

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ КЫРГЫЗСКОЙ
РЕСПУБЛИКИ ОШСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Диссертационный совет Д 02. 17. 561

**На правах рукописи
УДК 546.47; 546.56; 546.73; 546.74 (575.2) (043.3)**

Маматураимова Назгуль Абдулмиталиповна

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ С
ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

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

Бишкек – 2019

Работа выполнена на кафедре химии Жалал-Абадском государственном университете

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Алтыбаева Дильбара Тойчиевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Сатыбалдиев Абдураим

Кандидат химических наук, с.н.с.
Шапакова Чынара Кубанычбековна

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии
Академии наук Республики Узбекистан
(г.Ташкент)

Защита состоится «20» марта 2019 года в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 02. 17. 561 при Институте химии и фитотехнологий НАН КР, Ошском государственном университете МОН КР по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй, 267.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке НАН КР по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй, 265-а и на сайте диссертационного совета: [http:// www.ihftnaskr. kg](http://www.ihftnaskr.kg)

Автореферат разослан «19» февраля 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, с.н.с.

Камбарова Г.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по исследованиям гексаметилентетрамина и координационных соединений металлов на их основе.

Гексаметилентетрамин в качестве лиганда представляет большой интерес в химии координационных соединений, так как легко вступает в реакцию со многими органическими и неорганическими соединениями. Координационные соединения переходных металлов с биологически активными лигандами обладают высокой каталитической активностью окислительно-восстановительных процессов и малой токсичностью по сравнению с солями, из которых они синтезированы. Роль координационных соединений переходных металлов с гексаметилентетрамином значительна и для различных технологических целей. Они могут служить источниками получения промежуточных продуктов аммиака, формальдегида и оксидов соответствующих металлов.

Свойства координационных соединений определяются пространственным строением комплексов и состояниями координированных молекул гексаметилентетрамина, имеющих различное окружение и внешнюю сферу. Однако основная проблема, связанная с проведением экспериментального рентгеноструктурного анализа пространственного строения металлокомплексов с гексаметилентетрамином, заключается в затруднениях получения их в монокристаллическом состоянии. Механизмы получения оксидов при термическом разложении координационных соединений металлов с гексаметилентетрамином также изучены недостаточно. Оксидные материалы обладают уникальными физико-химическими свойствами, как термостойкость, высокая твердость, коррозионная, радиационная устойчивость и другие свойства и приобретают особую ценность.

В связи с этим, актуальным является проведение квантово-химических расчетов гексаметилентетраминных координационных соединений металлов, позволяющих получить информацию о пространственном строении соединений и изучение получения оксидных материалов термическим разложением комплексов.

Связь темы диссертации с планом научно-исследовательских работ. Работа выполнена в соответствии с планом НИР по теме: «Синтез новых веществ и изучение их физико - химических свойств» (2012-2017гг.) кафедры химии Жалал - Абадского государственного университета.

Цель и задачи исследования. Целью данной работы является изучение химического взаимодействия гексаметилентетрамина с солями биометаллов и синтез, строение, свойства координационных соединений и получение оксида металлов с шпинельной структурой.

В соответствии с поставленной целью необходимо решить следующие задачи:

- изучить взаимодействие гетерогенных систем солей металлов (Zn, Co, Ni) с гексаметилентетрамином в водной среде при 30°C и установить концентрационные пределы образования координационных соединений;
- идентифицировать синтезированные координационные соединения химическими, физическими и физико-химическими методами исследования;
- определить геометрические и электронные характеристики лиганда и координационных соединений: $[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4]_2$, $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$, $[\text{ZnI}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$, $[\text{ZnBr}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$, $[\text{ZnSO}_4 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ $[\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$, $[\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$;
- провести анализ изменений пространственного и электронного строения при координации гексаметилентетрамина металлом.
- исследовать конечные продукты разложения полученных комплексных соединений

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты взаимодействия гексаметилентетрамина с хлоридом цинка, кобальта, никеля и сульфатами цинка и кобальта, в водной среде при 30°C ;
- результаты идентификации девяти комплексных соединений методами химического анализа, пикнометрического, термического, рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопии ;
- пространственные и электронные характеристики комплексов цинка, кобальта, никеля с гексаметилентетрамином;
- разработка способа получения оксида никеля термическим разложением $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Научная новизна полученных результатов:

1. Изотермическим методом растворимости четырех тройных систем: гексаметилентетрамин хлориды цинка, кобальта, никеля и сульфата кобальта гексаметилентетрамин вода. Установлено образование девяти комплексных соединений, определены их концентрационные пределы кристаллизации из насыщенных растворов.
2. Впервые установлено пространственное и электронное строения комплексных соединений хлоридов кобальта, никеля и хлорида, бромида, иодида и сульфата цинка с гексаметилентетрамином. Рассмотрено влияние комплексообразующего иона, галогенидов и лиганда на строение комплексных соединений.
3. Разработан способ получения оксида никеля шпинельной структуры термическим разложением координационного соединения никеля с гексаметилентетрамином.

Практическая значимость полученных результатов.

Результаты работ вносят определенный вклад в развитие практического применения квантово-химических методов исследования координационной химии.

Количественные характеристики порядков и длин связей необходимы при оценках прочности химических связей, свойств, строения координационных соединений металлов с другими азотосодержащими лигандами. Они могут быть использованы в качестве учебного материала при чтении курсов лекций и проведении практикумов по химии координационных соединений.

Разработанный способ получения оксида никеля термическим разложением координационного соединения является более эффективным по сравнению с другими известными методами.

Личный вклад соискателя. Анализ литературных данных, синтез комплексных соединений, квантово-химические расчеты и интерпретация результатов сделаны лично соискателем. Приняла участие в проведение квантово-химических исследований и изучения пространственного, электронного строения тетраэдрических комплексных ионов цинка, кобальта и никеля с гексаметилентетрамином. Разработана способ получения оксида никеля шпинельной структуры.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались на международной заочной научно-практической конференции “Наука вчера, сегодня, завтра” (Новосибирск, 2013 г.); международной научно-практической конференции “Естественные и математические науки в современном мире” (Новосибирск, 2014 г.); на международной научной конференции, посвященной 75-летию академика Б.М. Мурзубраимова, ОшГУ (Ош, 2015 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано десять статей, патент КР № 1768.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, из четырех глав и списка использованных источников, включающего 187 наименований. Диссертация изложена на 128 страницах компьютерного текста, содержит 31 таблицу, 25 рисунков 1 приложения.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследований, кратко изложена цель работы, практическая значимость и структура работы.

Первая глава посвящена обзору литературных данных по изучению физико-химических свойств солей металлов, гексаметилентетрамина и их координационных соединений. Рассмотрены результаты взаимодействия гексаметилентетрамина с неорганическими солями в водных средах, полученных различными методами и приведены физико-химические характеристики соединений.

Вторая глава диссертации посвящена объекту и методам исследования. Объектам исследования являются процессы комплексообразования в системах хлориды и сульфаты металлов – гексаметиленetetрамин – вода. Системы изучены изотермическим методом растворимости при 30°C. Полученные соединения идентифицированы методами физико-химического анализа: растворимость, пикнометрический, термический, рентгенофазовый анализ, ИК- спектроскопии и квантово-химического исследования.

В третьей главе приведены данные по изучению гетерогенных равновесий в тройных водно-солевых системах, содержащих гексаметиленetetрамин и хлориды цинка, кобальта, никеля и сульфат кобальта при 30°C, представлены результаты физико-химических исследований 9 синтезированных координационных соединений с использованием данных термического, рентгенофазового анализ и ИК-спектроскопии. Приведен способ получения оксида никеля шпинельной структуры термическим разложением координационных соединений никеля с гексаметиленetetрамином.

В четвертой главе приведены данные расчетно-теоретического анализа пространственного и электронного строения комплексных соединений хлоридов кобальта, никеля и хлорида, бромида, иодида и сульфата цинка с гексаметиленetetрамином. Рассмотрены влияния комплексообразующих ионов металла, галогенидов и лиганда на строение координационных соединений, также рассмотрены способы координации лигандов.

Результаты исследования систем

По результатам экспериментальных данных исследования системы $ZnCl_2$ - $(CH_2)_6N_4$ - H_2O построены диаграммы растворимости, состоящие из пять ветвей кристаллизации (рис.1).

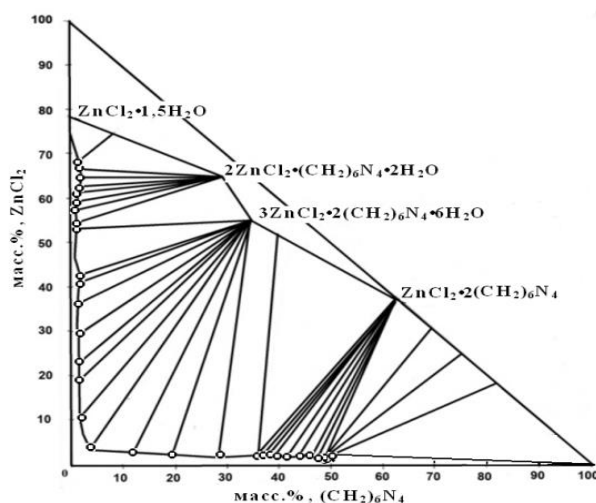


Рис.1. Изотерма растворимости системы $ZnCl_2$ - $(CH_2)_6N_4$ - H_2O при 30°C

Первая ветвь кристаллизации (точки 1-2) соответствует выделению в твердую фазу $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. В пределах второй ветви кристаллизацию в твердую фазу гидратированного соединения со следующим содержанием компонентов: ZnCl_2 - 61,70%, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ - 20,35%, H_2O - 17,95%, что соответствует химической формуле $2\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Относительная плотность кристаллов $2,0 \text{ г/см}^3$. Третья ветвь кристаллизации показывает выделение в твердую фазу соединения содержащего 50,90% ZnCl_2 , 26,20% $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 22,90% H_2O и имеющего химическую формулу $3\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ветвь кристаллизации соединения имеет большую концентрационную границу равновесных растворов выделения соединения конгруэнтно растворимого в воде. Относительная плотность кристаллов $1,80 \text{ г/см}^3$. Четвертая ветвь, (точки 27-32) отвечает выделению третьего двойного соединения $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Ветвь (точки 33-35) соответствует выделению в твердую фазу смесей $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ и $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Пятая ветвь кристаллизации (точки 36-37) отвечает выделению кристаллов чистого гексаметиленetetрамина.

Результаты элементного анализа хорошо согласуются с теоретически рассчитанными данными. Полученные новые комплексные соединения $2\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $3\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ -бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворяются в воде, спирте, мало растворимы в ацетоне. В бензоле, хлороформе и четыреххлористом углероде практически не растворяется.

Изотерма растворимости системы $\text{CoCl}_2 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ состоит из четырех ветвей кристаллизации (рис. 2). Первая ветвь кристаллизации соответствует выделению в твердую фазу $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

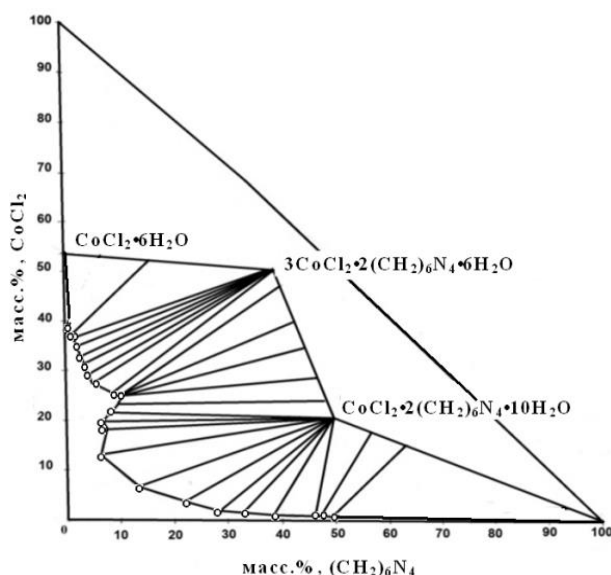


Рис.2. Изотерма растворимости системы $\text{CoCl}_2 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 30°C

Четвертая ветвь, соответствует кристаллизации из насыщенных растворов чистого $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Вторая ветвь кристаллизации соответствует выделению химического соединения при соотношении компонентов состава $3\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3:2:6 Третья ветвь кристаллизации соответствует выделению химического соединения $\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при соотношении компонентов состава 1:2:10

Соединения $3\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ хорошо растворяются в воде, спирте, мало растворимы в ацетоне. В бензоле, хлороформе и четыреххлористом углероде практически не растворяются.

Изотерма растворимости системы $\text{NiCl}_2 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ характеризуется пятью ветвями кристаллизаций и соответствуют выделению из равновесных растворов трех химических соединений. (рис. 3).

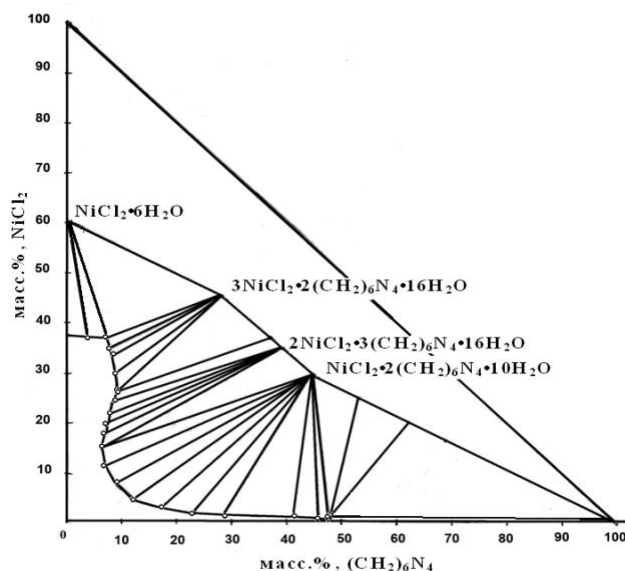


Рис.3. Изотерма растворимости системы $\text{NiCl}_2 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 30°C

Первая ветвь отвечает кристаллизации из насыщенных растворов $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Пятая ветвь, соответствует кристаллизации из насыщенных растворов чистого $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

Вторая ветвь кристаллизации соответствует выделению химического соединения $3\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ при соотношении компонентов состава 3:2:16. Третья ветвь кристаллизации соответствует выделению химического соединения $2\text{NiCl}_2 \cdot 3(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ при соотношении компонентов состава 2:3:16. Четвертая ветвь кристаллизации отвечает выделению соединения при соотношении компонентов состава 1:2:10 $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Соединения $3\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $2\text{NiCl}_2 \cdot 3(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ хорошо растворяются в воде, спирте и мало растворимы в ацетоне. Практически не растворяются в бензоле, хлороформе и четыреххлористом углероде .

Дифференциально- термический анализ

Результаты изучения термической устойчивости показывают, что термические характеристики полученных комплексов имеют более сложный характер. Каждому соединению характерны свои температурные интервалы превращения, которые свидетельствуют об индивидуальности каждого соединения. Дериватограммы комплексных соединений $\text{CoSO}_4 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ При нагревании комплексных соединений на ДТА- кривой дериватограмм наблюдаются несколько эндотермических и экзотермических эффектов, связанных с процессами дегидратации, разложения и окисления. Во всех дериватограммах имеются эффекты дегидратации комплексных соединений. Комплексные соединения содержат от 6 до 10 молекул воды, кристаллизационная вода в основном находится во внешней координационной сфере, а часть молекул воды находится во внутренней координационной сфере. Поэтому на дериватограммах комплексных соединений $\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ имеется дополнительный эндотермический эффект интенсивности при 160-190°C. Для удаления воды, находящейся в координационной связи с комплексообразователем, требуется больше энергии и в результате ее удаление происходит при более высокой температуре.

На дериватограмме комплексного соединений $\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (рис.4) в условиях температуры от 20 до 1000 °С.

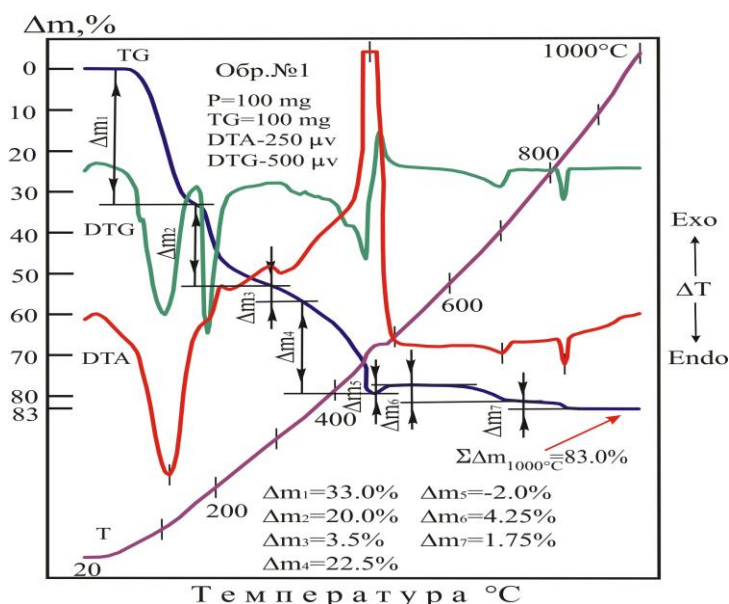


Рис. 4. Дериватограмма комплексного соединения $\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

На термических кривых наблюдается серия эндо- и экзотермических эффектов, вызванных по этапным удалением из системы различных веществ и выброса газов. Преимущественно это пики эндотермического происхождения, но часть эффектов имеет экзотермическую направленность, указывающую на процессы формирования выбросов газов на поверхностном участке и окисление кобальта до уровня CoO_2 п Co_2O_3 .

Сопоставление и анализ дериватогамм соединений показывает, что все соединения являются индивидуальными.

Рентгенофазовый анализ

Для дополнительного подтверждения индивидуальности синтезированных соединений был проведен рентгенофазовый анализ. Экспериментально вычисленные данные относительной интенсивности линии J/J_0 и d межплоскостные расстояния применены для установления Миллеровских индексов $(h\ k\ l)$ и определения кристаллографических параметров элементарной ячейки (a,b,c) , ее сингонии, вида симметрии, пространственной группы симметрии, а также расшивровки кристаллической структуры. Рентгенодифрактометрический анализ проведен на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов $2-70^\circ 2\theta$. В качестве примера приведен дифрактограмм двух комплексных соединений (рис.5.6).

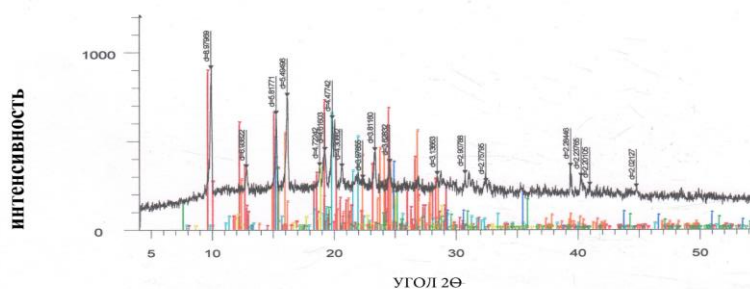


Рис. 5. Дифрактограмма $\text{CoSO}_4 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

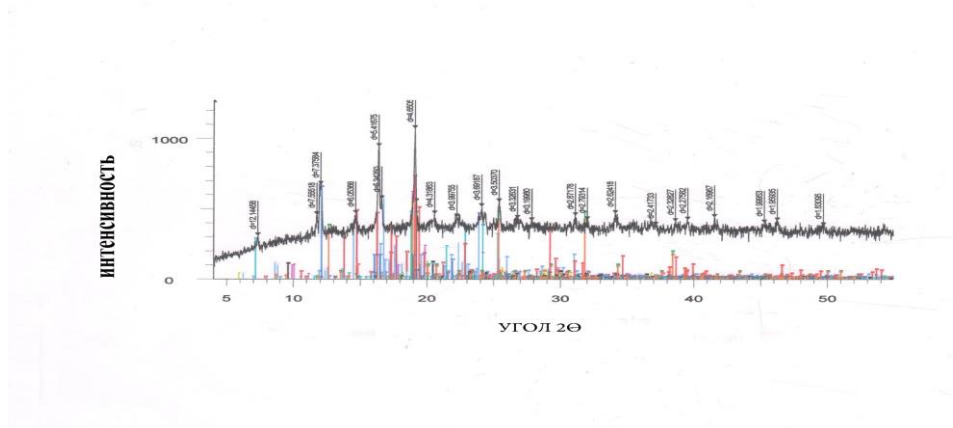


Рис. 6. Диффрактограмма $\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Установлено, что изучаемые вещества гексаметиленetetрамин и полученные соединения с хлоридами кобальта, никеля и сульфатами кобальта имеют ромбическую кристаллическую решетку. (табл.1).

Таблица 1 – Параметры элементарных ячеек и типы кристаллических решеток соединений

Соединение	Тип решетки	Параметры элементарной ячейки, Å			Объем ячейки Å ³	Число форм. един.	РФ плотн г/см ³	Эксп. плотн. г/см ³
		a	b	c				
$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	ромбический	7,30	14,10	5,183	533,5	2	1,29	1,34
$\text{CoSO}_4 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ромбический	9,752	11,11	7,289	789,72	3	1,47	1,59
$\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	ромбический	11,635	7,876	9,959	912,61	2	1,37	1,44
$\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	ромбический	7,63	11,78	8,913	801,11	2	1,43	1,41

ИК-спектры поглощения комплексных соединений

Исследованы спектры поглощения в области частот от 500 см^{-1} до 4000 см^{-1} для комплексных соединений хлорида никеля (3:2:16) (2:3:16) (1:2:10) и кобальта сульфата (1:1:6) с гексаметиленetetрамином (табл. 2.). Основные колебательные частоты в ИК-спектрах поглощения и их отнесения к колебаниям различных групп атомов комплексных соединений даны в табл. 2.

При интерпретации ИК-спектров поглощения полученных комплексных соединений мы обращаем внимание только на изменение колебательных частот групп С-N молекулы $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. При комплексообразовании должно наблюдаться изменение прежде всего тех колебаний, в которых участвуют атомы азота, образующие координационные связи с центральным атомом.

На основании полученных результатов (табл.2), а также анализа литературных данных для комплексных соединений металла с гексаметилентетрамином можно заключить, что гексаметилентетрамин при комплексообразовании в водных растворах конкурирует с молекулами воды за место во внутренней координационной сфере центрального атома.

Таблица 2 - Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК- спектрах комплексного соединения хлорида никеля, сульфата кобальта с гексаметилентетрамином и их отнесения

Соединения	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{НОН})$	$\delta(\text{СNH}), \nu(\text{CN})$
$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$		1640 сл.	1240 1060 1010 672. 513
$[\text{3NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}]$	3120	1640 ср; 1670 сл.	1239,1203,1006, 689, 508.
$[\text{2NiCl}_2 \cdot 3(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}]$	3220	1640ср.; 1670 сл.	1245, 1065, 1010, 685, 515.
$[\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$	3420	1640ср.; 1680 сл.	1240, 1203,1007, 690, 509.
$[\text{CoSO}_4 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$	3537	1656 ср.; 1608 сл.	1118,1026,1003, 618,507

Поэтому при синтезе из водных растворов возможно образование двух типов комплексов, в которых во внутреннюю сферу входят:

- 1) молекулы воды и гексаметилентетрамина (смешаннолигандный);
- 2) только молекулы воды.

Наличие двух типов молекул воды подтверждается расщеплением в ИК-спектре полосы ее деформационных колебаний на две, положение максимумов которых определяются природой центрального атома.

В исследуемых соединениях полосы поглощения деформационного колебания воды расщеплены на два пика $\delta(\text{НОН})$ – 1640 см^{-1} и 1640 см^{-1} 1670 см^{-1} и 1680 см^{-1} , что свидетельствует о наличии в структуре соединений двух типов кристаллически неравноценных молекул воды – координированной и

водородносвязанной. Полосы $\delta(\text{HOH})$ - 1640 см^{-1} и 1680 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям молекулы воды, связанные с ионом металла посредством координационной связи, а полосы $\delta(\text{HOH})$ - 1640 см^{-1} и 1670 см^{-1} частоты деформационного колебания воды $\delta(\text{HOH})$, связанной водородной связью.

Такое смещение указывает, что молекула гексаметилентетрамина не участвует в комплексообразовании с ионом металла, а выступает в качестве внешнесферного лиганда.

Таким образом, на основании экспериментальных исследований ИК – спектров соединений, можно заключить, что в изученных комплексах координация гексаметилентетрамина к центральному атому комплексообразователя осуществляется монодентатно через атом азота или через молекулы воды, а через атом кислорода, образуют смешанно лигандный комплекс.

Получение оксида никеля термическим разложением соединения $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Разработан эффективный способ получения оксида никеля шпинельной структуры - Ni_3O_4 , который можно использовать в электротехнике. Задачей предлагаемой работы является разработка более доступного и экономичного способа получения оксида никеля шпинельной структуры.

Сущность способа заключается в термическом разложении в муфельной печи комплексного соединения $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, в температурном интервале от 100°C до 800°C , в фарфоровой чашке и на пластинке из малоуглеродистой стали ГОСТ 1050-50.

Термическое разложение соединения $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в сжигали муфельной печи при 800°C в течение 5 часов. В интервале температур 300 - 800°C в муфельной печи создается газовая среда из (NO_2 , HCN , NH_3 , CO , CO_2), идет прогрессивное саморазогревание смеси и самоускорение реакции, приводящее к взрыву.

Процесс термического разложения синтезированных комплексов осуществляется в три стадии:

- *первая* - соответствует дегидратации соединений (100 - 200°C);
- *вторая* - разложение органического лиганда (200 - 300°C);
- *третья* - превращение безводной соли в оксид соответствующего металла (300 - 800°C). Формирование оксидов Ni_3O_4 заканчивается при 800°C .

Для определения и доказательства образования оксида никеля Ni_3O_4 шпинельной структуры, нами проведен рентгенофазовый анализ и определены кристаллографические параметры полученных соединений:

В ИК-спектрах оксида никеля Ni_3O_4 при разложении соединения $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в фарфоровой чашке, наблюдаются валентные колебания,

связи (Ni=O) около 390 см^{-1} , для групп связей (O=Ni-O-Ni=O) при 448 см^{-1} , а при разложении на пластинке, валентные колебания связи (Ni=O) практически не меняются 392 см^{-1} , незначительно смещаются валентные колебания группы (O=Ni-O-Ni=O) 440 см^{-1} . Частоты 550 см^{-1} соответствуют валентному колебанию связи (FeO).

Таким образом, впервые установлено, что в интервале температур $300\text{--}800^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха в муфельной печи создается газовая смесь, приводящая к взрыву, которая влияет на структуру кристаллической решетки и разогревает соединения $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В результате образуется оксид никеля шпинельной структуры, данный способ получения оксид никеля шпинельной структуры - Ni_3O_4 является более экономичным и доступным.

Квантово-химические расчеты комплексных соединений

В данной работе интерес представляло проведение квантово-химических расчетов как свободного лиганда, так и координационных соединений различных металлов с гексаметилентетрамином 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 гексаметилентетрамина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ проводили методом MNDO/d. Проведено сравнение геометрических параметров, вычисленных квантово-химическим методом расчета, с данными рентгеноструктурного анализа.

Из рассмотрения молекулярной геометрии гексаметилентетрамина можно отметить, что атомы азота образуют в пространстве тетраэдрическое строение. С атомом азота соединяются три группы метилена ($-\text{CH}_2-$) через атомы углерода. Группа N-(CH_2)₃ имеет пирамидальное строение в вершинах которой находятся атомы азота и углеродов (рис.7).

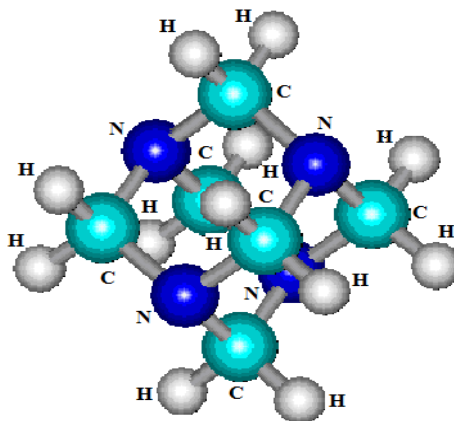


Рис.7. Равновесная конфигурация гексаметилентетрамина

Рассчитанные геометрические параметры каждой группы $N-(CH_2)_3$ одинаковые. Связи N-C имеют одинаковые длины равные 1,42 Å, а длина связей C-H составляет 1,12 Å. Порядки связей N-C и C-H равны, соответственно, 0,934 и 0,96.

Рассчитанные значения эффективных зарядов на свободной молекуле гексаметилентетрамина, показывают, что отрицательные заряды имеют атомы азота, значение отрицательных зарядов всех атомов азота одинаковое. Положительные заряды сосредоточены на атомах углерода и водорода, значение положительно заряженных атомов водорода одинаковое. Атомы углерода также имеют одинаковое значение. Рассчитанные длины связей, валентные углы и эффективные заряды на атомах молекулы гексаметилентетрамина показывают, что молекула гексаметилентетрамина в комплексных соединениях к центральному атому координируется через отрицательно заряженные атомы азота.

Молекулярное строение комплекса $ZnCl_2 \cdot (CH_2)_6N_4$ в настоящее время не определено. Модель комплекса $ZnCl_2 \cdot (CH_2)_6N_4$ представили в виде димера $[ZnCl_2 \cdot (CH_2)_6N_4]_2$. В димерном комплексе атомы цинка между собой соединяются мостиковой связью через атомы хлора (рис.8).

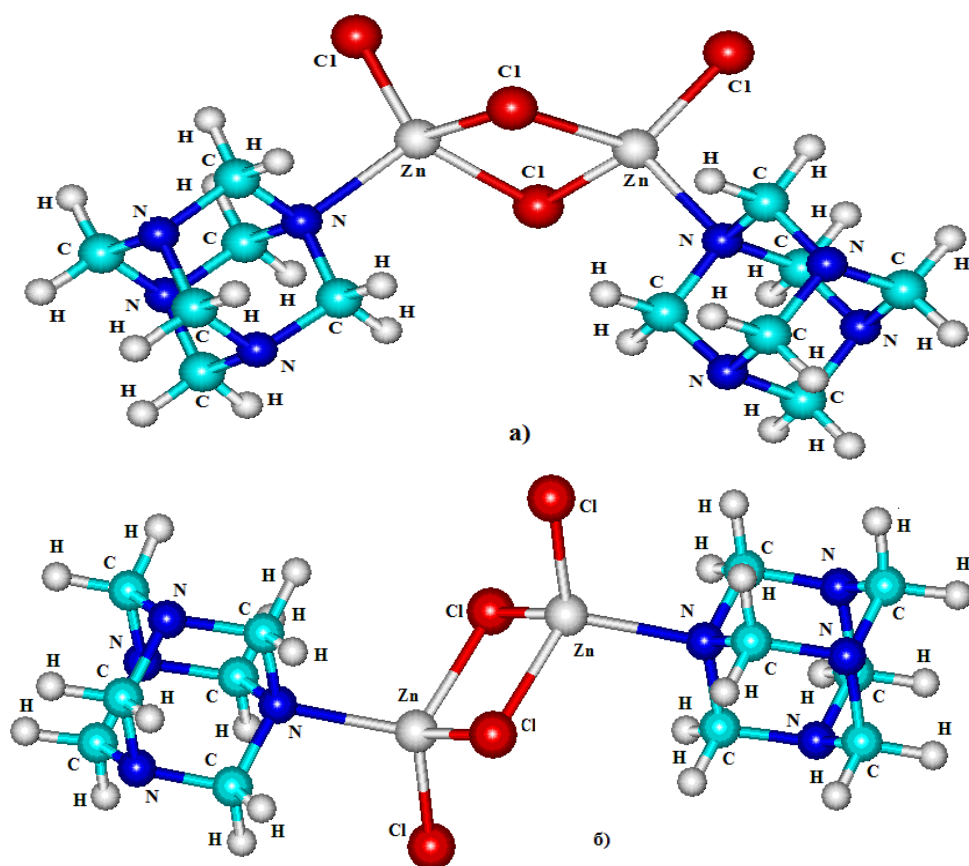


Рис.8. Равновесные конфигурации цис-формы (а) и транс-формы (б) димерного комплекса $[ZnCl_2 \cdot (CH_2)_6N_4]_2$.

В комплексном соединении центральные атомы цинка находятся в центре тетраэдра, образованном атомами хлора и двумя молекулами ГМТА. Связь металл – лиганд образуют атомы азота гексаметилентетрамина.

Если сравнить рассчитанные валентные углы в молекулах координированного ГМТА димерного комплекса $[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4]_2$ в цис- и транс-формы, то они оказались одинаковыми. Значительное изменение претерпевает угол ZnNC от $108,9^\circ$ цис-формы до $120,5^\circ$ транс-формы комплекса. Незначительное изменение претерпевают углы ZnClZn , ClZnCl , ClZnN комплекса.

Рассмотрение строения димерного комплексного соединения $[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4]_2$ показало, что гексаметилентетрамин координируется центральным атомом цинка монодентатно через атомы азота. Димерный комплекс хлорида цинка с гексаметилентетрамином может находиться в двух цис- и транс-конформациях. Анализируя изменения геометрических параметров установили, что транс-форма димерного комплекса $[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4]_2$ более устойчива, чем цис-форма.

Исследование равновесной конфигурации комплекса $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ показало, что молекулы гексаметилентетрамина монодентатно связываются с центральным атомом цинка через атомы азота. Вокруг центрального атома образуется тетраэдрическое окружение из двух молекул гексаметилентетрамина и два атома хлора (рис.9).

Изучение пространственного и электронного строения комплекса $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ показало, что в комплексах хлорида цинка с гексаметилентетрамином возможен монодентатный способ связывания через атом азота центральным атомом.

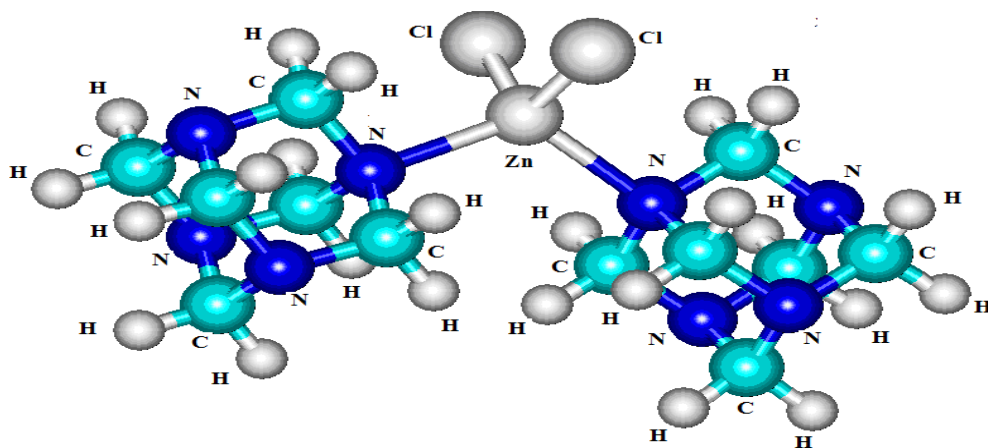


Рис. 9. Равновесная конфигурация комплекса $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$.

При этом в молекуле гексаметилентетрамина упрочняются связи C-H , C-N и ослабевают связи C-N участвующие в координации центральным атомом цинка.

Далее в работе проведены квантово-химические расчеты равновесной конфигурации комплекса $ZnSO_4 \cdot 2(CH_2)_6N_4$. В комплексе центральным атомом цинка координируется монодентатно две молекулы гексаметилентетрамина и бидентатно сульфат-ионы, которые образуют искаженный тетраэдрический комплекс (рис. 10).

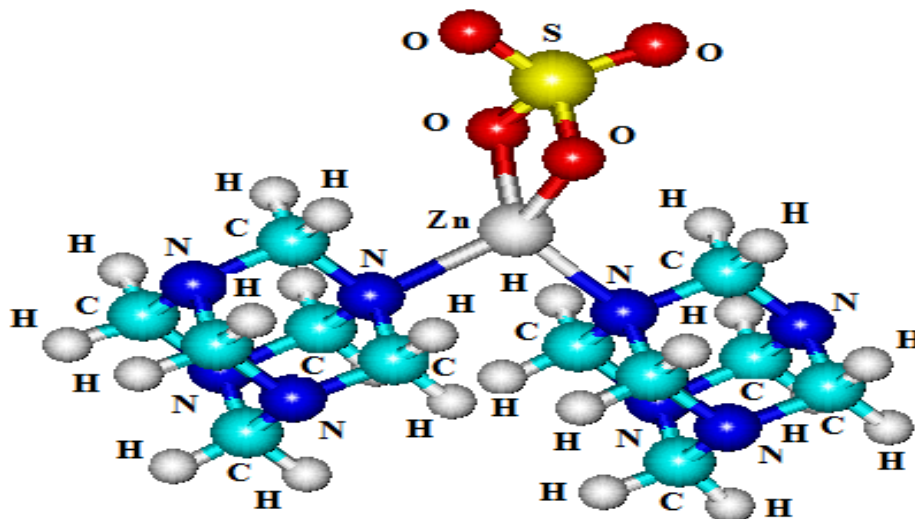


Рис. 10. Строение комплекса $ZnSO_4 \cdot 2(CH_2)_6N_4$

В координационном соединении $ZnSO_4 \cdot 2(CH_2)_6N_4$ молекула гексаметилентетрамина связывается с центральным атомом цинка только монодентатно. Сульфатная группа координируется центральным атомом бидентатно, через атомы кислорода. При этом образуется тетраэдрический комплекс $ZnSO_4 \cdot 2(CH_2)_6N_4$ бидентатной координацией сульфатной группы и монодентатной координацией молекул гексаметилентетрамина. Прочность координационной связи центрального атома с сульфатной группой прочнее, чем с молекулой гексаметилентетрамина.

Проведено квантово-химическое исследование электронной и пространственной структуры тетраэдрических комплексных соединений цинка, кобальта и никеля с гексаметилентетрамином следующего состава $CoCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4$, $NiCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4$, $ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4$, с целью оценки комплексообразующей способности металлов – цинка, кобальта и никеля методом MNDO /d.

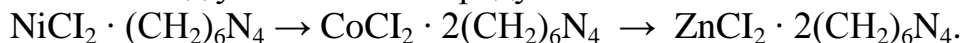
Рассчитаны значения эффективных зарядов на атомах комплексов $MeCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4$, Me – Co, Ni, Zn и в комплексах, когда две молекулы лиганда гексаметилентетрамина монодентатно связаны с центральным атомом металла, образуя тетраэдр. Распределение электронной плотности такое, что отрицательные заряды сосредотачиваются вокруг центрального атома (влияние двух атомов азота и двух атомов хлора). Образование комплекса приводит к перераспределению электронной плотности в лиганде таким образом, что заряды на атомах азота, через которые происходит координация молекулы к

атому комплексообразователя, становятся менее отрицательными. Можно полагать, судя по значению эффективных зарядов на атомах металла и хлора, что в образовании связи металл-хлор ионная составляющая больше, чем при образовании связей металл-азот. Сопоставление рассчитанных эффективных зарядов на атомах комплексов показывает, что комплекс никеля более полярен, чем комплекс кобальта и цинка.

При сопоставлении рассчитанных величин длин связей в комплексных соединениях $\text{MeCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, Me - Zn, Co, Ni, можно отметить следующее: связь Me-N в ряду комплексов $\text{Ni} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Zn}$ удлиняется, а связь Me-Cl укорачивается. Таким образом, в ряду комплексов $\text{Ni} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Zn}$ связи Me-N ослабевают, а связи Me-Cl упрочняются, что соответствует ряду Ирвинга-Вильямса. А в связях CN, CH лигандов комплекса значительных изменений не происходит, по сравнению со свободным лигандом молекулы гексаметилентетрамина.

Если сопоставить результаты квантово-химических расчетов порядков связей комплексов, то можно отметить следующее: связь NiN прочнее, чем связи CoN, ZnN; связи ZnCl прочнее, чем в связях CoCl, NiCl.

Таким образом, в комплексных соединениях хлоридов никеля, кобальта и цинка с гексаметилентетрамином возможно монодентатное связывание лигандов с центральным атомом через атом азота молекулы лиганда. Прочность связей металл - лиганд уменьшается в ряду комплексов:



Часть диссертации посвящена исследованию влияния галогенов на строение комплексных соединений цинка с гексаметилентетрамином, проведен квантово-химический расчет геометрических параметров соединений галогенидов цинка с гексаметилентетрамином следующего состава: $\text{Zn}\Gamma_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ методом MNDO/d.

Рассчитанные валентные углы NZnN уменьшаются (до $2,6^\circ$), $\Gamma\text{Zn}\Gamma$ (до 5°) в комплексных соединениях в ряду $\text{ZnI}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \rightarrow \text{ZnBr}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \rightarrow \text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. В комплексе $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ группировка атомов вокруг атома цинка имеет более правильную структуру, а в комплексах $\text{ZnI}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ и $\text{ZnBr}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ искажена.

Длина связей (табл. 3) цинк – лиганд в комплексах $\text{Zn}\Gamma_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, Γ – Cl, Br, I удлиняется (NZn) на $0,02 \text{ \AA}$, а связи цинк-галоген (ZnCl – $2,20 \text{ \AA}$, ZnBr – $2,29 \text{ \AA}$, ZnI – $2,39 \text{ \AA}$) удлиняются в ряду $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ на $0,19 \text{ \AA}$. Длина связей у лиганда CN, CH во всех трех галогенидных комплексах цинка имеет одинаковое значение.

Рассчитанные валентные углы NZnN уменьшаются (до $2,6^\circ$), $\Gamma\text{Zn}\Gamma$ (до 5°) в комплексных соединениях в ряду $\text{ZnI}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \rightarrow \text{ZnBr}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \rightarrow [\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$. В комплексе $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ группировка атомов вокруг атома цинка имеет более правильную структуру, а в комплексах $\text{ZnI}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ и $\text{ZnBr}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ искажена.

Таблица 3 - Рассчитанные длины связи в комплексных соединениях $[\text{Zn}\Gamma_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$, Γ – Cl, Br, I

Длина связи, в Å	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	$\text{ZnBr}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	$\text{ZnI}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$
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
Zn Γ	2,20	2,29	2,39

Если проследить тенденцию изменения длин и порядков связей при переходе от лиганда к комплексу, то можно заметить, что комплексообразование приводит в ряду $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ к ослаблению связи NZn, прочность остальных связей остается неизменной.

Таким образом, на основании проведенных исследований пространственного строения, распределения зарядов на атомах, длин и порядков связей, в комплексных соединениях $\text{Zn}\Gamma_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, можно заключить что, лиганды с центральным атомом цинка связываются монодентатно и прочность связей металл – лиганд увеличивается в ряду комплексов: $\text{ZnI}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \rightarrow \text{ZnBr}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \rightarrow \text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

ВЫВОДЫ

1. Методом изотермической растворимости исследованы гетерогенные равновесия в водных системах, состоящих из хлоридов и сульфатов переходных металлов и гексаметилентетрамина при 30°C. Установлены составы и концентрационные пределы образующихся фаз: хлоридов цинка, кобальта, никеля – гексаметилентетрамин – вода; сульфат кобальта – гексаметилентетрамин – вода.
2. На основании анализа пространственных и электронных строений комплексных соединений переходных металлов с гексаметилентетрамином $\text{MeCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, где Me – Zn, Co, Ni установлено, что в ряду комплексов $\text{Ni} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Zn}$ прочность связи Me-N ослабевают, а прочность связи Me-Cl упрочняются, что соответствует известному ряду Ирвинга-Уильямса.
3. Изучено влияние природы лигандов на пространственную и электронную структуру комплексных соединений $\text{Zn}\Gamma_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, где Γ – Cl, Br, I. Установлено что, лиганды с центральным атомом цинка связываются монодентатно и прочности связей металл – лиганд увеличиваются в ряду комплексов: $\text{ZnI}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \rightarrow \text{ZnBr}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \rightarrow \text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

4. Количественные характеристики порядков и длин связей необходимы при оценках прочности химических связей, свойств, строения координационных соединений металлов с другими азотсодержащими лигандами и вносят определенный вклад в развитие практического применения теоретических квантово-химических методов исследования в координационной химии.
5. Термическим разложением комплексного соединения $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ установлено, новый способ образования оксида никеля Ni_3O_4 шпинельной структуры. Полученный способ по сравнению ранее известными, является более экономичным и доступным.

Основные результаты исследований отражены в следующих работах:

1. **Маматураимова, Н. А.** Электронное и пространственное строение молекулы гексаметилентетрамина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ [Текст] / Н.А. Маматураимова. // Вестник ЖАГУ. - Жалал - Абад, - 2012. - №1. - С. 32-33.
2. **Маматураимова, Н.А.** Электронное и пространственное строение комплекса $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ [Текст] / Н.А. Маматураимова, 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 $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ [Текст] / Н.А. Маматураимова, М.А. Туленбаева// Новосибирск, 2013. - С. 11-17. Наука вчера, сегодня, завтра.
5. **Маматураимова, Н.А.** Строение комплекса $[\text{ZnSO}_4 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ [Текст] / Н.А. Маматураимова, М.А. Туленбаева., Д.Т. Алтыбаева и др. // Новосибирск, 2014. №1. - С. 97-102. Естественные и математические науки в современном мире.
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 30⁰С. [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. // Москва. -2016. №5 - 1. – С. 31-36. Актуальные проблемы гуманитарных естественных наук.
11. **Патент №1768.** Кыргызская Республика. Способ получения химического соединения оксида никеля шпинельной структуры-Ni₃O₄. [Текст] / Д.Т. Алтыбаева, М.А. Туленбаева, Н.А. Маматураимова, М.А. Ж.К. Камалов; // Бишкек. - Зарегистрировано 28.08.2015.

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°C, 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.

**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 эмпирикалык 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°C изилдөө натыйжасында 9 комплекстүү бирикме пайда болоору аныкталган.

Бул эмгекте алгачкы жолу гексаметилентетраминдин 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.

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, denticity, 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, IR spectroscopy, semi-empirical quantum-chemical calculation.

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

Results and novelty: of equilibrium five 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 complex 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 hexamethylenetetramine.

Field of application: elektrotechnik