

UOT 546.719

MİS(II) KATIONUNUN DİMETİLSULFOKSİDLƏ KOMPLEKSİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQİQİ

**Ş.İ.Qəhrəmanova, F.F.Cəlaləddinov, R.Ə.Xudaverdiyev, M.V.Məmmədova,
T.Y.Əsgərova, T.M.Haqverdiyeva, S.R.Lahicova**

*AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

Mis(II) kationunun dimetilsulfoksidlə $[(CH_3)_2S=O]_2CuCl_2$ və $[(CH_3)_2S=O]_2CuCl_2 \cdot 2H_2O$ kompleks birləşmələri sintez edilmiş, onların tərkib və quruluşları rentgen-faza, İQ-spektral, termoqrafiyik və element analiz üsulları ilə öyrənilmişdir. Termoqrafiyik və rentgen-faza analiz metodlarının nəticələrinə əsasən demək olar ki, komplekslərin termiki parçalanma prosesləri bir-neçə mərhələdə baş verir və parçalanma prosesinin son məhsulları mis 2-oksiddən ibarətdir.

Ağar sözlər: mis(II) kationu, mis(II) kompleksi, dimetilsulfoksid liqandlı

GİRİŞ

Keçid elementlərin bioloji aktiv və müxtəlif xassələrə malik olan liqandlarla kompleks əmələgəlmə prosesinin öyrənilməsi müasir bioqeyri-üzvi və koordinasion birləşmələr kimyasının perspektiv istiqamətlərindən biridir [1]. Belə ki, onlar kimya sənayesinin müxtəlif sahələrində katalizator kimi tətbiq olmaqla yanaşı həmçinin torpaqda olan (fermentlərin) biokatalizatorların da aktivliyini xeyli sürətləndirir. Bu nöqtəyi-nəzərdən misin əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələr xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Ədəbiyyatda kecid elementlərin, dimetilsulfoksidlə kompleks birləşmələrinin sintezi, onların fiziki və kimyəvi xassələrinin tədqiqi haqqında məlumatların kifayət qədər olmasına baxmayaraq misin bu tip kompleks birləşmələri demək olar ki, sistematiq şəkildə öyrənilməmişdir [2-7].

Təqdim olunan işin məqsədi mis(II) kationunun dimetilsulfoksidlə kompleks əmələgətirmə imkanlarını tədqiq etmək, onun sintezi üçün müvafiq reaksiya şəraitini seçməklə alınan birləşmələrin xassə, tədqiqindən və quruluşunun müəyyən edilməsindən ibarət olmuşdur.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Alınmış kompleks birləşmələrin kimyəvi tərkib və xassələri müxtəlif fiziki-kimyəvi analiz metodları: İQ spektrposkopiya (Nicolet İS10)(Thermo-scientific) firmasının cihazı ilə, termoqrafiyik tədqiqat metodları (DTA)-NETZSCH STA 449F3 STA449FSA-0622-M cihazı ilə və rentgen faza analizi isə RFA("D2 Phaser", "Bruker") (Almaniya) avtomatik markalı difraktometrdə öyrənilmişdir.

1.Bis-sulfoksi mis(II) dixlorid dihidrat $[(CH_3)_2S=O]_2CuCl_2 \cdot 2H_2O$ kompleksinin sintezi.

1.71 qr (0.01 mol) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 20 ml spirtdə maqnitli qarışdırıcı vasitəsilə daim qarışdırılmaqla $35-40^{\circ}C$ temperaturda həll edilməklə alınmış məhlulun üzərinə 10 ml (1.56q) dimetilsulfoksid $(CH_3)_2SO$ əlavə olunur (mol nisbəti 1:2). Alınmış açıq yaşıl rəngli məhlul verilmiş temperaturda 1–1.5 saat qarışdırılır. Qızdırıldıqdan sonra məhlulun 1/3 hissəsi qalana qədər buxarlandırılır. 5–6 saatdan sonra məhluldan tünd-yaşıl rəngli kristallar çökür. Kristallar süzülərək bir neçə dəfə spirtdə yuyulduqdan sonra eksikatorda sulfat turşusu üzərində sabit kütləyə gələnə

qədər qurudulmaqla dehidratlaşdırılır. Element analizin nəticələri aşağıdakı kimi olmuşdur.

$[(CH_3)_2S=O]_2CuCl_2 \cdot 2H_2O$ üçün tapılmışdır, % : Cu-19.57, Cl-21.71, S-19.57.

Hesablanmışdır, % : Cu-19.60, Cl-21.79, S-19.61. $C_4H_{16}CuS_2O_4Cl_2$ brutto formuluna uyğun gəlir.

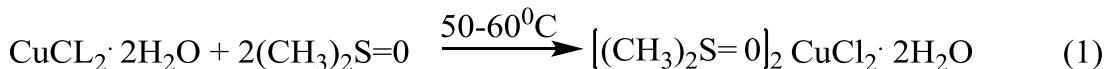
2.Bis-sulfaksi mis(II) dixlorid dihidrat
 $[(CH_3)_2S=O]_2CuCl_2 \cdot 2H_2O$ kompleksinin
dehidratlaşdırılırlaraq susuz bis-sulfaksi
mis(II) dixlorid $[(CH_3)_2S=O]_2CuCl_2$

kompleksinə çevrilməsi. Bunun üçün 1-də göstərilən şəraitdə alınan hidrat kompleksi $[(CH_3)_2S=O]_2CuCl_2 \cdot 2H_2O$ sintez olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, dehidratlaşma prosesi $120^{\circ}C$ -dən yuxarı temperaturda baş verir. Element analizinin nəticələrinə görə $[(CH_3)_2S=O]_2CuCl_2$ üçün tapılmışdır, % : Cu-21.99, Cl-24.39, S-21.90. Hesablanmışdır, % : Cu-21.09, Cl-24.40, S-21.09. $C_4H_{12}CuS_2Cl_2O_2$ brutto formuluna uyğun gəlir. $CuCl_2$ -yə görə çıxım 78% təşkil edir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Reaksiya üçün götürülmüş 0.01 mol və ya 1.71 q misdixloriddihidrat $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ üzərinə 0.02 mol və ya 1.56 q dimetilsulfoksid

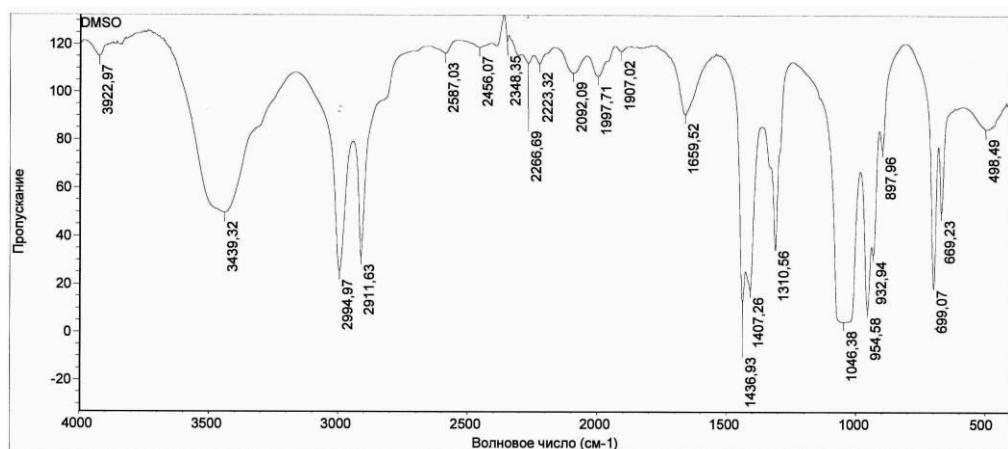
əlavə edilərək $50-60^{\circ}C$ temperatur intervalında qızdırılmaqla, müvafiq çıxımla addukt tip kompleksin alınmasına gətirib çıxarmışdır.



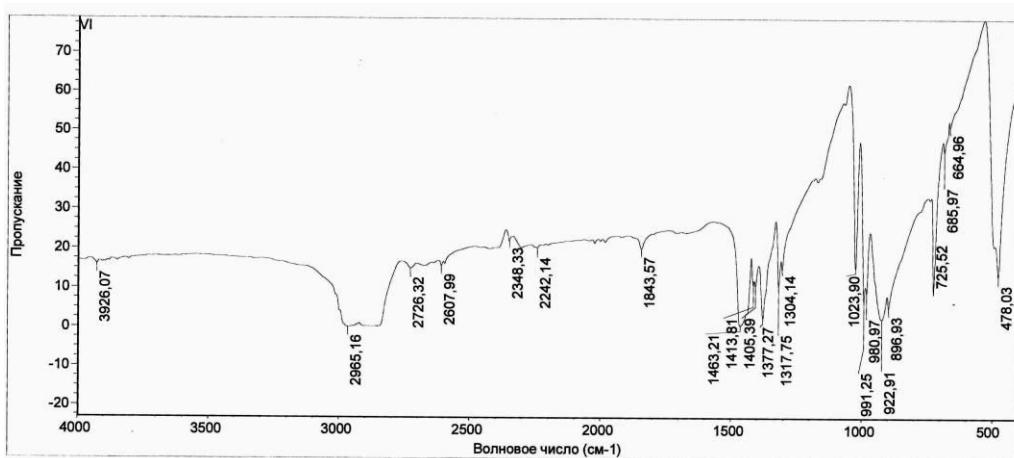
Maraqlıdır ki, (1) reaksiya şəraitində həyata keçirilən addukt əmələgəlmə reaksiyası güclü donor solvatlaşdırıcı qabiliyyətinə malik DMSO liqandı hidratlaşdırılmış $CuCl_2$ -nin koordinasion əhatəsindən su molekullarını çox asanlıqla çıxarmaqla addukt əmələgəlməsini təmin edir.

Nəticədə sintez edilən birləşmənin quruluşu haqqında əldə edilən ilkin məlumatlar kifayət qədər informativ olmuşdur. Belə ki, addukt əmələ gəlməyə qədər sulfoksid

grupuna aid $v_{s=0} 2994.97 \text{ cm}^{-1}$ və $v_{s=0} 2911.63 \text{ cm}^{-1}$ də (Şəkil.1) və koordinasion rabitə ilə $Cu(II)$ kationuna birləşmiş su molekullarının 3439.32 cm^{-1} valent udulma tezlikləri müşahidə olunur. DMSO ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası nəticəsində su molekullarına aid valent udulma zolaqları ümumiyyətlə itir, DMSO aid valent udulma zolağının xarakteri və intensivliyi dəyişməklə $V_{s=0} 2965.16 \text{ cm}^{-1}$ ə qədər sürüşür (Şəkil.2)

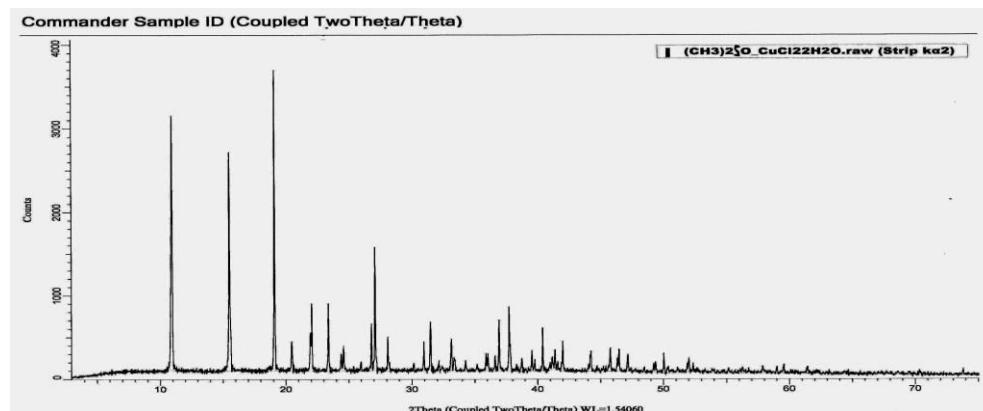


Şəkil 1. $[(CH_3)_2S=O]_2CuCl_2 \cdot 2H_2O$ kompleksinin İQ-spektri

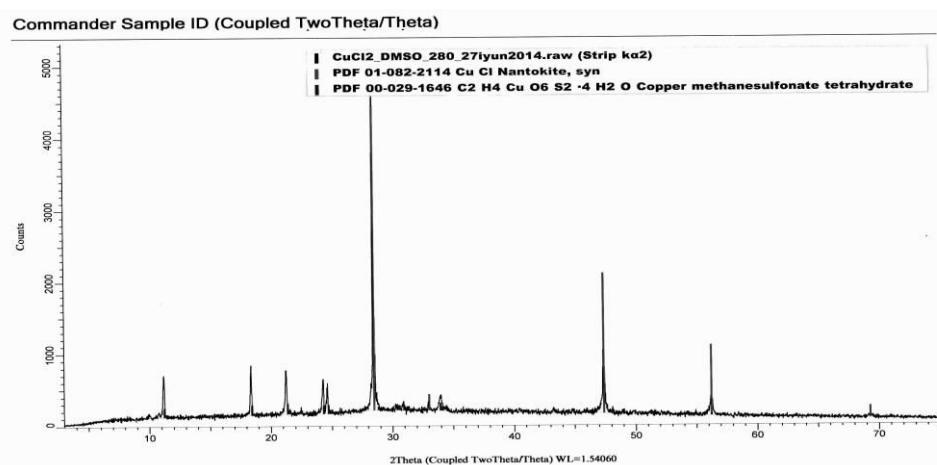


Şəkil 2. $[(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}]_2\text{CuCl}_2$ kompleksinin İQ-spektri

Verilmiş (1,2) şəkillərindən görünür ki, alınmış komplekslərin spektrlərində nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişiklik müşahidə olunur.



Şəkil 3. Mis(II) kationunun dimetilsulfoksidlə $[(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}]_2\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin rentgen difraktoqramması



Şəkil 4. Dehidratlaşdırılmış $[(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}]_2\text{CuCl}_2$ kompleksinin rentgen difraktoqramması

Mis(II) kationunun dimetilsulfoksidlə $[(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}]_2\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ və bu kompleksin dehidratlaşdırılmış $[(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}]_2\text{CuCl}_2$ tərkibinin rentgen difraktoqrammaları verilmişdir (şək.3-4). Birinci difraktoqrammada yüksək intensivlik nümayiş etdirən göstəricilər digər ikinci şəkildə dehidratlaşmadan sonra azalmış və ya yox olmuşdur ki, bu da tərkibdə destruksiyanın baş verdiyini sübut edir.

Sintez olunmuş hər iki kompleks

birləşmənin $[(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}]_2\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), $[(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}]_2\text{CuCl}_2$ (II) tərkiblərini və termiki davamlılıqlarını müəyyənləşdirmək məqsədilə işdə termoqravimetrik tədqiqatlar aparılmış və müəyyənləşdirilmişdir ki, komplekslər 110(I)-150°C(II) temperatura qədər davamlıdır. Yuxarı temperaturlarda isə komplekslərin tədricən destruksiya prosesləri baş verir və bu proses bir neçə mərhələdə başa çatır və bütün hallarda termoliz prosesinin son məhsulu CuO ibarət olmuşdur.

REFERENCES

1. Masuda Jason D., Stephan Douglas W. Transition metal complexes of a sterically demanding aminoasides. *Can.J.Chem.*, 2005, vol.83, no. 5, pp.477-484.
2. Moldosheva Zh.M., Dzhashakueva B.K. On thermal research into aminoacid complexes of manganese / Theses of the 17th Chugayev conference on chemistry of complex compounds. Minsk, 29-31 may, 1990, vol. 2, p. 373.
3. Albert A., Serzhent E. Spectrophotometric measurements inaccuracies and ways of their recovery. Constants of acid and base ionization. Moscow: Himiya Publ., 1964, p.173.
4. Mahmudov K.T., Kopylovich M.N., Sabbatini A., Drew M.G.B., Martins L.M.D.R.S., Pettinari C. and Pombeiro A. J. L. Cooperative Metal-Ligand Assisted E/Z Isomerization and Cyano Activation at Cu^{II} and Co^{II} Complexes of Arylhydrazones of Active Methylene Nitriles. *Inorganic Chemistry*. 2014, 53, pp.9946–9958.
5. Mahmudov Kamran T., Manas Sutradhar, Luísa M. D. R.S.Martins, M. Fátima C. Guedes da Silva, Alice Ribera, Ana V.M.Nunes., Shahnaz Gahramanova, Fabio Marchetti, Armando J. L. Pombeiroa. Mn^{II} and Cu^{II} complexes with arylhydrazones of active methylenecompounds as effective heterogeneous catalysts for solvent- and additive-free microwave-assisted peroxidative oxidation of alcohols. *RSC Advances. An international journal to further the chemikal sciences. The Royal Society of Chemistry*. 2015. 525979-25987. DOI: 10.1039/C5RA02667A. Impact faktor 3.84. www.rsc.org/advances.
6. Mamun M. A., Omar Ahmed, P. K. Bakshi, S. Yamauchi, M. Q. Ehsan. Synthesis and Characterization of Some Metal Complexes of Cystine: [Mn(C₆H₁₀N₂O₄S₂)]; where MII = Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II) and Pb (II). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2011, vol. 56, no. 12, pp. 1972–1980.
7. Maria Negoiu, T. Rosu, Ioana Saramet, C.A. Matei, Complexes of Cu (II) and Mn (II) with acylated aminoacids derived from glycine and α-alanine, *Analele Universita Nii din Bucuresti – Chimie*, Anul XIV, vol. I-II, 2005, pp. 129-133.

**SYNTHESIS AND REARCH INTO THE COMPLEX Cu(II) CATION WITH
DIMETHYLSULFOXIDE**

***Sh.I.Gahramanova, F.F.Jalaladdinov, R.A.Hudaverdiyev, M.V.Mamedova,
T.Askerova, T.M. Hagverdiyeva, S.R.Lagicheva***

*Acad. M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry
National Academy of Sciences of Azerbaijan
H. Javid Ave., 113, AZ 1143 Baku; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

Using the reaction of $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ with dimethylsulfoxide and methods of DTA, XRD, IR - spectroscopy and elemental analysis made it possible to synthesize and examine complexes $[(CH_3)_2S=O]_2CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (1) and $[(CH_3)_2S=O]_2CuCl_2$ (2). It found that the complexes are stable against temperatures 110^0C and 150^0 respectively. When heated above 400^0A , compounds are decomposed to form a final product CuO .

Keywords: dimethylsulfoxide, complexes, elemental analysis, IR -spectroscopy, methods of DTA, XRD

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА КАТИОНА Cu (II)
С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ**

***Ш.И.Гахраманова, Ф.Ф.Джалаладдинов, Р.А.Худавердиев, М.В.Мамедова,
Т.Аскерова, Т.М.Хаквердиева, С.Р.Лагичева***

*Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

Реакцией $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ с диметилсульфоксидом синтезированы и методами ДТА, РФА, ИК-спектроскопии и элементного анализа изучены комплексы $[(CH_3)_2S=O]_2CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (1) и $[(CH_3)_2S=O]_2CuCl_2$ (2). Установлено, что комплексы устойчивы до температур 110 (1) и 150^0C (2) соответственно. При нагревании выше 400^0C соединения разлагаются, и конечным продуктом является CuO .

Ключевые слова: катион меди(II), диметилсульфоксид, комплекс, методы ДТА, РФА, ИК-спектроскопия.

Redaksiyaya daxil olub 16.09.2016.