

ISSN 1811-184X

ҒЫЛЫМИ ЖУРНАЛ

С. ТОРАЙҒЫРОВ АТЫНДАҒЫ ПАВЛОДАР МЕМЛЕКЕТТІК УНИВЕРСИТЕТІ



2⁶2009



ПМУ хабаршысы
Вестник ПГУ

ХИМИЯ-БИОЛОГИЯЛЫҚ СЕРИЯ

ӘӨЖ 541.123.31:547.55.42

МАРГАНЕЦ ГАЛОГЕНИДТЕРІНІҢ ПРОТОНДАЛҒАН КАРБАМИДПЕН КЕШЕНДІ ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ ИҚ – СПЕКТРЛІК ЗЕРТТЕУЛЕРІ

*Р.Ш. Ерқасов, А. Колпек, К.Х. Жапарғазина,
А. Жумабеков*
С.Торайғыров ат. Павлодар мемлекеттік
университеті

Қышқылды ортада биометалл тұздары мен протондалған карбамидпен түзілген жаңа кешенді қосылыстарды синтездеу, олардың құрылымын зерттеу соңғы кезде айтарлықтай сипатқа ие болды [1].

Карбамид пен марганец тұздарынан синтезде-
леген қосылыстардың сапасын және құрылымдық

ерекшеліктерін анықтау үшін олардың ИҚ – спектрлері зерттелді. ИҚ – спектрлер морлекулаларды толығымен қарастыратындығына қарамастан, сипатталатын атомдар тобындағы жұтылу сызықтары күйінің әсерін жалпы құрылым толықтай көрсете алмайды [2].

Карбамид және марганец тұздары молекулаларындағы орталық кешенді анықтау үшін қосылыстар спектрлеріндегі жұтылу сызықтары мен бастапқы карбамид молекулаларының жиілігі салыстырылды. 1 – кестеде карбамидтің жеке функциональды топтарының және протондалған карбамид пен марганец тұздарынан синтезделген қосылыстардың жұтылу жиілігінің сипаттамалары көрсетілген. Қышқыл протонымен немесе металл ионымен карбонилді топтағы оттегі атомы арасында байланыс түзілген жағдайда спектрлердегі қосылыстардың $C=O$ – байланысы, оның қысқаруына байланысты төмендеуі керек. Осы кезде $N-H$ – байланысының жиілігі ерекше өзгерістерге төзе алмайды.

Егер аминтоптағы азот атомы бойынша кешен түзілетін болса, онда протондалған кезде зарядталған аминтоптарының жұтылу сызықтары көрінуі керек. Осындай жағдайда $C=O$ – байланысындағы валенттік тербеліс жиілігі артуы керек, ал керісінше $C-N$ – арасындағы жиілік азаюы керек.

Аминтоптағы азот атомы мен металл катионының координациялануы кезінде карбамид молекуласындағы $C-N$ байланысы азот атомының электрондық тығыздығының азаюына байланысты берік болады. Осы кезде $C=O$ байланысы да беріктей түседі, сондай – ақ осы байланыстың π – электрондары азоттың π – электрондарымен бірге біртіндеп босайды.

Беріктілігі төмен байланыстар карбамидтің амин топтарындағы сутек атомы және тұздар аниондарының

арасында пайда болуы мүмкін. Бастапқы карбамидпен салыстырғанда беріктілігі жоғары N – байланыстар пайда болған кезде аминтоптардағы валенттілік тербелісінің жиілігі азая түседі, ал карбонил топтарындағы валенттілік тербелісінің жиілігі біршама арта түседі. Бұдан басқа аминтоптағы азот атомының байланыстар түзуге қатысуы сәйкес сіңіру сызықтарының қарқындылығының барысында көрінуі мүмкін.

Бос карбамидтердің ИҚ – спектрлері өте жақсы зерттелген [3]. Әдебиеттердегі жұмыстарда амидтердің негізгі тербелістерінің анализі және олардың суреттері келтірілген. Карбамид молекулаларының тепе – теңдік конфигурациясы C_{2v} симметрияларының нүктелі топтарына атомдардың тегіс орналасуына байланысты болады. $NH(3200 - 3400 \text{ см}^{-1})$ байланыстарының валенттік тербеліс жиілігі аймақтарында бірнеше сіңіру белдеулері байқалады, бұдан карбамид спектріндегі жоғарғы жиіліктегі 3420 және 3345 см^{-1} компоненттер байланысының антисимметриялы валенттік тербелісіне сай, ал 3240 см^{-1} белдеуіндегі сіңіру жиілігінің жоғарғы шегі осы байланыспен симметриялы тербелісте болатындығын көруге болады.

Карбамид спектріндегі $C = O$ байланысының валенттік тербелістері жоғарғы шегі 1655 см^{-1} болатын сіңіру белдеулеріне жатады. Жоғарғы шегі 1450 см^{-1} және 1065 см^{-1} болатын тербеліс жиіліктері $C - N$ байланыстарына сәйкес антисимметриялы және симметриялы валенттік тербелістерге жатады.

1610 см^{-1} – дегі сіңіру жиілігі амин тобының деформацияланған тербелістеріне тән болады.

Протоңдалған карбамидпен марганец тұздарынан синтезделген кешенді қосылыстардың ИҚ – спектрлері көбінесе жеке карбамид жиілігінің жиынтығынан тұрады. Себебі инфрақызыл спектрлерінде түрін өзгерту

карбамидтің металл ионымен және қышқыл протонымен әрекеттесуінің нәтижесінде ғана емес, сонымен қатар кристалдық күш әсерінен де болатыны белгілі болды.

Протондалған карбамидпен марганец тұздары қосылыстарының ИҚ – спектрлеріне талдау жасай отырып, карбамид металл катионымен бұрын протондалған оттегі атомы арқылы қосылатындығын анықтауға болады. Карбамид пен марганец галогенидтерінен (хлор, бром, йод) синтезделген қосылыстардың сапасын және құрылымдық ерекшеліктерін анықтау үшін олардың ИҚ – спектрлері зерттелді. ИҚ – спектрлер морлекулаларды толығымен қарастыратындығына қарамастан, сипатталатын атомдар тобындағы жұтылу сызықтары күйінің әсерін жалпы құрылым толықтай көрсете алмайды [2, 45 б.].

Карбамид және марганец галогенидтері молекулаларындағы орталық кешенді анықтау үшін қосылыстар спектрлеріндегі жұтылу сызықтары мен бастапқы карбамид молекулаларының жиілігі салыстырылды. I – кестеде карбамидтің жеке функциональды топтарының және протондалған карбамид пен марганец галогенидтерінен синтезделген қосылыстардың жұтылу жиілігінің сипаттамалары көрсетілген. Қышқыл протонымен немесе металл ионымен карбонилді топтағы оттегі атомы арасында байланыс түзілген жағдайда спектрлердегі қосылыстардың $C=O$ – байланысы, оның қысқаруына байланысты төмендеуі керек. Осы кезде $N-H$ – байланысының жиілігі ерекше өзгерістерге төзе алмайды.

Протондалған карбамидпен марганец галогенидтерінен синтезделген кешенді қосылыстардың ИҚ – спектрлері көбінесе жеке карбамид жиілігінің жиынтығынан тұрады. Себебі инфрақызыл спектрлерінде түрін өзгерту карбамидтің металл ионымен және галогенсутек протоны-

мен әрекеттесуінің нәтижесінде ғана емес, сонымен қатар кристалдық күш әсерінен де болатыны белгілі болды [4].

Протондалған карбамидпен марганец галогенидтері қосылыстарының ИҚ – спектрлеріне талдау жасай отырып, карбамид металл катионымен бұрын протондалған оттеқ атомы арқылы қосылатындығын анықтауға болады [5].

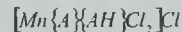
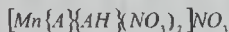
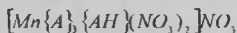
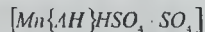
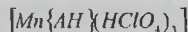
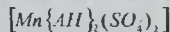
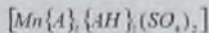
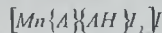
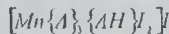
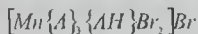
Кестеден көріп отырғандай марганец галогенидтерінің протондалған карбамидпен қосылыстарының антисимметриялы валенттік тербелістерінің жиіліктері $15-20\text{ см}^{-1}$ төменгі жиіліктер аймағына қарай ығысады. NH байланыстарының симметриялы валенттік тербелістері жиіліктерінің белдеулері аздап төменгі жиіліктер аймағына қарай ығысады ($10-15\text{ см}^{-1}$). Мұндай өзгерістер карбамидтегі амингрупптарының қатысуында жаңа $N-H$ байланысты $NH...X$ түзілетіндігін көрсетеді (мұндағы X – қышқыл анионы).

Протондалған карбамидпен марганец галогенидтері қосылыстары спектрлерінде карбонилді байланыстардың валенттік тербеліс жиіліктері $25-30\text{ см}^{-1}$ төменгі жиіліктер аймағына қарай ығысады. $C-N$ антисимметриялы байланыстарының валенттік тербеліс жиіліктерінің $20-30\text{ см}^{-1}$ және симметриялы байланыс жиіліктерінің $15-25\text{ см}^{-1}$ жоғарғы жиіліктер аймағына қарай ығысуы, бұл байланыстың карбонилдік оттеқ атомы арқылы түзілетіндігін дәлелдейді. $3380-3390\text{ см}^{-1}$ және $1710-1715\text{ см}^{-1}$ аймағында ИҚ – спектрлеріндегі қосылыстардың жұтылу белдеулерінің көрінуі $O-H$ протондалуды көрсетеді, сонымен қатар бұл жұтылу жиіліктері валенттік және OH топтарының деформацияланған тербелістеріне жатады.

1610 см^{-1} – де карбамидтегі $C=O$ топтарының деформацияланған тербелістерде жұтылу белдеулері іс жүзінде өзгеріссіз қалады, осының салдарынан кешенді қосылыстар түзілу үшін $C=O$ байланыстары да қатысуы мүмкін [14].

ИҚ – спектрлерінің нәтижесі бойынша марганец галогенидтерінің протондалған карбамидпен кешенді

қосылыстары ішкі сферасында сәйкес галогенсутектердің аниондарымен қатар карбамид және протондалған карбамид бар әр түрлі лигандалы кешенді қосылыстарға жататынын анықтауға болады және синтезделген қосылыстардың құрылымы төмендегідей:



ИҚ – спектрлерінің нәтижесі бойынша марганец галогенидтерінің протондалған карбамидпен қосылыстары ішкі сферасында сәйкес галогенсутектердің аниондарымен қатар карбамид және протондалған карбамид бар әр түрлі лигандалы кешенді қосылыстарға жатады. Ішкі сферада орналасқан протондалған карбамид металл ионымен көміртек атомы арқылы байланысқан, ал қышқыл карбонил тобындағы оттегі атомы арқылы байланысқан.

Протондапған карбамидпен марганец галогенидтерінің және карбамидтің ИК - спектрлеріндегі негізгі тербелмелі бөлшектері

Қосылыстар \ Қатынасы	$\nu_{as}(NH)$	$\nu_s(NH)$	$\nu(CO)$	$\delta(NH_2)$	$\nu_{as}(CN)$	$\nu_s(CN)$	$\nu(OH)$	$\delta(OH)$
$CO(NH_2)_2$								
$MnCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2HCl$	3405 3330	3225	1625	1615	1475	1090	3385	1710
$MnCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot 2HCl$	3405 3330	3225	1625	1610	1480	1085	3390	1715
$MnBr_2 \cdot 6CO(NH_2)_2 \cdot HBr$	3400 3330	3230	1630	1610	1480	1085	3380	1715
$MnBr_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot HBr$	3405 3330	3225	1630	1615	1475	1090	3385	1710
$MnBr_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot HBr$	3405 3335	3225	1625	1610	1470	1085	3385	1710
$MnBr_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot HBr$	3405 3330	3230	1630	1615	1470	1090	3385	1710
$MnI_2 \cdot 6CO(NH_2)_2 \cdot HI$	3400 3330	3230	1620	1605	1470	1085	3390	1715
$MnI_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot HI$	3400 3335	3230	1620	1605	1475	1090	3390	1715
$MnI_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot HI$	3405 3330	3225	1625	1615	1480	1090	3390	1715
$MnI_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot HI$	3400 3330	3225	1620	1615	1480	1085	3390	1710

ӘДЕБИЕТ

1. Нурахметов Н.Н. Амидкислоты и их структурные особенности //Ж. неорганической химии. – 2002. –Т.47, № 5. – С. 729-737.

2. Кузьмимна Н.Е., Палкина К.К., Савинкина Е.В., Кузнецов Н.Т., Козлова И.А. Синтез и кристаллическая структура диiodoiodатов карбамидных производных никеля (II) и кобальта (II) $[\text{Ni}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6][\text{I}_3]_2 \cdot 2(\text{CON}_2\text{H}_4)$ $[\text{Co}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6][\text{I}_3]_2 \cdot 2(\text{CON}_2\text{H}_4)$ //Ж.неорганической химии. – 2000. – Т.45, №5. –С. 780 – 789.

3. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. – М.: Высшая школа, 1987. – 216 с.

4. Беллами Л. Новые данные по ИК – спектрам сложных молекул. – М.: Мир, 1971. – 630 с.

5. Штейнберг Б.Я., Мушкин Ю.И., Филькенштейн А.М. Расчет колебательных спектров мочевины, тиомочевины, и их дейтеропроизводных. Оптика и спектроскопия. – 1972. –Т.33, № 6. –С. 1042 – 1078.

Резюме

В данной статье изложены ИК – спектроскопические исследования комплексных соединений галогенидов марганца с протонированным карбамидом.

Resume

In these work given infra-red spectrum researches of complex compounds of halohenides of manganese with the protonized carbamide.