

2006-278

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ Д.02.06.313**

На правах рукописи  
УДК 546.47:546.56;546.73;546.74.(575,2)(043.3)

**Туленбаева Мавлюда Абдыганиевна**

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ЦИНКА, МЕДИ, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ С АЦЕТАМИДОМ И  
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ**

Специальность: 02.00.01 -неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Бишкек – 2006**

Работа выполнена на кафедре химии Жалалабатского государственного университета

Научный руководитель: Доктор химических наук Камалов Жылдызбек Камалович

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор  
Кыдынов Молдокерим Кыдынович

Доктор химических наук  
Алтыбаева Дилбара Тойчиевна

Ведущая организация: Химический факультет Кыргызского национального университета им. Ж. Баласагына

Защита состоится «20» октября 2006 года в «9<sup>00</sup>» часов на заседании межведомственного диссертационного совета Д.02.06.313 при Институте химии и химической технологии НАН Кыргызской Республики (соучредитель Ош ГУ МОНиМП КР) по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй, 267.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке НАН Кыргызской Республики по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй, 265-а.

Автореферат разослан «18» сентября 2006 г.

Ученый секретарь межведомственного диссертационного совета  
кандидат химических наук



Локшина И.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по исследованиям ацетамида, диметилсульфоксида и координационных соединений металлов на их основе. Ацетамидные и диметилсульфоксидные металлокомплексы синтезированы и изучены различными методами - химическим, термическим, рентгенофазовым и спектральными анализами, электроннопарамагнитным, ядерноквадрольным, ядерномагнитным резонансом и др. Комплексные соединения металлов с вышеперечисленными лигандами составляют основу многих биологически активных и лекарственных веществ.

Свойства координационных соединений определяются пространственным строением комплексов и состояниями координированных молекул ацетамида и диметилсульфоксида, имеющих различное окружение и внешнюю среду. Недавно академиком Б.И.Иманакуновым и его сотрудниками изотермическим методом растворимости синтезированы и предложены структуры разнолигандных комплексных соединений хлоридов марганца, кобальта, никеля с ацетамидом и диметилсульфоксидом.

Однако основная проблема, связанная с проведением экспериментального рентгеноструктурного анализа строений ацетамидных и диметилсульфоксидных металлокомплексов, заключается в затруднениях получения их в монокристаллическом состоянии. В связи с этим, актуальным является проведение квантово-химических расчетов, позволяющих получить информацию о пространственном строении и распределении электронной плотности в ацетамидных и диметилсульфоксидных координационных соединениях металлов. Следует отметить, что в научной литературе надежных сведений о строении выше указанных комплексов до настоящего времени не найдено.

Связь темы диссертации с планом научно-исследовательских работ. Данная диссертационная работа является частью исследований, проводимых по проекту ГАНИС на тему: «Синтез, изучение свойств новых веществ и материалов с использованием местного сырья» (№ гос. регистрации-0008004).

**Цель и задачи исследования.** Целью данной работы является обоснование особенностей взаимодействия ацетамида и диметилсульфоксида с солями переходных металлов, расчетно-теоретический анализ пространственного и электронного строения свободных лигандов, координационных соединений металлов с использованием квантово-химических методов расчета.

В соответствии с поставленной целью необходимо решить следующие задачи:

- изучить взаимодействие гетерогенных систем солей металлов (Co, Ni, Cu) с ацетамидом в среде этилового спирта и установить концентрационные пределы образования новых координационных соединений;
- идентифицировать синтезированные координационные соединения химическими, физическими и физико-химическими методами исследования;
- определить геометрические и электронные характеристики лигандов и координационных соединений  $[ZnCl_2CH_3CONNH_2]$ ,  $[CuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$ ;

$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$ ,  
 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$ ,  $[\text{MnCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ ,  
 $[\text{CoCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ ,  $[\text{NiCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ ,  
 $[\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}]$  с применением квантово-химических методов расчета;

• провести анализ изменений в пространственном и электронном строении ацетамидных и диметилсульфоксидных металлокомплексов при изменении атома комплексообразователя и лигандов.

#### Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты взаимодействия ацетамида с хлоридом меди и ацетатами кобальта, никеля и меди в этиловом спирте при 25°C;
- результаты идентификации пяти комплексных соединений методами химического анализа, ИК-спектроскопии. Определение способа координации лигандов – ацетамида, диметилсульфоксида, хлоридов, ацетатов;
- пространственные, электронные характеристики комплексов цинка, кобальта, никеля, меди с ацетамидом;
- особенности пространственного и электронного строения разнолигандных комплексов  $[\text{Me}-\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ , где Me- Mn, Co, Ni, Zn;
- результаты квантово-химического исследования строения комплексных соединений, при различных способах связываний иона ацетата к атому металла.

#### Научная новизна полученных результатов.

1. Изучена изотермическим методом растворимости тройная система в среде этилового спирта - ацетамид, хлорид меди, ацетаты никеля, кобальта, меди. Установлено образование пяти комплексных соединений, определены их концентрационные пределы кристаллизации из насыщенных растворов.
2. Впервые определены равновесные конфигурации ацетамида и его комплексных соединений с переходными металлами полуэмпирическими квантово-химическими методами. Определены длины связей, валентные углы, эффективные заряды атомов и порядки связей в исследуемых комплексах.
3. Впервые установлено пространственное и электронное строение разнолигандных комплексных соединений никеля, марганца, кобальта, цинка с ацетамидом и диметилсульфоксидом. Рассмотрено влияние комплексообразующего иона и лигандов на строение комплексных соединений.

#### Практическая значимость полученных результатов.

Результаты квантово-химических исследований свободных лигандов позволяют выявить возможности проведения целенаправленного синтеза комплексных соединений на их основе.

Количественные характеристики порядков и длин связей необходимы при оценках прочности химических связей, свойств, строения координационных соединений металлов с другими азот-, серу-, кислородсодержащими лигандами.

Данная работа вносит определенный вклад в развитие практического применения в координационной химии теоретических квантово-химических методов исследования.

**Методы исследования.** Химический и элементный анализ, изотермический метод растворимости, ИК-спектроскопия, полуэмпирический квантово-химический расчет.

**Личный вклад соискателя.** Анализ литературных данных, синтез комплексных соединений, квантово-химические расчеты и интерпретация результатов сделаны лично соискателем.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы докладывались на международной конференции “Образование и наука для устойчивого горного развития” (Ош, 2002 г.); на международной научной конференции, посвященной 10-летию образования ЖАГУ (Жалалабат, 2003 г.).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 7 научных статей.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, библиографии, насчитывающей 140 наименований. Диссертация изложена на 125 страницах машинописного текста, содержит 37 таблиц и 20 рисунков.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

По результатам экспериментальных данных исследования системы  $\text{CuCl}_2\text{-CH}_3\text{CONH}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$  построена диаграмма растворимости (рис.1), состоящая из трех ветвей кристаллизации. Первая ветвь кристаллизации соответствует выделению в твердую фазу кристаллосольвата состава  $\text{CuCl}_2\cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . При этом растворимость хлорида меди в спирте в присутствии ацетамида повышается от 18,40% до 19,70%. Эвтоническая точка содержит следующие исходные компоненты:  $\text{CuCl}_2$ -19,72%,  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ -6,54%,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -73,74%.

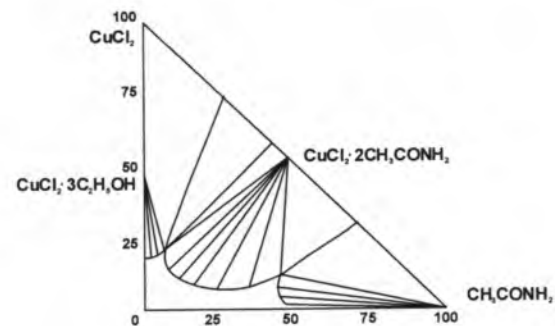
Кристаллизации соединения  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$  из равновесных растворов соответствует вторая ветвь кристаллизации. Область выделения этого комплекса охватывает участок кривой растворимости по  $\text{CuCl}_2$  в пределах 19,30 – 12,21%, по  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$  -6,05-43,80%. Молекулярный состав этого соединения подтверждается пересечениями прямолинейных лучей, связывающих составы жидкой и твердой фазы в соответствующей точке диаграммы. Соединение выделяется при следующем содержании компонентов в растворе: 53,19%  $\text{CuCl}_2$  и 46,72%  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ . Состав соединения, найденный химическим анализом, хорошо согласуется с теоретически рассчитанным составом: 53,23%  $\text{CuCl}_2$  и 46,77%  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ . Линия, соединяющая точку образования комплекса с началом координат, пересекает ветвь кристаллизации, что указывает на его конгруэнтное растворение в этиловом спирте. Вторая ветвь заканчивается эвтонической точкой, состав которой выражается содержанием: 17,78%  $\text{CuCl}_2$ , 52,92%  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$  и 29,3%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Твердый «остаток» этой точки представлен кристаллами двух различных видов. Следующая ветвь отвечает выделению кристаллов чистого ацетамида. Содержание компонентов в растворе по  $\text{CuCl}_2$  - 12,18 – 0 %, по  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$  - 43,86-52,78 %.

Результаты элементного анализа хорошо согласуются с теоретически рассчитанными данными. Полученное новое комплексное соединение  $[\text{CuCl}_2\cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$  – кристаллическое вещество сине-бирюзового цвета. Соединение  $[\text{CuCl}_2\cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$  хорошо растворяется в воде, спирте, немного в ацетоне. В бензоле, хлороформе и четыреххлористом углероде практически не растворяется.

Изучение системы  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-CH}_3\text{CONH}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при 25°C изотермическим методом растворимости проводилось впервые.

Изотерма растворимости системы состоит из трех ветвей кристаллизации. Растворимость  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  в этиловом спирте составляет 5,20%, а состав твердой фазы – 65,70%  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и 34,30%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Такой состав соответствует выделению из насыщенных растворов кристаллосольвата  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . При добавлении ацетамида растворимость ацетата кобальта повышается от 5,20% до 15,4%. Дальнейшее возрастание концентрации ацетамида в насыщенном растворе не приводит к образованию твердой фазы. Увеличение концентрации ацетамида в растворе ведет к растворению твердого остатка, раствор становится вязким.

а)



б)

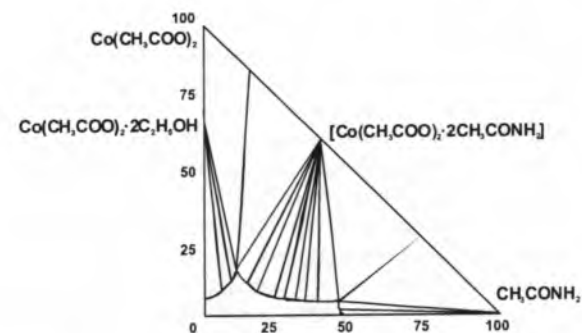


Рис.1. Диаграммы растворимости систем  
а)  $\text{CuCl}_2\text{-CH}_3\text{CONH}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$   
б)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-CH}_3\text{CONH}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Только при содержании компонентов в растворе, соответствующих составу  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -15,50% и  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ -10,80% из раствора начинает кристаллизоваться соединение состава  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$ . Концентрационные пределы выделения из насыщенного раствора нового соединения  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$  составляют по  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  от 15,50% до 4,12%, по  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$  от 10,80% до 40,80%. Далее из раствора начинает кристаллизоваться чистый ацетамид.

Полученные кристаллы розового цвета. Соединение  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$  хорошо растворяется в воде и в этиловом спирте. В ацетоне частично растворяется. В бензоле, толуоле и четыреххлористом углероде не растворяется.

Впервые при исследовании тройной неводной системы из ацетата никеля и ацетамида, методом растворимости при 25°C, установлено образование двух



новых соединений следующего состава:  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$ .

Изотерма растворимости системы  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  характеризуется наличием четырех ветвей кристаллизации. Растворимость  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  в этиловом спирте составляет 4,85%. Растворимость ацетата никеля в присутствии ацетамида повышается, что показывает на образование нового соединения. Первая ветвь кристаллизации соответствует кристаллизации сольвата  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Эвтоническая точка характеризуется содержанием в жидкой фазе 2,79%  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и 10,20%  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ . Вторая ветвь кристаллизации соответствует образованию нового соединения, соответствующего химической формуле:  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2$ . Соединение имеет вид светло-зеленых, гигроскопичных кристаллов. Третья ветвь кристаллизации указывает на кристаллизацию из насыщенных растворов нового соединения состава  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$ . От эвтонической точки, соответствующей жидкой фазе 2,05%  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и 47,45%  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ , начинается четвертая ветвь кристаллизации. При дальнейшем добавлении ацетамида из насыщенного раствора выделяется кристаллы чистого ацетамида.

Составы соединений  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$  найденные по диаграмме, хорошо согласуются с данными химического анализа. Оба соединения инконгруэнтны, гигроскопичны.

Соединение  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$  бледно-зеленого цвета. В воде и спирте хорошо растворяется, в ацетоне частично, в бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде не растворяется.

В ИК – спектрах комплексного соединения  $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$  в области (400-4000 $\text{cm}^{-1}$ ) найдены все частоты характерные для свободного ацетамида (табл.1).

Интенсивные полосы в области 3267 $\text{cm}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связей  $\nu(\text{NH})$ . Полосы поглощения  $\nu(\text{NH})$  в спектрах изученного комплекса понижены по сравнению с газообразным неассоциированным ацетамидом на 184 $\text{cm}^{-1}$ , а по сравнению с жидким на 70 $\text{cm}^{-1}$ , кристаллическим на 197 $\text{cm}^{-1}$ . Такое смещение связано с возникновением водородных связей между молекулами ацетамида, поэтому частоты  $\nu(\text{NH})$  понижаются в газовом и кристаллическом состоянии значительнее, чем при координировании ацетамида медью.

Значительное понижение частот  $\nu(\text{CO})$  по сравнению с неассоциированным ацетамидом позволяет сделать вывод о координации молекул ацетамида через атомы кислорода к атому металла. Такой вывод согласуется с тем фактом, что частоты  $\nu(\text{CC})$  комплексного соединения 848 $\text{cm}^{-1}$  несколько повышены по сравнению со свободным ацетамидом  $\nu(\text{CC})$  814 $\text{cm}^{-1}$ . В ИК-спектрах комплекса  $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$  найдена полоса поглощения средней интенсивности около 406 $\text{cm}^{-1}$ , не характерная для свободного ацетамида и отнесенная к преимущественно валентным колебаниям связей  $\nu(\text{CuO})$ .

Таблица 1

Колебательные частоты ( $\text{cm}^{-1}$ ) ацетамида и соединения  $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$

$\text{CH}_3\text{CONH}_2$	Отнесение	Газо-образ.	Жид-кий	Кристал.	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$
3557	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	5550		3582	3384-3350
3436	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3450	3340	3464	3267
2967	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2997	3163	2990	3219
2900	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$			2987	
2860	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2860	2820	2885	2943
1728	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1733	1675	1684	1650
1589	$\delta(\text{NH}_2)$	1600	1632	1589	1575
1432	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1470	1457	1459	1459
1438	$\delta(\text{CH}_3)$	1457	1404	1444	1398
1370	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1385	1360	1363	1336
1316	$\nu(\text{CN/CC})$	1319	1152	1338	1160, 1142
	$\delta$ ( $\text{CNH}$ )( $\text{OCN}$ )	1134	1047		1088
1134	$\rho(\text{CH}_3)$	1040	1005	1052	1052
1038	$\rho(\text{CH}_3)$			1006	1030
970	$\rho(\text{NH}_2)$			965	
840	$\nu(\text{CC}) \nu(\text{CN})$	858	874	814	900, 848, 835
628	$\tau(\text{NH}_2)$ $\tau(\text{CO})$ $\tau(\text{NH}_2)$	720	591	554	612-540
547	$\delta(\text{OCN})$ $\delta(\text{CCO})$	625		507	
427	$\delta(\text{CCN})(\text{CCO})(\text{OCN})$	534		434	
500	$\tau(\text{NH}_2)$	443	464	423	490

Анализ длинноволновой области ИК-спектров комплекса  $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$  позволяет выделить те частоты, происхождение которых можно связать с колебаниями связей металл-лиганд. Это валентное колебание  $\nu(\text{MCl})$  отнесено к частоте 290 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{ClMCl})$  - 227 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{OMO})$  - 200 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tau(\text{CH}_3)$  - 179 $\text{cm}^{-1}$  (Ходжаев, 1977). На основании смещения полос валентных и деформационных колебаний  $\nu(\text{CO})$ ,  $\delta(\text{NH}_2)$ ,  $\nu(\text{MO})$ ,  $\nu(\text{M-Cl})$  можно сделать вывод, что в полученном соединении  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$  молекулы ацетамида в комплексе расположены в транс - положении и координированы ионом меди через атом кислорода карбонильной группы.

В данной работе интерес представляло проведение квантово-химических расчетов как свободных лигандов, так и координационных соединений различных металлов с ацетамидом в одном приближении, с целью анализа изменений

пространственного и электронного строения исследуемых соединений. Такой подход дает возможность описать все изменения в рамках единого метода и позволяет устранить погрешности, существующие между различными полуэмпирическими квантово-химическими методами. Расчеты ацетамида и комплекса  $[ZnCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$  проводили методом MNDO/d.

Из рассмотрения молекулярной геометрии ацетамида можно отметить, что в молекуле ацетамида атомы углерода, азота и кислорода практически лежат на одной плоскости (рис.2а). Рассчитанные геометрические параметры совпадают с экспериментальными данными. Незначительное удлинение наблюдается только для связи  $CC$  в расчете на  $0,05 \text{ \AA}$ .



Рис.2. Равновесная конфигурация ацетамида (а) и диметилсульфоксида (б)

Рассчитанные значения эффективных зарядов на атомах молекулы ацетамида показывают, что отрицательные заряды сосредоточены на атомах кислорода и азота. Положительно заряжены атомы водорода и атомы углерода. В ацетамиде на атоме азота несколько больший отрицательный заряд по сравнению с атомом кислорода ( $-0,421$  и  $-0,366$  соответственно). Известно, что карбамидные атомы азота не склонны к образованию прочных координационных связей с металлами. Поэтому молекула ацетамида координируется к атому металла-комплексообразователя в первую очередь через атом кислорода карбонильной группы.

Электронное строение диметилсульфоксида (ДМСО) квантово-химическим методом рассчитано Барановским В.И. и его сотрудниками. Рассчитанные нами полуэмпирическим квантово-химическим методом MNDO/d результаты показывают, что свободная молекула ДМСО построена в виде пирамиды с атомами S, C, O в ее углах. Атом серы находится на вершине пирамиды (рис.2б).

Сравнение рассчитанных геометрических параметров с данными рентгеноструктурного анализа кристаллического ДМСО и газообразного ДМСО по дифракции электронов, показывают, что наши расчетные данные немного отличаются от экспериментальных исследований. Связь  $SO$  удлиняется на  $0,32 \text{ \AA}$ , а связь  $CS$  укорачивается на  $0,03 \text{ \AA}$ . Такое различие связано с тем, что расчеты проводятся для газовой фазы ДМСО. Длины связи  $CH$  хорошо согласуются с экспериментом. Распределение эффективных зарядов на свободной молекуле ДМСО, показывает, что, наибольшее значение отрицательного заряда имеет атом

кислорода ( $-0,415$ ), по сравнению с атомами углерода ( $-0,088$ ). Положительные заряды сосредоточены на атомах серы и водорода.

Молекулярное строение комплекса  $[ZnCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$  в настоящее время не определено. Равновесная конфигурация комплекса хлорида цинка с ацетамидом показана на рис.3. Две молекулы ацетамида координируются монодентатно к центральному атому цинка через атомы кислорода. Центральный атом находится в центре тетраэдра, образованном атомами хлора и двумя молекулами ацетамида.

Рассчитанные в одном приближении MNDO/d геометрические параметры свободной и координированной молекулы ацетамида, показывают, что молекулы ацетамида сохраняют свое плоское строение и в координированном состоянии.

Связи  $CC$  удлиняются при координации на  $0,05 \text{ \AA}$ , а связь  $CO$  укорачивается на

$0,03 \text{ \AA}$ . Длины связей  $CH$ ,  $NH$  и  $CN$  практически не изменяются. Также незначительные изменения претерпевают валентные углы, образованные связью  $CO$ . Валентные углы  $CCO$  уменьшается до  $121^\circ$ , а угол  $NCO$  увеличивается до  $119^\circ$  в комплексном соединении. Вычисленные длины связей  $ZnCl$ ,  $ZnO$  дают удовлетворительное согласие с экспериментальными данными, полученными рентгеноструктурным анализом для родственных соединений. Обе молекулы ацетамида имеют аналогичное распределение зарядов на соответствующих атомах в координационном соединении  $[ZnCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$ . Отрицательные заряды сосредоточены на атомах кислорода, азота и хлора. Положительно заряжены атомы углерода, водорода и цинка. В координированной молекуле ацетамида наблюдается изменение в распределении положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы и отрицательного заряда на атоме азота по сравнению со свободной молекулой. Эффективный отрицательный заряд на атоме кислорода практически не изменяется при координации ацетамида, несмотря на увеличение положительного заряда в его окружении (атомы металла и углерода).

Значительное изменение отрицательного заряда на атоме азота при координации, показывает, что идет «перекачка» электронной плотности с атома азота по цепочке атомов  $NCOZn$  на образование координационной связи с металлом-комплексообразователем.

Также определено, что комплекс  $[ZnCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$  имеет возможность образования двух поворотных изомеров (рис.3). В цис- и транс-положениях комплекса  $[ZnCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$  молекулы ацетамида сохраняют свое плоское строение. Валентный угол, образованный атомами кислорода, цинка и кислорода, близок к  $-109^\circ$ . Сравнение геометрических параметров цис- и транс-конфигурации комплекса  $[ZnCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$  с параметрами свободной ацетамида показывает, что длины связей ацетамида практически не изменяются и происходят незначительные изменения в валентных углах  $COZn$ ,  $HNC$ .



Рис.3. Равновесные конфигурации цис- и транс-форм комплекса  $[ZnCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$

Комплексообразование приводит к ослаблению связи CO и упрочнению связи CN ацетамида. Также не наблюдается значительных изменений в распределениях эффективных зарядов на атомах транс- и цис-положений комплекса  $[ZnCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$ . Разница в значениях зарядов составляет лишь 0,01- 0,02e.

Расчетно-теоретическое исследование квантово-химическим методом ZINDO/1 структуры комплексного соединения хлорида меди с ацетамидом  $[CuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$  и сравнительный анализ с электронным строением комплексного соединения  $[ZnCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$  показывает, что и в комплексе  $[CuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$  две молекулы ацетамида координируются монодентатно к центральному атому меди через атомы кислорода. Молекулы ацетамида расположены в транс-конформации (рис. 3). Центральный атом меди соединяется с атомами хлора и двумя молекулами ацетамида, образуя группировку из атомов Cu, 2Cl, 2O, которая представляет собой искаженный тетраэдр. Отклонение от тетраэдрического угла для угла ClCuO составляет  $\sim 40^\circ$ . Такое отклонение от тетраэдрического строения, соответствует  $d^9$ -атомной конфигурации иона  $Cu^{2+}$ . В целом пространственное строение комплекса  $[CuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$  становится близко к квадратно-планарному. В комплекс  $[ZnCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$  аналогичная группировка атомов вокруг атома металла имеет более правильную тетраэдрическую структуру. Тетраэдрический угол ClZnO равен  $107^\circ$ . Из

сравнения геометрических параметров комплексов  $[ZnCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$  и  $[CuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$  (табл.2) можно отметить следующие изменения: длины связей C=O, C-N, Cu-O, Cu-Cl удлиняются на 0,057Å, 0,024Å, 0,093Å, 0,143Å, соответственно, в комплексе  $[CuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$ . Наоборот длины связей C-C, C-H укорачиваются на 0,045Å и 0,006Å, соответственно, в медном комплексе.

Таблица 2

Геометрические параметры комплексов  $[CuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$  и  $[ZnCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$

Связи	Длина связи, в Å		Угол	Угол, в градусах	
	$[CuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$	$[ZnCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$		$[CuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$	$[ZnCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$
MeO	2,133	2,174	CIMeCl	54,8	127,8
MeCl	2,393	2,241	CIMeO	138,8	107,1
CO	1,307	1,256	CuOC	109,4	-
CC	1,455	1,506	OC <sup>1</sup> C <sup>2</sup>	124,0	121,9
CH	1,096	1,108	OCN	115,0	119,2
CH	1,106	1,109	NC <sup>2</sup> C <sup>1</sup>	120,6	118,5
CN	1,394	1,382	C <sup>1</sup> N-H <sup>1</sup>	120,0	120,7
NH	1,048	1,002	C <sup>2</sup> NH <sup>2</sup>	119,5	119,5
NH	1,045	1,002	HNH	113,8	115,2

В комплексе  $[CuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$  отрицательно заряжены атомы хлора, кислорода, азота и углерода метильной группы лиганда. Положительно заряжены атомы меди, углерода и водорода. Сопоставление рассчитанных эффективных зарядов на атомах комплексов  $[ZnCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$  и  $[CuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2]$  показывает, что атом цинка более полярен, чем атом меди. Заряд цинка почти на 0,58e больше, чем заряд атома меди. Атомы хлора имеют большой эффективный заряд (-0,524e) в комплексе цинка, чем в комплексе меди (-0,322e). Таким образом, наблюдается больший вклад ионной составляющей в образовании связи Zn-Cl, чем связи Cu-Cl. Поэтому связи Zn-Cl менее прочны, чем связи Cu-Cl.

Далее в работе проведены квантово-химические расчеты электронных и геометрических параметров разнолигандных комплексов  $[MeCl_2 \cdot (CH_3)_2SO \cdot CH_3CONH_2]$ , Me = Mn, Co, Ni, Zn с целью определения влияния природы катиона на пространственное и электронное строение тетраэдрических комплексов. При расчетах использовали метод молекулярных орбиталей в приближении PM3 и ZINDO/1.

Равновесная конфигурация разнолигандных тетраэдрических комплексов показана на рис. 4. В рассчитанных комплексах молекулы лигандов (ацетамид, диметилсульфоксид) координируются монодентатно к центральному атому металла через атом кислорода карбонильной группы ацетамида и сульфогруппы диметилсульфоксида. Пространственное строение исследуемых комплексов в целом можно охарактеризовать как тетраэдрическое строение. Центральный атом металла имеет тетраэдрический полиэдр, образованный двумя атомами хлора, а



также молекулами ацетамида и диметилсульфоксида. Такое же строение разнолигандных комплексов марганца, кобальта и никеля предложено по рассмотрению экспериментальными ИК-спектроскопическими и термическими методами анализа (Иманакунов, Салиева, 1999).



Рис.4. Равновесная конфигурация разнолигандного комплекса  $[\text{MeCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ , (Me = Mn, Co, Ni, Zn)

Анализ изменений геометрических параметров лигандов в комплексах показывает, что наблюдается значительное изменение длин связей SO, SC в комплексе  $[\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}]$  по сравнению со значениями в свободном диметилсульфоксиде и другими рассчитанными разнолигандными комплексами никеля, кобальта и марганца. Связи SO, CS становятся короче в данном комплексе приблизительно на  $0,1 \text{ \AA}$ . Таким образом, в разнолигандном комплексе цинка изменяется геометрия диметилсульфоксида, тогда как, в остальных изученных соединениях такого значительного изменения не наблюдается.

Рассматривая значения длин связей MeO для исследуемых координационных соединений, следует отметить, что центральный атом образует неравноценные связи с молекулами ацетамида и диметилсульфоксида (например, в комплексе  $[\text{MnCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}]$  длина связи металл-ацетамид равна  $2,1374 \text{ \AA}$ , а длина связи металл-DMCO равна  $1,9517 \text{ \AA}$ ). Такие различия сохраняются и в остальных комплексах. Во всех разнолигандных комплексах несколько различаются также длины связей металл-хлор ( $\sim 0,02 \text{ \AA}$ ). Валентные углы OMeO, OMeCl, MeOC, MeOS в разнолигандном комплексе хлорида цинка близки к тетраэдрическому углу, отклонение не более  $5^\circ$ . В комплексах марганца, кобальта и никеля отклонения в данных углах значительны и достигают до  $30^\circ$ .

Наибольшее искажение в валентных углах молекулы DMCO наблюдается в комплексе цинка. Например: значения валентного угла CSC в  $[\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}]$  и в комплексах никеля, кобальта, марганца различаются на  $22^\circ$ ;  $21^\circ$ ;  $19^\circ$  соответственно. Таким образом, заметное искажение координационного полиэдра от тетраэдрического строения наиболее ощутимо в комплексах, где центральные атомы имеют атомную конфигурацию  $d^5, d^7, d^8$ . Комплексам, образованным атомами металлов с такими конфигурациями, более выгодно квадратно-планарное строение, а тетраэдрическое строение требует

значительной перестройки электронного состояния. Атом цинка в комплексе  $[\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}]$  имеет атомную конфигурацию  $d^{10}$  и  $sp^3$ -гибридизацию, поэтому для данного комплекса характерно тетраэдрическое строение.

В разнолигандном комплексе цинка значения энергии образования и дипольного момента (табл.3) наименьшее по сравнению с другими комплексами.

В координационных соединениях кобальта и никеля дипольные моменты почти одинаковые и имеют большие значения по сравнению с комплексами марганца и цинка. Дипольный момент комплекса марганца больше на  $\sim 3D$ , чем для комплекса цинка.

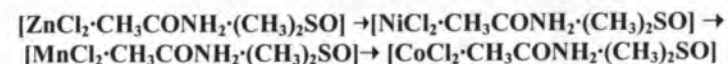
Таблица 3

Энергии образования и дипольные моменты комплексов  $[\text{MeCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}]$

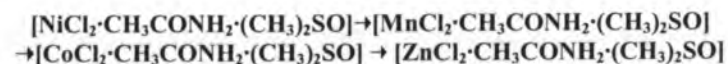
Параметр	$[\text{MnCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}]$	$[\text{CoCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}]$	$[\text{NiCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}]$	$[\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}]$
D(дебай)	12,9	16,1	16,0	9,6
$E_{\text{heat}}$ ккал/ моль	-2625,6	-2735,6	-2859,9	-2961,7

Положительный наименьший заряд ( $0,32e$ ) сосредоточен на атоме металла в комплексе  $[\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}]$  (табл.4). В данном комплексе атомы хлора также имеют отрицательный наименьший заряд ( $-0,436e$ ). Поэтому связи металл-хлор в комплексе цинка более ковалентные по сравнению с комплексами марганца, кобальта и никеля. Порядки связей цинк-хлор (табл.5) в данном комплексе имеют большее значение, по сравнению с остальными, и являются наиболее прочными.

Особый интерес представляло рассмотрение изменений прочности связей металл-лиганд исследуемых комплексов. Порядок связи металл-ацетамид в комплексе  $[\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}]$  имеет самое большое значение (табл.5), а прочность связей металл-ацетамид уменьшаются в ряду комплексов:



Прочность связи металл-DMCO в комплексе цинка наименьшая (порядок связи равен  $0,31$ ), а уменьшение прочности связи металл-DMCO для остальных соединений сохраняется в ряду комплексов:





В комплексах никеля, кобальта и марганца значение порядка связи S=O почти одинаковое. В комплексе цинка порядок данной связи почти в два раза меньше, чем в остальных комплексах.

Таблица 4

Эффективные заряды на некоторых атомах комплексов  
[MeCl<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO]

Атом	Эффективные заряды			
	[MnCl <sub>2</sub> · CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO]	[CoCl <sub>2</sub> · CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO]	[NiCl <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO]	[ZnCl <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO]
Me	0,498	0,344	0,377	0,320
Cl <sup>1</sup>	-0,578	-0,582	-0,604	-0,465
Cl <sup>2</sup>	-0,544	-0,622	-0,564	-0,436
O <sup>1</sup> (CO)	-0,302	-0,201	-0,282	-0,310
O <sup>2</sup> (SO)	-0,328	-0,269	-0,315	-0,229
C <sup>1</sup> (AA)	0,469	0,468	0,490	0,490
C <sup>2</sup> (AA)	-0,240	-0,236	-0,240	-0,245
N	-0,368	0,313	-0,334	0,354
S	0,348	0,259	0,358	0,243
C <sup>3</sup>	-0,101	-0,067	-0,094	-0,118
C <sup>4</sup>	-0,107	-0,087	-0,113	-0,116

Таблица 5

Порядки связей в комплексах [MeCl<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO]

Связь	Порядки связей			
	[MnCl <sub>2</sub> · CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO]	[CoCl <sub>2</sub> · CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO]	[NiCl <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO]	[ZnCl <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> · (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO]
MeO <sup>1</sup>	0,3209	0,2990	0,4025	0,4585
MeO <sup>2</sup>	0,4213	0,3895	0,4674	0,3131
CO	1,6651	1,8038	1,5934	1,5759
SO	0,8188	0,7303	0,8360	0,4229
CC	1,0395	1,0661	1,0517	1,5759
CN	1,1279	0,9116	1,1450	1,2116
SC <sup>1</sup>	0,9525	0,9365	0,9463	0,9208
SC <sup>2</sup>	0,9595	0,9423	0,9625	0,9220
MeCl <sup>1</sup>	0,6505	0,6314	0,5638	0,8412
MeCl <sup>2</sup>	0,7116	0,5705	0,64390	0,7922

Таким образом, комплексообразование атомом цинка значительно изменяет электронное состояние молекулы ДМСО, что приводит к изменению прочности почти всех химических связей в молекуле (табл. 5) и как отмечалось выше,

изменяется также геометрия ДМСО. По-видимому, разнолигандный комплекс цинка с ацетамидом и диметилсульфоксидом является неустойчивым.

Заключительная часть диссертации посвящена сравнительному квантово-химическому исследованию пространственной и электронной структуры комплексных соединений ацетатов никеля, кобальта и марганца с ацетамидом, с целью исследования строения комплексных соединений [Me(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>] при разных способах координации ионов ацетата атомом металла.

Рассмотрены две модели ацетатов кобальта, никеля, меди с ацетамидом.

Первая модель, когда две молекулы ацетамида и два иона ацетата монодентатно связаны с центральным катионом металла через атомы кислорода (рис. 5).

Вторая модель, когда центральный атом связан монодентатно двумя молекулами ацетамида и бидентатно связан с двумя ионами ацетата. Ион ацетата координирован атомом металла через атомы кислорода. Координационный полиэдр центрального атома можно описать как октаэдрический (рис. 6).

Связи металл-ацетамид и металл-ион ацетата в исследованных соединениях не равнозначны. Например, для комплексов кобальта и никеля длина связи металл-ацетамид меньше длины связей металл-ион ацетата приблизительно на 0,02 Å. Связи медь-ацетамид в комплексе [Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>] становятся наоборот длиннее связей медь-ион ацетата на 0,041 Å. Геометрические параметры лигандов в комплексах практически не изменяются. Распределение эффективных зарядов на атомах в комплексных соединениях разного строения почти одинаковы.

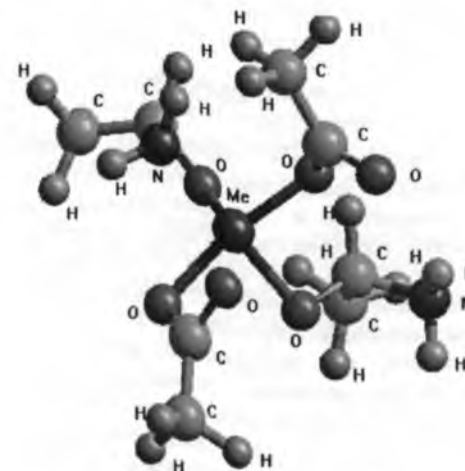


Рис. 5. Равновесная конфигурация тетраэдрического комплекса [Me(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>]

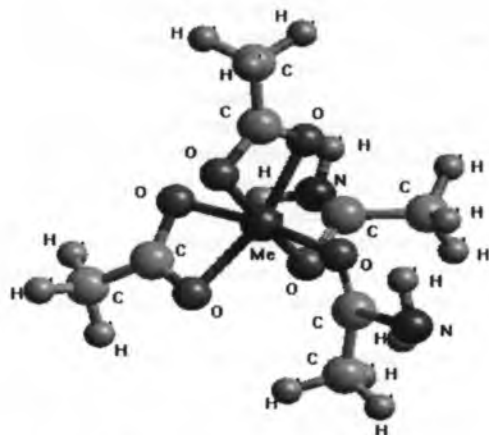


Рис.6. Равновесная конфигурация октаэдрического комплекса  $[\text{Me}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$

Таким образом, в координационных соединениях ацетатов никеля, кобальта и меди с ацетамидом связи металл-лиганд прочнее в комплексах, где ион ацетата монодентатно связан с атомом металла, по сравнению с октаэдрическими (бидентатно координирован ион ацетата металлом) комплексами. Порядки связей металл-ион ацетата становятся меньше по сравнению с порядками связей  $\text{Me}-\text{O}_{\text{ац}}$ , а также связи металл-атом кислорода ацетамида в октаэдрических комплексах становятся прочнее в ряду металлов  $\text{Cu} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$ .

### ВЫВОДЫ

1. Установлено образование и определены концентрационные пределы выделения из насыщенных спиртовых растворов пяти соединений при изучении взаимодействия компонентов в четырех тройных системах, состоящих из: хлорида меди, ацетатов кобальта, никеля, меди; ацетамида и этилового спирта.
2. Проведен анализ пространственных и электронных строений молекул ацетамида, диметилсульфоксида и комплексных соединений хлоридов цинка и меди с ацетамидом с помощью полуэмпирических квантово-химических методов. При этом установлено, что ацетамидные комплексы могут одновременно присутствовать в форме различных поворотных изомеров (цис- и транс-), координационный полиэдр комплекса меди имеет строение близкое к квадратно-планарной, а для комплекса цинка характерно тетраэдрическое строение.
3. Рассмотрено влияние природы центрального атома на пространственную и электронную структуру ацетамида и диметилсульфоксида в разнолигандных комплексных соединениях. Установлено, что в планарных разнолигандных комплексах никеля, кобальта и марганца геометрические параметры лигандов

практически не изменяются, а в тетраэдрическом комплексе цинка наблюдается значительное изменение геометрии и состояния диметилсульфоксида.

4. Проведенные квантово-химические расчеты комплексных соединений ацетатов никеля, кобальта, меди с ацетамидом показали, что связи металл-лиганд прочнее в комплексах, где ион ацетата монодентатно связан с атомом металла, по сравнению с октаэдрическими (бидентатно координирован ион ацетата металлом) комплексами.
5. Показано, что связи металл-лиганд октаэдрических комплексов упрочняются в ряду металлов  $\text{Cu} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$ , а также порядки связей металл-ион ацетата становятся меньше по сравнению с порядками связей металл-атом кислорода ацетамида.

Основные результаты исследований отражены в следующих работах:

1. Оптимизированная геометрия комплексного соединения хлорида цинка с ацетамидом / М.А. Туленбаева, К.Т. Салиева, Ж.К. Камалов, Б.М. Боркоев // Вестник ОшГУ. -2002.-№5. С. 28-30.
2. Электронное и геометрическое строение модели комплекса  $[\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}]$  / М.А. Туленбаева, К.Т. Салиева, Ж.К. Камалов, Б.М. Боркоев // Вестник ЖаГУ. -2003. -№1. -С. 7-12.
3. Электронное строение комплекса  $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$  / К.Т. Салиева, Б.И. Иманакунов, Ж.К. Камалов, М.А. Туленбаева, Б.М. Боркоев // Известия НАН КР. -2004. -№4.-С. 64-66.
4. Взаимодействие хлорида меди с ацетамидом в спиртовой среде / М.А. Туленбаева, К.Т. Салиева, Ж.К. Камалов, Б.М. Боркоев // Вестник ЖаГУ. -2005. -№ 5. - С.98-101 .
5. Электронное строение комплекса  $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$  / М.А. Туленбаева // Вестник ЖаГУ. -2005. -№ 5. - С.101-103.
6. Пространственное и электронное строение комплексов ацетатов переходных металлов с ацетамидом / М.А. Туленбаева, Ж.К. Камалов, К.Т. Салиева, Н.А. Манасов // Научный журнал «Исследования, результаты», Алматы. -2006. - №1. - С.252-254.
7. Квантово-химический расчет разнолигандных ацетамид-диметилсульфоксидных комплексов / М.А. Туленбаева, Ж.К. Камалов, К.Т. Салиева, М.Давранов // Межд. науч. журнал АН РУзб. «Проблемы биологии и медицины», Самарканд. -2006.- №1(43). -С.41-44.

## РЕЗЮМЕ

Туленбаева Мавлюда Абдыганиевна

Цинк, жез, кобальт жана никелдин ацетамид жана диметилсульфоксид менен комплекстүү бирикмелеринин синтези жана түзүлүшү.

Адистиги: 02.00.01 – органикалык эмес химия

**Негизги сөздөр:** ацетамид, диметилсульфоксид, координациялык бирикме, өтмө металлдар, байланыштын узундугу жана иретүүлүгү, лиганд, дентаттык, комплекс пайда кылуучу, жарым эмпирикалык эсептөө.

**Изилдөөнүн объектиси:** ацетамид, диметилсульфоксид, цинктин, жездин, кобальт жана никелдин комплекстүү бирикмелери.

**Иштин максаты:** жездин хлоридинин, кобальт, никель жана жездин ацетаттарынын ацетамид менен спирт чөйрөсүндө 25°C изотермикалык эригичтик методу боюнча синтездөө, ацетамид жана диметилсульфоксиддин, алардын металлдар менен комплекстүү бирикмелеринин мейкиндиктик жана электрондук түзүлүшүн эсептик-теориялык анализдөө.

**Изилдөөнүн ыкмалары:** химиялык жана элементтик анализдөө, изотермикалык эригичтик методу, ИК-спектроскопия, жарым эмпирикалык кванттык-химиялык эсептөө.

**Изилдөөнүн жабдуулары:** Intel Pentium 4 – 1600 MHz процессорунун базасындагы компьютер, Hyper Chem v.7.5 программаны камсыздоо пакети, UR-20 и ИКС-22В спектрофотометрлери.

Жездин хлоридинин, кобальт, никель, жездин ацетаттарынын, ацетамид, этил спиртинен турган тең салмактуу 4 үчтүк системаларды 25°C изилдөө натыйжасында беш комплекстүү бирикме пайда болоору аныкталган.

Бул эмгекте биринчи жолу ацетамид жана диметилсульфоксиддин молекулаларына, алардын металлдардын туздары менен комплекстүү бирикмелеринин мейкиндиктик жана электрондук түзүлүшүнө кванттык-химиялык изилдөө жүргүзүлгөн. Изилдөөнүн жыйынтыгында изилденүүчү комплекстердин байланыш узундугу, валенттик бурчтары, атомдордун эффективдик заряддары жана байланышуу иретүүлүгү аныкталган, комплекстүү бирикмелердин түзүлүшүнө комплекс пайда кылуучу иондун жана лигандалардын таасири каралган.

## РЕЗЮМЕ

Туленбаева Мавлюда Абдыганиевна

Синтез, строение комплексных соединений цинка, меди, кобальта и никеля с ацетамидом и диметилсульфоксидом

Специальность: 02.00.01. – неорганическая химия

**Ключевые слова:** ацетамид, диметилсульфоксид, координационное соединение, переходные металлы, порядок и длина связи, лиганд, дентатность, комплексообразователь, полуэмпирический расчет.

**Объект исследования:** ацетамид, диметилсульфоксид, комплексные соединения цинка, меди, кобальта и никеля.

**Цель работы:** синтез комплексных соединений хлорида меди, ацетатов меди, кобальта и никеля с ацетамидом в спиртовой среде и расчетно-теоретический анализ пространственных и электронных строений ацетамида и диметилсульфоксида и их комплексных соединений с металлами.

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

**Исследовательское оборудование:** компьютер на базе процессора Intel Pentium 4–1600 MHz, пакет программного обеспечения HyperChem v.7.5, спектрофотометры UR-20 и ИКС-22В.

В результате изучения равновесий четырех тройных систем при 25°C, состоящих из ацетамида, хлорида меди, ацетатов меди, кобальта и никеля в спиртовой среде установлено образование 5 комплексных соединений

В работе впервые проведено квантово-химическое исследование пространственного и электронного строения ацетамида и диметилсульфоксида и их координационных соединений с солями металлов. В результате исследований определены длины связей, валентные углы, эффективные заряды атомов и порядки связей в исследуемых комплексах, рассмотрено влияние комплексообразующего иона и лигандов на строение комплексных соединений.

## RESUME

Tulenbayeva Mavluda Abdyganievna.

The synthesis, structure of complex combination of zinc, copper, cobalt, nickel with acetamide and dimethylsulfoxide.

Specialty: 02.00.01-inorganic chemistry.

**Key words:** acetamide, dimethylsulfoxide, coordination combination, transition metal, length sequence, discipline connection, ligand, dentativity, complex-maker, semi – empirical calculation.

**The Object of research:** acetamid, dimethylsulfoxide, complex combination of zinc, copper, cobalt and nickel .

**Purpose of the work:** the synthesis of complex combination of some metals with acetamide in a spirit surroundings and considerate-theoretical analyze in a space and electronic structure of acetamide and dimethylsulfoxide and their complex combination with metals.

**Method of research:** chemical and elementary analysis isothermal method of solubility, Ik-spectramcopy, semi-empirical quantum chemical calculation.

**Research equipments:** computer on the base Intel Pentium 4-1600 MHz Hyper chem. V 7,5 programmer package, UR-20 and X-22B, spectrophotometer.

In the result of study of for triple systems in 25°C consisting of acetamid, chloride copper, acetates copper, cobalt and nickel in a spirit surroundings there is established the formation of 5 complex combinations.

The works for the time the quantum-chemical calculations of spatial and electronic structure of acetamide and dimethylsulfoxide, there coordination combination with self of transition metals. By the results of inkestigations the length sequence, valence corner, effective charges of atoms, discipline connection of observed complexes, influence complex-maker ions and ligands on the structure of complex combination are concerned.



Туленбаева Мавлюда Абдыганиевна

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА,  
МЕДИ, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ С АЦЕТАМИДОМ И  
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

Тираж 100  
Типография «Билим»  
Бул. Эркиндик, 25