

## ტეტრათიოდარიშხანმჟავას $d^{10}$ - მეტალთა კომპლექსწარმოქმნის უნარი მონო- და ბიდენტატურ აზოტშემცველ ლიგანდებთან

იზოლდა დიდბარიძე, მანუჩარ ჩიქოვანი, ელენე გამყრელძე, ნესტანი ბრეგაძე  
აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

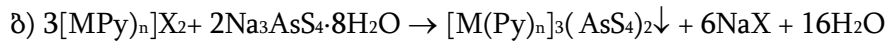
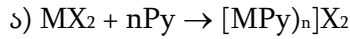
სინთეზირებულია  $d^{10}$ -მეტალთა ტეტრათიოდარიშხანატების(V) კოორდინაციული ნაერთები მონოდენტატურ ლიგან-პირიდინთან, ზოგადი ფორმულით:  $[M(Py)_4]_3(AsS_4)_2$  და ბიდენტატურ ლიგანდ - 2,2I-დიპირიდინთან, ზოგადი ფორმულით:  $([M(dipy)_2]_3(AsS_4)_2)$ , სადაც  $M=Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ . შემუშავებულია მათი სინთეზის ოპტიმალური პირობები. მიღებული კოორდინაციული ნაერთების შედგენილობა და აღნაგობა შესწავლილია ელემენტური, რენტგენოგრაფიული ანალიზისა და იწ სპექტროსკოპიული მეთოდებით. კვლევებით დადგინდა, რომ პირიდინი კომპლექსწარმოქმნელს უკავშირდება კოორდინაციული რიცხვის შესაბამისი ოდენობით, ხოლო 2,2I-დიპირიდინი ცენტრალურ იონთან ქმნის ხელატურ კომპლექსს.

**საკვანძო სიტყვები:**  $d^{10}$ -მეტალი, კოორდინაციული ნაერთები, პირიდინი, 2,2I-დიპირიდინი, ტეტრათიოდარიშხანატი

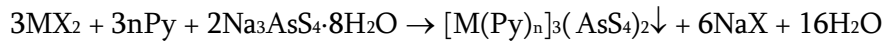
ნივთიერებათა პოლიელემენტური შედგენილობა, როგორც წესი, მათი ფართო პრაქტიკული გამოყენების საშუალებას იძლევა. ამდენად ფრიად საინტერესოა იმ ნივთიერებათა შესწავლა, რომლებიც მოლეკულაში შეიცავენ ისეთ ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებებს, როგორცაა დარიშხანი, გოგირდი და გარდამავალი ელემენტები. ასეთ ნაერთთა სინთეზი და კვლევა ერთ-ერთი აუცილებელი საფეხურია მათი პრაქტიკული გამოყენების პერსპექტივის დადგენისას. ამ მხრივ, ამოუწურავ საშუალებას იძლევა კოორდინაციული ნაერთები, სადაც კომპლექსწარმოქმნელის ან ლიგანდის მიზანმიმართული ცვლილებით შესაძლებელია სინთეზირდეს კოორდინაციული ნაერთები წინასწარ გამიზნული თვისებებით[1].

ვაგრძელებთ რა კვლევას დარიშხანშემცველ კოორდინაციულ ნაერთთა ქიმიის სფეროში [2-4], მიზნად დავისახეთ  $d^{10}$  მეტალთა ტეტრათიოდარიშხანატების ბაზაზე მიგველო და შეგვესწავლა კოორდინაციული ნაერთები მონო- და ბიდენტატურ აზოტშემცველ ლიგანდებთან, კერძოდ პირიდინსა და 2,2I- დიპირიდინთან.

გამოსავალ ნივთიერებებზე გამოვიყენეთ  $d^{10}$ -მეტალთა წყალში ხსნადი მარილები, დარიზხანშემცველი ნაერთებიდან ნატრიუმის ტეტრათიოარსენატი  $-Na_3AsS_4 \cdot 8H_2O$ , რომელიც მივიღეთ დარიზხანის წარმოების ნარჩენების გადამუშავებით [5].  $d^{10}$ -მეტალთა პირიდინატების სინთეზი ვაწარმოეთ მიმოცვლის რეაქციით - შესაბამის გარდამავალ მეტალთა მარილების პირიდინატებზე ეკვივალენტური რაოდენობის ნატრიუმის ტეტრათიოარსენატის ნაჯერი ხსნარის მოქმედებით (სქემა 1).



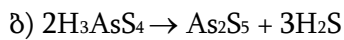
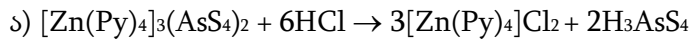
შეჯამებულად:



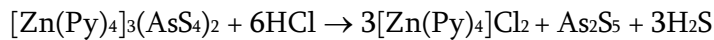
სადაც  $M = Cu(II), Zn(II), Cd(II)$ , ხოლო  $n=4$

### სქემა 1

სინთეზირებული მარილები წარმოადგენენ სხვადასხვა შეფერილობის მაღალ-დისპერსიულ ნივთიერებებს (ცხრ.1). არც ერთი მათგანი არ იხსნება წყალსა და სპირ-ტში, არ იხსნებიან არც ტუტეებში (გარდა თუთიის მარილისა). მჟავით დამუშავებისას ისინი განიცდიან გარდაქმნას დარიზხანი (V)-ის სულფიდის წარმოქმნით (სქემა 2).



შეჯამებულად:



### სქემა 2

სინთეზირებულ ნაერთთა იწ სპექტრების შესწავლიდან ვრწმუნდებით, რომ მათში შეიმჩნევა  $AsS_4^{3-}$  ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები ვალენტური რხევისათვის -  $420 \text{ სმ}^{-1}$ , ხოლო დეფორმაციული რხევისა -  $470 \text{ სმ}^{-1}$  უბანში [6,7]. გარდა ამისა, არაკოორდინირებული პირიდინის შთანთქმის ზოლი მდებარეობს  $1580 \text{ სმ}^{-1}$  უბანში, მაშინ როდესაც ჩვენს მიერ სინთეზირებულ ნაერთთა სპექტრებში იგივე შთანთქმის ზოლი ვლინდება  $1600-1610 \text{ სმ}^{-1}$  უბანში, რაც ცალსახად ადასტურებს ამ ნაერთებში კოორდინირებული პირიდინის არსებობას. ის ფაქტი, რომ ტეტრათიოარსენატიონების შთანთქმის ზოლები თითქმის ზუსტად ემთხვევა ნატრიუმის ტეტრათიოარსენატიონების შთანთქმის სიდიდეებს, მეტყველებს იმაზე, რომ აღნიშნული არ იღებს მონაწილეობას დონორულ-აქცეპტორულ ბმაში, არამედ ქმნის კოორდინაციული ნაერთის გარე სფეროს.

**ცხრილი 1**  $[M(Py)_4]_3(AsS_4)_2$  და  $[M(dipy)_2]_3(AsS_4)_2$  ტიპის კომპლექსნაერთების ელემენტური ანალიზის მონაცემები და გამოსავლიანობა

ფერი	ნაპოვნია, %				ფორმულა	გამოთვლილია, %				გა- მო- სავ- %
	M	As	N	S		M	As	N	S	
ნაცრისფერი	12,11	9,94	10,64	16,71	$[Cu(C_5H_5N)_4]_3(AsS_4)_2$	12,33	9,71	10,87	16,57	93,4
ძვწანე	12,52	9,67	11,07	16,85	$[Cu((C_5H_4N)_2)_2]_3(AsS_4)_2$	12,43	9,79	10,96	16,70	86,6
ღია ყვითელი	12,77	9,49	10,58	16,69	$[Zn(C_5H_5N)_4]_3(AsS_4)_2$	12,64	9,67	10,83	16,51	94,5
თეთრი	20,14	9,07	10,13	15,12	$[Zn((C_5H_4N)_2)_2]_3(AsS_4)_2$	12,69	9,76	10,93	16,70	88,49
სტაფილოსფერი	20,02	8,81	9,84	15,26	$[Cd(C_5H_5N)_4]_3(AsS_4)_2$	19,22	8,87	9,93	15,13	95,3
ყვითელი	20,14	9,07	10,13	15,12	$[Cd((C_5H_4N)_2)_2]_3(AsS_4)_2$	20,02	8,94	10,01	15,26	93,1

სინთეზირებულ ნივთიერებათა რენტგენოფაზური მონაცემები (ცხრ.2), თანახმად მიხევეის კლასიფიკაციისა [8,9] მოწმობს, რომ მიღებული ნაერთები თავიანთი სტრუქტურის მიხედვით მიეკუთვნებიან სულფომარილების ქვეჯგუფს. კრისტალის სტრუქტურის მოწესრიგებულობაზე კათიონის გავლენის ფაქტი იმსახურებს განსაკუთრებულ ყურადღებას. მაგ.: Cd(II) ხელს უწყობს წვრილდისპერსული ფაზის წარმოქმნას, რომელიც უახლოვდება რენტგენამორფულ მდგომარეობას.

ამრიგად დავადგინეთ, რომ  $d^{10}$ - მეტალთა ტეტრათიოარსენატების კომპლექსური ნაერთები პირიდანთან წარმოადგენენ კათიონურ კომპლექსებს, ლიგანდი მონოდენტატურია, ხოლო ტეტრათიოარსენატიონი იმყოფება გარე სფეროში.

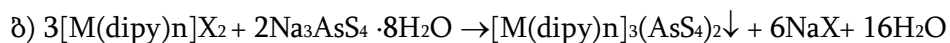
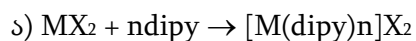
წინამდებარე ნაშრომში განვიხილავთ ასევე,  $d^{10}$ -მეტალთა ტეტრათიოარსენატების კოორდინაციულ ნაერთებს ბიდენტატურ ლიგანდ - 2,21 - დიპირიდიდან. მოვახდენთ მათ შედარებით დახასიათებას, როგორც სინთეზის, ასევე აღნაგობისა და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების მიხედვით.

**ცხრილი 2** d<sup>10</sup>-მეტალთა ტეტრათიოარსენატების(V) პირიდინული და დიპირიდინული კომპლექსების რენტგენოფაზური ანალიზის შედეგები

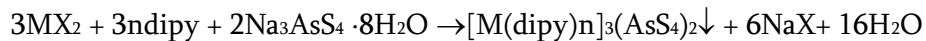
[Cu(Py) <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> (AsS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		[Cu(diPy) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (AsS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		[Zn(Py) <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> (AsS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		[Zn(diPy) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (AsS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		[Cd(Py) <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> (AsS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		[Cd(diPy) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (AsS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
I/I <sub>0</sub>	d α/n	I/I <sub>0</sub>	d α/n	I/I <sub>0</sub>	d α/n	I/I <sub>0</sub>	d α/n	I/I <sub>0</sub>	d α/n	I/I <sub>0</sub>	d α/n
20	11,33	2	6,49	2	11,0	10	7,53	20	13,0	10	7,53
100	8,19	10	5,12	3	7,86	1	6,60	15	9,07	5	6,81
20	7,23	3	3,87	3	6,81	2	5,71	10	7,0	5	5,65
20	6,56	2	3,78	4	6,34	3	5,10	25	6,41	8	5,43
10	5,717	5	3,71	5	5,43	9	4,60	15	5,96	10	5,16
10	5,33	4	3,43	4	4,76	9	4,48	10	4,33	5	5,0
10	5,07	2	3,30	3	3,81	6	3,56	35	3,90	7	4,67
20	4,38	4	3,27	6	3,58	5	3,23	25	3,27	8	4,44
20	4,04	1	2,96	2	3,27	5	2,98	15	3,17	10	4,33
15	3,87	2	2,86	3	2,98	4	2,70	15	3,05	6	4,10
5	3,24	3	2,73	10	2,82	10	2,66	20	2,98	4	3,39
5	3,16	1	2,70	3	2,56	4	2,50	20	2,94	8	3,33
5	3,0	2	2,28	2	2,51	3	2,46	15	2,43	7	2,95
5	2,95	1	2,20	3	2,25	4	2,20	30	2,23	7	2,93
5	2,75	1	2,15	2	2,19	4	2,14	30	2,19	8	2,88
8	2,53	1	2,02	3	2,12	3	2,11	20	2,15	10	2,84
5	2,44	1	1,97	4	1,98	4	2,08	10	2,08	7	2,80
10	2,11	1	1,84	3	1,86	4	2,92	15	1,97	3	2,68
10	1,97							15	1,94	4	2,40
10	1,92							40	1,83	6	2,29
								100	1,77	5	2,21

2,2<sup>1</sup> - დიპირიდინის ფართო შესაძლებლობა, წარმოქმნას კოორდინაციული ნაერთები სრულიად განსხვავებული ტიპისა და ქცევის ელემენტ-კომპლექსწარმომქმნელებთან აიხსნება მისი სტრუქტურა-აღნაგობით. მოლეკულაში აზოტის ატომების მდებარეობა იძლევა საუკეთესო შესაძლებლობას 5-წვერიანი ციკლის წარმოსაქმნელად.

d<sup>10</sup>- მეტალთა ტეტრათიოარსენატების კოორდინაციული ნაერთები 2,2-დიპირიდინთან, ისევე როგორც პირიდინთან, დავასინთეზეთ მიმოცვლის რეაქციით, შემდეგ თანმიმდევრულ რეაქციათა ერთობლიობით (სქემა 3).



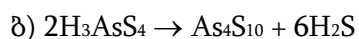
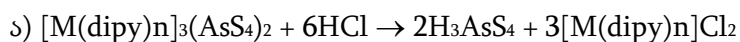
შეჯამებულად:



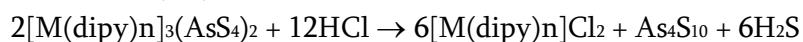
სადაც M=Cu(II), Zn(II), Cd(II), ხოლო X= CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, ან  $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$ , n=2 ან 3

### სქემა 3

სინთეზირებული ნაერთები წარმოადგენენ სხვადასხვა შეფერილობის წვრილ-კრისტალურ ნივთიერებებს (ცხრ.1), არ იხსნებიან წყალში, სპირტსა და ორგანულ გამხსნელებში. საინტერესოა სინთეზირებულ ნივთიერებათა ქიმიური ქცევის შესწავლა განზავებულ მჟავებსა (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) და ტუტეებთან (NaOH, KOH). ისინი არ იხსნებიან ტუტეებში (გამონაკლისია მხოლოდ თუთიის მარილი, რომელიც მცირედ ხსნადია), ხოლო მჟავით დამუშავებას მინარევის სახით დარიშხან(III)-ის სულფიდისა და გოგირდის გაჩენა კი აიხსნება As<sub>4</sub>S<sub>10</sub>-ის ნაწილობრივი დაშლით მჟავათა გარემოში (სქემა 4).



შეჯამებულად:



### სქემა 4

როგორც ცნობილია, ნივთიერების აღნაგობასა და მის სპექტრებს შორის არ-სებობს ღრმა ორგანული კავშირი, რაც სინთეზირებულ კოორდინაციულ ნაერთებში ბმების ხასიათისა და მათი აღნაგობის შესწავლის შესაძლებლობას იძლევა [10]. ჩვენს მიერ სინთეზირებულ ნაერთების იწ სპექტრების შესწავლისას გავაკეთეთ შედარება მიღებული კომპლექსების სპექტრებისა და თავისუფალი (არაკოორდინირებული) ლიგანდის 2,2<sup>1</sup>-დიპირიდინის სპექტრებს შორის. აღმოჩნდა, რომ  $\gamma(C=N)$  ვალენტური რხევების სიხშირეები ჩანაცვლებულია  $\approx 10-20$  სმ<sup>-1</sup>-ით, რაც ნიშნავს რომ 2,2<sup>1</sup>-დიპირიდინი ამ ნაერთებში არის კოორდინირებულ მდგომარეობაში აზოტის ატომების მეშვეობით. ყველა ნიმუშში შეინიშნება AsS<sub>4</sub><sup>3-</sup>-იონებისთვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები ვალენტური და დეფორმაციული რხევების, შესაბამისად, 420 სმ<sup>-1</sup> და 470 სმ<sup>-1</sup> უბნებში (6,7).

საკვლევ ნივთიერებათა ინდივიდუალობას ადასტურებს, აგრეთვე რენტგენოგრაფიული გამოკვლევის შედეგებიც (ცხრ.2). გამოკვლევების თანახმად, წვრილ-კრისტალური მონოგრაფიული ნაერთები არ შეიცავენ გამოსავალ ნივთიერებებს მინარევის სახითაც კი. კათიონების გავლენა აქაც ანალოგიურია, როგორც პირიდინატებთან, სპილენძი, განსაკუთრებით კი კადმიუმი იწვევენ წვრილდისპერსული ფაზის წარმოქმნას უახლოვდებიან რა რენდგენამორფულ მდგომარეობას [10]. კათიონები და ორგანული

ლიგანდები გარკვეულ გავლენას ახდენენ ცხაურის პარამეტრებზე, თუმცა აღნიშნულ ფაქტორებსა და მიღებულ ნაერთთა სტრუქტურის ურთიერთდამოკიდებულების დასაზუსტებლად საჭიროა დამატებითი კვლევის ჩატარება.

დასკვნა:

- მიღებულია  $d^{10}$ -მეტალების: Cu(II), Zn(II), Cd(II) ტეტრათიოარსენატების(V) კოორდინაციული ნაერთები პირიდინთან და 2,2'-დიპირიდინთან;
- დადგენილია, რომ მიღებული კოორდინაციული ნაერთები წარმოადგენენ კათიონურ კომპლექსებს, ხოლო ტეტრათიოარსენატ-იონი მდებარეობს გარე სფეროში;
- პირიდინი კომპლექსწარმომქმნელ მეტალს უკავშირდება კოორდინაციული რიცხვის შესაბამისი რაოდენობით, ასრულებს რა მონოდენტანტური ლიგანდის როლს;
- 2,2'-დიპირიდინი ცენტრალურ იონთან წარმოქმნის ხელატურ კომპლექსს, როგორც ბიდენტანტური ლიგანდი;
- ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზის მეთოდებით დადასტურებულია მიღებული ნაერთების ინდივიდუალობა.

### გამოყენებული ლიტერატურა

1. R.D. Gigauri. Synthesis and transformation organic compounds of arsenic on the basis  $As_4O_6$ . Diss., Dr. Chem. Sci., Tbilisi, 1988.
2. I. Didbaridze, G. Khelashvili, A. Chubinidze, R. Gigauri. Synthesis and Study of Tetrathioarsenates of  $d^{10}$ -metals. *Bulletin of the Georgian Academy of Sciences*, Tbilisi, 157, 1, 1998, 56-59.
3. I. Didbaridze, G. Khelashvili, M. Rusia, N. Endeladze, R. Gigauri. Sodium Tetrathioarsenate as a precipitate of ammoniate ions of Transitional Metals. *Bulletin of the Georgian Academy of Sciences*, 157, 2, 1998, 238-240.
4. Lekishvili, M. Rusia, L. Arabuli, Kh. Barbakadze, I. Didbaridze, M. Samkharadze. Arsenic and stibium advanced compounds with specific properties. "Universali", 2014.
5. Izolda Didbaridze, Tsivtsivadze Tengiz, Nestan Bregadze. THERMAL DECOMPOSITION OF TETRATHIOARSENATES OF TRANSITION METALS DURING HEATING 20-1000°C. Proceedings of the XXIX International Scientific and Practical Conference International Trends in Science and Technology. <https://conferences.rsglobal.pl/index.php/conf>. 2021. 42-44
6. L. Belami. IR spectra of complex molecules. Leningrad, «Foreignn Liter.» ,1963, 591 p.
7. P.P. Shagidulin, I. Izosimova. (As=S) in IR and KR Spectra. *Izvestia of the Academy of Sciences of USSR. Chem. Ser.*, 1976, 5, I, 863.
8. V.I. Mikheev, E.P. Saldau. Roentgenmetrical denerminant of minerals. Leningrad. «Недра» (in Rus.). 1965, vol. 2. 347 p.
9. G. Lipson, G. Stipl. Interpretation of Pouder Roentgenogrames. Moscow: "World" (in Rus.). 1972, v.2, 384 p.

10. Izolda Didbaridze, Nodar Lekishvili, Lagi Gvetadze, Nestan Bregadze. COORDINATION COMPOUNDS OF SOME D-METALS OF TETRATHIOARSENATES(V) WITH ORTO-PHENYLENEDIAMINE. RS Global. World science. International Academy Journal. Web of Scholar. 1(19)Vol.2, January2018. pp 4-6. <http://archive.ws-conference.com/web-of-scholar/wos2018/>.

## Complexing ability of tetrathioarsenates(V) $d^{10}$ - metals with mono- and bidentate nitrogencontaining ligands

I. Didbaridze, M. Chikovani, E. Gamkhrelidze, N. Bregadze

Akaki Tsereteli State University

### Summary

Optimal conditions for the synthesis of coordination compounds of  $d^{10}$ -metal tetrathioarsenates(V) with nitrogen-containing ligands—pyridine and 2,2'-dipyridyl have been developed. The composition and structure of the synthesized compounds, in addition to chemical analysis, study and physicochemical methods. It has been established that pyridine binds to the complexing agent with the appropriate coordination number, acting as a monodentate ligand, and 2,2'-dipyridyl forms chelate complexes as a bidentate ligand.

Studies of the relationship of the synthesized substances to acids and alkalis have shown that these compounds do not significantly affect alkaline solutions, except for zinc-containing complexes, which dissolve in concentrated alkali solutions when heated. And when interacting with acids, they form tetraarsenic decasulfide, which partially decomposes in a strongly acidic environment. This explains the presence of tetraarsenic hexasulfide and sulfur as impurities.

**Key words:**  $d^{10}$  -metals, coordination compounds, Pyridine, 2,2'-dipyridyle, tetrathioarsenate