

( Х.Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті )

## КЕШЕНДІ ҚОСЫЛЫСТАР ХИМИЯСЫ ПРАКТИКАЛЫҚ ТҮРҒЫДАН КЕҢ ҚОЛДАНЫС ТАБУДА

### Аннотация

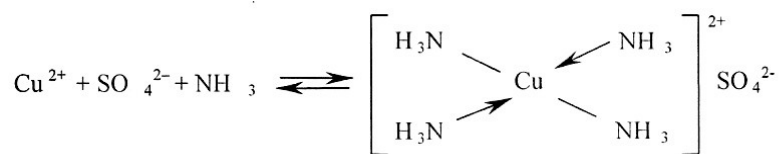
Көптеген *d* металл иондары органикалық қосылыстармен (комплексондар) әсерлесіп, кешенді қосылыстар түзеді. Қазіргі кезде кешенді қосылыстар химиясы үлкен практикалық қажеттілікке ие болып отыр. Органикалық комплексондар ауыл шаруашылығы саласында топырақ, өсімдік, су және тыңайтқыш құрамындағы түрліше металдарды анықтауда кеңінен қолданылуда.

**Тірек сөздер:** кешен, қосылыс, күрделі, реакция, нәтиже.

**Ключевые слова:** комплекс, слияние, сложный, реакция, результат.

**Keywords:** complex, confluence, difficult, reaction, result.

*d* - Металл иондары [1] молекулалармен не басқа қарсы иондармен әсерлесу кезінде *кешенді қосылыстар* деп аталатын күрделірек қосылыстар түзіледі. Мысалы, сульфатты мыс ерітіндісі мен аммиак ерітіндісінің реакциясы нәтижесінде кешенді қосылыс түзіледі:



Сульфатты тетраамин мыс (II)  
(сия көк түсті)

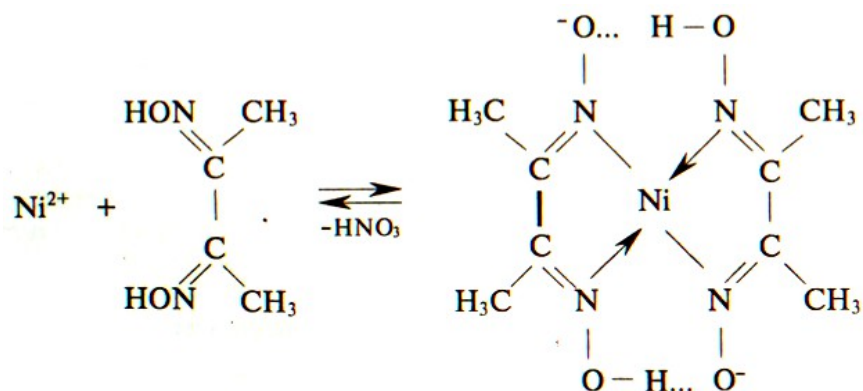
Осыған ұқсас иондық қосылыстар бір-бірімен әсерлескен кезде олардың арасында кешенді қосылыс түзіледі:



Гексародано (III) фератты калий

(күрең қызыл түсті)

Көптеген *d* металл иондары органикалық қосылыстармен (комплексондар) әсерлесіп, кешенді қосылыстар түзеді. Мысалы, диметилдиоксим никель (II) ионымен қызғылт түсті кешен түзеді:



Бис (диметилдиоксимато) никель (II)

(қызғылт түсті)

Бұл реакцияны Л. А. Чугаев (1905) ашты және диметилдиоксим көмегімен топырақ, мұнай құрамындағы никельді анықтауға болады. Л.А.Чугаев бұдан да басқа мыстың, темірдің, күмістің және платина тобындағы металдардың кешенді қосылыстарын зерттеп, кешенді қосылыстар химиясының дамуына зор үлесін қосты.

Кезінде кешенді қосылыстарға Д.И.Менделеев үлкен мән берді. Егер де кешенді қосылыстар химиясын Менделеев ашқан ерітінділердің химиялық теориясынан бастау алады десек, онда қателеспеген болар едік. Ол күкірт қышқылы, этил спирті және басқа қосылыстарды суда еріткен кезде онда жылудың бөлінетінін байқап, еритін зат бөлшектері мен су молекулаларының әсерлесетіндігін, мұның нәтижесінде сольваттар мен гидраттар түзілетінін айтты.

Бұл орнықсыз қосылыстар негізінен еритін зат бөлшектері мен су молекулаларының электростатикалық әсерлесуі негізінде қалыптасады. Зерттеулер кешенді қосылыстарға кристаллогидраттардың да жататынын анықтады.

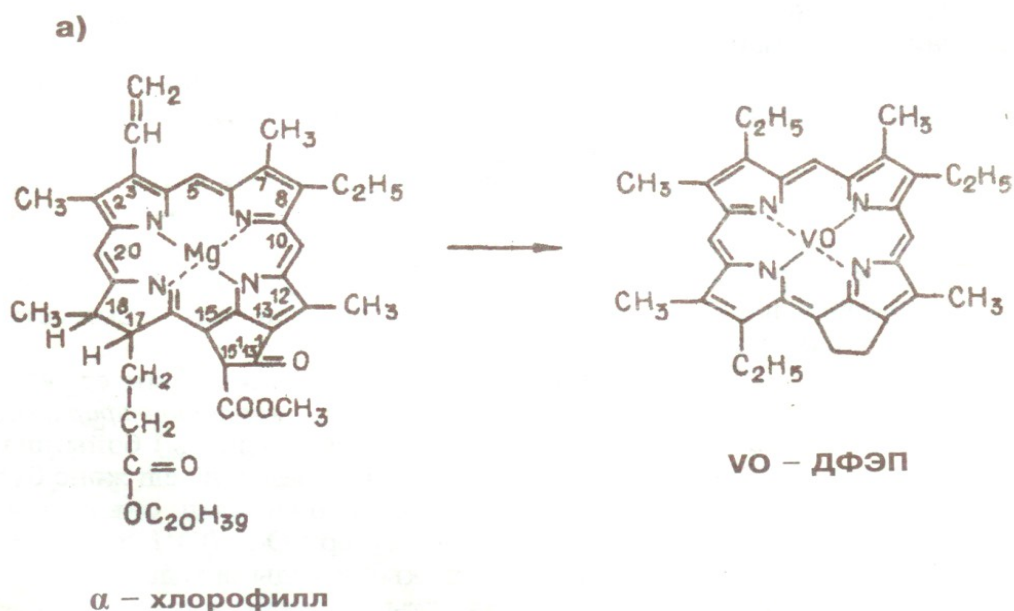
Қазіргі кезде кешенді қосылыстар химиясы үлкен практикалық қажеттілікке ие болып отыр. Органикалық комплексондар ауыл шаруашылығы саласында топырақ, өсімдік, су және тыңайтқыш құрамындағы түрліше металдарды анықтауда кеңінен қолданылуда. Сол сияқты металлургия өндірісі зертханаларында кендердің аорганикалық құрамын анықтауда органикалық комплексондардың маңызы зор. Ал, Бозашы жарты аралы мұнайы құрамында Менделеевтің периодтық жүйесінде табиғатта кездесетін металдардың барлығы да бар, бұл бағытта олардың мөлшерін анықтауда комплексондардың ролі зор.

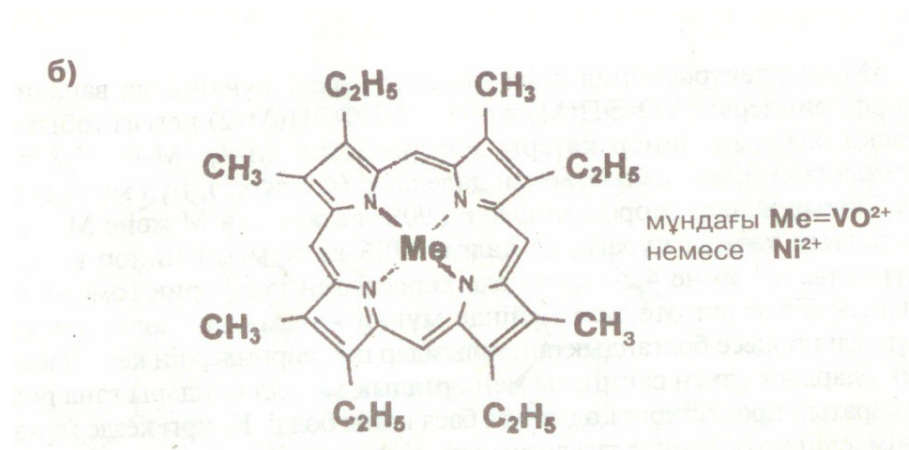
Мұнай құрамынан алғаш рет А.Трейбс (1935) үлкен сақиналы қосылыстарды, порфириндерді бөліп алғаннан кейін, мұнайда әртүрлі мөлшерде кездесетін бұл қосылыстар табиғатына үлкен қызығушылық туды. Ол порфирин мен ванадийдің тұйық кешенді қосылысын анықтады [2]. Ғалымдардың ультракүлгін және көрінетін спектроскопия әдісімен, масс-спектрометр, хроматографиялық және ядролық магниттік резонанс (ЯМР) құралдары көмегімен зерттеулері мұнай құрамында порфириндердің екі

тобы этиопорфириндер (ЭП), дезоксофиллоэритроэтиопорфириндер (ДФЭП) болатынын және олардың ванадий, никель иондарымен кешенді қосылыстар түзетінін анықтады (1-сурет) [3].

1967 жылы Д.Эрдман мұнай құрамындағы порфириндер  $VO^{2+}$  ионымен кешен жасақтайтынын және оларды *ванадилпорфириндер (VOП)* деп атауды ұсынды [4]. А.Трейбс схемасы (сұлбасы) бойынша, металдардың ДФЭП-мен кешені  $\alpha$  - хлорофилден түзіледі және бұл схеманың ең соңғы сатысына магний ионының ығысып, оның ванадил ионымен алмасуы кіреді. Кейінгі зерттеулер VO-ДФЭП кешенінің құрамындағы қосымша изосақинаның қышқылды ортада және жоғарғы температурада үзіліп, өте орнықты геминдік құрылымы бар VO-ЭП кешеніне айналатынын көрсетті. Олай болса, жер астындағы шикі мұнай құрамында ЭП кешені мөлшерінің көп болып, ДФЭП кешенінің аз мөлшерде болуы осы түрленумен түсіндіріледі. Мұнай құрамында хлорофилдік немесе геминдік құрылымы бар осы көрсетілген порфириндердің металл кешендерінің болуы мұнайдың биогендік жаратылысын ашуға үлкен дәлел болды.

Р. Насировтың (1977) Каспий маңы ойпатының тұз қабаты үстіндегі мұнайлар құрамын ЭПР спектроскопия әдісімен зерттеуі ванадил ионының негізінен порфириндердің 1-суретте көрсетілген екі түрімен байланысты екенін және олардың ең көп мөлшері бор және юра дәуірінде жасақталған Бозашы түбегі мұнайларында болатынын дәлелдеді [5]. Каспий маңы ойпатының тұз қабаты үстіндегі шөгінді тау жыныстары арасындағы мұнайлардың барлығында да әртүрлі мөлшерде осы хлорофилл және геминдік негіздегі ванадилпорфирин және никельпорфирин кешендерінің болуы, олардың өте ертедегі теңіз хайуанаттары мен өсімдік қалдықтарының ыдырауынан пайда болғанын айқын дәлелдейді.





VO – ЭП(М)

1-сурет – Қаражанбас мұнайынан бөлініп алынған металпорфириндердің негізгі тобы: а)  $\alpha$  – хлорофилдің және оның ыдырауынан пайда болатын VO – ДФЭП (М-2) кешенінің құрылысы; б) геминдік құрылымы бар этиопорфириннің (ЭП) ванадил  $VO^{2+}$  және  $Ni^{2+}$  иондарымен кешені

Қазақстан мұнайларының биогендік табиғаты ғалымдарды мұнай мен газды шөгінді тау жыныстарының терең қабаттарынан іздестіру ісіне бұрды, өйткені бұған дәлел – бізге белгілі мұнай және газ кеніштерінің шөгінді қабаттары Каспий маңы ойпатының терең геологиялық қималарынан табылып отырғаны (Астрахань және Теңіз көмірсутекті кеніштері).

Масс-спектроскопия әдісі Бозашы түбегі мұнайында ванадил-порфириндердің VO-ЭП(М) және VO-ДФЭП(М-2) негізгі тобынан басқа олардың минор қатары деп аталатын М-4, М-6, М-8 т.б. гомологтық қатары болатынын дәлелдеді. Бұл мұнайларда барлық ванадилпорфириндердің 90%-ке жуығын М және М-2 гомологтық қатары құраса, ал қалған 10%-ке жуығын минор қатары құрайды. Осы көрсетілген порфирин гомологтарының бір түрін өте таза күйінде мұнай құрамынан бөліп алу өте күрделі процесс болғандықтан, ғалымдар порфириндердің кешендерін тек олардың үлкен сақинасы мен орталық металл иондары ғана роль атқаратын процестерге қолдануға баса көңіл бөлді. Қазіргі кезде мұнай өнімдерін жағу кезінде түзілетін түтінді газдардағы азот тотығын азотқа айналдырып, залалсыздандыру кезінде порфириннің металл кешендері тиімді катализатор (өршіткі) ретінде қолданылуда. Соңғы зерттеулер мұнайдан бөлініп алынған порфириндердің басқа да химиялық процестерге катализатор, сенсбилизатор және өндірісте жақсы жартылай өткізгіш болатынын дәлелдеді. Сондықтан өте қымбат тұратын бұл бағалы табиғи қосылыстарды шикі мұнайдан бөліп алып, пайдаланудың болашағы зор.

*d* элементтердің кешенді қосылыстарының түсі негізінен осы ауыспалы металл иондарының және оларға жалғасып тұрған лигандтердің табиғатымен және олардың

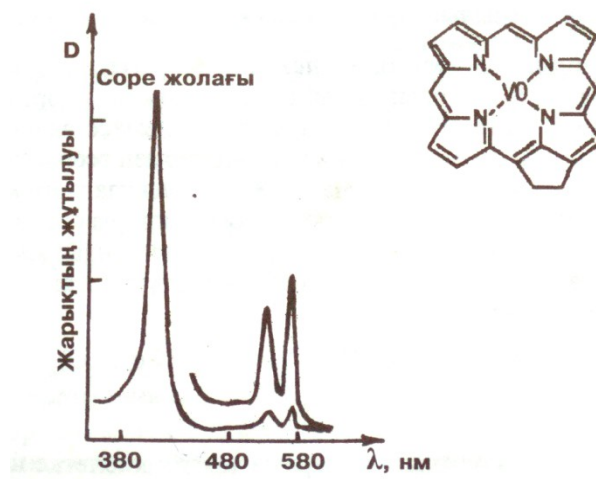
электрондық құрылымымен анықталады. Кестеде кейбір  $d$  элемент иондарының судағы ерітіндісінің түстері берілген.

Кесте. Кейбір  $d$  элемент иондары сулы ерітіндісінің түсі

| Ион       | Түсі               |
|-----------|--------------------|
| $Cu^{2+}$ | Аспан түсті көкшіл |
| $Co^{2+}$ | Ақшыл қызғылт      |
| $Fe^{3+}$ | Сарғыш қоңыр       |
| $Ni^{2+}$ | Жасыл көк          |

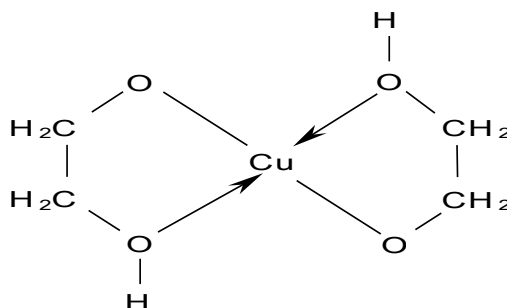
Қандай да болсын бір затқа күннен келген ақ жарық түскен кезде, ол жұтылмай кері шағылысса, онда ол зат бізге ақ болып көрінеді. Егер ақ жарық түгелдей дерлік затқа жұтылса, онда ол зат қара болып көрінеді. Егер жарықтың бір бөлігі затқа жұтылса, ал қалғаны шағылысса, онда ол зат бір түске ие болады. Мәселен, өсімдік түсі жасыл көк, ал адам қаны қызыл түсті, бұл неліктен? Өсімдік жапырағына жасыл көк түс беретін - хлорофилл, ал қанға қызыл түс беретін – гемоглобин. Өсімдік жапырағы құрамындағы хлорофилл негізінен сия көк, көк, сары және қызыл түсті сәулелерді жұтады, ал жасыл көк сәуле жұтылмай, шағылысады, сондықтан хлорофилл өсімдіктер жапырағын жасыл көк түске бояйды. Ал, гемоглобин болса, ол көрінетін жарықтың сия көк, жасыл көк, сары бөлігін жұтып, оның қызыл бөлігін шағылыстырады. Сондықтан ол қызыл түске ие болады.

Сонымен заттың түсі одан шағылысатын сәуленің толқын ұзындығымен анықталады. Осындай жағдай мұнай құрамынан бөлініп алынған ванадилпорфирин кешендерінде болады, олардың 2-суретте көрінетін жарықты жұту спектрі көрсетілген [6]. Бұл жұтылу спектрінің негізінде VOП кешендер түстерінің қызғылт болуы оңай түсіндіріледі. Аталған қосылыстардың түрліше түске ие болуы тек орталық металл ионы табиғатына ғана байланысты емес, сонымен қатар олардың лигандтерінде қозғалғыш  $\pi$  электрондардың болуына да тәуелді болады, олар жарықты жұту кезінде өздерінің козу күйіне өтеді. Өйткені жоғарыда қарастырылған мұнайдан бөлініп алынған порфириндер жүйесінде, хлорофилде, гемде және  $B_{12}$  витаминінде өте қозғалғыш  $15\pi$  электрондар жұбы бар және олардың саны  $4n+2$ -ге тең болып, Хюккель ережесіне бағынады (мұндағы  $n=7$  тең, Хюккель саны). Сонда  $\pi$  - электрондар саны  $4 \cdot 7+2=30$ -ға тең болады.



2-сурет – Қаражанбас мұнайынан бөлініп алынған хлорофилл негізіндегі VO-ДФЭП-нің хлороформдағы күрең қызыл түсті ерітіндісінің көрінетін жарықты жұтуы

Мұндай тұйық кешенді қосылыстарға басқада органикалық қосылыстардың  $d$  элементтермен қосылысы, хелаттар немесе тістеуік тәрізді қосылыстары жатады. Рентген құрылымдық зерттеулердің көрсеткеніндей, мұндай қосылыстарда металл ионы ортада, ал оның екі жағында параллель жазықтықта тұйықты органикалық молекулалар орналасады. Мысалы, мыстың екі валентті ионы мен этиленгликоль өте орнықты кешен түзеді:



Кешен жасаушы ион лиганд ішінде шаянның қысқышына ұқсас байланыстармен қамтылады. Осыдан *хелат* деген атау шыққан. Бұл қосылыстар тобына ферроцен (дициклопентадиенилтемір) және дибензолхром сияқты “сэндвич” құрылымды қосылыстар жатады:

Өтпелі металдардың диароматты қосылыстармен кешені және ферроцен химиясы қазіргі кезде Ресей (А.Н.Несмеянов мектебі) және шетелдік (М.Рауш мектебі) ғалымдарының қажырлы еңбектері арқасында қарыштап дамуда. А.Н.Несмеянов және оның шәкірттері синтездеп алған ферроцен туындылары адам организмінде темір жетіспеген кезде болатын ауруды емдеуде жақсы нәтижелер берді.

Кейбір тұйық кешенді қосылыстар табиғатта кездеседі. Олардың ішіндегі маңыздылары: хлорофилл, гем және  $B_{12}$  - витамині.



$V_{12}$  - витамині жануарлардың бауырынан бөлініп алынды. (Марк, 1948 ж.). Бұл өте қауіпті анемияны (қан аздық) емдейді. Хлорофилді (1960), ал  $V_{12}$  (1972) Р.Вудворд (американың химик-органигі) синтездеді, ол хлорофилді синтездегені үшін Нобель сыйлығын алды. Гемоглобин құрамына кіретін гемді Х.Фишер (1929 ж.) синтездеп, Нобель сыйлығына ие болды. Мұндағы орталық темір ионы оттегін координация жасатып оны бүкіл тірі организм қан тамырлары бойынша таратады. Табиғи кешенді қосылыстарға мұнай құрамында кездесетін ванадий мен никельдің порфириндермен кешенді қосылыстары жатады.

## ӘДЕБИЕТ

- 1 Насиров Р. Жалпы және анорганикалық химия. Алматы: Ғылым, 2002. 361 с.
- 2 Treibs A. Chlorophyll and hemin derivatives in bituminous rock, petroleum, coals and phosphats rocks. // Justus Lied. Annal. Chem.-1935. V. 517. P. 172-196.
- 3 Серебренникова О.В.Эволюция тетрапиррольных пигментов в осадочных отложениях. -Новосибирск: Наука, 1988. 140 с.
- 4 Эрдман Д. Г. Геохимия высокомолекулярных неуглеводородных фракций нефти // Орг. геохимия. – М., 1967. – С. 105-120.
- 5 Насиров Р. Парамагнетизм нефтей и пород Прикаспия. – М.: Недра, 1993. – 128 с.
- 6 Насиров Р., Вельк О.Д. Изучение состава и структуры металлопорфиринов нефтей междуречья Волги и Урала//ЭИ серия нефтепромышленное дело. 1992. №6. С.15-21.

## REFERENCES

- 1 Nasirov R. Zhalpy zhәне anorganikalық himija. Almaty, Gylym 2002. 361 s.
- 2 Treibs A. Chlorophyll and hemin derivatives in bituminous rock, petroleum, coals and phosphats rocks. // Justus Lied. Annal. Chem.-1935. V. 517. P. 172-196.
- 3 Serebrennikova O.V.Jevoljucija tetrapirrol'nyh pigmentov v osadochnyh otlozhenijah. -Novosibirsk: Nauka, 1988. 140 s.
- 4 Jerdman D. G. Geohimija vysokomolekuljarnyh neuglevodorodnyh frakcij nefi. // Org. geohimija. – М., 1967. – S. 105-120.
- 5 Nasirov R. Paramagnetizm neftej i porod Prikaspija. – М.: Nedra, 1993. – 128 s.

6 Nasirov R., Vel'k O.D. Izuchenie sostava i struktury metalloporfirinov neftej mezhdurech'ja Volgi i Urala//JeI serija neftepromyslovoe delo. 1992. №6. S.15-21.

## Резюме

*М.К.Нұрғалиева , Б.Қ.Кұспанова , Р.Насиров*

( Атырауский государственный университет имени Х.Досмухамедова)

### ШИРОКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРАКТИКЕ

Сложные комплексы ванадила с порфирином используются в нефтяной геологии для биологического происхождения и миграции нефти, а в химии и агрономии лиганды - комплексоны применяются для обнаружения от многих d – металлов.

**Ключевые слова:** комплекс, слияние, сложный, реакция, результат.

## Summary

*Nurgalieva M.K., Kuspanova B.K., Nasirov R.*

(Atyrau is a state university of the name H.Dosmuhamedov)

### THE APPLICATION OF COMPLEX COMPOUNDS IN PRACTICE

Sophisticated vanadyl porphyrin complexes used in petroleum geology of biological origin and migration of oil, and in chemistry and agronomy ligands - chelators are used to detect many of the d - metals.

**Keywords:** complex, confluence, difficult, reaction, result.

*Поступила 30.10.2013 г.*