsiz keçirici material kimi istifadə olunur [2]. Tiospirtlər tərkibində əlavə donör kimi azot atomu saxladıqda liqandın kompleks əmələgətirmə qabiliyyətinin və nəticədə yeni alınmış kompleksin fərqli xassələrinin meydana çıxmasını gözləmək mümkündür. Bu nöqteyi-nəzərdən 1-(N-piperidino)-3-n-butiltio-2-propanol (L) və 1-(N-morfolino)-3-n-butiltio-2-propanol (L') liqandlarının palladiumla kompleks birləşmələrinin alınmış tədqiq edilməsi böyük maraq kəsb edir.

Təcrübi hissə



Göstərilən kompleks birləşmənin üç müxtəlif üsulla alınmasına baxmayaraq onlardan birinin sintez üsulunun verilməsi məqsədə uyğun hesab edilmişdir. Verilmiş reaksiya sxemində isə kompleksin bütün alınma üsulları göstərilmişdir.

Sintezdə götürülmüş liqandlar sadəlik üçün şərti olaraq



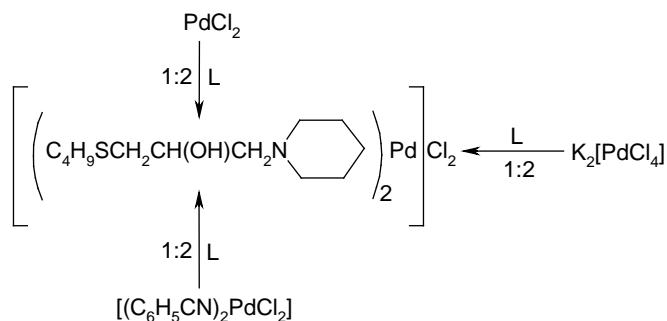
Kütləsi 0,1200 q (0,6768 mmol) olan PdCl_2 10 ml su və 1,5 ml 0,1M qatılıqlı HCl qarışığında 60-70°C temperaturda həll edilir və süzgəc kağızından süzülür. Nəzəri hesablamaya əsasən götürülmüş 0,2939 q (1,3536 mmol) liqand 5 ml H_2O :2,5 ml (0,1M) HCl qarışığında həll olur. Sonra qarışdırıla-qarışdırıla ilkin məhlulun üzərinə əlavə edilir, bu zaman bulanlıq narıncı rəngli məhlul alınır. Reaksiya qarışığına maqnit qarışdırıcısı üzərində qarışdırmaqla 5ml etanol əlavə etdikdə məhlul şəffaflaşır və qırmızı rəngə çevrilir. Reaksiya qarışığı süzgəc kağızından çini kasaya süzülür və su hamamında əvvəlcə 50°C temperaturda az həcmə qədər, sonra isə qatı məhlul xüsusi şəraitdə yavaş-yavaş buxarlandırılır. Bu zaman alınan reaksiya qarışığından bir neçə müddətdən sonra qəhvəyi rəngli maddə çökür. Çöküntü şüşə süzgəcdən süzülərək məhluldan ayrılır, etil spirti sonra isə dietil efiri ilə yuyulur. Maddə əvvəlcə havada sonra isə vakuumda daimi çəkiyə qədər qurudulur.

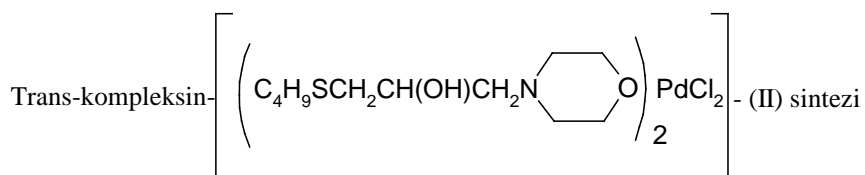
Çıxım: 0,3460 (83,6%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{PdCl}_2$ –ümumi formulu üçün:

Tapılmışdır, %: Pd-16,92; N-4,80; Cl-11,31; S-10,24; C-45,19; H-8,07

Hesablanmışdır, %: Pd-16,63; N-4,37; Cl-11,00; S-10,02; C-45,06; H-7,81





$\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ – 0,1120 q (0,3431 mmol) 15 ml suda həll edilərək süzülür, sonra hazır məhlula qarışdıraraq qarışdıraraq 10 ml su-spirt qarışığında həll olmuş 0,2286 q (0,6862 mmol) liqand əlavə edilir. Bu zaman bozuntul sarı rəngli çöküntü əmələ gəlir. Çöküntünün tam əmələ gəlməsi üçün reaksiya qarışığı 60 °C-də bir müddət qarışdırılır sonra otaq temperaturuna qədər soyudulur. Alınmış çöküntü şüşə süzgəcdən süzülür, əvvəlcə su, spirt, sonra isə dietil efiri ilə yuyulur. Maddə vakuumda CaCl_2 – üzərində sabit çəkiyə qədər qurudulur.

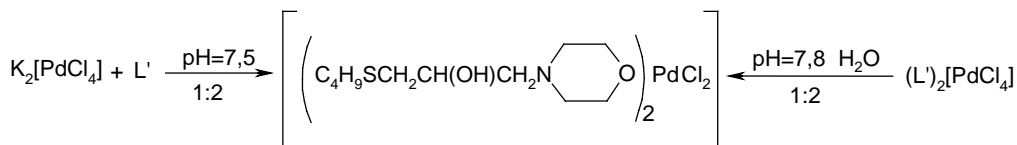
Çıxım: 0,2031 q (71%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{PdCl}_2$ – ümumi formulu üçün:

Tapılmışdır, %: Pd-16,79; Cl-11,01; N-4,46; S-8,06; C-40,85; H-7,26

Hesablanmışdır, %: Pd-16,50; Cl-11,15; N-4,34; S-9,94; C-40,98; H-7,13

Kompleks iki müxtəlif üsulla alınır.



Nəticələrin təhlili

Sintez zamanı götürülən temperatur, maddələrin stexiometrik nisbəti, həlledicilər, mühitin pH–ı, komplekslərin yüksək çıxımla alınması üçün optimal şərait sayılır. Hətta komplekslərin sintezi zamanı palladium üçün başlanğıcda götürülmüş duzların təbiətinin də böyük rol oynaması müşahidə olunmuşdur. Məsələn, kompleks II-nin alınmasında yalnız $(\text{L}')_2[\text{PdCl}_4]$ və $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ -duzu götürüldükdə müsbət nəticə əldə edilmişdir.

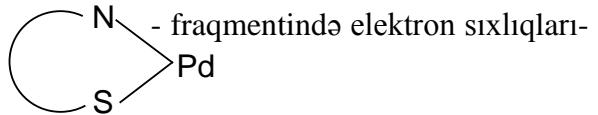
Komplekslərin $[(\text{L})_2\text{Pd}]\text{Cl}_2$ və $[(\text{L}')_2\text{Pd}]\text{Cl}_2$ İQ-spektrlərinin 200-500 sm^{-1} udulma zonasında bir neçə yaxın udulma zolaqları müşahidə olunur. Bir-birinə yaxın udulma zolaqlarının dəqiq interpretasiyası üçün bu komplekslərin bromidli analoqları sintez edilərək İQ-spektrləri müqayisəli öyrənilmişdir. Məsələn, $[(\text{L}')_2\text{PdCl}_2]$ -kompleksin İQ-spektrində müşahidə olunan 356 və 362 sm^{-1} yaxın udulma zolaqlarının hansının məhz $\nu_{\text{Pd-S}}$ və $\nu_{\text{Pd-Cl}}$ valent rabitəsinə aid olmasını demək çətinlik törədirdi. Kompleksin– $[(\text{L}')_2\text{PdCl}_2]$ bromidli analoqunun– $[(\text{L}')_2\text{PdBr}_2]$ İQ-spektrində 356 sm^{-1} udulma zolağı silinərək 242 sm^{-1} udulma zolağı ilə əvəz olunur, cüzi sürüşməni nəzərə almasaq ikinci udulma zolağı dəyişilməz qalır. Deməli, kompleksin $[(\text{L}')_2\text{PdCl}_2]$ -İQ-spektrində müşahidə olunan 356 və 362 sm^{-1} udulma zolaqları müvafiq olaraq $\nu_{\text{Pd-Cl}}^{\text{koord}}$ və $\nu_{\text{Pd-S}}^{\text{koord}}$ valent rabitələrinə aid edilməlidir.

Qeyd olunan udulma zolaqları ədəbiyyat materialları ilə də eynilik təşkil edir [3].

Kompleksin $[(L')_2PdCl_2]$ -İQ-spektrində metal-xlor və metal-kükürd valent rabitələrinin bir udulma zolağı ilə müşahidə edilməsi seçmə qaydasına əsasən xlor və kükürd atomlarının palladium (II) yastı müstəvi poliedrində bir-birinə nəzərən trans- vəziyyətdə yerləşməsini sübut edir [4,5].

Tərkibində azot və kükürd atomları olan fərqli radikala malik, digər liqandın (L) əmələ gətirdiyi kompleksin $[(L)_2Pd]Cl_2$ -İQ-spektroskopik tədqiqi bəzi fərqli faktları üzə çıxartdı. Kompleksin $[(L)_2Pd]Cl_2$ -İQ-spektrində müşahidə olunan 340 və 396 sm^{-1} udulma zolaqları müvafiq olaraq ν_{Pd-S}^{koord} və ν_{Pd-N}^{koord} valent rabitəsinə aid edilmişdir. Azot atomunun helat metal tsiklinin

əmələ gəlməsində iştirak etməsi



paylanmasına səbəb olur ki, bu da azot-metal rabitəsinin intensivliyini azaldır. Ona görə də ν_{Pd-S} valent rabitəsinə uyğun olan udulma zolağı İQ-spektrin aşağı tezlikli zonasına sürüşür və 340 sm^{-1} udulma zolağı ilə xarakterizə olunur. Analoji hallara ədəbiyyat materiallarında da rast gəlinir [6,7]. Kompleksdə $[(L)_2Pd]Cl_2$ liqandın kükürd və azot atomları ilə bidentatlı koordinasiya etməsi sferik çətinlik nəticəsində mümkün olmuşdur.

$[(L)_2Pd]Cl_2$ -kompleksdə əmələ gəlmiş metal-helat tsiklinin gərgin olması kimyəvi üsulla, yəni kompleksə HCl-turşusu ilə təsir etdikdə yalnız Pd-N rabitəsi qırılır və liqandın kükürd atomu ilə monodentatlı koordinasiyası saxlanılaraq $[(L)_2PdCl_2]$ -neytral tipli kompleks birləşmə əmələ gəlir. Yeni alınmış kompleksin İQ-spetroskopik tədqiqi onun $[(L')_2PdCl_2]$ kompleks ilə eyni quruluşa malik olduğunu təsdiqləyir. Komplekslərin $[(L)_2Pd]Cl_2$ və $[(L')_2PdCl_2]$ -İQ-spektrlərinin 2800-3600 sm^{-1} udulma zonasında bəzi udulma zolaqlarının interpretasiyası çətinlik törətdiyinə görə β -xloretilamin komplekslərinin spektroskopik göstəricilərindən müqayisəli istifadə edilmişdir [7,8].

Komplekslərin $[(L)_2Pd]Cl_2$ və $[(L')_2PdCl_2]$ -İQ-spektrinin 400-4000 sm^{-1} udulma zonasında müşahidə olunan 3636, 3630 və 3650, 3665 sm^{-1} geniş udulma zolaqları müvafiq olaraq liqandların hidrosil qrupuna və digər iki udulma zolaqları isə çox güman ki, hidrogen rabitəsinə aiddir. Komplekslərdə liqandın sərbəst hidrosil qruplarına aid edilmiş udulma zolaqları liqandların özünün İQ-spektrinin spirt hidrosil qruplarına aid hissəsi ilə demək olar ki, eynilik təşkil edir [9,10].

Komplekslərin sintezi zamanı aydın olur ki, daxili kompleks birləşmələr yalnız $pH > 7$ şəraitində alınır, turş mühitdə isə liqandın azot atomu protonlaşır və bir yüklü kation kimi xarici sferanı təşkil edərək kation-anion tipli kompleks əmələ gətirir.

Komplekslərin su-spirit məhlulunda elektrik keçiriciliyinin öyrənilməsi

kompleksin $[(L')_2PdCl_2]$ – qeyri-elektrolit ($26,36 OM^{-1} sm^2 mol^{-1}$), digər kompleksin isə üç ionlu elektrolit ($246 OM^{-1} sm^2 mol^{-1}$) olduğunu göstərir ki, bu da qeyd olunan komplekslərə verilmiş formulaların həqiqiliyini təsdiqləyir. Kompleks $[(L)_2Pd]Cl_2$ -203, kompleks– $[(L')_2PdCl_2]$ - isə $236 ^0C$ -də ərimədən parçalanır.

Beləliklə, aparılan tədqiqatlar göstərir ki, amintiospirlərdə liqandlar müxtəlif faktorlardan asılı olaraq kükürd və azot atomları ilə bidentatlı, yalnız kükürd-atomu ilə monodentatlı və ya azot atomu protonlaşaraq kation kimi xarici sferanı təşkil edir və liqandların hidroksil qrupları koordinasiya da iştirak etmirlər.

Komplekslərin– $[(L)_2Pd]Cl_2$ və $[(L')_2PdCl_2]$ - ilkin bioloji fəallıqlarının öyrənilməsi onların antioksidant xassəyə malik olmalarını aşkar etmişdir. Komplekslərin quruluşu və bioloji fəallıq və koordinasiya da iştirak etməyən sərbəst funksional qrup və bioloji fəallıq arasında müəyyən asılılıqların olduğu müşahidə olunmuşdur.

ƏDƏBİYYAT

1. Jain N., Paul A.K., Srivastova T.S. DNA binding studies of diammine diethylditiocarbamate platinum (II) nitrate // J. Inorg. Biochem., 2002, v.55, №2, p.123-127.
2. Maurya R.C., Patel P., Rajput S. Synthesis and characterization of mixed-ligand complexes of Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Sm(III), and U(VI)O₂, with a Schiff base derived from the sulfa drug sulfamerazine and 2,2'-bipyridine. // J. Inorg. and Metal-Org. Chem. 2003. v.33, №5, p.801-816.
3. Ефименко И.А., Гасанов Х.И., Иванова Н.А., Локшин Б.В., Захаров А.А., Кузмина Л.Г. Взаимодействие соединений палладия с дитиодизетиламином // Координационная химия, 2000, т.26, №2, с.117-124.
4. Молодкин А.К., Есина Н.Я., Курасова М.Н., Хайдарова Э.Э. Комплексные соединения палладия (II) с серином и АТФ // Ж. Неорган. химии, 2000, т.45, №11, с.1823-1824.
5. Молодкин А.К., Есина Н.Я., Тачаев М.В., Курасова М.Н. Разнолигандные комплексные соединения палладия (II) с аминокислотами, цитозином и аденином // Ж. Неорган. химии, 2007, т.52, №10, с.1669-1671.
6. Vicente J., Chicote M.T., Huertos S., Jones P. 1,1 – Ethylenedithiolato complexes of palladium (II) and platinum (II) with isocyanide and carbene ligands // Inorg. Chem. 2003, v.42, №14, p. 4268-4274.
7. Афонин Е.Г., Александров Г.Г., Минаева Н.А. Спектроскопическое исследование комплексов палладия (II) с β– хлорэтил производными // Ж. общей химии, 2000, т.70, №11, с.1837-1842.
8. Ch. Cho., B. Oh., Ch. Shims. Metal isotope effect on metal–liqand vibrations–XII. Imidazole complexes with Co(II), Ni(II), Pt(II), and Pd // J. Heterocycl. Chem. 1999, v.36, №5, p. 1175-1178.
9. Азизов Т.А., Исмаилова Г.Х., Парпиев Н.А., Шарипов Х.Г. Синтез и исследование комплексных соединений моноэтаноламина с формиатами и ацетатами двухвалентных металлов // Коорд. химия, 1990, т. 16, №6, с. 829-833.
10. Сенгурова Л.А., Юстратов В.П., Гельфман М.И. Бромидный комплекс палладия смешанной валентности // Ж. неорган. химии, 1996, т. 41, №12, с. 2063-2065.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ (II) С НЕКОТОРЫМИ ТИОАМИНОСПИРТАМИ

С.Дж.РЗАЕВА, А.М.МАГЕРРАМОВ,
Х.И.ГАСАНОВ, М.А.АЛЛАХВЕРДИЕВ

РЕЗЮМЕ

Синтезированы и исследованы внутрикомплексные соединения палладия (II) с такими аминотиоспиртами, как 1-(N-пиперидино)-3-н-бутилтио-2-пропанол (L) и 1-(N-морфолино)-3-н-бутилтио-2-пропанол (L'). Исследования состава и строения полученных комплексов $[\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pd}(\text{L}')_2\text{Cl}_2]$ показали, что комплексообразование происходит L:M 1:2 и L':M 1:1. В комплексах $[\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pd}(\text{L}')_2\text{Cl}_2]$ – лиганды координируются бидентатно по атому азота и серы, и монодентатно по атому азота, соответственно. Оба комплекса хорошо растворимы в воде и физиологическом растворе.

Ключевые слова: тиоаминоспирты, комплексы, биологическая активность, палладий.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF COMPLEX COMPOUNDS OF PALLADIUM (II) WITH SOME THIOAMINALCOHOLS

S.J.RZAYEVA, A.M.MAHARRAMOV,
Kh.I.HASANOV, M.A.ALLAHVERDIYEV

SUMMARY

The chelate compounds of palladium (II) with aminothioalcohols as 1-(N-piperidine)-3-n-butylthio-2-propanol (L) and 1-(N-morpholino)-3-n-butylthio-2-propanol (L') have been synthesized and investigated. The investigation of the structure of the obtained $[\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Pd}(\text{L}')_2\text{Cl}_2]$ complexes showed that the complexation is M:L 1:2 and M:L'1:1. In the complexes $[\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Pd}(\text{L}')_2\text{Cl}_2]$, bidentate ligands have been coordinated on the nitrogen and sulfur atoms, and monodentate on the nitrogen atom, respectively. Both complexes are well soluble in water and in physiological solutions.

Key words: thioaminalcohols, complexes, biologic activity, palladium.

Redaksiyaya daxil oldu: 05.02.2012-ci il.

Çapa imzalandı: 29.03.2012-ci il.