КЫРГЫЗ РЕСПУБЛИКАСЫНЫН
УЛУТТУК ИЛИМДЕР АКАДЕМИЯСЫ
ХИМИЯ ЖАНА ФИТОТЕХНОЛОГИЯЛАР ИНСТИТУТУ

КЫРГЫЗ РЕСПУБЛИКАСЫНЫН
БИЛИМ БЕРҮҮ ЖАНА ИЛИМ МИНИСТИРЛИГИ

ОШ МАМЛЕКЕТТИК УНИВЕРСИТЕТИ

Д 02.17.561 диссертациялык кеңеши

Кол жазма укугунда
УДК 546.47; 546.56; 546.73; 546.74 (575.2) (043.3)

Матураимова Назгуль Абдулмиталиповна

ЦИНКТИН, КОБАЛЬТТЫН ЖАНА НИКЕЛДИН ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИН МЕНЕН КООРДИНАЦИЯЛЫК БИРИКМЕЛЕРИНИН СИНТЕЗИ, ТҮЗҮЛҮШҮ ЖАНА КАСИЕТТЕРИ

02.00.01 – органикалык эмес химия

Химия илимдеринин кандидаты илимий даражасын изденип алуу үчүн
жазылган диссертациянын

АВТОРЕФЕРАТЫ

Бишкек – 2019

Scanned with CamScanner

Иш Жалал-Абад мамлекеттик университетинин химия кафедрасында аткарылган.

Илимий жетекчи: **Алтыбаева Дильбара Тойчуевна** - химия илимдеринин доктору, профессор, физикалык, аналитикалык, органикалык химия жана химиялык технология кафедрасынын башчысы, Ош мамлекеттик университети.

Расмий оппоненттер: **Сатывалдиев Абдураим** - химия илимдеринин доктору, профессор, химия жана аны окутуунун технологиясы кафедрасынын башчысы, И.Арабаев атындагы Кыргыз мамлекеттик университети.

Шапакова Чынара Кубанычбековна- химия илимдеринин кандидаты, у.и.к. органикалык химия лабораториясы химия жана фитотехнологиялар институту КР УИА

Жетектөөчү мекеме: Өзбекстан Республикасынын Илимдер Академиясынын жалпы жана органикалык эмес химия институту (100071, Республика Өзбекистан, Ташкент ш., Мирзо- Улугбек пр.,77А).

Коргоо 2019-жылдын 20 мартында саат 10^{00} дө Кыргыз Республикасынын Улуттук илимдер академиясынын химия жана фитотехнологиялар Институтунда, КР нын билим берүү жана илим Министрлигинин Ош мамлекеттик университетине караштуу Д 02.17.561 диссертациялык кенештин жыйынында болот, дареги: 720071, Бишкек ш., Чуй проспектиси, 267.

Диссертация менен Кыргыз Республикасынын улуттук илимдер академиясынын борбордук илимий китепканасынан, дареги: 720071, Бишкек ш., Чүй проспектиси, 265-а, жана Ош мамлекеттик университетинин илимий китепканасынын, дареги: 723500 Ош ш., Ленин көчөсү, ОшМУнун башкы имараты, жана сайтан http://www.inftnaskr.kg.таанышууга болот

Автореферат 2019-жылдын 19-февралында таратылды.

Диссертациялык кеңештин
окумуштуу катчысы химия илимдеринин
кандидаты, улуу илимий кызматкер Камбарова Г.Б.

Scanned with CamScanner

Иштин жалпы мүнөздөмөсү

Диссертациялык теманын актуалдуулугу. Азыркы учурда гексаметилентетраминди жана анын металлдар менен болгон координацициялык бирикмелерин изилдөө боюнча бир топ эксперименталдык материалдар топтолгон.

Координациялык бирикмелердин химиясында гексаметилентетрамин лиганда катары чоң кызыгууларды пайда кылат, себеби ал көптөгөн органикалык жана органикалык эмес бирикмелер менен реакцияларга оңой кирет. Өтмө металлдардын биологиялык активдүү лигандалар менен болгон координациялык бирикмелери кычкылдануу калыбына келүү прогресстеринде жогорку каталитикалык активдүүлүккө ээ жана алар синтезделген металлдардын туздарына караганда токсикалуулугу (токсичность) аз. Өтмө металлдардын гексаметилентетрамин менен болгон координациялык бирикмелеринин ролу ар түрдүү технологиялык максаттарда да маанилүү. Алар амиактын, формальдегиддин жана тиешелүү металлдардын кычкылдарынын аралык продуктыларын алууда негизги булак катары колдонулат.

Координациялык бирикмелердин касиеттери комплекстердин мейкиндиктеги түзүлүшү, гексаметилентетрамин молекуласынын координацияланган абалы жана сырткы чөйрө менен аныкталат. Бирок гексаметилентетраминдин металлокомплекстеринин мейкиндиктик түзүлүшүнө рентгено-структуралык анализдин эксприменттин жүргүзүүдө аларды монокристалл абалында алуу негизги проблема болуп келет. Металлдардын гексаметилентетрамин менен болгон координациялык бирикмелерин термикалык ажыратуудан оксиддерди алуу механизми да жетишерлик изилденген эмес. Оксиддик материалдары температурага чыдамдуулугу, жогорку катуулугу, коррозияга, радиацияга туруктуулугу жана башка уникалдуу физико-химиялык касиеттерге жана өзгөчө баалуулуктарга ээ.

Мына ушуларга байланыштуу металлдардын гексаметилентетраминдик координациялык бирикмелерине кванто-химиялык эсептөөлөрдү жүргүзүү актуалдуу болуп саналат. Мындан алардын мейкиндиктик түзүлүшү жөнүндө маалымат алууга жана комплекстердин термикалык ажыроосунан оксиддик материалдарды алуу проблемаларын үйрөнүүгө болот.

Диссертациялык теманын ири илимий программалар (долбоорлор) жана негизги илимий-изилдөө иштери менен байланышы. Диссертациялык иш Жалал-Абад мамлекеттик университетинде «Жаңы заттарды синтездөө жана алардын физика-химиялык касиеттерин үйрөнүү» деп аталган проектинин планына ылайык жасалган. Мамлекеттик катоосунун номери 00008004 (2012-2017жж.)

Scanned with CamScanner

Изилдөөнүн максаты жана милдеттери

Биометаллдардын туздарынын гексаметилентетрамин менен болгон химиялык аракеттенүүсүн үйрөнүү жана координациялык бирикмелерди жаңы шарт менен синтездөө.

Коюлган максатка жетүү үчүн төмөндөгү милдеттерди аткаруу керек;

- металлдардын (Zn,Co,Ni) гексаметилентетрамин менен болгон гетерогендик системасынын 30°С да суу чөйрөсүндө аракеттешинин үйрөнүү жана координациялык бирикмелердин пайда болушунун концентрациялык чегин табуу;
- синтезделген координациялык бирикмелердин жекечелигин изилдөөнүн химиялык, физикалык жана физико-химиялык методдору менен аныктоо;
- координациялык бирикмелеринин жана лиганданын геометриялык жана электрондук мүнөзүн аныктоо. $[ZnCl_2{\cdot}(CH_2)_6N_4]_2$, $[ZnCl_2{\cdot}2(CH_2)_6N_4]$, $[ZnI_2{\cdot}2(CH_2)_6N_4]$, $[ZnBr_2{\cdot}2(CH_2)_6N_4]$, $[ZnSO_4{\cdot}(CH_2)_6N_4]$ $[CoCl_2{\cdot}2(CH_2)_6N_4]$, $[NiCl_2{\cdot}2(CH_2)_6N_4]$;
- гексаметилентетраминдин металл менен координацияланышындагы мейкиндиктик жана электрондук түзүлүштүн өзгөрүшүнө анализ жүргүзүү.
- алынган комплексттик бирикменин ажыроосунан металлдын оксиддин алуу.

Алынган жыйынтыктардын илимий жаңылыктары:

1. Суу, гексаметилентетрамин жана цинктин, кобальттын, никелдин, хлориддери жана кобальттын сульфаты үчтүк системаларынын эригичтүүлүгү изотермалык метод менен изилденди. Тогуз комплекстик бирикменин пайда болушу такталды, алардын каныккан эритмелеринен кристаллдарынын концентрациялык чеги аныкталды.Синтезделген комплекстик бирикмелердин химиялык, дифференциалдык-рентгенофазалык анализдөө ыкмалары жана ИК-спектроскопиянын жардамында далилденген.

2. Биринчи жолу кобальттын, никелдин, хлориддеринин, цинктин хлоридинин, бромидинин, иодидинин жана кобальттын сульфатынын гексаметилентетрамин менен болгон комплекстик бирикмелеринин мейкиндиктик жана электрондук түзүлүштөрү такталды. Комплекс пайда кылуучу иондун, галогениддердин жана лиганданын комплекстик бирикменин түзүлүшүнүн таасири каралды.

3. Биринчи жолу никелдин гексаметилентетрамин менен болгон координациялык бирикмесинин термикалык ажыроосунан никелдин оксиддинин шпинелдик түзүлүшүнүн алуунун эффективдүү ыкмасы иштелип чыкты.

Scanned with CamScanner

Алынган жыйынтыктардын практикалык мааниси.

Иштин жыйынтыгы изилдөөнүн кванто-химиялык методдорунун координациялык химияда практика жүзүндө колдонулушуна, анын өнүгүшүнө өз салымын кошот.

Байланыштын ырааттуулугунун жана узундугунун мүнөздөмөлөрү металлдардын азот кармаган башка лигандалар менен болгон координациялык бирикмелеринин касиетин, түзүлүшүн, химиялык байланыштын бекемдигин баалоодо колдонулат. Алар лекциялык курстарды окутууда, координациялык бирикмелердин химиясы боюнча практикумдарды жүргүзүүдө окуу материалдык курс катары колдонулат.

Координациялык бирикмелерди термикалык ажыратууда никелдин оксидин алуу ыкмасынын иштелип чыгуусу башка белгилүү ыкмалар менен салыштырууда эффективдүү болуп саналат.

Диссертацияны коргоого алып чыгуунун негизги жоболору:

- гексаметилентетраминдин цинктин, кобальттын, никелдин хлоридлери жана кобальттын сульфаттары менен 30°С да суу чөйрөсүндө аракеттенишүүсүнүн жыйынтыктары;
- тогуз комплекстик бирикменин химиялык анализи, дифференциалдык-рентгенофазалык анализдер жана ИК-спектроскопиянын маалыматтары, м аркылуу идентификацияланышынын жыйынтыктары;
- цинктин, кобальттын, никелдин гексаметилентетрамин менен болгон комплекстеринин мейкиндиктик жана электрондук түзүлүшүндөгү мүнөздөмөлөрү;
- $NiCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 10H_2O$ нин термикалык ажыроосунан никелдин оксиддерин алуу жолдору.

Изденүүчүнүн жеке салымы. Адабияттык маалыматтарга анализ, комплекстик бирикмелерди синтездөө, кванто-химиялык эсептөөлөр жана жыйынтыктарды интерпратациялоо изденүүчүнүн өзү аркылуу аткарылган.

Изилдөөлөрдүн жыйынтыктарынын апробацияланышы. Диссертациялык иштин материалдары "Наука вчера, сегодня, завтра" (Новосибирск, 2013-ж); "Естественные и математические науки в современном мире (Новосибирск, 2014-ж) жана Академик Б.Мурзубраимовдун 75 жылдыгына арналган эл аралык илимий конференцияда доклад кылынган.

Диссертациянын натыйжаларынын макалалардагы чагылышынын толуктуулугу. Диссертациянын материалдары боюнча он илимий макала жарык көргөн жана бир патент №1768 алынган.

Диссертациянын түзүлүшү жана көлөмү. Диссертация киришүүдөн, 4 главадан, корутундудан, 187 аталыштагы библиографиядан турат.

Scanned with CamScanner

Диссертация 128 бетке чагылдырылып, анда 31 таблица жана 25 сүрөт, 1 тиркеме камтылган.

Иштин негизги мазмуну

Киришүүдө изилдөөнүн актуалдуулугу негизделген, иштин максаты, практикалык мааниси жана иштин структурасы кыскача чагылдырылган.

Биринчи бапта гексаметилентетраминдин, металлдардын туздарынын жана аларды координациялык бирикмелеринин физико-химиялык касиеттерин үйрөнүү боюнча адабияттык маалыматтарга баяндама берүүгө багытталган. Гексаметилентетраминдин органикалык эмес туздар менен ар түрдүү чөйрөлөрдө аракеттениши, ар түрдүү методдор менен алынышы каралган жана бирикмелердин физико-химиялык мүнөздөмөлөрү келтирилген.

Экинчи бапта объекттер жана эксперименттин методдорун камтышын күбөлөндүрөт.

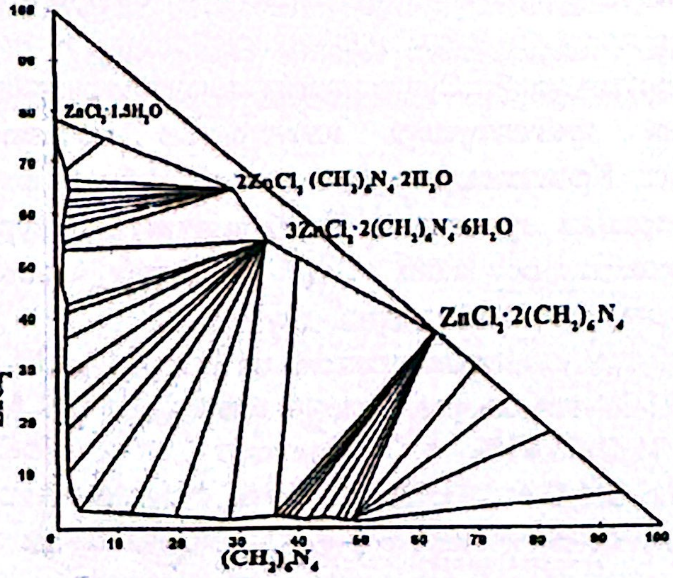
Үчүнчү бапта гексаметилентетрамин, суу жана цинк, кобальт, никель хлориддери жана кобальт сульфатынын 30°С дагы үчтүк системасынын гетерогендик тең салмактуулугун үйрөнүүдөгү маалыматтарга негизделген. Синтезделген 9 координациялык бирикменин пикнометрдик, дифференциалдык-рентгенофазалык анализдеринин жана ИК-спектроскопиялык маалыматтарды колдонуп физико-химиялык изилдөөлөрдүн жыйынтыктары келтирилген. Ошондой эле никелдин гексаметилентетрамин менен болгон координациялык бирикмесинин термикалык ажыроосунунан никелдин оксидинин шпинелдик структурасын алуунун жаңы ыкмасы жөнүндө жазылган.

Төртүнчү бапта кобальт, никель хлориддеринин, цинктин хлоридинин, броминини, иодидинин жана сульфатынын гексаметилентетрамин менен болгон комплекстик түзүлүшүнүн эсептик-теориялык анализинин маалыматтары pm3, MNDO/d, ZINDO/1 жарым эмпирикалык кванто-химиялык метод аркылуу келтирилди.

Комплекс пайда кылуучу металлдын ионунун, галогендердинин жана лиганданын координациялык бирикменин түзүлүшүнө таасири, ошондой эле лиганданын координацияланууу жөндөмдүүлүгү каралды.

Системаларды изилдөөнүн жыйынтыгы

$ZnCl_2$-$(CH_2)_6N_4$–H_2O системасын изилдөөнүн эксперименталдык маалыматтарынын жыйынтыгы боюнча эригичтүүлүк диаграммасы түзүлдү. Мында крисаталлдашуунун биринчи бутагы (1-2 точка) катуу фазага $ZnCl_2 \cdot 1,5H_2O$ бөлүнүшүнө дал келет (3-8 точкалары) $ZnCl_2$нин каныккан эритмесине $(CH_2)_6$ N_4 түшкөндүгү илешкек массанын болушу. (1-сүрөт)



1-сүрөт. $ZnCl_2$ - $(CH_2)_6$ N_4 - H_2 O системасынын 30°C дагы эригичтүүлүк изотермасы.

Кристалдашуунун экинчи бутак (9-13 точкалар) катуу фазага Zn Cl_2 - 61,70%, $(CH_2)_6N_4$-20,35%, H_2O-17,95% компаненттерин кармаган гидратташкан бирикмелердин кристаллдашуусун көрсөтөт.

Бул $2ZnCl_2 \cdot (CH_2)_6N_4 \cdot 2H_2O$ химиялык формуласына туура келет, салыштырмалуу тыгыздыгы кристаллдын 2,0г/см^3, үчүнчү бутагы (14-26 точкалар) катуу фазага 50,90% $ZnCl_2$, 26,20% $(CH_2)_6$ N_4, 22,90% H_2 O бөлүнүшүн мүнөздөйт, химиялык формуласы $3ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 6H_2O$ туура келет. Кристаллдын салыштырмалуу тыгыздыгы 1,80 г/см^3. 27-точка эвтоникалык деп аталып, $ZnCl_2$ -3,92%, $(CH_2)_6$ N_4 -35,30 катышына дал келет. Кристаллдашуунун Төртүнчү бутагы (28-32 точкалар) $ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4$ жана бешинчи бутак $(CH_2)_6N_4$ таза гексаметилентетрамин кристаллынын бөлүнүшүнө жооп берет.

Алынган комлекстик бирикмелер $3ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 6H_2O$,

$ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)6N_4$, $2ZnCl_2 \cdot (CH_2)_6N_4 \cdot 2H_2O$ түссүз кристаллдык заттар, сууда, спиртте жакшы эришет, ацетондо аз эришет. Ал эми бензолдо, хлороформдо, төрт хлордуу көмүртекте практика жүзүндө эришпейт.

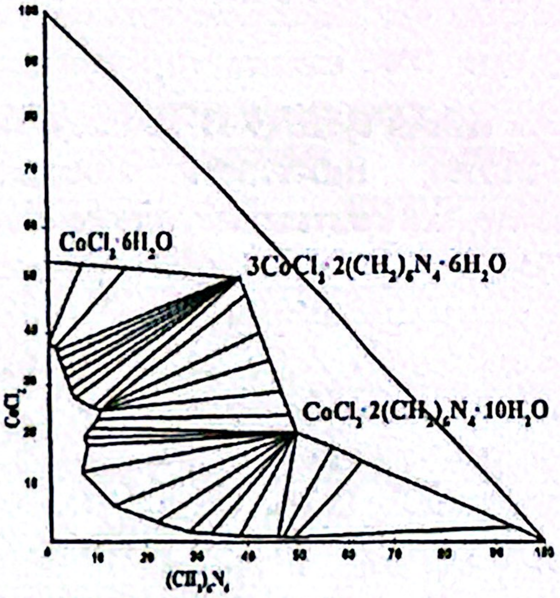
$CoSO_4 \cdot (CH_2)_6N_4 \cdot H_2O$ 30°C да изотермалык метод менен эригичтүүлүгүн изилдөө көрсөтүлгөн. Бул системанын эригичтүүлүк изотермасынын сызыгы кристалдашуунун үч бутагы менен мүнөздөлөт. Биринчи бутак – 3 чү - точкага чейин каныккан эритмеден катуу фазага кобальт сульфатынын кристаллогидратынын бөлүнүшүнө дал келет. Экинчи бутакташуунун чегинде –4төн–14 кө-точкаларда эритмеден компаненттердин катышы 1:1:6, химиялык формуласы болгон кристалдашуу жүрөт. Бирикменин теориялык составы. Үчүнчү бутак 15 ден - точкадан 18 ге - точкага чейин эритмеден

Scanned with CamScanner

таза гексаметилентетрамин кристаллынын бөлүнүшүнө жооп берет. Алынган комплекстик бирикме малина түсүндөгү тунук кристаллдык зат, инконгруэнт түрүндө эрийт. Сууда, спиртте, ацетондо жакшы эрийт.

Системанын эригичтүүлүк изотермасы кристаллдашуунун төрт бутагынан турат. Кристаллдашуунун төртчү бутагы каныккан эритмеден гексаметилентетрамин кристаллынын бөлүнүшүнө туура келет. 2-3 чү - точкалары эвтоникалык жана тең салмактуу каныккан эритмесине компаненттеринин кармалышы мүнөздүү.

Төртүнчү бутак каныккан эритмеден таза $(CH_2)_6N_4$ кристалдашуусуна туура келет. 23-24-точкалары эвтоникалык, ал $CoCl_2$–0,18%, $(CH_2)_6N_4$-46,81%, H_2O-53,01% кармайт $3CoCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 10H_2O$ бирикмелери сууда, спиртте жакшы эрийт, ацетондо аз эришет. Ал эми бензол, хлороформ, тетрахлорметанда такыр эрибейт. (2-сүрөт).



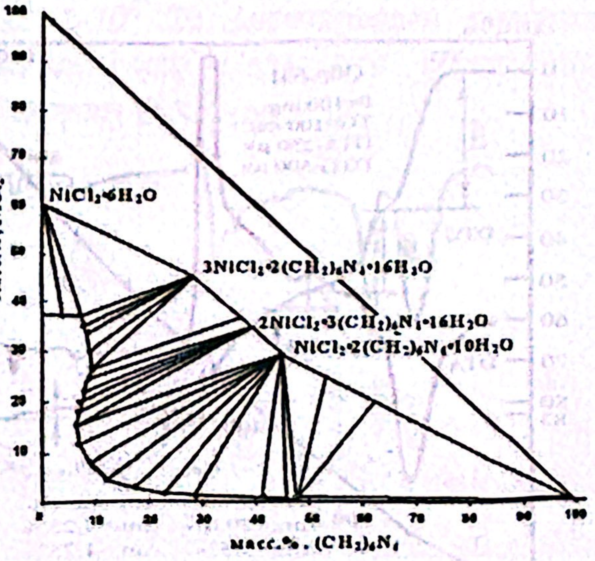
2-сүрөт. $CoCl_2$ - $2(CH_2)_6N_4$ - $10H_2O$ системасынын 30°C дагы эригичтүүлүк изотермасы.

$NiCl_2$-$(CH_2)_6N_4$-H_2O 30°C да изотермалык метод менен эригичтүүлүгүн изилдөө көрсөтүлгөн. Бул системанын эригичтүүлүк изотермасынын сызыгы кристалдашуунун беш бутагы менен мүнөздөлөт. Биринчи бутак каныккан эритмеден катуу фазага никель хлоридинин кристаллогидратынын бөлүнүшүнө дал келет. Экинчи бутакташуунун чегинде 4төн–14кө-точкаларда эритмеден компоненттердин катышы (3-сүрөт)

3:2:16, химиялык формуласы $3NiCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 16H_2O$ болгон кристалдашуу жүрөт. Бирикменин теориялык составы. Үчүнчү бутак эритмеден компаненттердин катышы 2:3:16, химиялык формуласы $2NiCl_2 \cdot 3(CH_2)_6N_4 \cdot 16H_2O$ болгон кристалдашуу жүрөт.

Scanned with CamScanner

Төртүнчү бутак эритмеден компаненттердин катышы 1:2:10, химиялык формуласы $NiCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 10H_2O$ болгон кристалдашуу жүрөт. Бешинчи бутак эритмеден таза гексаметилентетрамин кристаллынын бөлүнүшүнө жооп берет.



3-сүрөт. $NiCl_2$-$(CH_2)_6N_4$-H_2O системасынын 30°C дагы эригичтүүлүк изотермасы.

Алынган комлекстик бирикмелер $3NiCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N \cdot 16H_2O$, $2NiCl_2 \cdot 3(CH_2)_6N_4 \cdot 16H_2O$, $NiCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 10H_2O$ түссүз кристаллдык заттар, сууда, спиртте жакшы эришет, ацетондо аз эришет. Ал эми бензолдо, хлороформдо, төрт хлордуу көмүртекте практика жүзүндө эришпейт.

Дифференциалдык- термикалык анализ

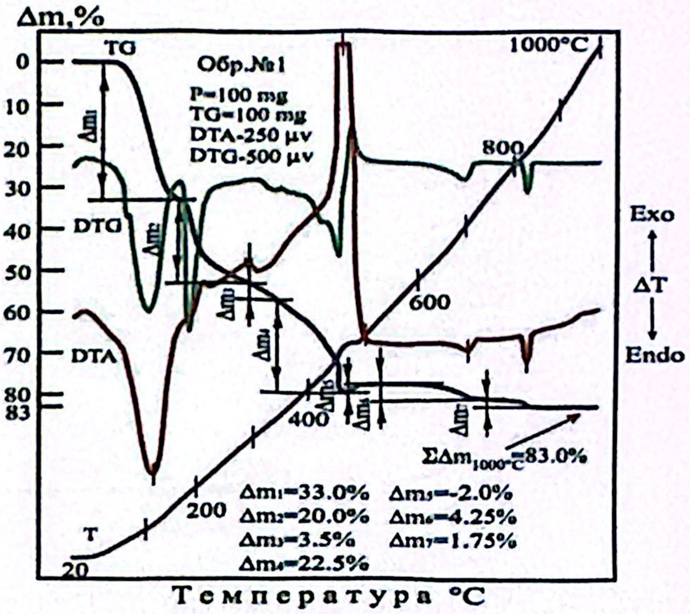
Термикалык туруктуулукту изилдөөнүн жыйынтыгы көрсөткөндөй баштапкы компоненттерге караганда алынган комплекстикдин термикалык мүнөзү бир кыйла татаал. Ар бир бирикмеге айлануунун термикалык мүнөздүү болуп.анын жекелиги менен шартталат. Комплекстерди ысытуунун ийри сызыгы бир нече эндо- жана экзотермикалык эффекттер менен негизделип, балкып эрүү процесстерине, ажыроого, фазалык өтүүгө жана калган продуктанын кычкылданып ажыроосуна дал келет.

$CoSO_4 \cdot (CH_2)_6N_4 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 10H_2O$, $NiCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 10H_2O$ комплекстерин ысытуунун ийри сызыгы бир нече эндо- жана экзотермикалык эффекттер менен негизделип, балкып эрүү процесстерине, ажыроого, фазалык өтүүгө жана калган продуктанын кычкылданып ажыроосуна дал келет. Комплекстик бирикмелерде 6 жана 10 криссталдашкан суу кездешет ошондуктан суу ички жана сырткы сферада

Scanned with CamScanner

кездешет. Баардык комплекстик бирикмелердин дериватограммасында суусуздануу процессинин негизинде эндоэффект байкалат. Суусуздануу процессинде эки түрдүү энергияга ажырайт.

$CoCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 10H_2O$ комплексттик бирикменин дериватограммасында температура 20 дан 1000 °С ка чейинки шарта (4-сүрөт).



4-сүрөт. $CoCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 10H_2O$ комплексттик бирикменин дериватограммасы.

Термогравиметрикалык изилдөөлөр баардык комплекстердин ажыроосу суусуздандыруу, балкып эрүү, газдарды бөлүп чыгаруу менен жүрөөрүн жана комплекстердин малекулаларынын ажыроосу баскычтуу жүрөөрүн тастыктаган. Комплекстерди ысытуунун ийри сызыгы бир нече эндо- жана экзотермикалык эффекттер менен негизделип, балкып эрүү процесстерине, ажыроого, фазалык өтүүгө жана калган продуктанын кычкылданып ажыроосуна дал келет. Ажыроонун акыркы продуктасы болуп металлдардын оксиддери эсептелет.

Бирикмелердин жана баштапкы компоненттердин дериватограммаларын салыштыруу жана анализдөө, бардык комплекстердин индивидуалдуулугун көрсөттү.

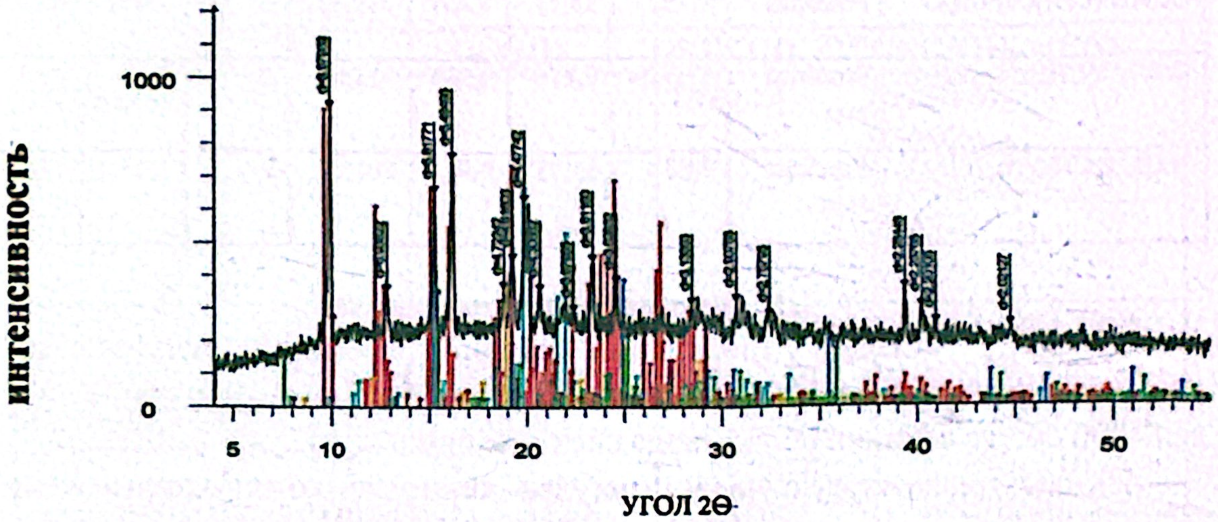
Рентгенофазалык анализ

Синтезделген бирикмелердин жекелигин кошумча тастыктоо үчүн рентгенофазалык анализ жүргүзүлдү. Чагылуу сызыгынын индекси, интенсивдүүлүгү аныкталып, тегиздик ортосундагы аралык табылды. Элементардык ячейканын өлчөмдөрү, ячейканын көлөмү, ячейкадагы формулдук бирдиктин саны, рентгендин жыштыгы эсептелди. Ренгендик

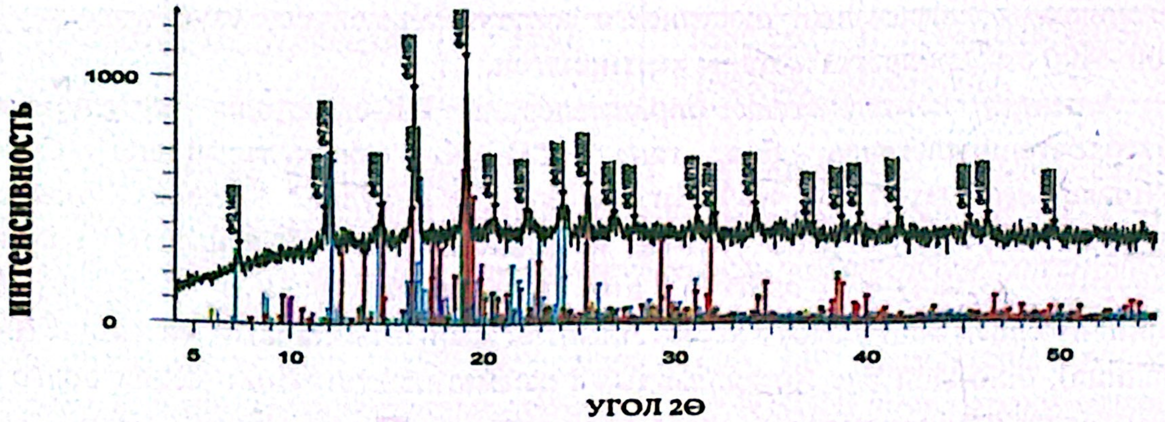
Scanned with CamScanner

дифракциялык сызыктарын катоо автоматташтырылган ДРОН-3 дифрактометрде жүргүзлдү. Рентгенофазалык анализдин жардамында синтезделген бирикмелер идентификацияланды. Тегиздик ортосундагы аралык Я.Г. Гиллердин таблицасы боюнча эсептелип, сызыктардын интенсивдүүлүгү 100 баллдык шкала аркылуу аныкталды.

Дифрактограммалар 2-70^0 2θ бурчтарынын диапазонунда 0,02^0 2θ кадамда жазылган. Мисал катарында эки комплекстик бирикменин дифрактограммасы көрсөтүлдү (5,6-сүрөт).



5-сүрөт $CoSO_4 \cdot (CH_2)_6N_4 \cdot 6H_2O$ дифрактограммасы



6-сүрөт $CoCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 10H_2O$ дифрактограммасы

Алынган комплекстик бирикмелердин кристаллдык торчолору ромбикалык сингонияга ээ (1-табл.).

Scanned with CamScanner

1-таблица Бирикмелердин элементардык ячейкаларынын жана кристаллдык торчолорунун параметрлери

Бирикме	Торчонун тиби	Элементардык ячейканын параметры, Å			Ячейканын көлөмү Å	Формулдук бир.	РФ жыш. г/ см³	Эксп. жыш. г/ см³
		a	b	c	V	Z	P	P
$(CH_2)_6N_4$	Ромбикалык	7,30	14,10	5,183	533,5	2	1,29	1,34
$CoSO_4 \cdot (CH_2)_6N_4 \cdot 6H_2O$	Ромбикалык	9,752	11,11	7.289	789,72	3	1,47	1,59
$CoCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 10H_2O$	Ромбикалык	11,635	7,876	9,959	912,61	2	1,37	1,44
$NiCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 10H_2O$	Ромбикалык	7,63	11,78	8,913	801,11	2	1,43	1,41

ИК-спектроскопиялык анализ

Кобальт, никель хлоридинин жана кобальт сульфатынын гексаметилентетрамин менен болгон комплекстик бирикмелери үчүн 500см$^{-1}$ ден 4000 см$^{-1}$ ге чейинки областтарда спектрлеринин жутулушу изилденди.

ИК-спектрдик жутулуусунун негизги термелүү жыштыктары жана комплекстик бирикмелердеги атомдор группасынын термелүүлөрү 2 чи таблицада көрсөтүлгөн. Адабияттык маалыматтарда металл менен органикалык лиганданын циклиндеги азоттук термелүүсү узун толкундуу (200 - 400 см$^{-1}$) областта жатары келтирилген.

Алынган комплексттик бирикмелердин ИК-спектрдик жутулуусун интерпретанциялаганда бир гана $(CH_2)_6N_4$ молекуласындагы C=N группасынын термелүү жыштыгына көңүл бурулат. Комплекс пайда кылууда борбордук атом менен координациялык байланышты пайда кылуучу, катышуучу азоттун атомунун термелүүсүнүн өзгөрүшүнө биринчилерден көңүл буруу керек. Алынган жыйынтыктардын негизинде (2-таблица), ошондой эле металлдардын гексаметилентетрамин менен болгон комплексттик бирикмелери үчүн адабияттык маалыматтарды анализдеп, төмөндөгүдөй жыйынтык чыгарууга болот. Гексаметилентетрамин суу эритмелеринде комплекс пайда кылууда суунун молекуласы менен ички координациялык сферада борбордук атомго конкуренциялашат.

Суудагы эритмелерден комплекстик бирикмелерди синтездоо учурунда ички сферага кирүүчү 2 типтеги комплекстердин пайда болушу мүмкүн:

1. Суу молекуласы жана гексаметилентетрамин (аралаш лиганддуу);
2. Суу молекуласы гана. Суу молекуласынын эки типте болушу ИК-спектринин жутулуусунун деформациялык термелүүсү менен тастыкталат.

Scanned with CamScanner

Гексаметилентетраминдин координациялык сферага киришинин натыйжасында ИК-спектрде C-N байланышынын валенттик термелүүсү ν(CN) өзгөрөт: 513 $см^{-1}$, 672 $см^{-1}$, 1010 $см^{-1}$ жана 1240 $см^{-1}$. Бул жылышуулар гексаметилентетраминдин лиганддык касиетти көрсөтөт.

2-таблица. Никель хлоридинин жана кобальт сульфатынын гексаметилентетрамин менен болгон комплекстик бирикмелеринин ИК-спектринин негизги термелүү жыштыктары ($см^{-1}$) жана алардын жылышуулары.

Бирикмелер	ν(OH)	δ(HOH)	δ(CNH), ν(CN)
$(CH_2)_6N_4$		1640 сл.	1240 о.с. 1060 о.с. 1010 оч.с. 672 с. 513 с.
$[3NiCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 16H_2O]$	3120	1640 ср; 1670 сл.	1239,1203,1006, 689, 508.
$[2NiCl_2 \cdot 3(CH_2)_6N_4 \cdot 16H_2O]$	3220	1640ср.; 1670 сл.	1245, 1065, 1010, 685, 515.
$[NiCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 10H_2O]$	3420	1640ср.; 1680 сл.	1240, 1203,1007, 690, 509.
$[CoSO_4 \cdot (CH_2)_6N_4 \cdot 6H_2O]$	3537	1656 ср.; 1608 сл.	1118,1026,1003, 618,507

Изилденүүчү бирикмелерден суунун деформациялык термелүүсүнүн жутулуу сызыктары эки пикке δ (HOH) – 1150 $см^{-1}$ жана 1660 $см^{-1}$, 1163 $см^{-1}$ жана 1672 $см^{-1}$ ажырайт, бул суу молекуласынын координацияланган жана суутектик байланышкан эки типтеги бирикмелердин структурасы бар экендигин далилдейт. 1150 $см^{-1}$ жана 1660 $см^{-1}$ сызыктары суунун молекуласынын деформациялык термелүүсүнө δ(HOH) туура келип металл иону менен координациялык байланышта болот, ал эми δ(HOH) – 1163 $см^{-1}$ жана 1672 $см^{-1}$ сызыгындагы жыштыктар суутектик байланыштар менен байланышкан суунун деформациялык термелүүсүнө туура келет. Мындай жылышуулар гексаметилентетрамин молекуласы металл иону менен комплекс пайда кылууга катышпайт, ал сырткы сферадагы лиганда катары катышат.

Мына ушинтип, бирикмелерди ИК-спектрдик эксперименталдык изилдөөлөр боюнча төмөнкүдөй жыйынтык чыгарса болот:

Scanned with CamScanner

изилдеген комплекстерде гексаметилентетраминдин комплекс пайда кылуучунун борбордук атому менен координацияланышы азот атому аркылуу же суунун молекуласындагы кычкылтек атому аркылуу жүрөт да, арасы лиганддык комплекс пайда болот. изилдеген комплекстерде гексаметилентетраминдин комплекс пайда кылуучунун борбордук атому менен координацияланышы азот атому аркылуу же суунун молекуласындагы кычкылтек атому аркылуу жүрөт да, аралашлиганддык комплекс пайда болот.

$NiCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 10H_2O$ бирикмесин термикалык ажыратуусунан никелдин оксидин - Ni_3O_4 алуу

Шпинелдик структурадагы никелдин оксидин - Ni_3O_4 алуунун эффективдүү ыкмасы иштелип чыкты, ал электортехникада кеңири колдонулат. Бул бирикмени алуунун маңызы $NiCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 10H_2O$ комплекстик бирикмелерин форфор чашкасына салып 100°C-800°C интервалында муфельдик печте термикалык ажыратуусуна негизделген.

$NiCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 10H_2O$ бирикмесин термикалык ажыратуу 800°C саат ичинде муфельдик печте ишке ашат. 300°C-800°C темературалык интервалда газдык чөйрө (NO_2, HCN, NH_3, CO, CO_2) түзүлөт да аралашманын өзүнөн-өзү ылдамданып, жарылуунун пайда болушу прогрессивдүү жүрөт.

Синтезделген комплекстердин термикалык ажыроо процесси үч стадияда ишке ашат:

- биринчиси - бирикмелердин дегидратациясына туура келет (100-200°C);
- экинчиси-органикалык лиганданын ажырашы (200-300°C);
- үчүнчү – тузсуз суунун тиешелүү металлдын оксидине айланышы (300-800 °C). Ni_3O_4 пайда болуусу 800°C да аяктайт.

$NiCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 10H_2O$ бирикмесинин ажыроосундагы никель оксидинин Ni3O4 ИК-спектринде (Ni=O) байланышында 390 $см^{-1}$де, (O=Ni-O-Ni=O) группаларынын байланышы үчүн 448 $см^{-1}$де валенттик термелүү (Ni=O) байланышы үчүн дээрлик өзгөрбөйт, б.а. 392 $см^{-1}$, (O=Ni-O-Ni=O) группасындагы валенттик термелүү өз мааниге ээ болгон өзгөрүүгө дуушар болот – 440 $см^{-1}$. FeO байланышы үчүн валенттик термелүү 550 $см^{-1}$ туура келет.

Комплекстик бирикмелердин ажыроосунун продуктыларынын спектралдык анализинин көрсөткүчтөрүнө ылайык чашкада алынганда темир 1-2%га чейин кармалат, ал эми пластинкада алынганда темир 20-30% ке чейин кармалат.

Мына ушинтип биринчи жолу 300-800°C температура интервалында муфельдик печте аба атмосферасында жарылууга алып келүүчү газдардын

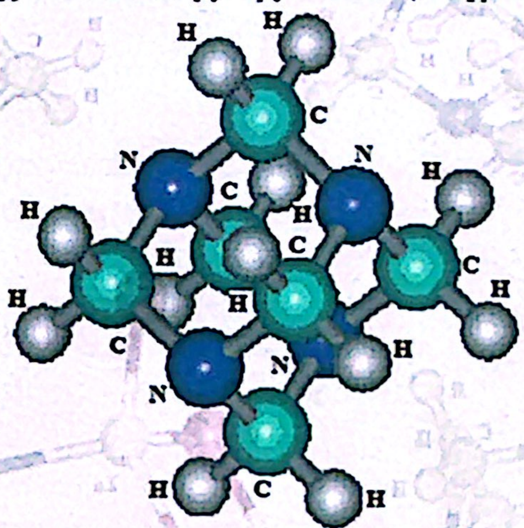
Scanned with CamScanner

аралашмасы түзүлөт. Ысытуунун натыйжайсында шпинелдик структурадагы никель оксиди п.б. Ni_3O_4 тү алуунун бул ыкмасы бир кыйла экономдуу (үнөмдүү) жана жеткиликтүү болот.

Кванттык-химиялык изилдөөлөр

Бул жумушта эркин лиганддагы ошондой эле ар түрдүү металлдардын гексаметилентетрамин менен болгон координациялык бирикмелерине кванта-химиялык эсепт дифрактограммасы лөрдү жүргүзүү кызыгууну жаратты. Бул эсептөөлөрдүн максаты - изилденүүчү бирикмелердин мейкиндиктик жана электрондук түзүлүшүнүн өзгөрүшүнө анализ жүргүзүү. Гексаметилентетраминге жана $[ZnCl_2{\cdot}(CH_2)_6N_4]_2$ комплексине изилдөөлөр MNDO/d методу боюнча жүргүзүлдү. Кванто-химиялык метод боюнча эсептөөлөрдүн геометрикалык параметрлерин рентгеноструктуралык анализдин маалыматтары менен салыштыруу жүргүзүлдү.

Гексаметилентетраминдин молекулалык геометриясын изилдегенден кийин азот атому мейкиндикте тетраэдрдик түзүлүштө экендигин белгилесе болот. Азот атому менен метилендин ($-CH_2-$) үч группасы көмүртек атому аркылуу биригет. $N-(CH_2)_3$ группасы пирамида түзүлүшүндө болуп, чокусунда азот жана көмүртек атомдору орун алат. (7-сүрөт)

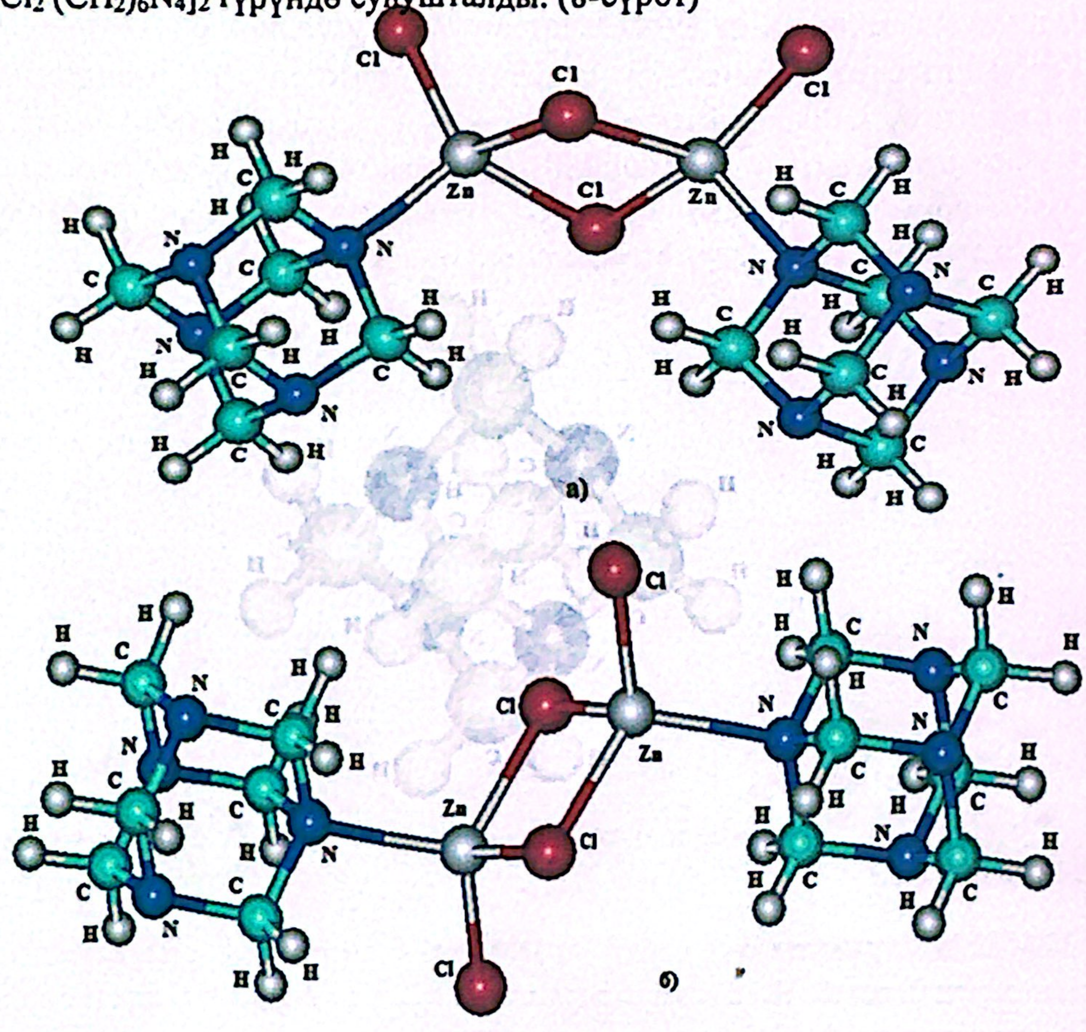


7-сүрөт. Гексаметилентетраминдин тең салмактуулук конфигурациясы.

$N-(CH_2)_3$ бирикkende ар бир группанын эсептелген геометрикалык параметрлери бирдей. N - C байланыштары 1,42 Å го барабар болгон бирдей узундукка, ал эми C - H байланыштарынын узундугу 1,12 Å ду түзөт. N – C жана C - H байланыштарынын иреттүүлүктөрү 0,934 жана 0,96 барабар болушат.

Гексаметилентетраминдин бош молекуласынын эффективдүү заряддарынын маанисин эсептегенде азот атомдору терс зарядга ээ болушуп, ал терс заряддардын мааниси азоттун бардык атомдорунда бирдей болуп чыкты. Оң заряддар көмүртек жана атомдоруна туура келип, бардык суутек, көмүртек атомдоруна да оң заряддарынын мааниси бирдей экендиги эсептелди. Эсептелген гексаметилентетраминдин молекуласындагы атомдордун байланыш узундуктары, валенттик бурчтар жана эффективдүү заряддары гексаметилентетрамин молекуласынын комплекстик бирикмеде борбордук атомго координацияланышы терс заряддалган. Азот атом аркылуу ишке ашарын көрсөтүп турат.

$[ZnCl_2 \cdot (CH_2)_6N_4]_2$ комплексинини молекулалык түзүлүшү азыркы учурда аныкталган эмес. $[ZnCl_2 \cdot (CH_2)_6N_4]_2$ комплексинини модели димер $[ZnCl_2 \cdot (CH_2)_6N_4]_2$ түрүндө сунушталды. (8-сүрөт)



8-сүрөт. Димердик комплекстин $[ZnCl_2 \cdot (CH_2)_6N_4]_2$цис-формасынын (а) жана транс-формасынын (б) тең салмактуу конфигурациялары.

Scanned with CamScanner

Димердик комплексте цинктин атомдору бири-бири менен хлор атому аркылуу көпүрөгө байланышы менен биригет. Комплекстик бирикмеде цинктин борбордук атомдору ГМТАнын эки молекуласы жана хлор атомунан пайда болгон тетраэдрдин борборунан орун алат. Металл – лиганд байланышын гексаметилентетраминдеги азот атому пайда кылат.

Гексаметилентетрамин димердик комплексинин геометриялык параметрлерин оптимизациялоодогу эсептөөлөр бул димердик комплекс мейкиндикте 8-сүрөттө көрсөтүлгөндөй цис-формасындагы (а) жана (б) транс-формадагы изомерлерин пайда кылуу мүмкүнчүлүгүнө ээ.

Изилденип жаткан цис - жана транс - конформацияларынын параметрлери жана атомдорунун эффективдүү заряддары аныкталды. Бул димердик комплекстин цис - жана - транс абалдарында гексаметилентетрамин молекуласынын мейкиндик түзүлүшү өзгөрбөйт. Азот атомдору тетраэдрдин чокуларынан орун алат. Азот, цинк жана хлор атомдорунан пайда болгон валенттик бурч тетраэдрге жакын -109°. Борбордук валенттик бурч борбордук атомдун айланасында да хлор атому гексаметилентетрамин молекуласынын тетраэдрдик курчалуусу пайда болот.

Димердик комплекстин $[ZnCl_2 \cdot (CH_2)_6N_4]_2$ атомдорунун эффективдүү заряддарынын бөлүштүрүлүштөрүн анализдегенде терс заряддар азот жана хлор атомдоруна туура келсе, оң заряддар көмүртек, суутек жана цинк атомдоруна туура келет.

Гексаметилентетраминдин координацияланган азот атомунун борбордук атому менен көпүрөчө байланышын пайда кылышын атомдордун эффективдүү заряддарынын маанисинен өзгөрүшү көрсөтөт. Металл – лиганд байланышынын пайда болушунда азот атомунун терс заряды кайрадан бөлүштүрүлөт. Комплекстин цис - формасында хлор атомунун эффективдүү заряды 0,410 - 0,237 өзгөрөт, азот атомунда - 0,410 - 0,110 чейин өзгөрөт. Ал эми транс - формасында хлор атомунун эффективдүү заряды -0,425 -0,233 чейин, азот атомунун заряды болсо -0,410 - 0,106 чейин өзгөрөт.

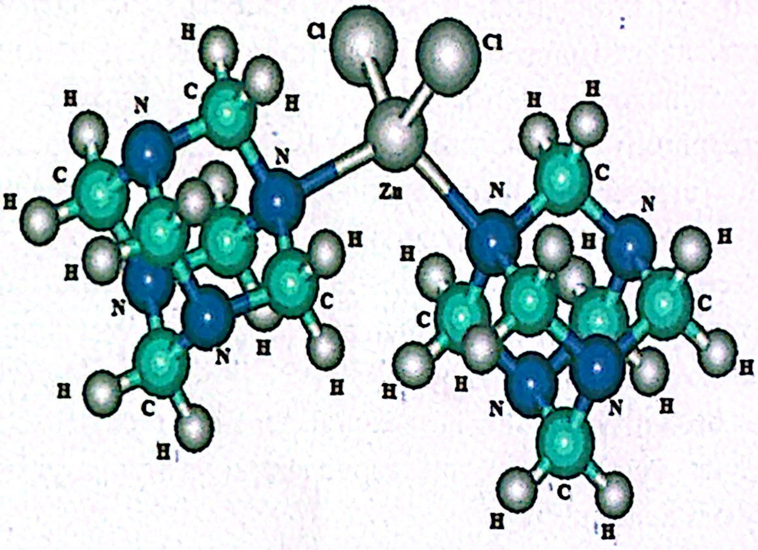
Димердик комплекстик бирикменин $[ZnCl_2 \cdot (CH_2)_6N_4]_2$ түзүлүшүн карасак, гексаметилентетрамин азот атому аркылуу цинктин борбордук атому менен монодентаттык түрдө координацияланат. Геометриялык параметрлеринин өзгөрүшүнө анализ жүргүзсөк, димердик комплекстин транс - формасы цис- формасына караганда бир кыйла туруктуу экендиги далилденди.

$[ZnCl_2 \cdot (CH_2)_6N_4]$ комплексинин тең салмактуу конфигурациясын изилдөөлөр гексаметилентетрамин молекуласынын цинктин борбордук атому менен азот атому аркылуу монодентант түрүндө байланышат.

Scanned with CamScanner

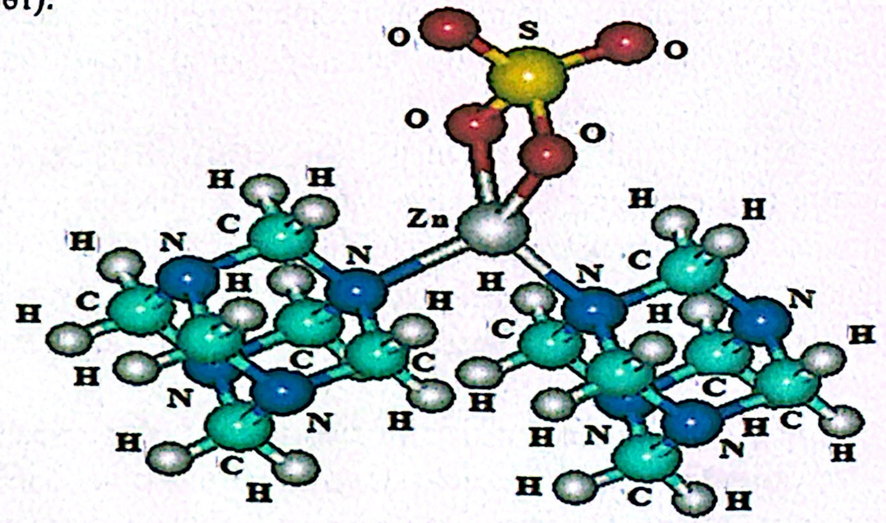
Борбордук атомдун айланасында эки молекула гексаметилентетрамин жана хлордун эки атому аркылуу тетраэдрдик курчалуу пайда болот (9-сүрөт).

$[ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ комплексинин мейкиндик жана электрондук түзүлүшүн үйрөнүү цинктин хлоридинин гексаметилентетрамин менен болгон комплекстеринде азоттун атому аркылуу борбордук атом менен монодентаттык байланышарынын мүмкүнчүлүгү көрсөтүлдү. Бул учурда гексаметилентетраминдин молекуласында C-H, C-N байланыштары бекемдеп, C-N байланышы цинктин борбордук атому менен координацияга катышышынын эсебинен начарлайт.



9-сүрөт. $[ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ комплексинин тең салмактуу конфигурациясы.

Андан ары бул жумушта $[ZnSO_4 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ комплексинин тең салмактуу конфигурациясына кванто-химиялык эсептөөлөр жүргүзүлгөн. (10-сүрөт).



10-сүрөт. $[ZnSO_4 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ комплексинин түзүлүшү.

Комплексте цинктин борбордук атому менен гексаметилентетраминдин эки молекуласы монодентаттык түрдө сульфат иону менен бидентаттык түрдө координацияланат. Мында тетраэдрдик комплекс пайда болот.

$[ZnSO_4 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ кординациялык бирикмесинде гексаметилентетрамин малекуласы цинктин борбордук атому менен монодентаттык түрдө гана байланышат. Сульфаттык группасы болсо борбордук атом менен өзүнүн кычкылтек атомдору аркылуу бидентат түрүндө координацияланат. Бул учурда тетраэдрдик компекс $[ZnSO_4 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ пайда болот, ал сульфаттык группа аркылуу бидентаттык түрдө, гексаметилентетрамин молекуласы аркылуу монодентаттык түрдө координацияланат. Сульфаттык группа менен болгон координациялык байланыш гексаметилентетраминдин молекуласына караганда жогору.

Жарым эмпирикалык кванто-химиялык метод менен $[MeCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ мында Me – Co, Ni комплексиндеги атомдордун эффективдүү заряддары байланыш узундугу жана иретүүлүгү валенттик бурчтары эсептелинет $[CoCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$, $[NiCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ комплекстеринде комплекс пайда кылуучу ион гексаметилентетраминдин эки молекуласынан эки азот атому жана хлордун эки атомук менен курчалат да, тетраэдрди пайда кылат.

Кобальттын, никелдин гексаметилентетрамин менен болгон тетраэдрдик, хлориддик комплекстериндеги байланыш иреттүүлүгү геометриялык параметрлери атомдогу эффективдүү заряддардын бөлүшүтүрлүшү Ni – лиганд байланышы со-лиганд байланышынга караганда бекем экендиги жөнүндө жыйынтык чыгарууга түрткү берет жана далилдейт.

Цинк, кобальт, никель металлдарынын комплекс пайда кылуу жөндөмдүүлүгүн билүү максатында цинк, кобальт, никелдин гексаметилентетрамин менен болгон $[CoCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$, $[NiCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$, $[ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ тетраэдрдик комплекстик бирикмелеринин электрондук жана мейкиндик структурасын кванто-химиялык изилдөөлөр жүргүзүлдү.

$[MeCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ комплекстик бирикмелеринде байланыш узундуктарынын эсептелген чондуктарын салыштырууда төмөндөгүлөрдү байкоого болот. Me-N байланыштары комплекстердин Ni→Co→Zn катарында узарат. Ал эми Me-CI байланышы кыскарат. Мына ошентип комплекстердин Ni→Co→Zn катарында Me-N байланышы начарлайт. Ал эми Me-CI байланышы бекемделет.

Эгер комплекстик бирикмелердин байланыш иртеттүүлүгүнүн кванто-химиялык эсептөөлөрүнүн жыйынтыгына салыштырсак, төмөндөгүлөрдү билүүгө, аныктоого болот: NiN байланышы CoN, ZnN байланыштарына караганда бекем. Ал эми ZnCI байланышы CoCI, NiCI байланыштарына караганда бекем келет.

Scanned with CamScanner

Мына ошентип никелдин, кобальттын жана цинкттин хлориддеринин гексаметилентетрамин менен болгон комплекстик бирикмелеринде лиганда молекуласындагы азот атому аркылуу борбордук атом менен монодентаттык байланышта болот. Комплекстерде металл-лиганд байланышынын бекемдиги $[NiCl_2{\cdot}(CH_2)_6N_4]$ → $[CoCl_2{\cdot}2(CH_2)_6N_4]$ → $[ZnCl_2{\cdot}2(CH_2)_6N_4]$ катарында азаят.

Диссертациянын аяктоочу бөлүгү цинктин гексаметилентатрамин менен болгон комплекстик бирикмелерине галогендердин таасирин изилдөөгө арналган цинктик галогениддеринин гексаметинентетраминдин бирикмелеринин $[Zn\Gamma_2{\cdot}2(CH_2)_6N_4]$ геометриалык параметрлерине MNDO/d методу менен кванто-химиялык эсептөөлөр жүргүзүлдү.

$[Zn\Gamma_2{\cdot}2(CH_2)_6N_4]$, Г – CI, Br, I комплекстеринде цинк лиганд байланышынын узундугу (3-таблица) (NZn) на 0,02 Å узарат, ал эми цинк-галоген байланышы (ZnCl – 2,20 Å, ZnBr -2.29 Å, ZnI – 2.39 Å)CI→Br→I катарында 0,19 Å га чейин узарат. Лигандадагы CN, CH байланыштарынын узундуктары цинктин үч галогендик комплекстеринде бирдей мааниге ээ болушат.

3-Таблица. $[Zn\Gamma_2{\cdot}2(CH_2)_6N_4]$, Г – CI, Br, I комплекстик бирикмелеринин эсептелинген байланыш узундуктары

Байланыш узундуктары Å менен	$[ZnCl_2{\cdot}2(CH_2)_6N_4]$	$[ZnBr_2{\cdot}2(CH_2)_6N_4]$	$[ZnI_2{\cdot}2(CH_2)_6N_4]$
CN	1,49	1,49	1,49
CN(к)	1,53	1,53	1,53
CH	1,12	1,12	1,12
CH(к)	1,12	1,12	1,12
NZn	2,23	2,24	2,25
ZnГ	2,20	2,29	2,39

Эсептелинген валенттик бурчтар атомдорунда 2,6° га чейин ГZnГ 5° чейин азаят: $[ZnI_2{\cdot}2(CH_2)_6N_4]$ → $[ZnBr_2{\cdot}2(CH_2)_6N_4]$ → $[ZnCl_2{\cdot}2(CH_2)_6N_4]$.

Лиганданын комплекске өткөн учурундагы байланыш узундуктарынын жана иреттүүлүктөрүнүн өзгөрүү тенденциясына көңүл бурсак, комплекстердин пайда болушу менен CI→Br→I катарында NZn байланышынын начарлашына алып келери байкалат. Калган байланыштардын бекемдиги өзгөрүүгө дуушар болбойт. Мына ошентип, $[Zn\Gamma_2{\cdot}2(CH_2)_6N_4]$ комплекстин бирикмелеринин мейкиндик түзүлүшүн, атомдордун заряддарынын бөлүштүрүлүшүн, байланыштын узундугун жана иреттүүлүгүн карап чыгуудан төмөндөгүдөй жыйынтыкка келсе болот:

Scanned with CamScanner

лигандалар борбордук атом менен монодентаттык байланышат, металл-лиганд байланышынын бекемдиги: $[ZnI_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4] \rightarrow [ZnBr_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4] \rightarrow [ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ катарында өсүп барат.

Корутунду

1. Изотермалык эригичтүүлүк методу менен өтмө металдардын хлориддери жана сульфаттарынын гексаметилентетраминден турган суу системасындагы гетерогендик тең салмактуулук 30°Сда изилденди. Цинк, кобальт, никель, морганец хлориддери гексаметилентетраминден – суу; кобальт сульфаты – гексаметилентетрамин – суу фазаларынын саны составы жана концентрациялык чеги коюлду.

2. Өтмө металдардын гексаметилентетрамин менен болгон комплекстик бирикмелеринин $[MeCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$, Me – Zn, Co, Ni мейкиндиктик жана электрондук түзүлүшүнө анализ жүргүзүлдү. Комплекстерде Ni → Co → Zn катарында Me-N байланышы начарлайт, ал эми Me-CI байланышы бекемделет да, Ирвинг-Вильямстын белгилүү катарына дал келет.

3. $[Zn\Gamma_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$, где Г – CI, Br, I комплекстик бирикмелеринин мейкиндик жана электрондук структурасына лиганданын таасири каралды. Лигандалар цинктин борбордук атому менен монодентаттык байланыш жана металл-лиганд байланышынын бекемдиги комплекстердин $[ZnI_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4] \rightarrow [ZnBr_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4] \rightarrow [ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ катарында өсүп барат.

4. Байланыштын ырааттуулугунун жана узундугунун мүнөздөмөлөрү металлдардын азот кармаган башка лигандалар менен болгон координациялык бирикмелеринин касиетин, түзүлүшүн, химиялык байланыштын бекемдигин баалоодо колдонулат. Координациялык химияда квантово-химиялык ыкманын теориясын практикада колдонуусунун өнүгүүсүнө шарт түзөт.

5. $NiCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 10H_2O$ комплекстик бирикмесинин термикалык ажыроосунан никелдин оксидинин Ni_3O_4 - шпинелдик структурасынын пайда болушунун жаңы ыкмасы аныкталды. Бул ыкма үнөмдүү жана жеткиликтүү болуп саналат.

Диссертациялык изилдөөнүн темасы боюнча жарыяланган эмгектердин тизмеси:

1. **Маматураимова Н. А.** Электронное и пространственное строение молекулы гексаметилентетрамина $(CH_2)_6N_4$ [Текст] / Н.А Маматураимова. // Вестник ЖАГУ. - Жалал - Абад, - 2012. - №1.- С. 32-33.
2. **Маматураимова Н. А.** Электронное и пространственное строение комплекса $[ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ [Текст]/Н.А.Маматураимова,

Scanned with CamScanner

М.А. Туленбаева, Д.Т. Алтыбаева и др. // Вестник ЖАГУ. - Жалал - Абад, - 2013. - №1. - С. 246-248.

3. **Маматураимова Н. А.** Химия координационных соединений гексаметилентетрамина с неорганическими солями [Текст] / Н.А. Маматураимова, Д.Т. Алтыбаева // Вестник ОшГУ. - Ош, - 2014.- №1. - С. 181-183.
4. **Маматураимова Н. А.** Электронное строение димерного комплекса [$ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4$] [Текст] / Н.А. Маматураимова, М.А. Туленбаева// Наука вчера, сегодня, завтра. Новосибирск, 2013. - С. 11-17.
5. **Маматураимова Н. А.** Строение комплекса [$ZnSO_4$ $2(CH_2)_6N_4$] [Текст] / Н.А. Маматураимова, М.А. Туленбаева., Д.Т. Алтыбаева и др. // Естественные и математические науки в современном мире. Новосибирск, 2014. №1. - С. 97-102.
6. **Маматураимова Н. А.** Влияние на комплексообразования ионов кобальта, никеля и цинка в гексаметилентетраминных комплексах металлов. [Текст] / Н.А. Маматураимова, М.А. Туленбаева, Д.Т. Алтыбаева и др. // Наука и новые технологии. - Бишкек. - 2014. №2. - С. 111-113.
7. **Маматураимова Н. А.** Влияние галогенов на строение комплексных соединений цинка в гексаметилентетрамином [Текст] / Н.А. Маматураимова, М.А. Туленбаева., Д.Т. Алтыбаева и др. // Известия вузов. - Бишкек. - 2014. №3 - С. 76-78.
8. **Маматураимова Н. А.** Электронное и пространственное строение гексаметилентетраминных комплексов кобальта и никеля [Текст] / Н.А. Маматураимова, М.А. Туленбаева, Д.Т. Алтыбаева и др. // Вестник ОшГУ. - Ош. -2014.-№2. - С. 170-173.
9. **Маматураимова Н. А.** Взаимодействие сульфата кобальта гексаметилентетрамином в водной среде при 30^0С. [Текст] / Н.А. Маматураимова // Вестник ОшГУ. Ош. - 2015. - №4. - С. 58-61.
10. **Маматураимова Н.А.** Эффективный метод образования оксида никеля [текст] / Н.А. Маматураимова, М.А. Туленбаева, Д.Т. Алтыбаева и др. // Актуальные проблемы гуманитарных естественных наук. Москва. -2016. №5 - 1. – С. 31-36.
11. **Патент №1768.** Кыргызская Республика. Способ получения химического соединения оксида никеля шпинельной структуры-Ni_3O_4 [Текст] / Д.Т. Алтыбаева, М.А. Туленбаева, Н.А. Маматураимова, Ж.К. Камалов; // Бишкек. - Зарегистрировано 31.05.2015.

Scanned with CamScanner

РЕЗЮМЕ

диссертации Маматураимовой Назгуль Абдулмиталиповны «Синтез, строение и свойства координационных соединений цинка, кобальта и никеля с гексаметилентетрамином» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01. – неорганическая химия

Ключевые слова: гексаметилентетрамин, координационное соединение, переходные металлы, порядок и длина связи, лиганд, дентантность, комплексообразователь, полуэмпирический расчет.

Объект исследования: гексаметилентетрамин, координационные соединения цинка, кобальта и никеля.

Цель работы: расчетно-теоретический анализ пространственного и электронного строения координационных соединений металлов с гексаметилентетрамином и получение оксидов из координационных соединений.

Методы исследования: химический и элементный анализ, изотермический метод растворимости, рентгенофазовый, ИК-спектроскопия, термический полуэмпирический квантово-химический расчет.

Исследовательское оборудование: дериватограф Q 1000d, дифрактометр ДРОН-3, пакет программного обеспечения HyperChem v 7,5, спектрофотометр «Nicolet Avatar 370».

Полученные результаты и новизна: В результате изучения равновесий четырех тройных систем при 30°С, состоящих из гексаметилентетрамина и хлоридов цинка, кобальта, никеля и сульфата кобальта в водной среде установлено образование девяти комплексных соединений.

В работе впервые установлено пространственное и электронное строения комплексных соединений хлоридов цинка кобальта, никеля и цинк хлорида, бромида, иодида и сульфата цинка с гексаметилентетрамином. Рассмотрено влияние комплексообразующего иона, галогенидов и лиганда на строение координационных соединений.

Разработан эффективный способ получения оксида никеля шпинельной структуры термическим разложением координационных соединений никеля с гексаметилентетрамином.

Область применения: электротехника, медицина.

Scanned with
CamScanner

Маматураимова Назгуль Абдулмиталиповнанын «Цинктин, кобальттын, никелдин гексаметилентетрамин менен координациялык бирикмелеринин синтези, түзүлүшү жана касиеттери» деген темадагы 02.00.01. - органикалык эмес химия адистиги боюнча химия илимдеринин кандидаты окумуштуулук даражасына сунуш кылынган диссертациясынын

КОРУТУНДУСУ

Негизги сөздөр: гексаметилентетрамин, координациялык бирикме, өтмө металлдар, байланыштын узундугу жана иреттүүлүгү, лиганд, дентаттык, комплекс пайда кылуучу, жарым эмприкалык эсептөө.

Изилдөө объектиси: цинктин, кобальттын, никелдин гексаметилентетрамин менен координациялык бирикмелери.

Иштин максаты: гексаметилентетраминдин металлдар менен комплекстүү бирикмелеринин мейкиндиктик жана электрондук түзүлүшүн эсептик-теориялык анализдөө, координациялык бирикмеден оксидди алууну иштеп чыгуу.

Изилдөө ыкмалары: химиялык жана элементтик анализдөө, изотермикалык эригичтик ыкмасы, рентгенофазалык, термогравиметрикалык анализдин ыкмасы жана ИК-спектроскопия, жарым эмпирикалык кванттык-химиялык ыкмалар.

Изилдөө жабдуулары: дериватограф Q 1000d, дифрактометр ДРОН-3, , HyperChem v 7,5 программасын камсыздоо пакети, спектрофотометре «Nicolet Avatar 370».

Алынган жыйынтыктар жана изилдөөнүн жаңычылдыгы: Цинк, кобальт, никел хлориддеринен, кобальттын сульфатынан, гексаметилентетраминден, суудан турган тең салмактуу 4 үчтүк системаларды 30°С изилдөө натыйжасында 9 комплекстүү бирикме пайда болоору аныкталган.

Бул эмгекте алгачкы жолу гексаметилентетрминдин кобальттын хлориди, никелдин хлориди, цинктин хлориди, бромиди, иодиди жана цинктин сульфаты менен комплекстик бирикмелеринин мейкиндиктик жана электрондук түзүлүшү аныкталган. Координациялык бирикмелеринин түзүлүшүнө комплекс пайда кылуучу иондун, галогендердин жана лигандардын таасири каралган.

Никель менен гексаметилентетраминдин координациялык бирикмелерин термикалык ажыратуудан шпинелдик түзүлүштөгү никелдин оксидин алуунун эффективдүү жолу иштелип чыккан.

Колдонуу жактары: электротехника, медицина.

Scanned with CamScanner

RESUME

of the dissertation of Mamaturaimova Nazgul Abdulmitalipovna «Synthesis, structure and a property of coordination compounds of zinc, cobalt and nickel with hexamethylenetetramine», presented for the degree of sciences in specialty 02.00.01. - inorganic chemistry

Key words: hexamethylenetetramine, coordination combination, transition metals, length sequence, discipline connection, ligand, dentantity, complex- maker, semi-empirical calculation.

Object of research: hexamethylenetetramine, a coordination combination of zinc, cobalt and nickel.

Objective of the work: settlement-theoretical analysis of the spatial and electronic structure of metal coordination compounds with hexamethylenetetramine and the development of new methods for the preparation of oxides of coordination compounds.

Research methods: chemical and elementary analysis, isothermal method of solubility, IK spectroscopy, semi-empirical quantum-chemical calculation.

Research equipment: derivatograph Q-1000d, DRON- 3 diffractometer, computer, software package HyperChem v 7.5, 'Nicolet Avatar 370' spektrofotormeters.

Results and novelty: of equilibriumfive in ternary systems under 30°C consisting of zinc, cobalt, nickel chloride and cobalt sulfate hexamethylenetetramine in an aqueous medium is set formation of nine complex compounds.

In this work, for the first time was set spatial and electronic structure of the complex compounds of cobalt chloride, nickel chloride, zinc chloride, bromide, iodide, and zinc sulfate with hexamethylenetetramine. The influence of complexion ion, and halide ligand on the structure of coordination compounds was considered.

For the first time developed an effective method of producing nickel oxide spinel structure by thermal decomposition of nickel coordination compounds with hexamethylenetetraminom.

Field of application: elektrotekhnik, medicine.

Scanned with CamScanner

Басуугa 18.02.2019-ж. кол коюлду
Өлчөмү 60x84 1/16. Көлөмү 1,6 б.т.
Офсет кагаз. Офсеттик басуу. Нускасы 100 экз.

«Сарыбаев Т.Т.» Ж.И.
Бишкек ш., Раззаков көч, 49
т. 0 708 058 368
e-mail: talant550@gmail.com

Scanned with CamScanner