

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА
ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**АЛ-ХОРАЗМИЙ НОМИДАГИ
УРГАНЧ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**

**“Умумий кимё” кафедраси
Кимё йўналиши 4-курс талабаси
Машарипов Рустамнинг**

Битирув малакавий иши

**Мавзу: Никель (II) стеаратнинг
аралашамидли комплекслари**

Илмий рахбар:

доц. Эшчанов Р.А.

Урганч

Режа:

Кириш

I. Адабиётлар шарҳи

1.1. Комплекс бирикмалар

1.2. Никель ва у ҳосил қилган комплекслар

1.3. Тиокарбамиднинг комплекслари

1.4. Никотинамиднинг комплекслари

II. Тажриба қисми

2.1. Ишлатилган препаратлар, ускуналар ва таҳлил усуллари

2.2. Никель (II)-стеаратнинг аралашамидли комплекслари синтези

III. Олинган моддаларнинг физик – кимёвий таҳлили

3.1. Олинган моддаларнинг дериватограммалари

3.2. Олинган бирикмаларнинг ИҚ-спектрлари

3.3. Олинган моддаларнинг квант-кимёвий ҳисоби

Хулоса

Фойдаланилган адабиётлар

Кириш

Комплекс бирикмалар кимёси замонавий кимёнинг энг қизиқарли бўлимларидан бири ҳисобланади. Бу моддалар гўёки кимёни мўъжизаларидир. Уларни тузилиши, ҳосил бўлиши, барқарорлик сабаблари хусусида мана неча юз йиллар дунёнинг буюк кимёгарлари ўртасида баҳс мунозаралар бормоқда. Шундай экан, кимёнинг бу соҳасига қизиқмасликнинг иложи йўқ. Хар бир кимёгар қалбининг бир бурчагида алкимёгарлигича қолади. У мўъжиза қилишни умри давомида орзу қилиб ўтади.

Комплекс бирикмалар кимёсининг бундай ўзига хос хусусиятларини Вернер ва бошқа олимлар ҳам тан олганлар, бежизга улар бу бирикмаларни тузилиши жиҳатидан юқори тартибли бирикмалар деб атамаганлар. Бунинг ўзи ҳам бу бирикмаларни оддий кимёвий бирикмалардан фарқ қилишини кўрсатиб туради.

Ҳозирги кунда комплекс бирикмалар турмушнинг ҳар бир соҳасига кириб бормоқда, чунки бу бирикмаларнинг ишлатилмайдиган жойи йўқ десак муболаға бўлмайди. Хох бу тиббиёт бўлсин, хох қишлоқ хўжалиги, хох техника, улар барча соҳаларда ўз ўрнини эгаллаб олганлар.

Комплекс бирикмалар асосида тайёрланаётган яримўтказгичлар табиий ёримўтказгичлар билан баҳслаша қолмай, балки уларни деярли сиқиб чиқаришга эришмоқдалар.

Табиатга мурожаат қиладиган бўлсак, организмнинг барча ҳаётий жараёнларида иштирок этадиган кимёвий бирикмалар координацион бирикмалардир. Гемоглобин, хлорофилл, антителолар, карбонилли бирикмалар, буларнинг барчаси комплекс бирикмаларга киради.

Ҳозирда қишлоқ хўжалигида ишлатилаётган биостимуляторлар, ҳосилдорликни оширувчи кўшимчалар, дефолиантлар, инсектицидлар, фунгицидлар ва кўпчилик минерал ўғитлар асосан координацион бирикмалар холида. Сабаб шундаки, бу бирикмалар таркибига макроэлементлар ҳисобланган азот, фосфор, калийдан ташқари, ўсимликлар учун оз миқдорда

бўлсада, жуда зарур бўлган микроэлементларни, яъни марганец, мис, никель, кобальт, кадмий, хром, темир кабиларни айнан комплекс бирикмалар ёрдамида ўсимликларга етказиб бериш мумкин. Юқорида келтирилган металлларни минерал ўғитлар таркибидаги азот, кислород, олтингугурт каби атомлари билан координацияланишга қодирлигини назарда тутсак, айнан комплекс бирикмалар ушбу долзарб ва муҳим вазифани аъло даражада бажара олиши яққол кўриниб қолади.

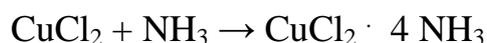
Микроэлементлар нафақат ўсимликлар, балки одам ва хайвонлар организми учун ҳам кераклиги назарда тутадиган бўлсак, бу металлларнинг витаминлар ва оқсиллар, аминокислоталар билан ҳосил қиладиган комплексларининг одамзод ҳаётидаги роли янада ошади. Ҳақиқатан ҳам ҳозирда аптекаларда сотилаётган “пиковит”, “компливит” ва ҳоказо витамин ва микроэлементлар тутган сироплар таркибига бир назар ташлайдиган бўлсак улар асосан координацион бирикмалардан иборатлигини кўришимиз мумкин бўлади.

Юқорида айтилган фикрлардан келиб чиққан ҳолда биз никель стеаратнинг ацетамид, карбамид, тиокарбамид, никотинамид, никотин кислотаси ва нитрокарбамид билан ҳосил қилган, ҳозиргача ўрганилмаган, комплекс бирикмаларини синтез қилишни ва уларни тузилишини аниқлашга уринишни ўз олдимизга мақсад қилиб қўйдик. Ушбу битирув малакавий ишимиз айнан шу мавзуга бағишланган бўлиб, бу ишда биз замонавий технологиялардан, компьютер технологияларидан иложи борича кенгроқ ва самаралироқ фойдаланишга интилдик.

I. Адабиётлар шарҳи

1.1. Комплекс бирикмалар

Узоқ вақт олиб борилган тадқиқотлар натижасида XIX асрнинг охирларига келиб, барча кимёвий бирикмалар икки туркумга бўлинди: буларнинг бири атомли (ёки содда) бирикмалар ва иккинчиси молекуляр (ёки мураккаб) бирикмалар номини олди. Кейинроқ биринчи хил бирикмалар биринчи тартибдаги бирикмалар иккинчиси эса юқори тартибдаги бирикмалар деб аталади. CuCl_2 , BF_3 , NH_3 , FeCl_3 каби биринчи тартибдаги бирикмалар каторига киритилди; уларнинг ҳосил бўлиши валентлик коидасига бўйсунди. Юқори тартибдаги бирикмалар бирор содда бирикманинг бошқа содда бирикма билан узаро бирикиши натижасида ҳосил бўлади. Масалан, мис хлорид эритмасига аммиак таъсир эттирганда бу икки содда бирикмадан молекуляр бирикма ҳосил бўлади:



Вақт утиши билан юқори тартибдаги бирикмаларнинг сони кўпайиб борди. Кейинчалик, юқори тартибли бирикмаларнинг нисбатан барқарорлиги комплекс (координацион) бирикмалар деб аталди. Тасвир 1798 йилда биринчи бўлиб комплекс бирикма ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$) ни ҳосил қилди. Комплекс бирикмаларни урганиш шуни курсатадики, комплекс ҳосил бўлиш ходисаси айрим элементлардагина учрамасдан, балки Д.И. Менделеев даврий системасининг қўшма элементларига хос бўлган ходисадир [1].

Координацион бирикма шундай бирикмаки, унинг молекуласи ёки иони марказий ион ёки атомга эга бўлиб, буни бир неча ион ёхуд молекулалар, яъни лигандлар қўраб туради.

Координацион бирикмадаги марказий атом билан бевосита бириккан лигандлар орасидаги барча боғланишлар сони марказий атомнинг координацион сони деб аталади. Координацион бирикмада марказий атом билан лигандлар орасидаги барча боғланишлар бир хил кучга эга бўлади.

Марказий ионнинг координацион сони 1 дан 12 гача булиши мумкин. Лекин 8 дан катта координацион сонлар кам учрайди. Бир валентли элементларнинг координацион сони купинча 2 га тенг булади: масалан: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Икки валентли элементларнинг координацион сони купинча туртга, баъзан учга ва олтига тенг булади; $\text{Na}[\text{PbJ}_3]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Cl_2 . Уч ва турт валентли элементларнинг координацион сони асосан олтига тенг, масалан, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Беш валентли элементларнинг координацион сони 7 га тенг булади, масалан, $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$ [2].

Умуман шуни айтиб утиш керакки, айна элементнинг координацион сони элементнинг валентлигига, лигадлар эритмасининг концентрацияси ва марказий ион радиусининг лиганд радиусига булган нисбатига боглик булади.

Марказий атом билан лигандлар координацион бирикманинг ички каватини ташкил қилади. Масалан, $[\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3]$ да олтига аммиак кобальт билан бевосита бириккан булиб, учта хлор координацион бирикманинг ташки каватига жойлашади; ташки каватдаги заррачалар ички сфера билан ионли богланган булади. Масалан, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ ни сувда эритилса, у туртга ионга ажралади:



Бу эритмадаги хамма хлорни кумуш нитрат билан AgCl холида чуқтириш мумкин.

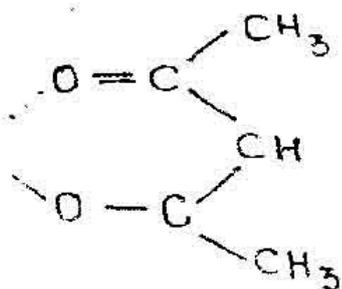
Хозирда координацион бирикмалар 4 синфга булинади.

А. Молекуляр монодентат лигандли координацион бирикмалар. Булар жумласига аммиакатлар, гидратлар хамда металл карбониллар киради. Масалан, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$.

Б. Ион лигандли координацион бирикмалар. Буларга лигандлари кислота колдигидан иборат ацидо комплекслар киради. Масалан: $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{Na}_2[\text{HgJ}_4]$, $\text{Na}_2[\text{PdBr}_4]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$ ва хакозолар. Оксо- ва гидроксокоординацион бирикмалар хам шу синфга киради.

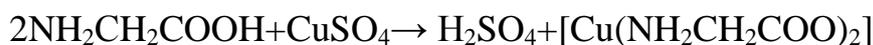
С. Циклик координацион бирикмалар таркибида бидентат ва полидентат лигандлар булиши мумкин. Масалан: $[\text{Co}[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_3]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{асос})_3]$ ва

хакозо. Агар $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ таркибидаги 6 та NH_3 ни 3 та этилендиамин молекуласига алмаштирилса, $[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3$ хосил булади. Бунда хар кайси этилендиамин молекуласи металл билан 2та σ -бог оркали бирикади. Натижада 3 та беш аъзоли халкага эга булган комплекс хосил булади. (асос – ацетилацетон – $\text{O} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{O}^-$ аниони хам беш аъзоли халка хосил килади, унда фрагментидан 3 таси марказий атом атрофида координация холатида булади.



Бундай бирикмалар хелат координацион бирикмалар деб аталади.

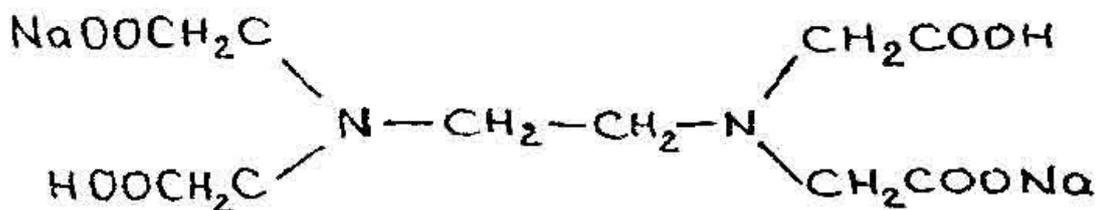
Иккинчи мисол тарикасида ички координацион бирикмаларни курсатиш мумкин. Агар полидентат лиганднинг бир атоми марказий атоми билан каволент (баъзан ионли) тарзда бирикиб, лиганднинг иккинчи атоми донор-акцептор механизми буйича марказий атом билан бириккан булса, хосил булган холатни-**ички координацион бирикма** деб аталади. Масалан: глицин номли аминокислота мис сульфат билан реакцияга киришганда миснинг ички комплекс бирикмаси хосил булади:



бис (глицинато) мис (II)

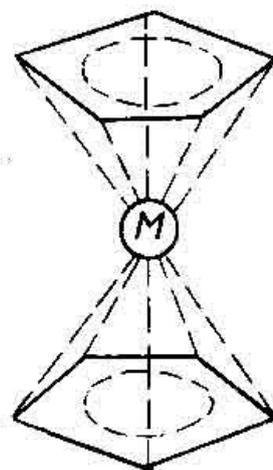
Комплексонлар, сэндвич ва π -комплекслар хам шу синфга киради.

Этилендиаминтетраацетат кислотанинг иони полидентат лигандлар жумласига киради. Бу кислота кискача ЭТДА ёки ЭДТУК билан ишораланади. Унинг икки натрийли гидротузи



трилон-Б номи билан аналитик кимёда металл ионлари микдорини аниқлашда ишлатилади. ЭДТА нинг иони олти дентатли лиганд хисобланади. Агар металнинг координацион сони 6 дан ортиқ булса, ортика уринларни эритувчи молекулалари банд килади.

Д. Сэндвич бирикмалар. 1951 йилда ферроцен $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ синтез килинди. Кейинчалик унинг сэндвич тузилишга эга эканлиги исботланди. Унинг таркибида темир иони 2 та циклопентадиенил иони C_5H_5 билан бириккан. Унинг тузилишини аниқлаган Э. Фишер ва Ж. Уилконсон Нобель мукофотини олишга сазовор булдилар. Ферроценнинг тузилиши куйидагича. Унда темирнинг координацион сони 6 та тенг.



Ферроцендаги темир урнини бошка металл, масалан, никель эгаллаши мумкин, у холда никелоцен $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ хосил булади. Бундан ташкари ферроценнинг циклопентадиенил халкалари хам алмашилиш реакцияларига киришади [3].

1.2. Никель ва у хосил қилган комплекслар

Никель (Niccolum) – Ni, даврий системанинг VIII гуруҳи элементи, тартиб рақами 28, атом массаси 58,70. Табиатда 5 та барқарор изотопи учрайди, улар 58, 60-64 лардир. 1751 йилда А. Кронштедт томонидан биринчи марта олинган. Ер қобиғининг $8 \cdot 10^{-3}\%$ ни ташкил қилади. Асосий минераллари: пентландит $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$, никелин NiAs, гарниерит $\text{Ni}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ревдинскит $(\text{Ni}, \text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Кумуш – оқ рангли пластик металл; кристалл панжараси кубсимон, зичлиги $8,90 \text{ кг/м}^3$, суюқланиш ҳарорати 1455°C , қайнаш ҳарорати 2900°C , $C_p=25,1 \text{ Ж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$; $\Delta H_{\text{суюк}}=17,5 \text{ кЖ/моль}$, $\Delta H_{\text{буғ}}=370 \text{ кЖ/моль}$. Оксидланиш даражаси +2, камдан кам холда +3 ва +4. 800°C дан юқорида оксидланади, суюлтирилган HCl ва H_2SO_4 ларда секин, HNO_3 да тез эрийди,

концентрланган нитрат кислотада пассивланади; ишқорлар эритмалари билан таъсирлашмайди, галогенлар таъсирига чидамли.

Никель аммиак билан комплекс бирикмалар аммиакатлар ҳосил қилади. Кўпинча гексаамминлар $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ ва аквотетраамминлар $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$ ҳосил қилади, бу ерда X-бир валентли анион. Кўк ёки бинафша кристалл моддалар ҳолида бўладилар, эритмаларда асосан тўқ-ҳаво рангда. Кўпчилиги сувда яхши эрийди, қайнатганда ва кислоталар таъсирида парчланади. Аммиакни никель тузларини эритмаларига ёки сувсиз тузига таъсир қилиб олинади. Никель аммиакатлар асосан никелли рудаларни аммиак билан қайта ишлашда олинади. Аквотетрааммин нитрат $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ электролиз йўли билан никеллаш компоненти ҳисобланади.

Никель дибутилдитиокарбамат $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NC}(\text{S})\text{S}]_2\text{Ni}$, суюқланиш ҳарорати 90°C , сувда эримади, ацетонда яхши, спиртда чекли эрийди. Дибутиламинни CS_2 иштирокида натрий гидроксид билан таъсирлаштириб, олинган натрий дибутилдитиокарбаматга никель сульфат кўшиб олинади. Бутадиен-стирол ва бутадиен-нитрил каучукларга стабилизатор сифатида кўшилади.

Никель диэтилдитиофосфат [бис-(O,O`-диэтилфосфородитиоато-S,S`) никель], $t_{\text{суюқ}}=104-105^\circ\text{C}$, органик эритувчиларда яхши, сувда ёмон эрийди. Cu(II), Pb(II), Cd(II), Pd(II) ларни гравиметрик ва титриметрик, Cu(II), Pb(II) ва Bi(III) ни экстрацион-фотометрик аниқлаш учун реагент ҳисобланади.

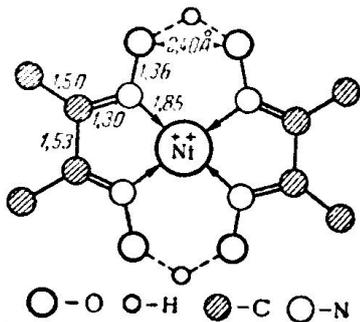
Никель 2-этилгексаноат $[\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO}]_2\text{Ni}$. Сувда эримади, ўсимлик мойи ва органик эритувчиларда яхши эрийди. Сиккатив (совутдаги шакли – тўқ-яшил эритма, 10% никель ва 74% учмайдиган моддалар тутати) [4].

Никель карбонилни трифенилфосфин билан таъсирлашишидан $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ таркибли кўк игнасимон кристаллар олинади. Уларни парамагнит хусусиятга эга. Диамагнит шакли $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{NO})_2$ ҳам синтез қилинган.

Никельни цианамидли комплекс бирикмалари ҳам маълум. Улардан бири бу $Ni_2(CO)_2(NCNR_2)_2$ (бу ерда $R-CH_3$) таркибли диамагнит комплекс. У пушти-қизил рангли кристаллар шаклида бўлади, ҳавога сезгир, вакуумда қиздирганда Ni , CO ва $(CH_3)_2NCN$ ҳосил қилиб парчаланadi.

Никельни бир қатор цианидли комплекслари ҳам маълум. Уларга $K_3[Ni(CN)_4]$, $K_4[Ni_2(CN)_6]$ ва $K_4[Ni(CN)_4]$ лар киради.

Диметилглиоксим билан ҳам сувда эримайдиган комплекс бирикма ҳосил қилади. Бу реакция биринчи марта Л.А.Чугаев томонидан 1906 йилда амалга оширилган ва ҳозирда аналитик кимёда никельни очиш реакцияси сифатида қўлланилади. Бу реакция сув-аммиакли муҳитда бориб бунда сувда жуда ёмон эрийдиган қизил чўкма ҳосил бўлади.



Никель ацетилацетонатлари ҳам мавжуд бўлиб, улар кристалл холда учрайди. Бунда унинг формуласи $[Ni(C_5H_7O_2)_2]_3$ бўлади. Бу бирикманинг сувли эритмасининг беқарорлик константаси $2 \cdot 10^{-11}$ га тенг.

Никель циклопентадиенил билан ҳосил қилган бирикмаси яшил рангда бўлиб, унинг таркиби $Ni(C_5H_5)_2$ га мос келади.

Никель нитрил ёки изонитрилни 6 гача молекуласини тутиши мумкин. Нитрил комплекслари қуйидаги формулага мос келади: $[Ni(NCCCH_8)_6][NiI_4]$. Никель турли сонли ацетонитрил тутган бирикмалар ҳосил қилиб, улар бири-биридан ранги билан фарқ қилади: $[Ni(NCCCH_3)_6](ClO_4)_2$ – тўқ-қизил, $[Ni(NCCCH_3)_4](ClO_4)_2$ – кўк ва $[Ni(NCCCH_3)_2](ClO_4)_2$ – очик-яшил рангли.

NiF_3 олиш имконияти йўқ, аммо $150^\circ C$ да $NiCl_2$ ни фторлаш натижасида қўнғир рангли, ҳавода кучли буғланадиган Ni_2F_5 таркибли модда олинган. $3KCl + NiSO_4$ аралашмасини $340^\circ C$ да фторлаш натижасида $K_3[NiF_6]$ бирикма олишга муваффақ бўлинди.

$NiCl_2$ га N_2O_5 ни мўл миқдори билан таъсир қилиб $NO_2[Ni(NO_3)_4]$ таркибли комплекс олинган. У вакуум остида парчаланишида никель (III)-нитрат олинади [5].

1.3. Тиокарбамиднинг комплекслари

Тиокарбамид (ТК) – H_2NCSNH_2 карбамид каби иккита донор атоми – амин гуруҳини азоти ва тиогуруҳни олтингугуртини тутати. Эркин ва комплекс тиокарбамидни нормал тебранишлари Ю. Я. Харитонов томонидан таҳлил қилинган [6].

Воронеж университети олимлари В.Н. Семенов ва А.В.Наумовларнинг металл сульфиди пленкаларини тиокарбамиддан олиш бўйича олиб борилган ишлари диққатга сазовор. Нега айнан тиокарбамид олинадиган саволга жавоб сифатида тиокарбамидни кўпгина металллар катионларига мойиллиги юқори бўлишини келтириш мумкин [7].

Тиокарбамид молекуласи металл ионига олтингугурт атоми орқали координирланади ва монодентант лиганд ҳисобланади [8]. Координацион сони 4 бўлган комплексларда марказий атом sp^3 -гибридланган ҳолатда бўлади, шунинг учун унинг атрофи деярли тетраэдрик шаклда бўлиши мумкин. Шунинг айтиш керакки, тиокарбамидли комплекс бирикмалар молекулалари ёки ионлари паст симметрик бўлади. Масалан, $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ заррачаси C_s нуқтавий гуруҳи симметриясига эга [9]. Шу вақтнинг ўзига унинг атрофи симметрияси юқори тартибда бўлади: $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{X}_2]$ (бу ерда X-галоген) типдагилар учун C_{2v} нуқтавий гуруҳ, $[\text{Cd}(\text{thio})_3\text{Cl}]$ тип учун C_{3v} нуқтавий гуруҳ, $[\text{Cd}(\text{thio})_4](\text{NO}_3)_2$ тип учун T_d нуқтавий гуруҳ билан тавсифланади.

Маълумки, металл тузини комплекс ҳосил қилувчи тутган эритмасида бир қатор комплекс шакллари мавжуд бўлиб, уларни тақсимланиши эритманинг брутто-таркибига боғлиқ бўлади. Адабиётлардаги маълумотлардан фойдаланган ҳолда бу тақсимланишни кадмий тузи учун аниқлашга муваффақ бўлдик [10,11]. Туз табиати ва эритма таркибига боғлиқ ҳолда ички сфера таркибига тиокарбамиддан ташқари Cl^- , Br^- , I^- , CH_3COO^- , шунингдек, SO_4^{2-} лар ҳам кириши мумкин.

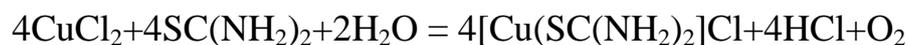
Дастлабки координацион бирикмаларнинг таркиби ва тузилишини олинадиган пленкалар шаклига таъсири ҳам қизиқиш уйғотади. Масалан,

галогенидли лигандларнинг радиусига боғлиқ холда $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{I}_2]$ қаторида чўкаётган кадмий сульфиднинг структураси вюрцитлидан сфалеритгача ўзгариб туради.

Сульфид пленкалар хоссаларига комплекс ҳосил қилувчининг таъсирини ўрганишнинг яна бир аспекти бу металл-катион ҳосил қилувчининг оксидланиш даражасини назорат қилишдир. Бунга мисол сифатида мис (I) сульфид пленкаси олишни мисол қилиш мумкин.

Мис (II) хлоридни тиокарбамид билан комплекс ҳосил қилиши оксидланиш-қайтарилиш реакцияси билан бориб, бунда мис (I) гача қайтарилади [12]. Бу жараёндан олдин тиокарбамиднинг координацияланиши содир бўлади, бунда лигандларнинг ўзаро таъсирлашиши натижасида комплекснинг ички сферасидаги Cu-Cl боғ гомолитик узилади [13]:

[14] ишда эса ажралган Cl⁻ сувни оксидлайди деб ҳисобланади, бунда жараёни умумий схемаси қуйидагича бўлади:



Тиокарбамидни эркин молекуласида C-S боғни тартиби 1,5 бўлиб, металл ионига координацияланганда унинг тартиби бирга яқинлашади [15]. C-N боғ тартиби эса аксинча ошади, бунга сабаб, азотни тақсимланмаган электронлар жуфтани π-туташишга жалб бўлишидир. Термик таъсир кўрсатилганда электронларни бундай тақсимланиши янада кучаяди, бунинг натижасида C-S боғ диссоциланиши сабабли комплекс деструкцияга учрайди. Шундай қилиб, тиокарбамидни металл иони билан таъсирлашиши натижасида деструкциясини умумий холда қуйидагича ифодалаш мумкин:

I. Тиокарбамидни туташ π -системасига эга “эркин” молекуласи. II. Металл ионига координацияланиши ва C-S боғнинг тартибини пасайиши. III. Термик активланиш ва органик қолдиқ ажралиши билан C-S боғни узилиши. Бу схема пиролизни умумий ҳолатини ифодалаб, органик қолдиқни қатор ўзгаришларига эга бўлган мураккаб схемасини акс эттирмайди [16].

Хусусан, C-S боғни парчаланишига комплексларни изомерланиши ва ички сфера лигандларини ташқи сферага чиқиши билан борадиган жараёнлар ҳам туртки бўлиши мумкин. Ички сферадаги ўзгаришлар лигандлар дентантлиги ўзгаришида содир бўлиши мумкин бўлса, лигандларни ташқи сферага чиқишини координацион сони пасайган интермедиятлар ҳосил бўлиши деб қараш мумкин. Масалан, $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{I}_2]$ бирикмани термодеструкциясида оралиқ маҳсулот сифатида $[\text{Cd}(\text{thio})\text{I}_2]$ ҳосил бўлгани маълум бўлди, бунга сабаб парчаланиш натижасида битта тиокарбамид молекуласининг ташқи сферага чиқишидир:



Кадмийни тиокарбамидли бирикмаларида октаэдрлар ҳосил қилиш усуллари қизиқарли. Кадмий бис –(этилентиокарбамид)-роданидда ва кадмий бис – (тиокарбамид)-роданидда (NSC) кислота қолдиғи кўприк вазифасини бажаради, шу вақтнинг ўзида кадмий бис(тиокарбамид)формиат ва ацетатларда кўприк вазифасини тиокарбамиддаги олтингугурт бажаради, аммо бундай функция формиат ва ацетат гуруҳлари учун ҳам хос бўлади.

1.4. Никотинамиднинг комплекслари

Никотин кислота амиди – $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCONH}_2$; суюқланиш ҳарорати $131-132^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,72$, сувда, органик эритувчиларда яхши эрийди. Ҳайвон ва ачитқилар ҳужайраларида учрайди. Организмда триптофандан синтез қилинади. Никотинамид коферментлар сифатида фаолият кўрсатади. Цианпиридин ёки β -алкилалмашинган пиридин ёки хинолинни оксидлаб олинади.

Никотин кислота амиди – НКА (никотинамид) ўз таркибида азотни иккита донор атомини ва кислородни битта карбонилли атомини тутди. Комплекс ҳосил қилишда моно – ёки бидентант лиганд бўлиши мумкин. Унинг ҳосилалари металл табиатига ва синтез шароитларига боғлиқ ҳолда моно – ва бидентант лиганд бўлишлари мумкин. Никотинамид сув-спиртли эритмаларда икки валентли марганец, темир, кобальт ва никель билан $MX_2 \cdot 2HKA$ таркибли комплекслар ҳосил қилиши мумкин. Сувли эритмадан темирни $FeCl_2 \cdot HKA \cdot 6H_2O$ ва $FeSO_4 \cdot HKA \cdot 6H_2O$ таркибли бирикмалари ажратиб олинган. Кобальт ва мисни никотинамид билан ҳосил қилган бирикмаларини ИҚ-спектрларини тахлили натижасида координация азот гетероатоми орқали содир бўлиши аниқланган. $CoCl_2 \cdot 2HKA$ ва шунга ўхшаш бирикмаларнинг ИҚ-спектрларини узун тўлқинли соҳада ўрганган ва диффуз қайтарилишни электрон спектрларига асосланган ҳолда марказий атомнинг октаэдрик конфигурацияли полимер тузилиши аниқланган. Никотинамидни бошқа барча комплексларидан фарқли ҳолда $Co(HKA)_4 \cdot (H_2O)_2 \cdot (NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ бирикма халқасининг валент тебранишлари ўзгаришга учрамайдилар, шу билан бирга $\nu(CO)$ чизиғи қиймати координирланмаган никотинамидга нисбатан 78см^{-1} га пасаяди ва бу никотинамидни карбонил гуруҳ кислороди атоми орқали координирланганлиги натижаси бўлади. Шунингдек никотинамидни аралашгалогенидди, роданидди ва тиоцианатли комплекслари ҳам ўрганилган. Ацидолигандлар, НКА ни координирланиш усуллари аниқланган ва ажратилган моддаларни тузилишлари таклиф қилинган. Марганец, темир, кобальт, никель, мис, рух, кадмий, висмут ва молибденни никотинамид ва унинг галоген, аралашгалоген, нитрат ва сульфат гуруҳлар тутган ҳосилалари билан комплекслари олинди ва электрон, ИҚ-, КР-спектроскопия ҳамда рентгеноструктур анализ ёрдамида тахлил қилинди.

$Co \leftarrow HKA$ моделини никотинамидни ички майдони ўзгармас бўлган шароитда ўлчаш координация азот гетероатоми орқали борганда $\nu(\text{халқа})$ ошишини кўрсатди. $\nu(CO)$ ни частотасини ўзгармаганлиги ҳамда $\nu(NH)$ ни

частотасини ошиши металл атоми амин гуруҳи азоти ва карбонил гуруҳи кислороди атомлари билан боғланмаганлигини кўрсатади.

II. Тажриба қисми

2.1. Ишлатилган препаратлар, ускуналар ва таҳлил усуллари

Никель стеаратини иккита амид билан ҳосил қилган комплекс бирикмалар синтез қилиш учун биз дастлаб никель стеаратини синтез қилдик. Бунинг учун “чда” маркали стеарин кислота, “чда” маркали никель купороси ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ишлатдик. Лигандлар сифатида “чда” маркали ацетамид (CH_3CONH_2) (АА), карбамид ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) (К), тиокарбамид ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) (ТК), никотинамид ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$) (НА), нитрокарбамид ($\text{NH}_2\text{CONHNO}_2$) (НК) ва никотин кислота ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$) (НКТ) ишлатилди.

Азот Дюмани микрометоди бўйича, углерод ва водород кислород токида ёқиш йўли билан аниқланди.

Ютилишни ИҚ-спектрлари SPECORD 75 IR спектрофотометрда ($400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$) ва Nicolet фирмасининг 360 системасидаги AVATAR қурилмасида ($400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$) ёзиб олинди.

Никель молекуласини квантомеханик ҳисоблари ССПМО ЛКАО яримэмпирик методини МОРАС РМ-3 яқинлашувидаги дастурда ўтказилди.

Термик анализ Паулик-Паулик-Эрдей системасидаги дериватографда 10 град/мин тезлик билан $0,1\text{ г}$ намунада, гальванометрлар сезгирлиги Т-900, ТГ-100, ДТА-1/10, ДТГ-1/10 бўлганда ўтказилди. Ёзувлар атмосферали шароитида газларни доимий равишда насос билан сўриб турган холда ўтказилди. Ушлагич сифатида 7 мм диаметрли қопқоқсиз платина тигели ишлатилди. Эталон сифатида Al_2O_3 ишлатилди.

2.2. Никель (II)-стеаратнинг аралашамидли комплекслари синтези

2.2.1. НИКЕЛЬ СТЕАРАТИ СИНТЕЗИ

25,56 г стеарин кислота олиб, уни сувдаги суспензияси тайёрланди. Бу суспензия устига 3,6 г натрий гидроксидни сув эритмасидан қўйдик, олинган аралашмани яхшилаб аралаштирдик ва бир оз вақт қўйиб қўйдик. Маълум вақт ўтгач ва эритма аралаштирилганда совунга хос бўлган кўпиклар ҳосил бўла бошлагач аралашмага 12,645 г никель купоросини сувли эритмани аралаштириб турган холда аста-секинлик билан қўшилди. Бунда аралашманинг бутун хажми бўйлаб чўкма ҳосил бўлди. Шундан кейин чўкма сув насоси ёрдамида филтрлаб олинди. Филтрда қолган чўкмани реакцияга киришмай қолган стеарин кислотадан тозалаш мақсадида этил спирти билан бир нечта марта ювдик. Кейин чўкма яна филтрланди ва очиқ ҳавода қуритилди.

Никель стеаратни ранги кўк-яшил, суюқланиш ҳарорати 110°C. Девидатограммалар тахлили натижасида унинг молекуласида 4 та сув бўлиши аниқланди.

2.2.2. НИКЕЛЬ СТЕАРАТНИ АРАЛАШАМИДЛИ

КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРИ СИНТЕЗИ

Комплекс бирикмалар синтези учун механохимёвий усул танланди. Бундай танловни сабаби, бу усул ҳозирда кенг қўлланилиб, илғор усуллардан ҳисобланади. Бундан ташқари қаттиқ фазали синтезлар амалга ошириш долзарб усуллардан биридир. Бунда эритувчи танлаш каби қийинчиликлардан озод бўладим. Бундан ташқари синтез қилинган моддани тозалик даражаси ошади.

Битирув малакавий иши бажариш давомида қуйидаги моддалар синтез қилинди:

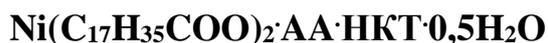


Синтез учун олинган моддалар 1:1:1 нисбатларда аралаштирилди, хона ҳароратида чинни хавончада эзилди. Бунда 15 минут ишқалангач, 5 минут хавонча ва эзгич скальпель билан тозаланди ва ишқалаш яна давом қилдирилди. Бу жараён камида 12 марта такрорланди. Ўнинчи такрорлашдан кейин

аралашмани суюқланиш ҳарорати дастлабки моддаларнинг суюқланиш ҳароратларидан фарқ қилди ва фракцияларга ажралмасдан бирданига суюқланиш кузатилди, бу эса маълум доимий таркибли бирикма ҳосил бўлганидан далолат беради.

Барча бирикмалар бир хил методикада олинган.

3,395 г никель стеаратини 0,295 г ацетамид ва 0,525 г нитрокарбамид билан хона шароитида 3 с агат хавончада ишқаладик.



3,395 г никель стеаратини 0,295 г ацетамид ва 0,615 г никотин кислота билан хона шароитида 3 с агат хавончада ишқаладик.



3,395 г никель стеаратини 0,3 г карбамид ва 0,525 г нитрокарбамид билан хона шароитида 3 с агат хавончада ишқаладик.



3,395 г никель стеаратини 0,3 г карбамид ва 0,615 г никотин кислота билан хона шароитида 3 с агат хавончада ишқаладик.



3,395 г никель стеаратини 0,38 г тиокарбамид ва 0,525 г нитрокарбамид билан хона шароитида 3 с агат хавончада ишқаладик.



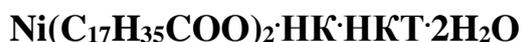
3,395 г никель стеаратини 0,38 г тиокарбамид ва 0,615 г никотин кислота билан хона шароитида 3 с агат хавончада ишқаладик.



3,395 г никель стеаратини 0,61 г никотинамид ва 0,525 г нитрокарбамид билан хона шароитида 3 с агат хавончада ишқаладик.



3,395 г никель стеаратини 0,61 г никотинамид ва 0,615 г никотин кислота билан хона шароитида 3 с агат хавончада ишқаладик.



3,395 г никель стеаратини 0,525 г нитрокарбамид ва 0,615 г никотин кислота билан хона шароитида 3 с агат хавончада ишқаладик.

Олинган бирикмаларнинг кимёвий тахлили натижалари жадвал 1 да келтирилган.

Жадвал 1.

Никель стеаратни ацетамид, карбамид, тиокарбамид, никотинамид, нитрокарбамид ва никотин кислота билан ҳосил қилган бирикмаларининг элементар анализи натижалари (st- C₁₇H₃₅COO[•])

Бирикма	M%		C%		H%		N%		S%	
	Топ.	Ҳис.	Топ.	Ҳис.	Топ.	Ҳис.	Топ.	Ҳис.	Топ.	Ҳис.
Ni(st) ₂ :AA·HK·H ₂ O	7,50	7,46	59,15	59,16	9,85	9,86	7,05	7,08	-	-
Ni(st) ₂ :AA·HKТ·0,5H ₂ O	7,20	7,23	64,65	64,70	10,0	9,80	3,50	3,43	-	-
Ni(st) ₂ :TK·HK	7,40	7,32	56,60	56,57	9,75	9,55	8,50	8,68	4,00	3,97
Ni(st) ₂ :TK·HKТ	7,20	7,16	62,50	62,62	9,45	9,59	5,00	5,10	4,00	3,88
Ni(st) ₂ :K·HK	7,45	7,47	57,70	57,72	9,60	9,45	9,00	8,86	-	-
Ni(st) ₂ :K·HKТ	7,40	7,30	63,80	63,86	9,50	9,78	5,15	5,20	-	-
Ni(st) ₂ :HA·HK	7,00	6,92	60,50	60,56	9,30	9,27	8,20	8,22	-	-
Ni(st) ₂ :HA·HKТ	6,80	6,78	65,90	66,21	9,50	9,31	5,00	4,83	-	-
Ni(st) ₂ :HK·HKТ	7,00	6,92	60,50	60,49	9,15	9,14	6,50	6,56	-	-

III. Олинган моддаларнинг физик – кимёвий тахлили

3.1. Олинган моддаларнинг дериватограммалари

Ni(st)₂:AA·HK·0,5H₂O бирикманинг дериватограмма эгрисида 128, 200, 315°C да учта эндотермик ва 250, 360, 410°C да экзотермик эффектлар кузатилди. 128°C даги эндотермик эффект сув молекуласини чиқишига мос келади. ТГ эгрисида масса йўқотилиши 1,10% (ҳисоблангани 1,14%). Кейинги термоэффектлар ацетамид, нитрокарбамид ва стеарат гуруҳларини парчаланишига мос келади.

Ni(st)₂:AA·HKТ·0,5H₂O дериватограммасида эндоэффектлар 110, 250 ва 358°C да ҳамда экзоэффектлар 425, 518 ва 652°C да кузатилди. Биринчи

эндоэффект сув молекуласини чиқишига мос келади. ТГ эгриси бўйича масса йўқотилиши 1,00% (ҳисобланган 1,10%). Иккинчи эндоэффект ацетамид молекуласини парчаланишига мос келади. 358°C даги эндоэффект стеарат гуруҳини парчаланиши бошланишини кўрсатади. Қолган эффектлар парчаланишдан ҳосил бўладиган маҳсулотларни ёнишига мос келади.

Ni(st)₂·ТК·НК модданинг дериватограммасида 3 та эндо ва 2 та экзоэффект кузатилади. Эндоэффектлар: 200, 343 ва 780°C; экзоэффектлар: 690 ва 800°C. Биринчи эндоэффект нитрокарбамидни парчаланишига мос келса, иккинчи эндоэффект тиокарбамидни никель сульфид ҳосил қилишига мос келади. Экзоэффектлар никель сульфиддан никель сульфат ҳосил бўлишини билдиради. Қолган экзоэффектлар термолиз маҳсулотларини ёнишига мос келади.

Ni(st)₂·К·НК таркибли бирикманинг дериватограммаси олинганда унда 2 та эндо ва учта экзоэффект борлиги аниқланди. Булар 150, 562°C даги эндо ва 300, 450, 623°C даги экзоэффектлардир. Биринчи эндоэффект карбамид молекуласининг парчаланишига мос келади. Қолган эндо ва экзоэффектлар стеарат иони, нитрокарбамид молекулаларининг парчаланишига ва термолиз маҳсулотини ёнишига мос келади.

Ni(st)₂·К·НКТ нинг термограммасида 152, 245 ва 358°C да 3 та эндоэффект кузатилди. Бунда биринчи термоэффект карбамид молекуласини парчаланишига мос келади. Кейинги термоэффектлар никотин кислотани парчаланишига ва ёниш маҳсулотларини ҳосил бўлишига мос келади.

3.2. Олинган бирикмаларнинг ИҚ-спектрлари

Ni(st)₂·АА·НК·0,5H₂O таркибли бирикманинг ИҚ-спектрлари:

3465 -ν (OH)_{H₂O}, 3418 - ν_{as} (NH₂)_{НК, АА}, 3237 - 2δ (NH₂)_{АА, НК}, **1720 - ν (CO)_{НК}**,
 δ (NH₂)_{НК}, **1656 - ν (CO)_{АА}**, δ (NH₂)_{АА}, 1622 - δ (НОН)_{H₂O}, 1619 - δ (NH₂)_{АА, НК},
 1572 - ν_{as} (COO), 1562 - ν_{as} (NO₂)_{НК}, **1478 - ν (CN)_{НК}**, **1406 - ν_s (COO)**, ν (CN)_{АА},
 1352 - δ (CH₃)_{АА}, ν_s (NO₂)_{НК}, 1143 - ρ (NH₂)_{АА}, 1089 - ρ (NH₂)_{НК},
 1060 - ν (CN)_{НК}, 1028 - ρ (CH₃)_{АА}, **967 - ν (CC)_{ал.}**, ν (CN)_{НК}, 913 - ν (CC)_{АА},
 885 - ν (CC)_{АА}, 830 - ν (CC)_{АА}, 751 - δ (NH₂)_{НК}, 677 - δ (COO)_{ал.},
 623 - δ (NCO)_{НК}, 549 - δ (NCO)_{АА}, 461 - δ (CCN)_{АА}.

Ni(st)₂·AA·HKT·0,5H₂O модданинг спектрлари:

(OH)_{H₂O}, 3386 - ν_{as} (NH₂)_{AA,TK}, 3278 - ν_s (NH₂)_{TK}, 3178 - 2 δ (NH₂)_{AA,TK}, 1678 - δ (NH₂)_{TK}, δ (HNC)_{TK}, **1653** - ν (CO)_{AA}, δ (NH₂)_{AA}, 1616 - δ (HOH)_{H₂O}, δ (NH₂)_{AA}, 1541 - ν (COO), 1478 - ν (CN)_{TK}, **1417** - ν (CN)_{AA}, ν_s (COO), 1354 - δ (CH₃)_{AA},

δ (CH₃)_{au.}, 1125 - ρ (NH₂)_{AA}, 1089 - ν (CN)_{TK}, 1035 - ρ (CH₃)_{AA}, **967** - ν (CC)_{au.}, 907 - ν (CC)_{AA}, 826 - ρ (NH₂)_{TK}, **724** - ν (CS)_{TK}, 677 - δ (COO), **624** - δ (CS)_{TK}, 549 - δ (NCO)_{AA}, 488 - δ (NCN)_{TK}, 467 - δ (CCN)_{AA}, 417 - δ (NCS)_{TK}.

Ni(st)₂·TK·HK:

3460 - ν (OH)_{H₂O}, 3396 - ν_{as} (NH₂)_{AA,AHK}, 3199 - 2 δ (NH₂)_{AA, AHK}, 1674 - ν (CO)_{AHK}, δ (NH₂)_{AHK}, **1652** - ν (CO)_{AA}, δ (NH₂)_{AA}, 1625 - δ (NH₂)_{AA,AHK}, δ (HOH)_{H₂O}, **1600** - ν_K , 1550 - ν_{as} (COO), 1500 - ν_K , 1440 - ν_s (COO), **1421** - ν (CN)_{AA}, ν_s (COO), 1342 - δ (CH₃)_{AA}, 1201 - δ (CCN)_{AHK}, 1152 - ρ (NH₂)_{AA}, 1113 - ρ (NH₂)_{AHK}, δ (CCN)_{AHK}, **1063** - δ (CCN)_{AHK}, ν (CO)_{AHK}, **1033** - ν_K , 990 - ν (CC)_{AHK}, **953** - ν (CC)_{au.}, 911 - ν (CC)_{AA}, 830 - ν (CC)_{AHK}, δ (CCC)_{AHK}, 790 - ν (CCN)_{AHK}, 750 - δ (CCN)_{AHK}, **706** - δ (CO)_{AHK}, **674** - δ (COO), δ (CO)_{AHK}, 622 - δ (CO)_{AHK}, 554 - δ (NCO)_{AA}, 475 - δ (CCN)_{AA}.

Ni(st)₂·K·HK:

(OH)_{H₂O}, 3425 - ν_{as} (NH₂)_K, 3355 - ν_{as} (NH₂)_{AHK}, 3280 - 2 δ (NH₂)_K, 3203 - 2 δ (NH₂)_{AHK}, 1678 - ν (CO)_{AHK}, δ (NH₂)_{AHK}, **1673** - ν (CO)_K, δ (NH₂)_K, 1611 - δ (NH₂)_{K,AHK}, δ (HOH)_{H₂O}, **1600** - ν_K , 1590 - ν_K , 1580 - ν_{as} (COO), 1480 - ν_K , **1476** - ν (CN)_K, 1420 - ν_s (COO), 1342 - ν (CN)_{AHK}, δ (CH₃)_{au.}, 1201 - δ (CCN)_{AHK}, 1160 - ρ (NH₂)_{AHK}, 1120 - δ (CCN)_{AHK}, **1050** - δ (CCN)_{AHK}, ν_K , **1032** - ρ (NH₂)_K, ν_K , 980 - ν (CC)_{AHK}, **948** - ν (CC)_{au.}, 911 - ν (CC)_{AHK}, 837 - δ (CCC)_{AHK}, 790 - δ (NH₂)_K, **706** - δ (CO)_{AHK}, 673 - δ (COO), **622** - δ (CO)_{AHK}, 600 - δ (CNC)_{AHK}, δ (NCO)_K, 535 - δ (NCN)_K, δ (CO)_{AHK}, δ (CCC)_{AHK}.

Ni(st)₂·K·HKT:

(OH)_{H2O}, 3400 - ν_{as} (NH₂)_{HK}, 3361 - ν (NH₂)_{AHK}, 3240 - 2 δ (NH₂)_{HK}, 3199 - 2 δ (NH₂)_{AHK}, **1720** - ν (CO)_{HK}, δ (NH₂)_{HK}, 1675 - ν (CO)_{AHK}, δ (NH₂)_{AHK}, 1612 - δ (NH₂)_{AHK, HK}, δ (HOH)_{H2O}, **1600** - ν_K , 1572 - ν (NO₂)_{HK}, 1544 - ν_{as} (COO)_{au.}, **1477** - ν (CN)_{HK}, 1421 - ν_s (COO), 1344 - δ (CH₃)_{au.}, 1201 - δ (CCN)_{AHK}, 1107 - ρ (NH₂)_{AHK}, 1064 - δ (CCN)_{AHK}, ν (CN)_{HK}, **1043** - δ (NH₂)_{AHK}, ν_K , **1032** - ν_K , δ (CCN)_{AHK}, **965** - ν (CC)_{au.}, 911 - ν (CC)_{AHK}, 826 - ν (CC)_{AHK}, δ (CCC)_{AHK}, 788 - δ (NH₂)_{HK}, δ (CCN)_{AHK}, **706** - δ (CO)_{AHK}, 678 - δ (COO)_{au.}, **621** - δ (CO)_{AHK}, 550 - δ (NCO)_{HK}, 481 - δ (CO)_{AHK}, δ (CCC)_{AHK}.

Ni(st)₂·HA·HK:

(OH)_{H2O}, 3485 - ν_{as} (NH₂)_{TK}, 3345 - ν (NH₂)_{AHK}, 3280 - ν_s (NH₂)_{TK}, 3180 - 2 δ (NH₂)_{TK, AHK}, 1684 - ν (CO)_{AHK}, δ (NH₂)_{AHK}, 1674 - δ (NH₂)_{TK}, δ (HCN)_{TK}, 1625 - δ (NH₂)_{AHK}, δ (HOH)_{H2O}, **1600** - ν_K , 1579 - ν_K , 1563 - ν_{as} (COO), 1544 - ν_K , 1500 - ν_K , 1476 - ν (CN)_{TK}, 1457 - ν_K , 1419 - ν_s (COO), ν (CN)_{AHK}, 1343 - δ (CH₃)_{au.}, 1201 - δ (CCN)_{AHK}, 1086 - δ (CCN)_{AHK}, ν (CO)_{AHK}, ν (CN)_{TK}, **1049**, **1026** - ν_K , δ (CCN)_{AHK}, **964** - ν (CC)_{au.}, 911 - ν (CC)_{AHK}, δ (CCC)_{AHK}, 831 - ν (CC)_{AHK}, 789 - ρ (NH₂)_{TK}, δ (CCN)_{AHK}, **726** - ν (CS)_{TK}, **707** - δ (CO)_{AHK}, 678 - δ (COO), **622** - δ (CS)_{TK}, δ (NCS)_{TK}, δ (CO)_{AHK}, 485 - δ (NCN)_{TK}, 439 - δ (NCS)_{TK}.

3.3. Олинган моддаларнинг квант-кимёвий ҳисоби

Квантокимёвий ҳисоблар Hyper Chem 6.05 дастурида олиб борилди.

Ni(st)₂·K·HKТ моддаси учун математик моделлаштиришнинг semi-empirical усулидан фойдаландик. Геометрик оптималлаштириш МОРАС РМ-3 дастурида олиб борилди. Текшириш диапазони 0,1 ккал/(А·моль) энергия қадами билан 1950 циклда борди. Оптимал молекула шакли 226 циклда энг кам энергия бўйича топилди. Олинган натижалар қуйидагича:

HyperChem log start -- Sun May 18 11:23:44 2008.

Geometry optimization, SemiEmpirical, molecule = (untitled).

PM3

PolakRibiere optimizer

Convergence limit = 0.0100000 Iteration limit = 50

Accelerate convergence = YES

Optimization algorithm = Polak-Ribiere

Criterion of RMS gradient = 0.1000 kcal/(A mol) Maximum cycles = 1950

RHF Calculation:

Energy=19.637602 Gradient=0.097910 Converged=YES (155 cycles 332 points).

Bond=1.54347 Angle=5.17171 Dihedral=1.15194 Vdw=11.7705 H-bond=0

Electrostatic=0.

HyperChem log stop -- Sun May 18 17:10:06 2008. HyperChem log stop -- Sun May 18 16:52:10 2008.

Молекуланинг фазовий тузилиши ҳам Hyper Chem 6.05 дастурида моделлаштирилди.

Бу моделни кўрсатишича Cu-O атомлари орасидаги боғ узунлиги 0,174 нм, Cu-N атомлари орасидаги боғ узунлиги 0,179 нм эканлигини кўрсатди. N-Cu-O орасидаги бурчак 110,672° эканлиги аниқланди. O-Cu-O бурчак 108,036° га тенг. Карбоксил гуруҳ углероди ва у билан боғланган углерод орасидаги масофа 0,153 нм, карбоксил гуруҳининг O-C-O бурчаги 121,67° эканлиги аниқланди. Никотин кислотанинг пиридин халқасидаги C-N-C орасидаги бурчак 120,397°, C-N боғ 0,135 нм.

Фойдаланилган адабиётлар

1. Áĩđĩáúáá-Áãñyòĩãñééé Í.Á., Éóéóøèèì Þ.Í., Ñèàèðñèàý Á. Á. // Êñðàèíàøèéííáý øèìèý. 1985. Ò. 11. ¹ 10. Ñ. 1299 - 1328.
2. Óãàé Þ.Á., Ñàìáííà Á.Í., Àããðááõ Á.Ì. è äð. //Æ. ìðèèèàãííé øèìèè. 1988. ¹ 11. Ñ. 2409 - 2414.
3. Òàðèòííà Þ.Þ., Áðããà Á.Á., Ááéíà Á.Á. è äð. // Æ. íáìðããáíè÷ãñéíé øèìèè. 1974. Ò. 19. ¹ 8. Ñ. 2166-2168.
4. Ñàìáííà Á.Í., Áèàñáíéí Í.Á. // Æ. íáìðããáíè÷ãñéíé øèìèè. 1992. Ò. 37. ¹ 4. Ñ. 929 - 933.
5. Ñàìáííà Á.Í., Áĩðáóííàà Á.É., Øàìøããàà È.È. Èçó÷áíèà ìðìòãñííà éííèãéñííáðàçĩáàìèý á ñèñòàìà CdHal₂ - N₂H₄CS - H₂O ñ ó÷ãòìí íàèããàèèííáí ñãããáìèý éííèãéñííúò éííá. Áĩðĩáæ. 1989. Áãí. á ÍÍÈÈÒÝÕÈÌ 27. 10. 89. ¹ 965-ðí 89. 41 ñ.
6. Éóéóøèèì Þ.Í. Õèìèý éñðàèíàøèéííúò ñíããéíáíéé. Ì. Áùñøàý øéíèà. 1985. 455ñ.
7. Áàæí Þ. // Æ. íáìðããáíè÷ãñéíé øèìèè. 1977. Ò.22. ¹ 11. Ñ. 2936 - 2944.
8. Óãàé Þ.Á., Ñàìáííà Á.Í., Àããðááõ Á.Ì. // Æ. íáìðããáíè÷ãñéíé øèìèè. 1981. Ò. 26. ¹ 1. Ñ. 271 - 273.
9. Ñàìáííà Á.Í., Ñóøéíàà Ò.Ì., Êèþãã Á.Á. è äð. // Íáìðããáíè÷ãñéèã ìàððèàèù. 1993. Ò. 29. ¹ 3. Ñ. 323-326.
10. Ñàìáííà Á.Í., Êèþãã Á.Á., Éóøíèð Ì.Á. è äð. // Æ. ìðèèèàãííé ñíãèððíñéíèè. 1993. Ò. 59. ¹ 1 - 2. Ñ. 114 - 119.
11. Ñàìáííà Á.Í., Ñóøéíàà Ò.Ì., Êèþãã Á.Á. è äð. // Ííããðòííòù. Õèçèèà. Õèìèý. Ìãðáíèèà. 1994. ¹ 7. Ñ. 60 - 64.
12. Dutault F., Lahaye J. // Bull. Soc. Fr. 1980. T. 1. ¹ 5. P. 236 - 240.
13. Ìàèóðèì Þ.Í., Æãéííèèì Í.Á. // Íáìðããáíè÷ãñéèã ìàððèàèù. 1994. Ò. 30. ¹ 2. Ñ. 279 - 280.
14. Óãàé Þ.Á., Ñàìáííà Á.Í., Àããðááõ Á.Ì. // Æ. íáìðããáíè÷ãñéèè. 1986. Ò. 56. Áùí. 9. Ñ. 1945 - 1950.
15. Ñàìáííà Á.Í., Íàóííà Á.Á. // Éííãáíèèðíããííúã ñðããù è ìãèðàçíúã ãðáíèòù. 1999. Ò. 1. ¹ 2. Ñ. 176 - 180.
16. Ìàèòòíèè È.Ñ., Ñíðíèèì Á.È. Ìàððèàèèíãããíèèã á ìèðíýèãèððííèèã. Ì. Ýíðãèý. 1978. 279 ñ.
17. Chamberlin R.R., Skarman J.S. // J. Electrochem. Soc. 1966. V. 113. ¹ 1. P. 86 - 89.
18. Êãðì È.Á. // Õð. Òàèèèíñéíáí ñíèèòãóíè÷ãñéíáí èí-òà. Òàèèèì. Èçã-áí ÕÈÈ. 1972. Ñ. 39 - 43.