

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM
VAZIRLIGI

AL-XORAZMIY NOMIDAGI
URGANCH DAVLAT UNIVERSITETI

Qo'lyozma huquqida
UDK 546.56.73.74:547.291: 546.171.2

ATANIYAZOV OTANIYOZ NURULLAEVICH

IKKI VALENTLI MIS, NIKEL VA KOBALT FORMIATLARINING
ARALASH AMIDLI KOMPLEKSLARI

СМЕШАНОАМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ФОРМАТОВ
ДВУХВАЛЕНТНЫХ МИС, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

5A140501-Noorganik kimyo

Magistr
akademik darajasini olish uchun yozilgan

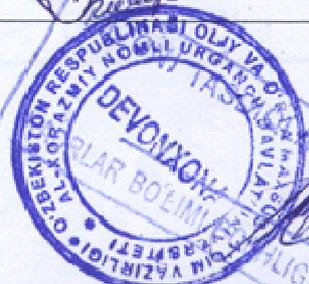
DISSERTASIYA

Ilmiy rahbar:

k.f.n. R.SH. Kuryazov

« _____ » _____ 2016 y.

URGANCH – 2016 y.



MUNDARIJA

KIRISH	3
I BOB. ADABIYOTLAR SHARHI	6
1.1. Karbon kislotalar tuzlarining amidlar bilan kompleks birikmalari	6
1.2. Nikel va kobaltning koordinatsion birikmalari	8
1.3. Koordinatsion birikmalarni mexanokimyoviy sintez yo'llari	19
II BOB. TAJRIBA QISMI	22
2.1. Reaktivlar, tadqiqotning metodlari va analizlari	22
2.2. Cu(II), Ni(II) va Co(II) formiatini amidlar bilan aralash ligandli kompleks birikmalarning sintezi	23
III BOB. TADQIQOT NATIJALARI VA ULARNING TAHLILI	28
3.1. Formiat kislota va amidlarning hamda ular asosidagi aralash ligandli kompleks birikmalarning reaksiya qobiliyatini kvant-kimyoviy o'rganish	28
3.2. Mis, nikel va kobalt formiatlarining amidlar bilan aralash ligandli kompleks birikmalarni IR-spektroskopiya asosida o'rganish	32
3.3. Sintez qilingan kompleks birikmalarning termik analiz usuli bo'yicha tadqiqoti	33
3.4. Markaziy atomning koordinatsion sonini aniqlashda elektron spektrlari	41
3.5. Kvant kimyoviy modellashtirish yo'li bilan sintez qilingan birikmalarning fazaviy tuzilishini aniqlash	45
XULOSA	57
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI	58

KIRISH

Magistrlik dissertatsiyasi mavzusining asoslanishi va uning dolzarbligi: Zamonaviy koordinatsion kimyoning qattiq jism kimyosi bo'limida ligand qurshovida N, O ódonor markazlar tutadigan metallokomplekslar muhim o'rin tutadi. Ular kompleks birikmalar kimyosida poliedrlar stereokimyosiga o'ziga xos ta'ʼsir tufayli raqobatli koordinatsiyalanishni o'rganish uchun yaxshi modellar hisoblanadi.

Shunga bog'liq ravishda polidentat ligandlar va ular asosida talab qilingan xossalari yangi avlod materiallari yaratish uchun nazariy va amaliy masalalarni yechish uchun ma'lum tarkib va tuzilishli metallokomplekslar sintez qilish muhim va dolzarb bo'ladi.

Tadqiqot ob'ekti: Mis (II), nikel (II) va kobalt (II) formiatlari, amidlar.

Tadqiqot predmeti: Mis (II), nikel (II) va kobalt (II) formiatlarining aralash amidli koordinatsion birikmalari, fizik ó kimyoviy xossalari.

Tadqiqot maqsadi va vazifalari: amidlar, tioamid va nikotinamidni qator metal formiatlari bilan koordinatsion birikmalarini hosil bo'lish sharoitlari, tarkibi va tuzilishini aniqlash; ularni tarkibini tuzilishi, termik xossalariga ta'ʼsirini o'rganish va komplekslar xossalarini tarkibi va tuzilishiga bog'liqligini aniqlash.

Oldimizga qo'yilgan maqsadga erishish uchun quyidagi vazifalarni yechish kerak edi:

- Cu(II), Ni(II) va Co(II) formiatlarining atsedamid, karbamid, tiokarbamid va nikotinamid bilan turli amidli koordinatsion birikmalarini sintez qilish;

- sintez qilingan koordinatsion birikmalarning tarkibi, tuzilishi va xossalarini tahlilni fizik-kimyoviy usullari bilan aniqlash;

- Cu(II), Ni(II) va Co(II) formiatlarining turli amidli koordinatsion birikmalarini kvant kimyoviy usullar bilan geometriyasi, energetik parametrlarini va reaksiya qobiliyatini hisoblash;

- sintez qilingan moddalarning biologik faolligi va toksikligini tadqiq qilish.

Ilmiy yangiligi: Mis (II), nikel (II) va kobalt (II) formiatlarning 20 ta yangi aralashamidli kompleks birikmalarining olinish usullari, tarkibi va tuzilishi aniqlangan. Spektroskopik ma'lumotlar, kvantokimyoviy hisoblashlar natijalaridan kelib chiqqan holda amid guruhini, formiat ionlarini va suv molekularining koordinatsiyalanish usullari aniqlangan. Amid guruhi, formiat ioni va suv molekularini raqobatli koordinatsiyasini belgilovchi faktorlar aniqlangan. Kobaltli birikmalarining koordinatsion tugunini geometrik konfiguratsiyasi asoslandi. Olingan komplekslarning termik xossalari tahlil qilingan va termoparchalanishni oraliq mahsulotlari aniqlandi.

Tadqiqot gipotezasi: mexanokimyoviy yo'l bilan Cu(II), Ni(II) va Co(II) formiatlarining ayrim amidlar bilan koordinatsion birikmalarini sintez qilish, sintez qilingan birikmalarining fizik-kimyoviy xossalarini o'rganish asosida ularning strukturasi va koordinatsion tugun geometriyasini aniqlash.

Tadqiqot mavzusi bo'yicha adabiyotlar sharxi: T.A. Azizovning ishlarda qator o'tish metallarini amido- va akvakarboksilatli kompleks birikmalarini sintezi qilish sharoitlari keltirilgan. Metall karboksilatlarini ayrim organik ligandlar bilan selektiv ta'siri aniqlangan. Tebranma spektroskopiya, PMR, ESDO, RFA, RSA, EPR va termik usullar, magnitokimyoviy va kvantokimyoviy tahlillar yordamida sintez qilingan komplekslarning tuzilishi, tarkibi va o'ziga xosligi topilgan.

R.Z. Lieberman tomonidan xrom (III) tuzlarini nikotinamid bilan kompleks birikmalari sintez qilingan va fizik-kimyoviy tahlil usullari yordamida o'rganilgan.

Tadqiqot metodi va metodikasi: differensial termik tahlil, rentgen fazaviy tahlil, IQ- va elektron spektroskopiya, hisoblashni kvant-kimyoviy usuli.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati: Keltirilgan ilmiy natijalar metallarni aralashamidokarboksilatli koordinatsion birikmalarini

boshqa amidlar, karboksilat ionlari va ularni hosilalari bilan sintez qilishda ishlatilishi mumkin. Hisoblash natijalari koordinatsion kimyoni maxsus kursida ma'lumotnoma sifatida qo'llaniladi.

Ishning aprobatsiyasi. Ishning asosiy natijalari Novosibirsk shahrida o'tkazilgan XXI konferensiyasida, shuningdek butun Ukraina yosh olimlari va talabalari orasida halqaro ishtirok bilan o'tkazilgan X konferensiyada ma'ruza qilingan.

Dissertatsiya hajmi va strukturasi. Dissertatsiya ishi kirish, adabiyotlar sharxi, tajriba qismi, natijalar va ularni tahlili, xulosalar, 140 nomdagi foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovadan iborat. Material __ sahifadagi kompyuter matnida bayon qilingan, __ ta rasm va ____ ta jadvaldan iborat.

I BOB. ADABIYOTLAR SHARHI

1.1. Karbon kislota tuzlarini amidlar bilan koordinatsion birikmalari

[4, 53-62] ishlarida qator 3d-metallar palmatatlari atsetamid, karbamid, tiokarbamid va nikotinamidni bir jinsli komplekslar birikmalari sintezi keltirilgan. Qattiq holda 20 ta yangi koordinatsion birikma sintez qilingan, ularni tarkibi, individualligi va tuzilishi aniqlangan. Fizik ó kimyoviy tahlil usullari bilan sintez qilingan birikmalarning markaziy atom qurshovi, ligandlarni koordinatsiyalanish usullari, termik xossalari, elektron strukturasi va reaksiya qobiliyati aniqlangan. Olingan natijalardan koʻrinib turibdiki, atsetamid, karbamid molekulari karbonil guruhi kislorodi, tiokarbamid oltingugurt atomi orqali koordinatsiyalanadi. Nikotinamid piridin halqasidagi azotni geteroatomi orqali monodentatno koordinatsiyalanadi. Koordinatsiyalanishda yog÷ kislota anionlari mono- va bidentat ligandlar boʻladi. Diffuz qaytarilish spektrlari tahlili koʻrsatishicha atom atomi olti koordinatsiyalangan.

[63-68] ishlarda muallif tomonidan 3d-metallar oleatlarining qator amidlar bilan koordinatsion birikmalari koʻrib chiqilgan. Ilk bor kobalt (II), nikel (II), mis (II) va rux oleatlarining 33 ta yangi aralashligandli koordinatsion birikmalari sintez qilingan. Sintez qilingan birikmalarning tuzilishi va xossalari oʻrganilgan. Spektroskopik maʼlumotlar, kvant-kimyoviy hisoblar natijasida amidlar, nikotin kislota, oleat anionlarini koordinatsiyalanish usullari aniqlangan va sintez qilingan birikmalarning tuzilishi taklif qilingan. Komplekslarni tarkibi, tuzilishi kompleks hosil qiluvchining, apikal ligandlarning, oleat guruhini va ularning koordinatsiyalanish usullariga bogʻliq boʻladi. Amidlar, nikotin kislotasi, oleat anionlari va suv molekularini raqobatli koordinatsiyalanishini belgilovchi omillari aniqlandi. Olingan komplekslarni termik xossalari oʻrganildi va termoparchalanishni oraliq mahsulotlari identifikatsiyalandi. Kobalt, nikel va mis birikmalarining geometrik konfiguratsiyasi asoslandi.

3d-metallarni psevdooamidoatsetatli kompleks birikmalari [2, 69-73] ishda ko'rib chiqilgan. Sintez qilish usullari ishlab chiqildi, 41 ta psevdooamidoatsetatli koordinatsion birikmalarning tuzilish va xossalari aniqlandi. Barcha spektroskopik ma'lumotlar, kvant-kimyoviy hisob natijalaridan kelib chiqib amidlar molekulari, atsetat anionlarini koordinatsiyalanish usuli aniqlangan va sintez qilingan birikmalarning tuzilishi taklif qilingan.

[74-85] ishlar muallifi tomonidan ikki valentli kobalt, nikel va misning psevdooamidopalmitatning kompleks birikmalari olingan. Olib borilgan ishlar natijasida sintez sharoitlari ishlab chiqildi, qattiq holda 30 ta yangi kompleks birikma ajratib olindi. Sintez qilingan birikmalarning tarkibi, individualligi, termik xossasi va tuzilishi aniqlandi. Spektroskopik tahlil asosida atsetamid, karbamid va nitrokarbamid karbonil guruhi kislorodi orqali, tiokarbamid oltingugurt atomi orqali, nikotinamid esa halqadagi azot geteroatomi orqali koordinatsiyalanishi aniqlandi. Palmitin kislota anioni bidentat koordinatsiyalanadi. Diffuz qaytarilish spektrlari tahlili yordamida Co(II), Ni(II) va Cu(II) olti koordinatsiyali bo'lishi aniqlandi.

Kvant kimyoviy usul bilan ikki valentli kobalt, nikel va mis palmitatlarining 5 ta koordinatsion birikmalarini elektron strukturasi va reaksiya qobiliyati aniqlangan. Komplekslarni hisoblangan hosil bo'lish issiqliklari asosida eng qulay shakllari taklif qilindi. Donor atomlar tabiatiga bog'liq ravishda markaziy atomning o'zi xosligi aniqlandi.

Kompleks birikmalarning termik xossalari metall tabiatiga, markaziy atom qurshoviga va kompleks tarkibiga bog'liq bo'ladi.

Biologik faollikni o'rganish asosida yangi polifunksional ta'sirga ega g-o-za stimulyatori AS-2005 topildi.

1.2. Nikel va kobaltning koordinatsion birikmalari

Nikel (Niccolum) ó Ni, davriy sistemaning VIII guruhi elementi, tartib raqami 28, atom massasi 58,70. Tabiatda 5 ta barqaror izotopi uchraydi, ular 58, 60-64 lardir. 1751 yilda A. Kronshtedt tomonidan birinchi marta olingan. Yer qobig'ining $8 \cdot 10^{-3}\%$ ni tashkil qiladi. Asosiy minerallari: pentlandit $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$, nikelin NiAs, garnierit $\text{Ni}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, revdinskiit $(\text{Ni}, \text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Kumush ó oq rangli plastik metall; kristall panjarasi kubsimon, zichligi $8,90 \text{ kg/m}^3$, suyuqlanish harorati 1455°C , qaynash harorati 2900°C , $S_R=25,1 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; $\hat{e} H_{\text{suyuq}}=17,5 \text{ kJ/mol}$, $\hat{e} H_{\text{bug'}}$ =370 kJ/mol. Oksidlanish darajasi +2, kamdan kam holda +3 va +4. 800°C dan yuqorida oksidlanadi, suyultirilgan HCl va H_2SO_4 larda sekin, HNO_3 da tez eriydi, konsentrlangan nitrat kislotada passivlanadi; ishqorlar eritmaları bilan ta'xirlashmaydi, galogenlar ta'xiriga chidamli.

Nikel ammiak bilan kompleks birikmalar ammiakatlar hosil qiladi. Ko'pincha geksaamminlar $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ va akvotetraamminlar $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$ hosil qiladi, bu yerda X-bir valentli anion. Ko'k yoki binafsha kristall moddalar holida bo'ladilar, eritmalarda asosan to'q-havo rangda. Ko'pchiligi suvda yaxshi eriydi, qaynatganda va kislotalar ta'xirida parchalanadi. Ammiakni nikel tuzlarini eritmalariga yoki suvsiz tuziga ta'xir qilib olinadi. Nikel ammiakatlar asosan nikelli rudalarni ammiak bilan qayta ishlashda olinadi. Akvotetraammin nitrat $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ elektroliz yo'li bilan nikellash komponenti hisoblanadi.

Nikel dibutilditiokarbamat $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NC}(\text{S})\text{S}]_2\text{Ni}$, suyuqlanish harorati 90°C , suvda erimaydi, atsetonda yaxshi, spirtida chekli eriydi. Dibutilaminni CS_2 ishtirokida natriy gidroksid bilan ta'xirlashtirib, olingan natriy dibutilditiokarbamatga nikel sulfat qo'shib olinadi. Butadien-stirol va butadien-nitril kauchuklarga stabilizator sifatida qo'shiladi.

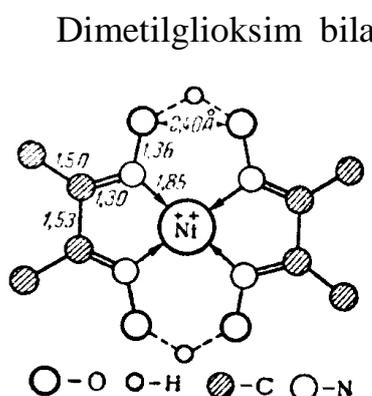
Nikel dietilditiofosfat [bis-(O,O`-dietilfosforoditioato-S,S`) nikel], $t_{\text{suyuq}}=104-105^{\circ}\text{C}$, organik erituvchilarda yaxshi, suvda yomon eriydi. Cu(II), Pb(II), Cd(II), Pd(II) larni gravimetrik va titrimetrik, Cu(II), Pb(II) va Bi(III) ni ekstratsion-fotometrik aniqlash uchun reagent hisoblanadi.

Nikel 2-etilgeksanoat $[\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO}]_2\text{Ni}$. Suvda erimaydi, oʻsimlik moyi va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Sikkativ (sovutdagi shakli oʻ toʻq-yashil eritma, 10% nikel va 74% uchmaydigan moddalar tutadi) [1].

Nikel karbonilni trifenilfosfin bilan taʼsirlashishidan $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ tarkibli koʻk ignasimon kristallar olinadi. Ularni paramagnit xususiyatga ega. Diamagnit shakli $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{NO})_2$ ham sintez qilingan.

Nikelni sianamidli kompleks birikmalari ham maʼlum. Ulardan biri bu $\text{Ni}_2(\text{CO})_2(\text{NCNR}_2)_2$ (bu yerda $\text{R}=\text{SN}_3$) tarkibli diamagnit kompleks. U pushti-qizil rangli kristallar shaklida boʻladi, havoga sezgir, vakuumda qizdirganda Ni, CO va $(\text{CH}_3)_2\text{NCN}$ hosil qilib parchalanadi.

Nikelni bir qator sianidli komplekslari ham maʼlum. Ularga $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$ va $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ lar kiradi.



Dimetilglioksim bilan ham suvda erimaydigan kompleks birikma hosil qiladi. Bu reaksiya birinchi marta L.A.CHugaev tomonidan 1906 yilda amalga oshirilgan va hozirda analitik kimyoda nikelni ochish reaksiyasi sifatida qoʻllaniladi. Bu reaksiya suv-ammiakli muhitda borib bunda suvda juda yomon eriydigan qizil choʻkma hosil boʻladi.

Nikel atsetilatsetonatlari ham mavjud boʻlib, ular kristall holda uchraydi. Bunda uning formulasi $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]_3$ boʻladi. Bu birikmaning suvli eritmasining beqarorlik konstantasi $2 \cdot 10^{-11}$ ga teng.

Nikel siklopentadienil bilan hosil qilgan birikmasi yashil rangda boʻlib, uning tarkibi $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ga mos keladi.

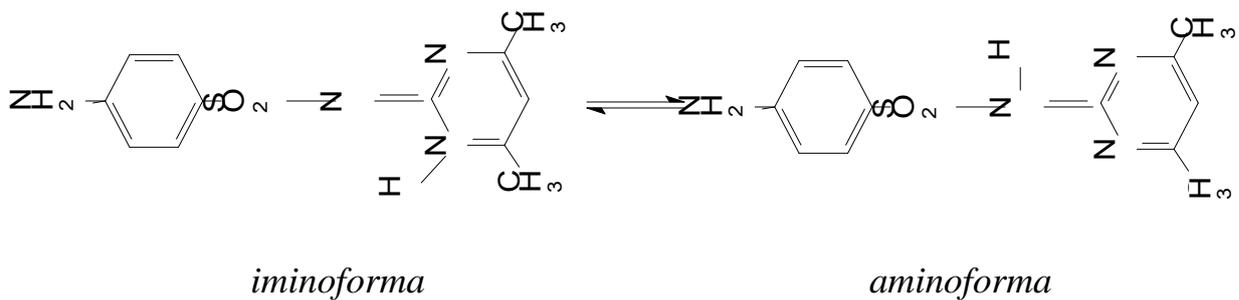
Nikel nitril yoki izonitrilni 6 gacha molekulasini tutishi mumkin. Nitril komplekslari quyidagi formulaga mos keladi: $[\text{Ni}(\text{NCCH}_3)_6][\text{NiI}_4]$. Nikel turli sonli atsetonitril tutgan birikmalar hosil qilib, ular bir-biridan rangi bilan farq qiladi: $[\text{Ni}(\text{NCCH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ toʻq-qizil, $[\text{Ni}(\text{NCCH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2]$ oʻkoʻk va $[\text{Ni}(\text{NCCH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2]$ oʻ ochiq-yashil rangli.

NiF_3 olish imkoniyati yoʻq, ammo 150°C da NiCl_2 ni ftorlash natijasida qoʻngʻir rangli, havoda kuchli bugʻlanadigan Ni_2F_5 tarkibli modda olingan. $3\text{KCl} + \text{NiSO}_4$ aralashmasini 340°C da ftorlash natijasida $\text{K}_3[\text{NiF}_6]$ birikma olishga muvaffaq boʻlindi.

NiCl_2 ga N_2O_5 ni moʻl miqdori bilan taʼsir qilib $\text{NO}_2[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4]$ tarkibli kompleks olingan. U vakuum ostida parchalanishida nikel (III)-nitrat olinadi [2].

Nikel (II) ning sulfanilamid bilan kompleks birikmalari sintezi va tadqiqoti [3] da berilgan boʻlib, kompleks birikmalarning sintez usullari, element analiz natijalari, termik xususiyatlari keltirilgan. Shuningdek donor atomlarning koordinatsiya usullari IQ-spektroskopik usulda oʻrganilgan. Nikel ligand bilan $L_2 \cdot 3H_2O$ tarkibli kompleks hosil qiladi.

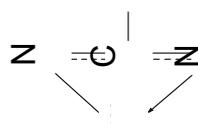
Mazkur ishda oʻrganilgan geterotsiklik sulfanilamidlar ikki xil tautomer shaklda boʻlishi keltirilgan:



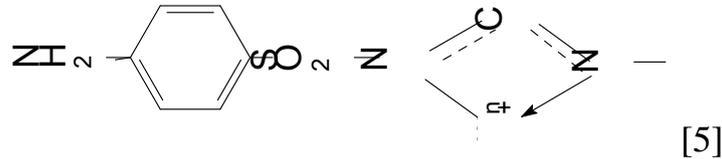
Ligand fragmentlari va funksional guruhlar ishtirokida koordinatsion bogʻ hosil boʻlishini erkin ligand va kompleks birikmalarning IQ-spektrlarini qiyoslash orqali oʻrganilgan.

Birikmadagi birlamchi aminoguruhning valent tebranish chastotasi $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$, deformatsion tebranishi esa $1620-1640 \text{ cm}^{-1}$ sohada kuzatilgan. Metallarning ushbu ligand bilan komplekslarining spektrida valent va deformatsion tebranish chastotalari sezilarsiz o'zgaradi. Bu esa kompleks hosil bo'lishida NH_2 -guruhi ishtirok etmasligidan dalolat beradi. Ma'lumotlarga ko'ra sulfanilamid tarkibidagi imin formaning pirimidin fragmenti $915-1000 \text{ cm}^{-1}$ sohada, amin fragmenti esa $840-870$ va $1000-1100 \text{ cm}^{-1}$ sohada intensiv chiziq beradi. Kristall holdagi kompleks spektrida imin fragmentining tebranish chizig'i $932-971 \text{ cm}^{-1}$ sohada bo'lib, erkin ligand spektriga nisbatan $15-35 \text{ cm}^{-1}$ ga yuqori chastotali sohaga siljiydi. Bundan kelib chiqadiki, kompleks tarkibida ligand imin formada bo'ladi. Kompleksning IQ-spektrida sulfon guruh (SO_2) ning simmetrik va antisimmetrik valent tebranishi $1129-1149$ va $1294-1300 \text{ cm}^{-1}$ sohaga mos keladi. Koordinatsiyalanishda sulfon guruh sulfoksidga o'tmaydi. Bunda $\nu(\text{SO}_2)$ chiziqlari spektrda kuzatilmaydi. SO_2 -guruhning kompleks hosil bo'lishda qatnashishi to'g'risida shu guruhning chastotalar maksimumi nisbati ν_s/ν_{as} bo'yicha xulosa qilish mumkin. Ma'lumki, ular orasida chizikli ko'rinishdagi bog'liqlik mavjud: $\nu_s(\text{SO}_2) = 0,86 - 0,88\nu_{as}(\text{SO}_2)$. Keltirilgan IQ-spektr ma'lumotlari SO_2 ó guruhning koordinatsiyalanishda ishtirok etishini inkor etadi [4].

Sulfanilamidlarning kislota-asosli xossalardan kelib chiqib, shuningdek, IQ-spektroskopiya va rentgenelektron spektr natijalari asosida quyidagi tautomer shakldagi to'rt a'zoli xelat halqa hosil qiladi:



Imin guruhdagi NH-bogʻi kislotaligi aminoguruhdagi NH-bogʻiga nisbatan besh barobar koʻproq. Bundan tashqari sulfoguruhning asosli xossasi uning elektrondonorlik xossasini birdan kamaytiradi. Shunga koʻra bu kompleks uchun quyidagicha tuzilish taklif etilgan.



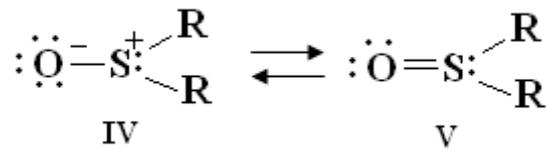
Mochevina komplekslarining IQ - spektrlarini birinchi boʻlib Penlend va uning hamkasblari oʻrgandilar. Bunda koordinatsiya kislorod yoki azot atomlari orqali boʻlinishini koʻrsatib oʻtdilar [6].

Agar koordinatsiya azot atomlari orqali sodir boʻlsa, II va III tuzilishlar kichrayadi. Bu *SO* guruhning valent tebranishlar chastotasining ortishi va *CN* bogʻi valent tebranishlar chastotasining kamayishiga bogʻliq. Agar koordinatsiya kislorod orqali sodir boʻlsa, I tuzilish kamayadi. Bunda *SO* bogʻi valent tebranishlar chastotasi kamayadi, lekin *NH* bogʻida sezilarli oʻzgarish kuzatilmaydi. *Fe(III)*, *Zn(II)*, *Cu(II)* ionlarida koordinatsiya kislorod atomlari orqali boradi.

Yamachuti va hamkasblari IQ-spektroskopiya usuli yordamida tiomochevina komplekslarida $[(NH_2)_2CS]$ ning metallar bilan (*Rt*, *Pd*, *Zn* va *Cu*) *M-S* bogʻi hosil boʻlishini oʻrgandilar, bunda *CN-* bogʻi valent tebranishlar chastotasi ortib, *CS-* bogʻi valent tebranishlar chastotasi kamayishi, *NH-* bogʻi valent tebranishlar chastotasi oʻzgarmasligini koʻrsatib berdilar. *M-S* bogʻi valent tebranishlar chizigʻi $300-200\text{ cm}^{-1}$ intervalida boʻlishi uzun toʻlqinli IQ - spektroskopiyada aniqlandi [7].

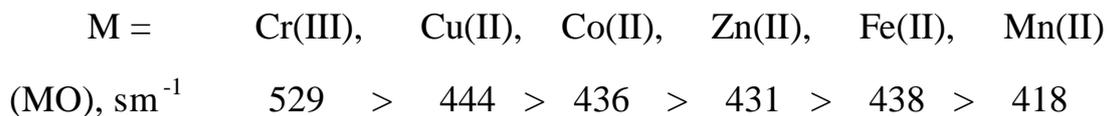
Kotton va hamkasblari sulfoksidli komplekslarning IQ -spektrlarini oʻrganib, koordinatsiya kislorod va oltingugurt atomlari sodir boʻlishini aniqladi.

Sulfoksidlarning elektron tuzilishini quyidagi rezonans gibrid tuzilish bilan ko'rsatish mumkin.

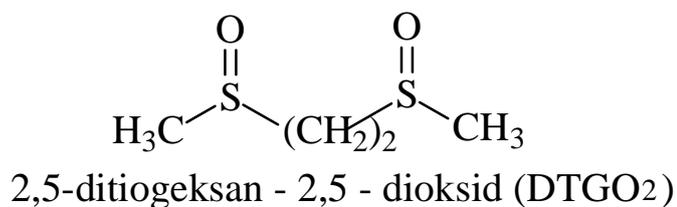


Agar koordinatsiya kislorod atomi orqali sodir bo'lsa ($S=O$) bog'i chastotasi kamayishi hisobiga V tuzilish kichiklashadi. Shunga ko'ra **Mn(II)**, **Fe(II, III)**, **Zn(II)**, **Cu(II)**, **Cd (II)** metallari komplekslarida koordinatsiya kislorod atomi orqali sodir bo'ladi [8].

Agar koordinatsiya kislorod atomi orqali sodir bo'lsa ($S=O$) chastota kamayishi hisobiga V tuzilishi kichiklashadi. Shunga ko'ra **Mn (II)**, **Fe (II, III)**, **Ni(II)**, **Cu(II)**, **Zn(II)** metallari komplekslarda koordinatsiya kislorod atomi orqali sodir bo'lib, DMSO dagi ($S=O$) bog'i chastotasi $960-910 \text{ sm}^{-1}$ sohasida kuzatiladi. Berni va Ueber $[\text{M}(\text{DMSO})_6]^{n+}$ ionidagi (**MO**) chastotasining o'zgarish qatorini quyidagicha ko'rsatib berdilar:



$[\text{M}(\text{DTGO}_2)_3]^{2+}$ da (M=Co(II), Cu(II), Mn(II)) va boshqa metallar kislorod atomi orqali koordinatsiyalanadi, shunga ko'ra ($S=O$) chizig'i $40-22 \text{ sm}^{-1}$ da kuzatiladi. Erkin ligand chastotasi $1055 \text{ ó } 1015 \text{ sm}^{-1}$ da kuzatiladi [9].



Sianokomplekslarning spektrlarini oʻrganish boʻyicha ishlar qatori va bu tadqiqotlar natijalarini Sharp, Griffit, Rigo va Turgo, Djons va Svenson ishlari umulashtiradi. (CN) tebranishlar chastotasi metalning

- 1) elektromanfiyligi,
- 2) oksidlanish darajasi va
- 3) koordinatsion soniga bogʻliq.

$Na_2[Ni(CN)_4]$, KCN va KF dan iborat eritmani UB - va IQ-spektrlarini oʻrganish shuni koʻrsatadiki, eritmada $[Ni(CN)_4]^{2-}$ va $[Ni(CN)_5]^{3-}$ ionlari muvozanatda boʻladi [10].

Shuningdek, quyida metallarning baʼzi kislota amidlari bilan hosil qilgan kompleks birikmalari ham keltirildi. Jumladan, allofanamid amfoter birikmalar qatoriga kirib, koʻpgina komplekslar hosil qilish qobiliyatiga ega. U kuchli kislotalarning ikkilamchi tuzlari bilan kuchsiz asosli xossasini namoyon qiladi. Suvli eritmada barqaror. Shunga doir ishlarni koʻradigan boʻlsak birinchi boʻlib Schiff preparativ usulda molekulyar birikma oldi [11]. Uning umumiy formulasi quyidagicha:

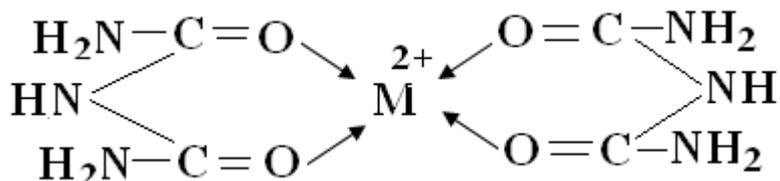


bu erda $M_e = Mn, Co, Cu, Zn, Cd, X esa Cl_2, SO_4^{2-}$

Kryuzer monografiyasida 1956 yilgacha boʻlgan oʻtuvchi metallar tuzlarining allofanamidning turli komponentlari bilan taʼsirlashishi boʻyicha bajarilgan ishlar umumlashtirilgan. Oxirgi yillardagi ishlarni umumlashtirib, shunday xulosaga kelish mumkinki, aniqsa koʻp sonli ishlar allofanamidning mis, nikel va kobaltning galogenidlari bilan taʼsirlashishiga bagʻishlangan [12].

Mualliflar suvli eritmada sekin bugʻlatish yoʻli bilan bivalentli metall tuzlarining quyidagi komplekslarini oldilar. $CdCl_2 \cdot 2AD$ (AD-allofanamid) $NiCl \cdot 2AD$, $SnSO_4 \cdot 2AD$, $NiSO_4 \cdot 2AD$. Olingan bu birikmalarning kristalografik

maʼlumotlari rentgenstruktur tadqiqotlar yordamida olingan. Mualliflar sintez qilgan komplekslarda metall atomi bidentatli amid molekulasini bilan kislorod atomi orqali koordinatsiyalanadi [14].



Selenokarbamid tiokarbamidga oʻxshab metallar tuzlari bilan mustahkam komplekslar hosil qiladi. Birinchi boʻlib selenokarbamidning metallar tuzlari bilan kompleks hosil qilishini 1886 yil Vernail aniqladi. U $\text{HgCl} \cdot 2\text{CSeN}_2\text{H}_4$ va $\text{AgCl} \cdot 2\text{CSeN}_2\text{H}_4$ tarkibli komplekslarni preparativ sintez qildi [15].

E.V.Xlistunov va boshqalar individual holatdagi $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CSeN}_2\text{H}_4$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CSeN}_2\text{H}_4$ birikmalarini ajratdilar. Erkin selenokarbamid va olingan $\text{Co}(\text{II})$ va $\text{Cu}(\text{II})$ birikmalarining IK - spektrlari taqqoslanganda koordinatsiya selenokarbamidagi selen atomi orqali sodir boʻlishini koʻrsatdi. Atsetonli muhitda amidopirin (AP) $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$ va $\text{Cu}(\text{II})$ xlorid va nitratlari bilan quyidagi tarkibli mahsulotlar hosil qiladi [16].

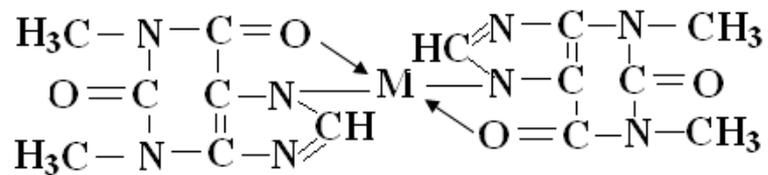


Teofillinning natriyli tuzi bilan mis (II), marganets (II), rux (II) va kobalt (II) xloridlari choʻkmasini ammiakning suvli eritmasida yuvgandan soʻng quyidagi tarkibli birikmalar hosil qiladi:



M(teof-N) tarkibli kompleks birikmalarning IQ - spektrlari oʻrganilganda (M_r , Cu (II) Mn(II) Co(II) Ni (II) Zn (II)) ularning tuzilishi oʻxshash ekanligi aniqlandi. Komplekslardagi (S=O) ning past chastotali IQ - spektr chiziqlari, erkin teofillindagidan farq qiladi. Bu metallarning karbonildagi kislorod orqali koordinatsiyalanishi bilan bogʻliq. Erkin teofillinning spektri 3130 sm^{-1} intensiv chiziqda kuzatiladi. **N-H** bogʻining valent tebranishi kompleks birikma spektridan yoʻqoladi.

Bunday oʻzgarish N-H bogʻidagi vodorod harakatchan boʻlib, metall bilan almashinish natijasida mustahkam 5 aʼzoli halqa hosil boʻlishi bilan bogʻliq [17].

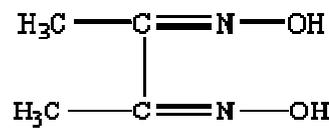


Ikki valentli metallarning xlorid va nitratlari bilan amidopirinning hosil qilgan kompleks birikmalari IQ - spektrlari oʻxshashdir. Erkin amidopirindagi karbonil guruhning valent tebranishlar chizigʻi 1670 sm^{-1} sohada joylashgan kompleks birikmalardagi bu chiziq kam chastotali sohada oʻzgaradi. Bu esa koordinatsiya karboksil guruhdagi kislorod orqali sodir boʻlishini koʻrsatadi. Amidopirinning spektri 2785 sm^{-1} sohada intensiv chiziq beradi. Bu **N-H** guruhiga bogʻliq holda yuzaga keladi. Kompleks hosil boʻlish intensivligi chizigʻi yuqori chastotali sohada kamayadi. Bundan koʻrinib turibdiki halqadagi uchlamchi azot ligandda metalning koordinatsiyalanishini taʼminlaydi, bunda besh aʼzoli metall halqasi hosil boʻladi.

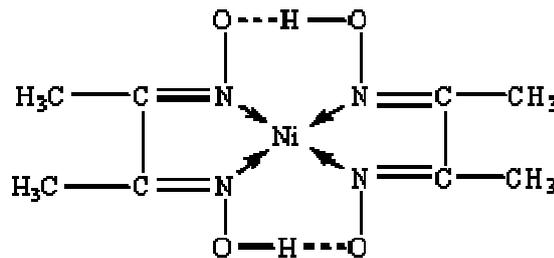
Ni^{2+} ionlari dimetilglioksim bilan suvli eritmada, suvda yoki ammiakli suvda oz eriydigan, mineral kislotalarda eruvchan qizil iviq choʻkma hosil qiladi:



Bu tenglamada HDMG ó dimetilglioksim molekulasining ixcham formulasi. Kompleksning struktura tuzilishi quyida keltirilgan. Cho'ktirish suyultirilgan, ammiakli eritmalarda pH=8-9, olib boriladi. Kompleks juda barqaror: uning barqarorlik doimiysining logarifmi $\lg K = 17,32$. Reaksiyaning sezgirligi juda yuqori ($m=0,16\text{mg}$, $V_{\text{lim}}=3 \cdot 10^5 \text{ ml/g}$). Dimetilglioksim suvda oz erishi sababli uning suvda eruvchan ikki natriyli tuzini ishlatish tavsiya etiladi. Metallarning dimetilglioksim bilan hosil qilgan



komplekslarida yana murakkabroq metallik halqalar hosil bo'ladi. Masalan, nikel (II) kompleksida



Bu erda nuqtalar bilan ichki molekulyar vodorod bog'lar tasvirlangan. Bu neytral kompleks (nikeldimetilglioksim) suvda oz eruvchan qizil rangli birikma nikel (II) ni aniqlashda qo'llanadi. Bu kompleks birikma lola rangli va suvda deyarli erimasligi, zaxarsizligi sababli ayollar lab ziynati (pomadalarini) tayyorlashda ham ishlatiladi. Olti a'zolik xelat halqali komplekslarga nisbatan besh a'zolik xelat halqali komplekslarning barqarorligi yuqori.

2-jadval.

**Halqasiz ammiakli va halqali etilendiaminli nikel (II) komplekslari
barqarorlik doimiylari ni solishtirish.**

Reaksiyalar	lg
$Ni^{2+} + 2NH_3 = [Ni(NH_3)_2]^{2+}$	5,0
$Ni^{2+} + 4H_3 = [Ni(NH_3)_4]^{2+}$	7,87
$Ni^{2+} + 6H_3 = [Ni(NH_3)_6]^{2+}$	8,61
$Ni^{2+} + En = [NiEn]^{2+}$	7,51
$Ni^{2+} + 2En = [NiEn_2]^{2+}$	13,86
$Ni^{2+} + 3En = [NiEn_3]^{2+}$	18,28

Ish [3] da kobaltni monoetanolamin bilan kompleks birikmalari haqida maʼlumotlar keltirilgan. Unda suvli eritmalaridan oltita yangi birikma sintez qilindi, ularning uchta uchun monokristallar oʻstirilgan; fizik-kimyoviy usullar (IQ va YaMR spektroskopiya, rentgenostruktur, termik, magnetokimyoviy, rentgenofazaviy, konduktometrik) bilan xossalari aniqlangan, tarkibi oʻrganilgan, sintez qilingan birikmalarning tarkibi, koordinatsiyalanish usuli va taxmin qilinayotgan tuzilishi koʻrsatilgan; $[Co_2(OC_2H_4NH_2)_3(HOC_2H_4NH_2)_3][CoCl_4]Cl \cdot H_2O$ (I, II, III) birikma strukturasi unchalik farq qilmaydigan uchta modifikatsiyada boʻlishi aniqlangan; $[Co_2(OC_2H_4NH_2)_3(HOC_2H_4NH_2)_3][CoCl_4]Cl \cdot H_2O$ (I, II, III) va $[Co(OC_2H_4NH_2)_3] \cdot 3H_2O$ (V) larning rangi qaytmas oʻzgarishi kuzatilgan.

$[Co(OC_2H_4NH_2)_3] \cdot 3H_2O$ (V) birikma sintezi $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ va KOH (mol nisbati 1:3) eritmalariga $CoCl_2 \cdot 6H_2O : MEA = 1:16$ mol nisbatda MEA qoʻshib amalga oshirildi.

$[Co(OC_2H_4NH_2)_3] \cdot 3H_2O$ birikmaning IQ-spektrida 3318 cm^{-1} da yutilish chastotasi kuzatildi, u MEA ning OH-guruhini valent tebranishlariga tegishli.

(CO) 1036 cm^{-1} dagi yutilish sohasi ligandni kislorod atomi orqali koordinatsiyalanishidan darak beradi, chunki ushbu chiziqni MEA spektriga nisbatan uzun toʻlqinli sohaga 10 cm^{-1} siljishi kuzatiladi. $3280-3170 \text{ cm}^{-1}$ sohada kuzatiladigan tebranishlar (NH) guruhni assimetrik va simmetrik valent tebranishlariga tegishli deb olingan.

$[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ eritmasida kuzatilgan elektron yutilish spektrlari 27770 va 20500 cm^{-1} dagi $d-d$ o'tishlarga mos keladi. Kobalt (III) ni past spinli komplekslarida spin bo'yicha ruxsat etilgan $1A_1g \rightarrow 1T_1g$ va $1A_1g \rightarrow 2T_2g$ o'tishlar bo'lishi mumkin. Demak, kobalt (III) kompleksi oktaedrik bo'ladi.

$[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksni yangi tayyorlangan suvli eritmasining elektroo'tkazuvchanligi erituvchining elektro o'tkazuvchanligiga deyarli teng, ya'ni kompleks noelektrolit.

Yangi bimetall komplekslar $[\text{Ca}(\text{BM}80)_2\text{p}(\text{J}\backslash\text{GC}8)_4]_p$ va $[\text{Me}(\text{B})_b][2\text{p}(\text{MC}8)_4]$ ($\text{Me} = \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$; $\text{B} =$ dimetilsulfoksid (BB80), dimetilformamid (BBRL)) olingan. Tekshirilgan komplekslar spirtli eritmalarda komponentlarni stexiometrik nisbatda aralashtirib, cho'kmani ajratib va quritib olingan [4,5]. Olingan moddalar havoda barqaror, suvda, spirtida yaxshi eriydigan; toluol, xloroform, uglerod to'rt xloridda erimaydigan moddalar, konsentrlangan kislota va ishqorlar ta'asirida parchalanadi.

Kimyoviy tahlil gravimetrik va hajmiy usulda amalga oshirilgan. Nikel miqdori suvda dimetilglioksim bilan cho'ktirib [6], kobalt ó natriy tiosulfat bilan titrlab [7], kadmiya va rux esa ó natriy sulfid bilan kadmiy sulfid va rux sulfid shaklida cho'ktiriladi [8], rodanid-ion ó kumush nitrat bilan cho'ktiriladi [5], uglerod va vodorod ó kislород tokida [6].

1.3. Koordinatsion birikmalarning mexanokimyoviy sintezi

Moddalarni suyuq yoki gazsimon holatga o'tkazmasdan quruq texnologik operatsiyalar yordamida qattiq fazada reaksiya olib borish hamisha tadqiqotchilar e'tiborini jalb qilib kelgan. Qattiq fazali sintezni asosiy kamchiligi bu an'anaviy jarayonga nisbatan past tezligi bo'ladi. Bundan tashqari, qattiq fazali reaksiyada hosil bo'ladigan mahsulot qatlami dastlabki reagentlarni ajratadi, jarayonni kinetik rejimdan diffuzg o'tkazadi. Qattiq fazali jarayonlarni intensivatsiyalash uchun qo'llaniladigan odatiy usullar (reaksiya haroratini

o'shirish va jarayon davomida reaksiya aralashmani davriy ravishda ishqalash) hamisha ham qulay emas, chunki maqsadga muvofiq bo'lmagan qizdirish tufayli keraksiz o'zgarishlarga olib kelishi mumkin (termik parchalanish, dezaktivatsiya, yuqori haroratli polimorf shaklga o'tish). Shuning uchun qattiq fazali reaksiyalarni intensivlashtirishni muqobil usullari izlanmoqda. Ulardan birisi qattiq reagentlarni mexanik faollashtirish hisoblanadi. Bunda aralashma komponentlari orasida kimyoviy jarayon borishi uchun yaxshi sharoitlar yaratiladi, chunki mexanik qayta ishlashda moddalar g'alayonlashgan holatga keladi, yoki qattiq fazali reaksiyaning o'zi mexanokimyoviy ta'asir vaqtida boradi. Aralashmaga mexanik ta'asir vaqtida reagentlar orasidagi kontaktlar soni ortadi va kontaktlar maydoni oshadi. Zarrachalar orasida paydo bo'ladigan siljish kuchlanishlari mahsulotni kontaktlashuv sohasidan ko'chirishga va yana reagentlar orasida bevosita reaksiya borishiga moyillik qiladi. Bundan tashqari ishqalanish natijasida issiqlik ajralishi kontaktli suyuqlanishga olib kelishi yoki metall sistemalar va molekulyar kristallar sistemalarida jarayonni jadallashtirishi mumkin bo'ladi [86].

Maydalovchi apparatlar ishlatadigan zamonaviy texnologiyalarni rivojlanishi intensiv mexanik ta'asirlar hisobiga kristall materiallar olish muammosini dolzarb qildi. Zamonaviy sanoat texnologiyalarida mexanik energiyadan foydalanish va uni ko'pgina hollarda qo'llash moddalarni turli texnologik operatsiyalarga tayyorlashni zarur bosqichi hisoblanadi. Turli xom ashyo va materiallar katta miqdorda kimyoviy, metallurgik, oziq-ovqat va boshqa korxonalarda mexanik ishlovga uchratiladi. Energiyani maydalash jarayonlarida uzatishni eng ko'p tarqalgan va samarali usuliga zarbli o'siljitivchi ta'asir kiradi, chunki aynan u mexanik energiyani ishlanayotgan moddaning ma'lum kristall strukturalariga to'plash imkonini beradi [87-90]. Zamonaviy (sharli, oqimli va vibrotegirmonlar, bolg'ali, zarbli-diskli va boshqa dezintegratorlar) maydalovchi qurilmalarning ko'pchiligida zarbli-siljitivchi ta'asir amalga oshiriladi. Mexanik energiyani maydalanayotgan moddaga uzatish

imkoniyati ko'p darajada tegirmon konstruksiyasi shuningdek maydalash sharoitlariga, masalan, maydalagichni harakatdagi qismlari tezligiga, chastotasiga va amplitudasiga bog'liq bo'ladi. Bunday sharoitlarda o'rganilgan moddalar xossalari nafaqat amaliy, balki ilmiy qiziqish ham uyg'otadi, chunki kuchli deformatsiyalar sharoitida moddalarni kristall strukturasi barqarorligi kabi savollarga javob beradi. Mexanokimyoviy faollashtirish natijasida maydalash jarayoni samaradorligi va materialni kimyoviy xossalarini o'zgarishi kimyoviy bog'lab tabiati va moddalarni kristall panjara strukturasi bilan belgilanadi [91].

II BOB. TAJRIBA QISMI

2.1. Reaktivlar, qurilmalar, tahlil va tadqiqot usullari

Ushbu tadqiqotni bajarish jarayonida kompleks birikmalar sintez qilish uchun ikki valentli metallarni quyidagi tarkibli atsetatlari ishlatildi: $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ «a.u.t.» yoki «k.t.» markali. Ligandlar sifatida òa.u.t.ò markali atsetamid (CH_3CONH_2), karbamid ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), tiokarbamid [$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$], nikotinamid ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$) olindi. Sintez qilingan kompleks birikmalarda metall miqdori [135] ga mos ravishda olib borildi. Azot Dyumani mikrometodida [136], uglerod va vodorod kislorod oqimida yondirib aniqlandi. Sintez qilingan kompleks birikmalarni individualligini aniqlash uchun Cu-antikatomli DRON-2,0 qurilmasida rentgenogrammlar olindi [137]. Tekisliklararo masofalarni hisoblash uchun [138,139] jadvallari qo'llanildi, chiziqlarni nisbiy intensivligi J/J_1 esa eng yuqori refleksi maksimumiga nisbatan foizlarda ifodalandi.

Yutilishni IQ ó spektrlari Specord-75 IR ($400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$) va RUE va NiCAM ($400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$) spektrofotometri bilan namunalarni KBr bilan presslash metodikasi bo'yicha olib borildi.

Diffuz qaytarilishni elektron spektrlari (DQES) SPECORD M-40 qurilmasida $5000\text{-}11000\text{ cm}^{-1}$ sohada qayd qilindi.

Molekulalarni kvant-kimyoviy hisoblash MO LKAO usuli bilan MNDO va AM-1 yaqinlashuvda to'liq optimallashtirish bilan olib borildi.

Termik tahlil Paulik-Paulik-Erdey [140] tizimidagi derivatografda 10 grad/min tezlikda va namuna massasi $0,1\text{ g}$ bo'lganda, galvanometrlar sezgirligi T-900, TG-100, DTA-1/10, DTG-1/10 da yozildi. Yozish atmosfera sharoitida suv nasosi yordamida gaz muhitni chiqarish yo'li bilan amalga oshirildi. Tutuvchi sifatida 7 mm diametrli qopqoqsiz platina tigeli ishlatildi. Etalon sifatida Al_2O_3 olindi.

2.2. Cu(II), Ni(II) VA Co(II) FORMIATINI AMIDLAR BILAN ARALASH LIGANDLI KOMPLEKS BIRIKMALARNING SINTEZI

Mexanokimyoviy usulda metall formiati va amidlar 1:1:1 nisbatlarda aralashtirilib, xona haroratida agat havonchada aralashma yaxshilab aralashtiriladi va vaqti-vaqti bilan havoncha va ezgich yuzasiga yopishganlari skalpel bilan ajratilib turiladi. Bunda 15 minut ishqalangach, 5 minut havoncha va ezgich skalpel bilan tozalandi va ishqalash yana davom qildirildi. Bu jarayon kamida 12 marta takrorlandi. O'ninchi takrorlashdan keyin aralashmani suyuqlanish harorati dastlabki moddalarning suyuqlanish haroratlaridan farq qildi va fraksiyalarga ajralmasdan birdaniga suyuqlanish kuzatildi, bu esa maʼlum doimiy tarkibli birikma hosil boʻlganidan dalolat beradi.

Kompleks $\text{Co}(\text{F-H})_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1,105 g $\text{Co}(\text{F-H})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan 0,3 g karbamid va 0,295 g atsetamid bilan xona haroratida agat havonchada 3 soat davomida ishqalab olindi.

Birikma $\text{Co}(\text{F-H})_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{TK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1,105 g. $\text{Co}(\text{F-H})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,295 g. atsetamid va 0,38 g tiokarbamid bilan agat havonchada xona haroratida 3 soat ishqalanadi.

$\text{Co}(\text{F-H})_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{ANK} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ sintez qilishda 1,105 g $\text{Co}(\text{F-H})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,295 g atsetamid va 0,67 g nikotinamid bilan agat havonchada xona haroratida 3 soat davomida taʼsirlashtirildi.

Kompleks $\text{Co}(\text{F-H})_2 \cdot \text{K} \cdot \text{TK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ agat havonchada 0,3 g karbamid va 0,38 g tiokarbamid bilan taʼsirlashishidan sintez qilindi.

$\text{Co}(\text{F-H})_2 \cdot \text{K} \cdot \text{ANK} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tarkibli birikmani olish uchun 1,105 g kobalt formiat tetragidrat 0,67 g nikotinamid va 0,3 g karbamid bilan xona haroratida agat havonchada 3 soat davomida ishqalandi.

$\text{Co}(\text{F-H})_2 \cdot \text{TK} \cdot \text{ANK} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tarkibli birikma 0,38 g tiokarbamid va 0,67 g nikotinamid taʼsirlashdi.

Sintez qilingan birikmalarning kimyoviy tahlil natijalari jadval 2 da keltirilgan.

Jadval 2.1.

Kobalt formiatining atsetamid, karbamid, nitrokarbamid, tiokarbamid va nikotinamid bilan kompleks birikmalarining element tahlili natijalari

Birikma	Me, %		S, %		N, %		C, %		H, %	
	Topildi	Hisoblandi								
Co(F-H) ₂ ·AA·K·H ₂ O	20,80	20,62	-	-	14,01	14,69	20,13	20,98	4,94	4,54
Co(F-H) ₂ ·AA·TK·2H ₂ O	18,80	18,44	10,6	10,00	13,90	13,12	18,00	18,75	4,50	4,69
Co(F-H) ₂ ·AA·AHK·2,5H ₂ O	15,10	15,24	-	-	10,00	10,86	34,48	34,11	4,80	4,65
Co(F-H) ₂ ·TK·ANK·3H ₂ O	14,79	14,29	7,64	7,75	13,60	13,56	29,70	29,06	4,60	4,36
Co(F-H) ₂ ·K·TK·2H ₂ O	18,87	18,38	9,60	9,97	17,03	17,44	14,64	14,95	4,50	4,36
Co(F-H) ₂ ·K·ANK·3H ₂ O	15,25	15,09	-	-	14,50	14,32	30,20	30,69	3,70	3,07

Kompleks Ni(F-H)₂·AA·K·5H₂O 1,105 g Ni(F-H)₂·4H₂O dan 0,3 g karbamid va 0,295 g atsetamid bilan xona haroratida agat hovonchada 3 soat davomida ishqalab olindi

Ni(F-H)₂·AA·TK·4H₂O 1,105 g. Ni(F-H)₂·4H₂O 0,295 g. atsetamid va 0,38 g tiokarbamid bilan agat hovonchada xona haroratida 3 soat ishqalanadi.

Ni(F-H)₂·AA·ANK·2H₂O sintez qilishda 1,105 g Ni(F-H)₂·4H₂O 0,295 g atsetamid va 0,67 g nikotinamid bilan agat hovonchada xona haroratida 3 soat davomida taʼsirlashtirildi.

Kompleks Ni(F-H)₂·K·TK·4H₂O agat hovonchada 0,3 g karbamid va 0,38 g tiokarbamid bilan taʼsirlashtirishidan sintez qilindi.

Ni(F-H)₂·K·ANK·2,5H₂O tarkibli birikmani olish uchun 1,105 g nikel formiat tetragidrat 0,67 g nikotinamid va 0,3 g karbamid bilan xona haroratida agat hovonchada 3 soat davomida ishqalandi.

Ni(F-H)₂·TK·ANK·H₂O tarkibli birikma 0,38 g tiokarbamid va 0,67 g nikotinamid taʼsirlashdi.

Sintez qilingan birikmalarning kimyoviy tahlil natijalari jadval 2 da keltirilgan.

Jadval 2.2.

Nikel formiatining atsetamid, karbamid, nitrokarbamid, tiokarbamid va nikotinamid bilan kompleks birikmalarining element tahlili natijalari

Birkmalar	Me, %		S, %		N, %		C, %		H, %	
	Topildi	Hisoblandi								
Ni(F-H) ₂ ·AA·K·5H ₂ O	16,80	16,57	-	-	11,01	11,79	16,13	16,85	5,94	5,34
Ni(F-H) ₂ ·AA·TK·4H ₂ O	16,80	16,67	9,60	9,04	11,90	11,86	17,00	16,95	4,50	4,80
Ni(F-H) ₂ ·AA·ANK·2H ₂ O	15,10	15,99	-	-	12,00	11,38	35,48	35,77	2,80	2,17
Ni(F-H) ₂ ·K·TK·4H ₂ O	16,79	16,95	9,64	9,20	16,60	16,09	13,70	13,79	2,80	2,59
Ni(F-H) ₂ ·K·ANK·2,5H ₂ O	15,87	15,21	-	-	14,03	14,44	30,64	30,93	4,50	4,38
Ni(F-H) ₂ ·TK·ANK·H ₂ O	15,25	15,65	8,60	8,49	14,50	14,85	31,20	31,83	3,50	3,71

Sintez qilingan birikmalarning element tahlilida metall miqdori [93,94] boʻyicha, vodorod va uglerod miqdori kislorod tokida yoqib aniqlandi (jadval 2.1., 2.2.).

Jadval 2.4.

Mis (II) formiatining atsetamid, karbamid, tiokarbamid va nikotinamid bilan kompleks birikmalarini element taxlili natijalari

Birikma	Me, %		S, %		N, %		C, %		H, %	
	Topildi	Hisoblandi								
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20,80	20,71	-	-	13,01	13,59	19,13	19,42	4,94	4,85
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{TK}$	22,80	22,14	11,60	11,07	14,90	14,53	20,32	20,76	3,50	3,81
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{ANK} \cdot \text{H}_2\text{O}$	18,10	18,13	-	-	12,00	11,90	33,48	33,99	4,80	4,25
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{K} \cdot \text{TK} \cdot \text{H}_2\text{O}$	20,79	20,78	10,64	10,39	18,60	18,18	15,70	15,58	3,60	3,90
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{K} \cdot \text{ANK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17,87	17,20	-	-	15,03	15,05	29,64	29,03	4,50	4,30
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{TK} \cdot \text{ANK} \cdot \text{H}_2\text{O}$	17,25	17,30	8,60	8,65	15,50	15,13	29,20	29,19	3,70	3,78

III BOB. TAHLIL NATIJALARI VA UNING MUXOKAMASI

Ushbu bobda kobalt (II) va nikel (II) formiatini ikkita amid: atsetamid, karbamid, tiokarbamid va nikotinamid bilan sintez qilingan koordinatsion birikmalarining tahlil natijalari keltirilgan.

3.1. Kobalt (II) va nikel (II) formiatlarining turli amidli koordinatsion birikmalarini rentgenfazaviy tahlili

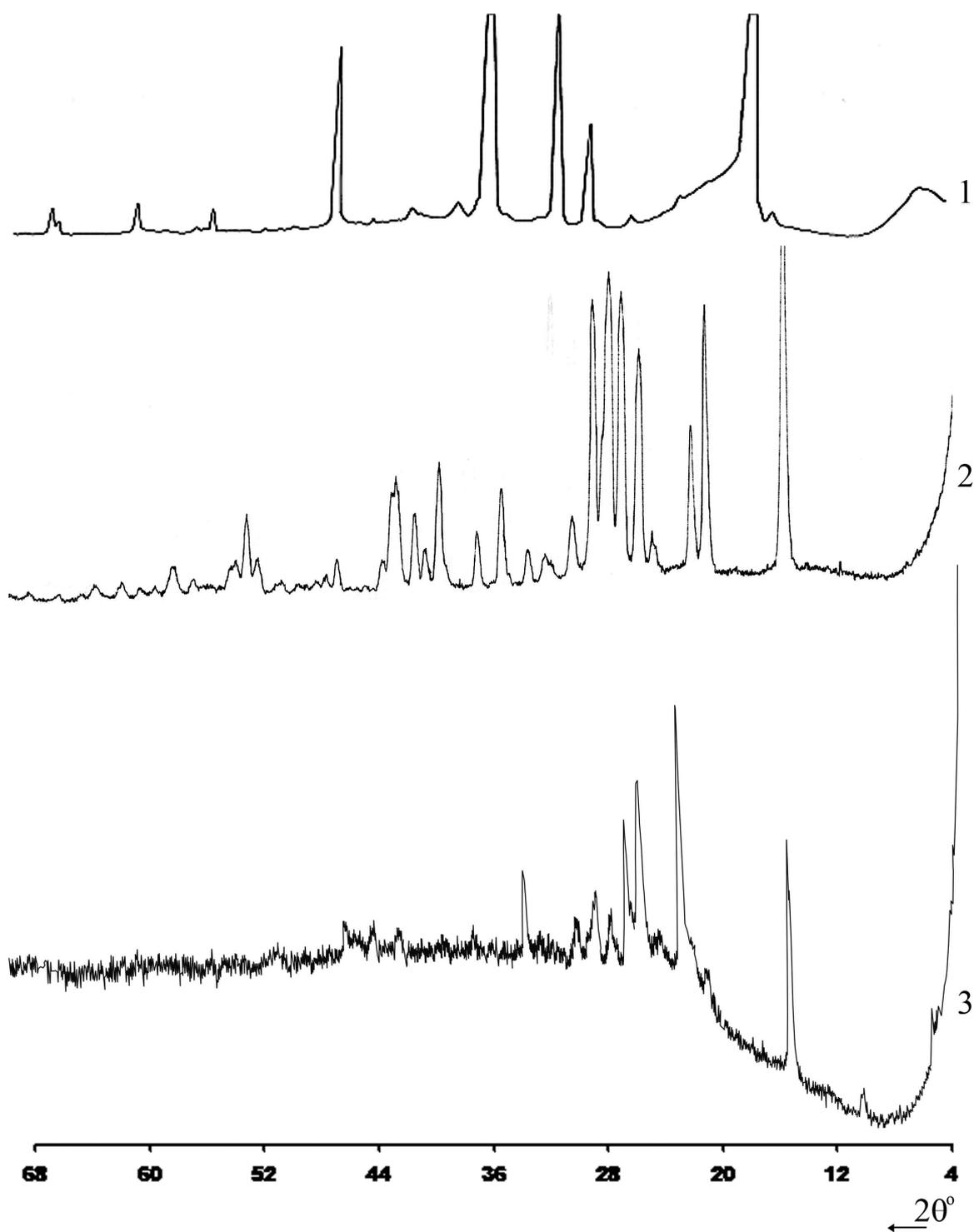
Difraksion usullar kristallni atom panjarasida sodir boʻladigan, boshqa usullar aniqlay olmaydigan oʻzgarishlarni qayd qilishga qodir. Struktur tadqiqotlar ahamiyati juda katta.

Amalda kukunlarni rentgen fazaviy usuli keng tarqalgan. Rentgenfazaviy tahlil muammolariga kristall fazalarni identifikatsiyalash usullari sifatida juda koʻp maqolalar, sharxlar, monografik nashrlar bagʻishlangan (turli qoʻllanmalar va oʻquv qoʻllanmalari). Ushbu usul hozirgi kunda boshqa rentgen usullariga koʻra keng tarqalgan. Bunga sabab, koʻpgina tabiiy va sintetik, texnik muhim materiallar koʻpincha polikristall holida boʻladi, va faqat shu holatda ularni strukturasi oʻrganish mumkin [99].

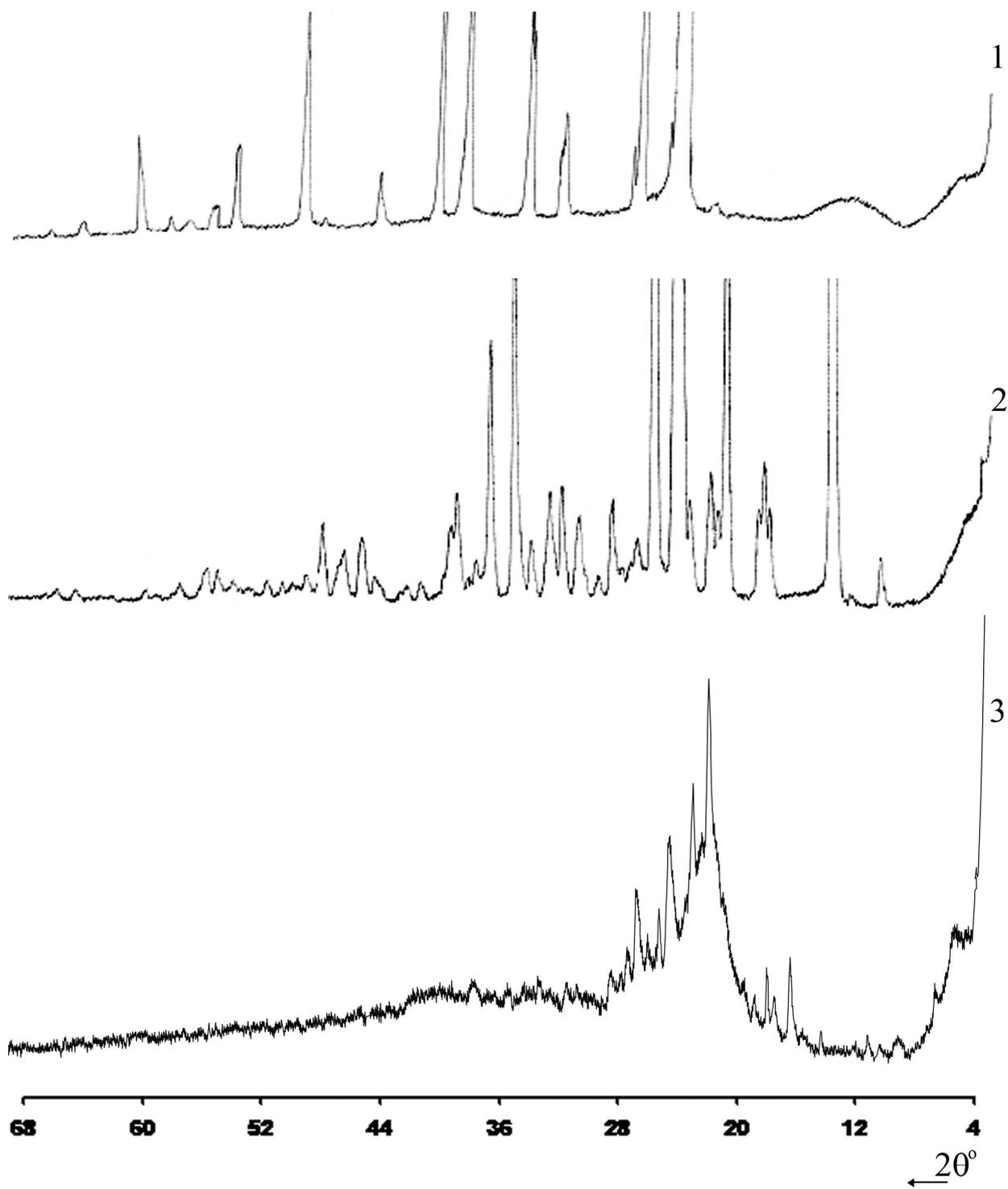
Yuqoridagilardan kelib chiqib, sintez qilingan birikmalarni identifikatsiyalash uchun erkin ligandlar molekulari va metall formiatlarini, shuningdek sintez qilingan moddalarni rentgenfazaviy tahlilini olib bordik.

Ligandlar va sintez qilingan moddalarni tekisliklararo masofa va nisbiy intensivligini taqqoslash uchun nisbiy intensivligi 15% dan yuqori boʻlgan tekisliklararo masofalarni tanladik.

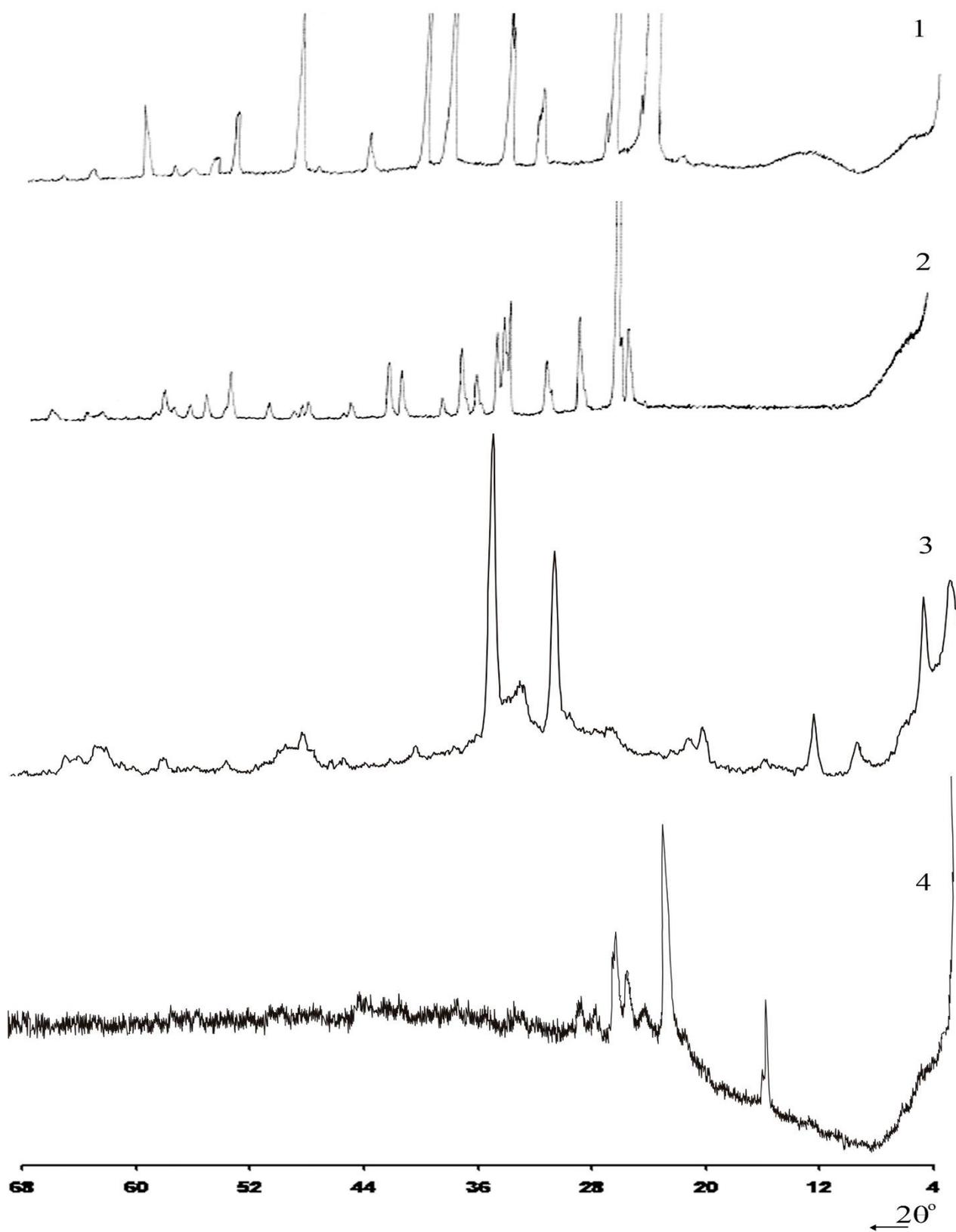
Erkin ligandlar molekulari va sintez qilingan moddalarning difraktogrammalarini taqqoslash natijasida ular mos kelmasligi aniqlandi, bu esa sintez qilingan birikmalar individual, dastlabkilardan farq qiluvchi kristall panjalarga ega ekanligini bildiradi.



Rasm 3.1. Rentgenogrammular. CH_3CONH_2 (1), $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (2),
 $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)



**Rasm 3.2. Rentgenogrammlar: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (1), $\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2$ (2),
 $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (3)**



Rasm 3.3. Rentgenogrammalar: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (1), $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (2), $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{O}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4).

3.2. IQ-spektrlardagi yutilish chiziqlari bo'yicha ligandlarni koordinatsiyalanish markazlarini aniqlash

Erkin ligandlar molekularining IQ-spektrlari quyidagi yutilish chastotalariga ega bo'ladi (sm^{-1})[100]:

Atsetamid: 3377- (NH_2), 3191-2 (NH_2), **1669-** (**C=O**), 1612- (NH_2), (CO), **1396-** (**CN**), 1354- (CH_3), 1150- (NH_2), 1047- (CH_3), 1005- (C-C), 872- (C-C), 582- (NCO) i 465- (CCN).

Karbamid: 3448- _{as}(NH_2), 3348 _s(NH_2), 3263-2 (NH_2), **1685-** (**S=O**), (NH_2), 1623- (NH_2), (CO), **1464-** (**CN**), 1153, 1061- (NH_2), 1005- (CN), 788-2 (NH_2), 583- (NCO) va 557- (NCN).

Tiokarbamid: 3365- _{as}(NH_2), 3260- _s(NH_2), 3167-2 (NH_2), 1631-2 (NH_2), (NNC), 1468- (CN), **1431-** (**CS**), 1093- (CN), 780- (NH_2), **726-** (**CS**), **621-** (**CS**), (NCS), 485- (NCN) va 459- (NCS).

Nikotinamid: 3367- (NH_2), 3160-2 (NH_2), 3053- (CN), 1680- (S=O), 1619- (NH_2), **1593-** _k, 1574- _k, 1484, 1423- _k, (SCN), 1397, 1340- (CN), (SCN), 1201- (SCN), 1154, **1123-** (**NH₂**), (SCN), 1087- (SCN), (SO), 1028- _k, (SCN), 974- (SS), 829- (SS), (SCS), 780, **703-** (SCN), (SO), 623, 603- (SO), (SNS), 510- (SO), (SCS).

Atsetamid, karbamid, tiokarbamid, nikotinamid va ularning kobalt (II) va nikel (II) formiatlarining aralashligandli birikmalarining IQ-spektrlarini taqqoslashda koordinirlangan holatga o'tganda amidlarning ayrim chastotalarini qiymatlari o'zgarishi kuzatiladi.

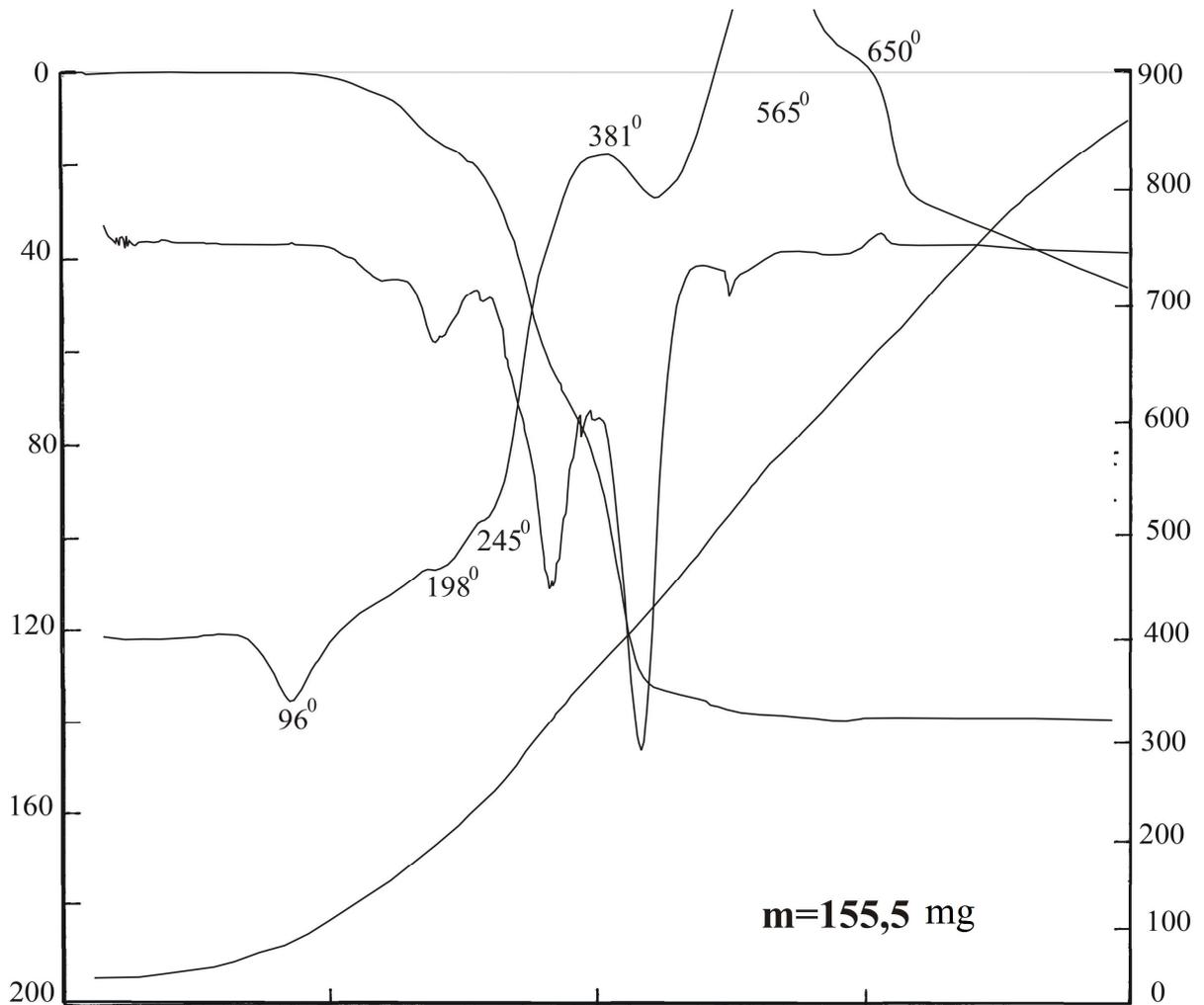
Kobalt (II) va nikel (II) formiatlarining atsetamidli va karbamidli komplekslarida C=O bog'ning valent tebranishlari $4-18 \text{ sm}^{-1}$ va $18-34 \text{ sm}^{-1}$ ga pasaysa, mos ravishda atsetamid va karbamid uchun C-N bog'ning valent tebranishlari $14-18 \text{ sm}^{-1}$ va $8-17 \text{ sm}^{-1}$ ga oshadi. Bu esa koordinatsiyalanish karbonil guruhini kislorod atomi orqali borishini ko'rsatadi. Tiokarbamidli

komplekslarda 1413 cm^{-1} da chastota o'zgarishini kuzatish imkoniyati yo'q, chunki u formiat guruhining keng chizig'ini bilan qoplanadi. Ammo spektrni past chastotali sohasida $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ning 730 va 630 cm^{-1} dagi chastotalarini $17\text{-}32 \text{ cm}^{-1}$ va $14\text{-}25 \text{ cm}^{-1}$ ga pasayishi kuzatiladi. Spektrda chastotalarning bunday o'zgarishini faqat tiokarbamid markaziy atom bilan oltingugurt orqali koordinatsiyalanishi bilan tushuntirish mumkin. Nikotinamidda halqani 703 cm^{-1} dagi tebranish chastotasi parchalanadi, bunda bir vaqtda mos ravishda $12\text{-}22 \text{ cm}^{-1}$ va $12\text{-}19 \text{ cm}^{-1}$ ham ortishi ham pasayishi kuzatiladi. Ushbu o'zgarishlar nikotinamid markaziy atom bilan piridin halqasi azoti orqali koordinatsiyalanishidan darak berishi mumkin.

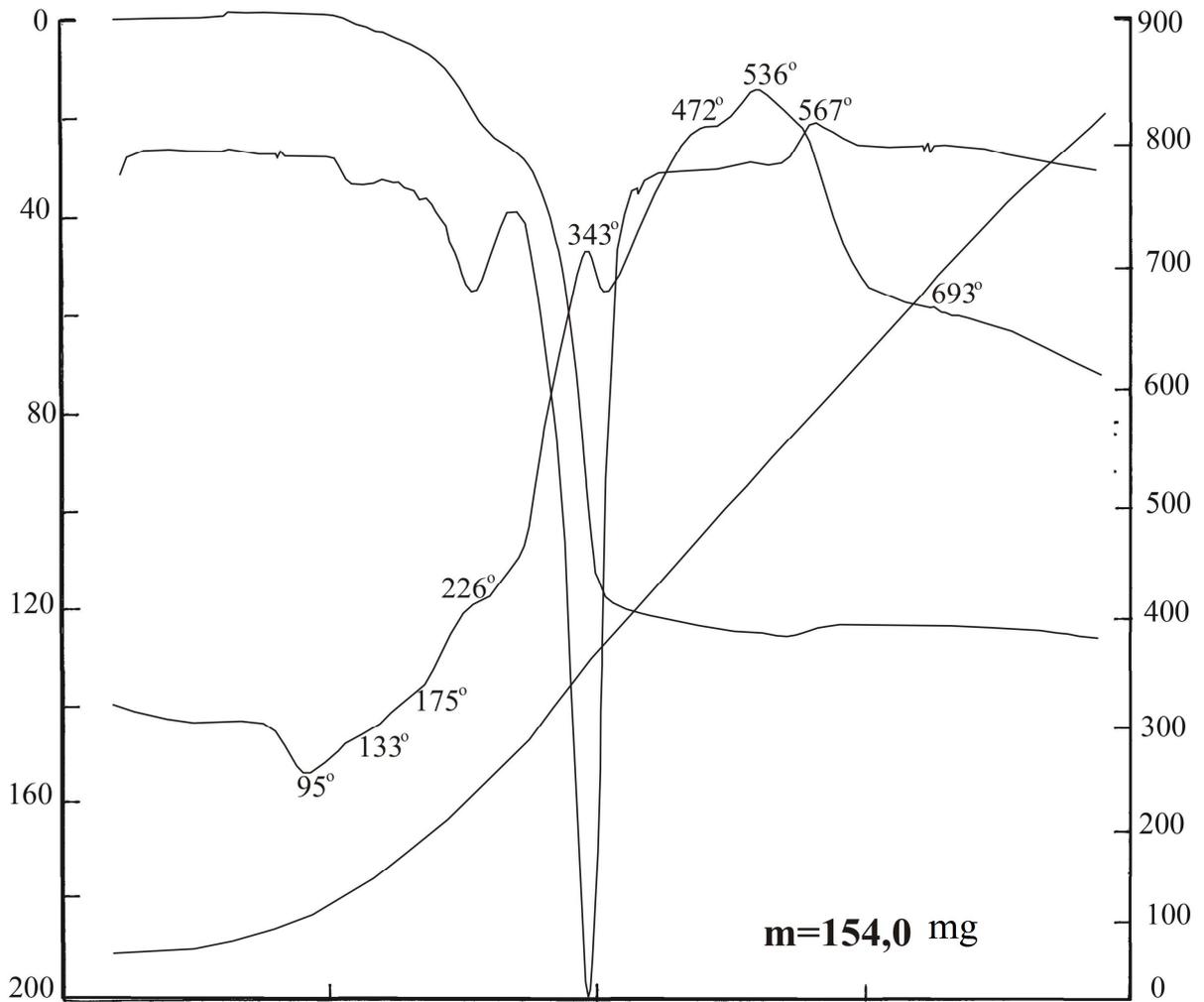
$3200\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ dagi yutilish chastotalari molekulada kristallizatsion suv borligini isbotlaydi. Shuningdek komplekslarni IQ-spektrlarida $1560\text{-}1622 \text{ cm}^{-1}$ va $1356\text{-}1410 \text{ cm}^{-1}$ sohada ikkita intensiv chiziqlar kuzatilib, ular karboksil guruhni assimetrik va simmetrik tebranishlariga mos keladi. $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ - $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ qiymati $204\text{-}212 \text{ cm}^{-1}$ mos keladi va karboksil guruhni monodentat koordinatsiyalanishiga guvoxlik qiladi.

3.3. Tahlilni termik usullari bilan kobalt (II) va nikel (II) formiatining turli ligandli koordinatsion birikmalarini o'rganish

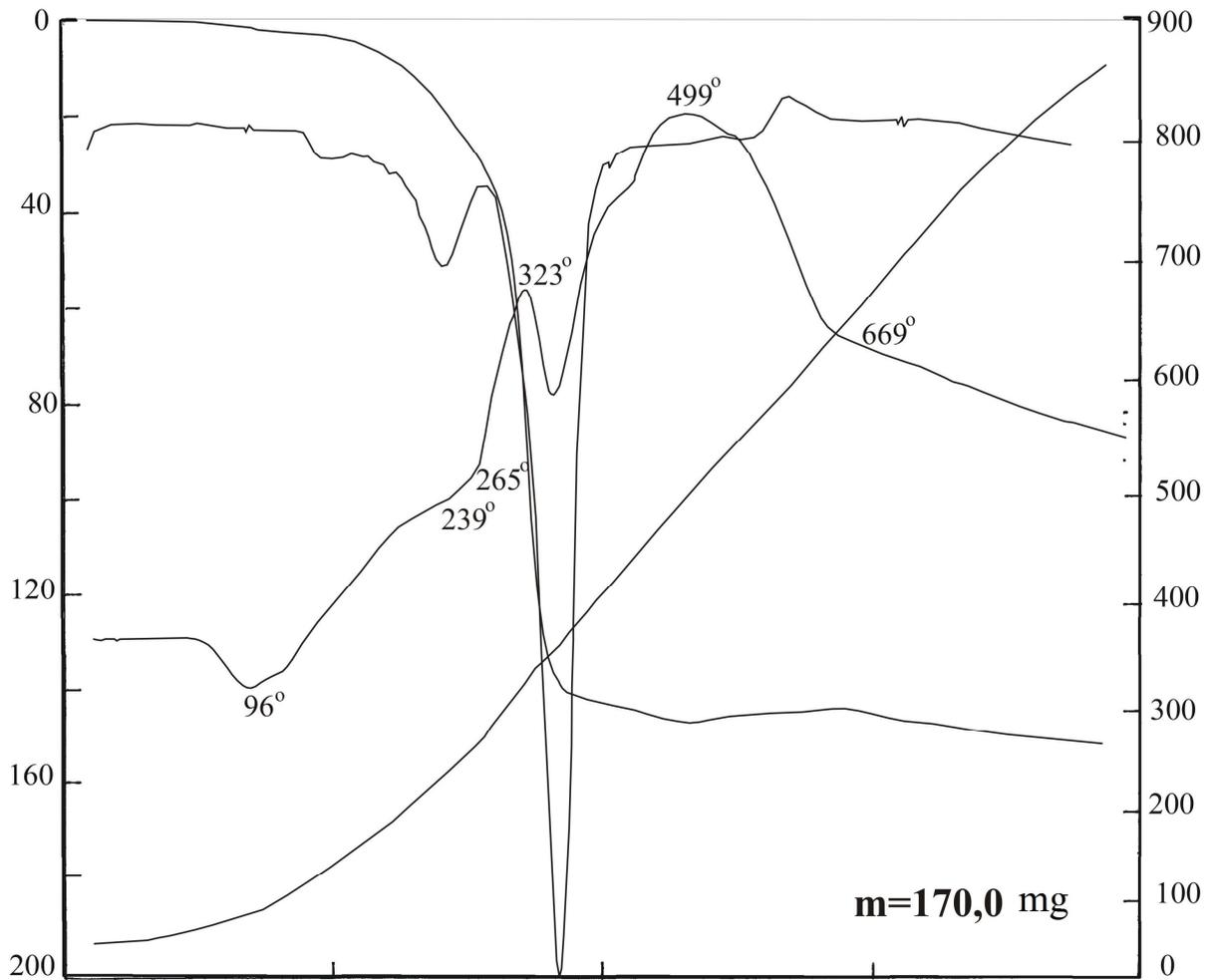
$\text{Co}(\text{F-H})_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 96 , 198 , 245 va 381°C endotermik va 565 va 650°C da ekzotermik effektlarga ega. Birinchi endoeffektning bo'lishi H_2O ni yo'qolishi bilan bog'liq. Keyingi endotermik effektlar karbamid molekulasini bosqichli parchalanishiga va atsetamidni chiqib ketishiga hamda atsetat guruhlarni parchalanishiga mos keladi. Uchta ekzotermik effektlar tabiati kompleksni organik qismini parchalanishini tugashiga va termolizni gazsimon mahsulotlarini yonishiga mos keladi. Termolizning ohirgi mahsuloti Co_2O_3 bo'ladi.



$\text{Co}(\text{F-H})_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{TK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ derivatogrammasini DTA egrisida toʻrtta endotermik effekt 95, 133, 175, 226°C da va ekzotermik effektlar 343, 472, 536, 567 va 693°C da aniqlangan. Birinchi ikki endoeffektni boʻlishi ikki molekula suvni chiqib ketishi bilan bogʻliq. Keyingi endoeffektlar tiokarbamidni, atsetamidni va atsetat guruhni parchalanishi va chiqib ketishiga mos keladi. Birinchi toʻrtta ekzotermik effekt xarakteri organik ligandlarni parchalanishi tugashiga va kobalt sulfid hosil boʻlishiga mos keladi. Oxirgi ekzoeffektni paydo boʻlishi kobalt sulfidni havo kislorodi bilan taʼsirlashishi hisobiga kobalt sulfat hosil boʻlishi bilan bogʻliq.



$\text{Co}(\text{F-H})_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{ANK} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksni qizdirish egrisi 96, 239 va 265°C dagi endotermik effektlar va 323, 499 va 669°C dagi ekzotermik effektlar bilan xarakterlanadi. Birinchi endotermik effekt ikki molekula suv ajralishi bilan paydo bo'ladi. Keyingi endoeffektlar atsetamid, nikotinamid va formiat guruhlarini chiqib ketishi va parchalanishi bilan boradi. 499°C dagi intensiv ekzoeffekt kompleksni parchalanishini tugashiga va termoparchalanish mahsulotlarini yonishiga mos keladi. Oxirgi kam intensiv ekzoeffektlar termoliz mahsulotlarini fazaviy o'tishlariga mos keladi.



$\text{Co}(\text{F-H})_2 \cdot \text{K} \cdot \text{TK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleks birikmaning qizdirish egrisi 101, 138, 230 va 266°C dagi endotermik effektlar va 300, 441 va 584°C dagi ekzotermik effektlar bilan xarakterlanadi. Birinchi ikki effektни paydo bo'lishi $2\text{H}_2\text{O}$ ni bosqichli ajralishi bilan bog'liq. Keyingi endotermik effektlar tabiati karbamid, tiokarbamid va atsetat guruhlarini parchalanishiga mos keladi. 441°C dagi ekzoeffekt termoliz mahsulotlarini yonishiga va kobalt sulfidi hosil bo'lishiga mos keladi. Oxirgi ekzotermik effekt kobalt sulfidni xavo kislorodi bilan taʼsirlashuviga mos keladi.

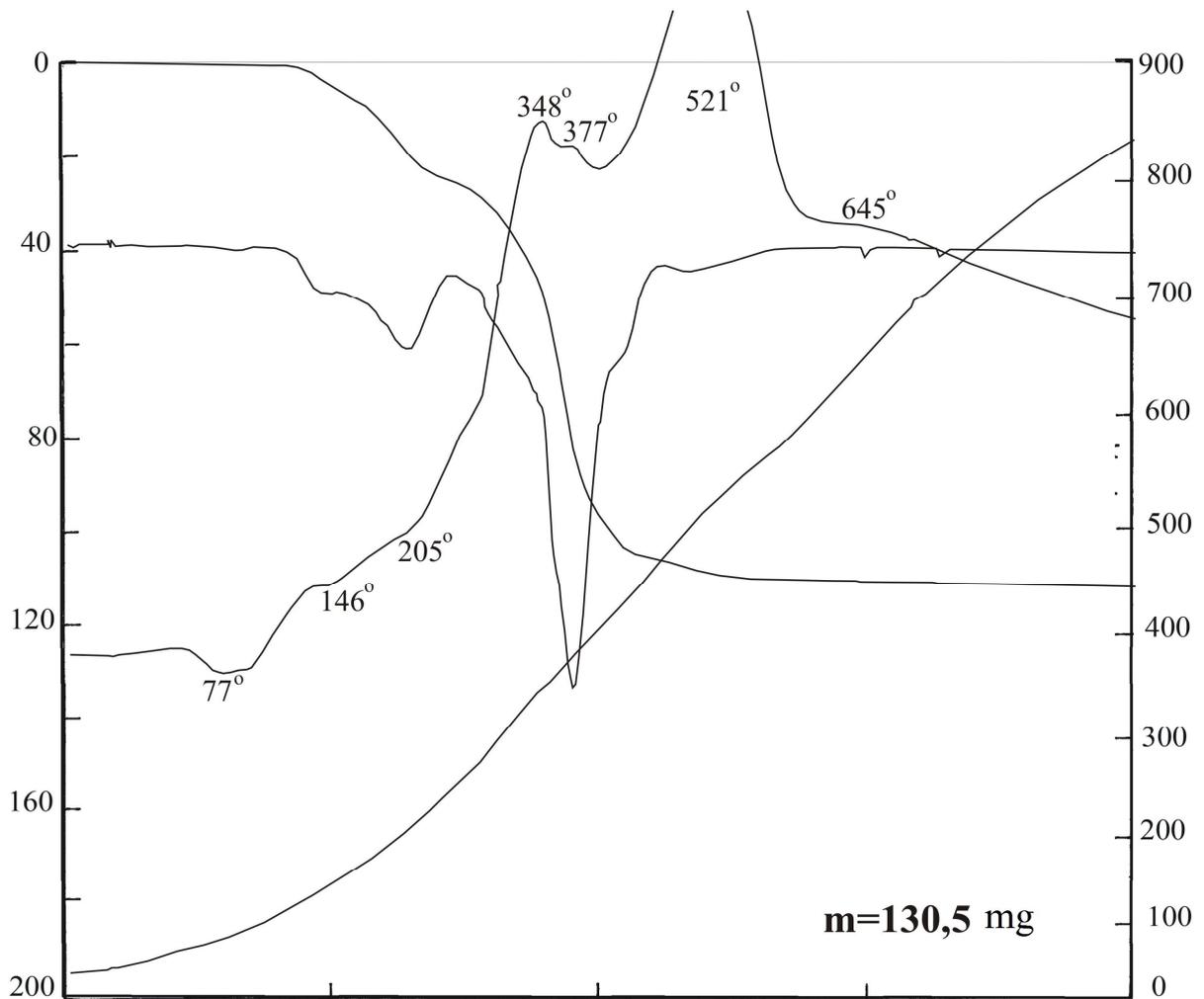
$\text{Co}(\text{F-H})_2 \cdot \text{K} \cdot \text{ANK} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksni qizdirish egrisi 137, 257 va 332°C dagi endotermik effektlar va 456 hamda 534°C dagi ekzotermik effektlar bilan xarakterlanadi. Birinchi endotermik effekt uch molekula suv ajralishi bilan paydo bo'ladi. Keyingi endoeffektlar atsetamid, nikotinamid va formiat guruhlarini chiqib ketishi va parchalanishi bilan boradi. 456°C dagi intensiv

ekzoeffekt kompleksni parchalanishini tugashiga va termoparchalanish mahsulotlarini yonishiga mos keladi. Oxirgi kam intensiv ekzoeffektlar termoliz mahsulotlarini fazaviy o'tishlariga mos keladi.

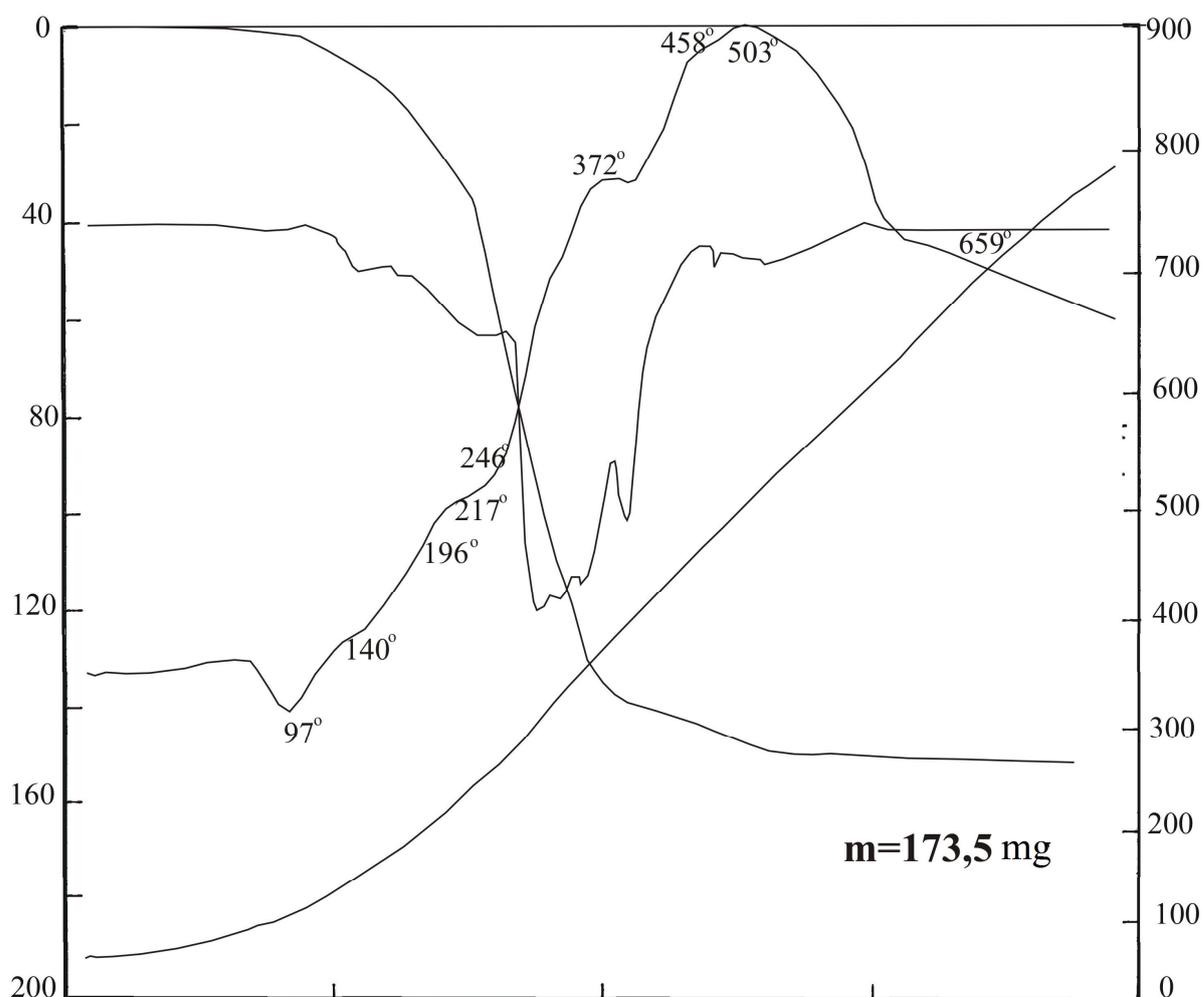
$\text{Co}(\text{F-H})_2 \cdot \text{TK} \cdot \text{ANK} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksni qizdirish egrisi 100, 134, 180 va 228°C dagi endotermik effektlar va 292, 386, 476 va 582°C dagi ekzotermik effektlar bilan xarakterlanadi. Birinchi ikki endotermik effekt uch molekula suvni bosqichli ajralishi bilan paydo bo'ladi. Keyingi endoeffektlar atsetamid, nikotinamid va formiat guruhlarini chiqib ketishi va parchalanishi bilan boradi. 386°C dagi intensiv ekzoeffekt kompleksni parchalanishini tugashiga va termoparchalanish mahsulotlarini yonishiga mos keladi. Oxirgi kam intensiv ekzoeffektlar termoliz mahsulotlarini fazaviy o'tishlariga mos keladi.

$\text{Ni}(\text{F-H})_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{K} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 77, 146, 205°C endotermik va 348, 377, 521 va 645°C da ekzotermik effektlarga ega. Birinchi ikki endoeffektning bo'lishi 5H₂O ni bosqichli yo'qolishi bilan bog'liq. 90-120°C harorat oralig'ida TG egrisi bo'yicha massa yo'qotilishi 13,65%, hisoblangan 13,61%. Keyingi endotermik effektlar karbamid molekulasini bosqichli parchalanishiga va atsetamidni chiqib ketishiga hamda formiat guruhlarini parchalanishiga mos keladi. Uchta ekzotermik effektlar tabiati kompleksni organik qismini parchalanishini tugashiga va termolizni gazsimon mahsulotlarini yonishiga mos keladi.

$\text{Ni}(\text{F-H})_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{TK} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ birikma derivatogrammasi DTA sida 103, 137, 172, 218 va 358°C endoeffektlar va 330, 443, 480, 596 va 680°C da ekzoeffektlar kuzatilgan. Birinchi ikki endoeffekt to'rtta suv molekulasini chiqishiga mos keladi. Uchinchi endoeffekt kompleksni suvsizlanishini bildiradi. 218^o, 358^o dagi endoeffektlar va 443°C dagi ekzoeffekt atsetamid molekulasini chiqib ketishi, tiokarbamidni koordinatsiyalangan molekulasini va bog'langan atsetat guruhlarini parchalanishi bildiradi. 596°C dagi ekzoeffekt termolizni gazsimon mahsulotlarini yonishiga mos keladi. 680°C da intensiv ekzoeffekt hosil bo'lgan nikel sulfidni havo kislorodi bilan ta'sirlashib nikel sulfatga o'tishini bildiradi [102].



Ni(F-H)₂·AA·ANK·2H₂O birikmaning qizdirish egrilari 97, 140, 196, 217 va 246°C dagi endoeffektlar va 372, 458, 503 va 659°C dagi toʻrtta ekzotermik effektlar bilan xarakterlanadi. Birinchi endoeffektni paydo boʻlishi ikki molekula suv ajralishi bilan boradi. Keyingi ikki endoeffekt koordinatsiyalangan atsetamid molekulasini chiqishiga mos keladi. 217⁰ va 246⁰ da endoeffektlar boʻlishi formiat guruhni va koordinatsiyalangan nikotinamidni parchalanishiga bogʻliq boʻladi. 372⁰C dagi intensiv ekzotermik effekt boʻlishi kompleks molekulasini organik qismi parchalanishi tugashiga va termolizni gazsimon mahsulotlarini yonishiga mos keladi. Oxirgi kam intensiv ekzoeffekt termoliz mahsulotini havo kislorodi bilan taʼsirlashuvi hisobiga boradi.



$\text{Ni}(\text{F-H})_2 \cdot \text{K} \cdot \text{TK} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksni qizdirish egrisida to'rtta endoeffekt 101, 138, 230 va 266°C hamda uchta ekzotermik effekt 300, 441 va 584°C bo'ladi. Birinchi ikki effektни bo'lishi ikki molekula suvni chiqishiga mos keladi. 120-180°C da TG egrisi bo'yicha massa yo'qotilishi 10,21%, hisoblangan 10,41%. Keyingi ikki termoeffektlar tiokarbamid molekulasini ajralishiga va karbamid molekulasini bosqichli parchalanishi bilan tushuntiriladi. Keyin ekzotermik effektlar karbamidni qolgan qismini, formiat guruhlarini parchalanishi va termoliz mahsulotlarini nikel oksidi hosil qilib yonishiga mos keladi.

$\text{Ni}(\text{F-H})_2 \cdot \text{K} \cdot \text{ANK} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ derivatogrammasi 137, 257 va 332°C da uchta endotermik effektga, shuningdek 456 va 534°C da ikkita ekzotermik effektga ega. Birinchi endoeffekt sintez qilingan moddadagi suvlarni chiqishini ko'rsatadi. Massa yo'qotilishi 6,39%, hisoblangan 6,15%. 147-350°C dagi endoeffektlar karbamid molekulasini parchalanishiga va nikotinamidni bosqichli

parchalanishi boshlanishiga mos keladi. Keyin effektlar tabiati nikel (II) formiatini parchalanishi, termoliz mahsulotlarini yonishi va nikelni kislorodli birikmalari hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi.

$\text{Ni}(\text{F-H})_2 \cdot \text{TK} \cdot \text{ANK} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ning qizdirish egrisi 120, 140, 186 va 328°C dagi to'rtta endotermik hamda 460, 490, 576 va 614°C dagi to'rtta ekzotermik effektga ega. Birinchi endotermik effektни paydo bo'lishi suv molekulasini chiqishi bilan boradi. 90-130°C oralig'ida TG egrisi bo'yicha massa yo'qotilishi 2,29%, hisoblangan 2,20%. Keyingi uch termoeffektlar koordinatsiyalangan nikotinamid molekulasini ajralishiga va koordinatsiyalangan tiokarbamid molekulasini bosqichli parchalanishiga mos keladi. Keyingi ekzotermik effektlar tabiati koordinatsiyalangan tiokarbamid molekulasini qolgan qismini, formiat guruhlarini parchalanishi va termolizni gazsimon mahsulotlarini yonishi bilan tushuntiriladi.

Differensial termik analiz ma'dumotlari (termoeffektlar qiymatlari, TG egrisi bo'yicha massa yo'qotilishi) va adabiyotlar manbalari asosida aniqlanishicha, 77-150°C gacha qizdirganda tashqi sferadagi suv molekulalari ajraladi. Atsetamidli va karbamidli koordinatsion birikmalarda 155-250°C gacha qizdirishda koordinatsion birikmani parchalanishi va atsetamid va karbamid molekulalarini mos ravishda bosqichli ajralishi va parchalanishi sodir bo'ladi. Tiokarbamidli birikmalarda 200°C dan yuqorida tiokarbamid molekulasini H_2S , CS_2 , NH_2CN gacha parchalanishi va mos metallar sulfidlari hosil bo'lishi kuzatiladi. Nikotinamidni koordinatsion birikmalaridagi 250-300°C da kuzatiladigan endotermik effektlar nikotinamid molekulasini dekarboksillanishiga mos keladi. Keyingi qizdirishda formiatlar parchalanishi, termoliz mahsulotlari yonishi va mos metall oksidlari hosil bo'lishi sodir bo'ladi, buni 400°C dan yuqoridagi ekzotermik effektlarda ko'rish mumkin [105].

3.4. Markaziy atomning koordinatsion sonini aniqlashda elektron spektrlar

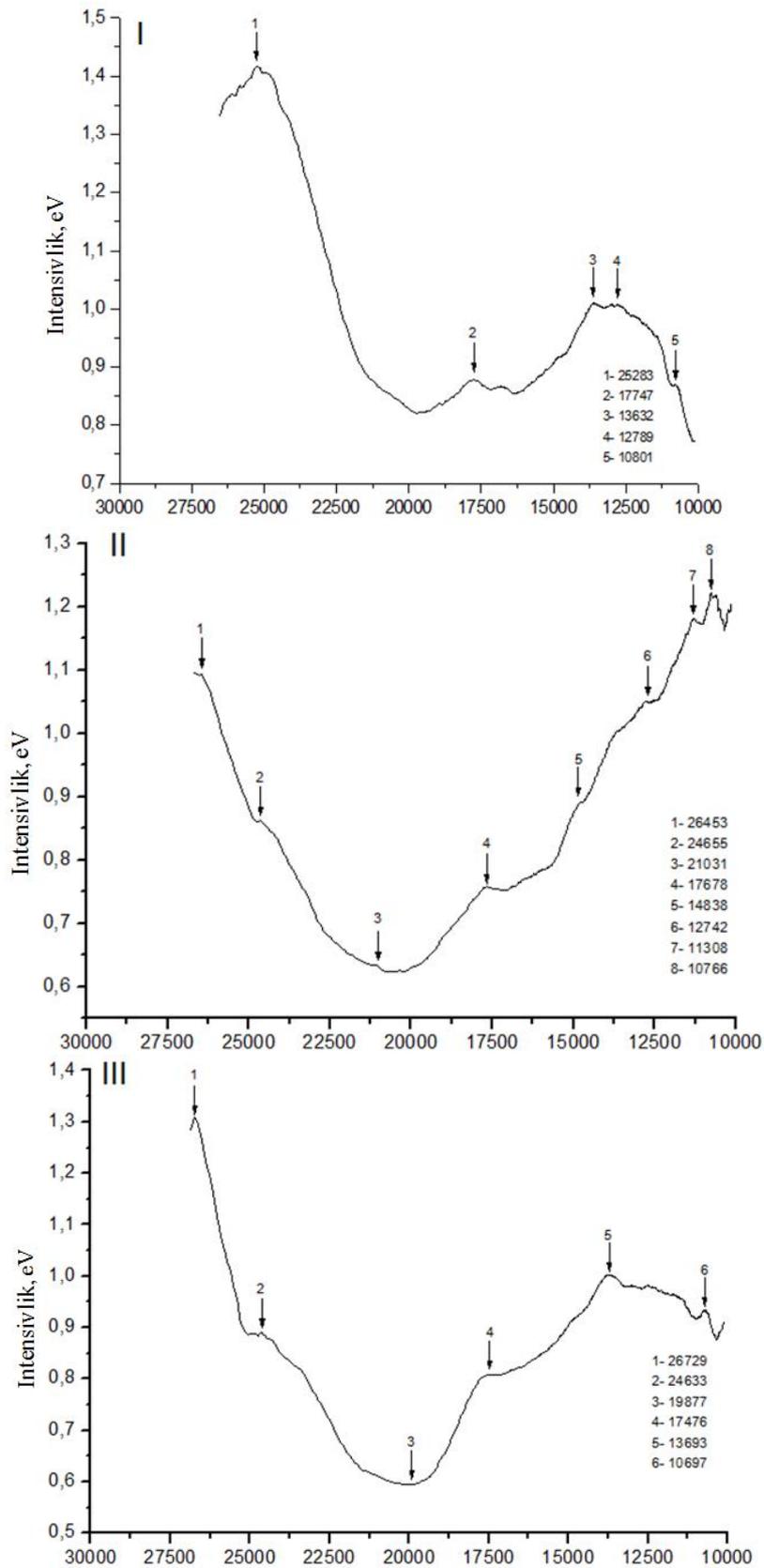
Ko'pchilik olti koordinatsion kobalt komplekslari yuqori spinli elektron konfiguratsiyaga ega bo'ladi va ularni asosiy holati $^4T_{1g}$, va spin-orbital taʼsirlashuvi sezilarli. Ushbu guruh komplekslarida nazariy jihatdan ruxsat etilgan uch o'tish bo'ladi: $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}$, $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}$ va $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(R)$. $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}$ o'tish ikki elektronli va kuzatilmaydi. Oktaedrik kompleksni $\sim 20\,000\text{ sm}^{-1}$ dagi chiziqni $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(R)$ ga taaalluqli deyiladi. Elka hosil bo'lishiga $^4T_{1g}(R)$ qo'zg'olgan holatda spin-orbital taʼsir ayniylikni yo'qotishi sabab bo'ladi. 8350 sm^{-1} dagi boshqa chiziq $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}$ o'tishga mos keladi [106].

$\text{Co}(\text{F-H})_2\text{O} \cdot \text{K} \cdot \text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$ birikmaning DQES larida 25283, 17747, 13642, 12789 va 10801 sm^{-1} maksimumlar va egilishlar kuzatilgan.

$\text{Co}(\text{F-H})_2\text{O} \cdot \text{K} \cdot \text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$ birikmaning elektron spektri 26543, 24655, 21031, 17678, 14838, 12742, 11308 va 10766 sm^{-1} da egilish va maksimumlarga ega bo'ladi.

Koordinatsion birikma $\text{Co}(\text{F-H})_2\text{O} \cdot \text{K} \cdot \text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 26729, 24633, 19877, 17476, 13693 va 10697 sm^{-1} da maksimum va egilishlarga ega.

Kobalt (II) formiatining koordinatsion birikmalarini elektron spektrlari rasm 3.3. da keltirilgan.



Rasm 3.3. DQES
 I - $\text{Co}(\text{F-H})_2\text{AA}(\text{TK})_2\text{H}_2\text{O}$;
 II - $\text{Co}(\text{F-H})_2\text{K}(\text{TK})_2\text{H}_2\text{O}$;
 III - $\text{Co}(\text{F-H})_2\text{TK}(\text{AA})_2\text{H}_2\text{O}$.

Kuzatilayotgan spektrlardan kelib chiqqan holda ikki valentli kobaltni turli ligandli koordinatsion birikmalarda koordinatsion soni 6 ga teng, tugun geometriyasi esa oktaedrga mos keladi deyish mumkin.

Nikel (II) ni oktaedrik komplekslari 8000-13000, 15000-19000 va 25000-29000 sm^{-1} intervallarda uchta yutilish sohasiga ega. Ushbu sohadagi chiziqlarni aniq joylashuvi Δ va parametrlariga bog'liq bo'ladi [104].

Nikel (II) formiatining quyidagi tarkibli turli amidli koordinatsion birikmalarning elektron spektrlari qayd qilingan:

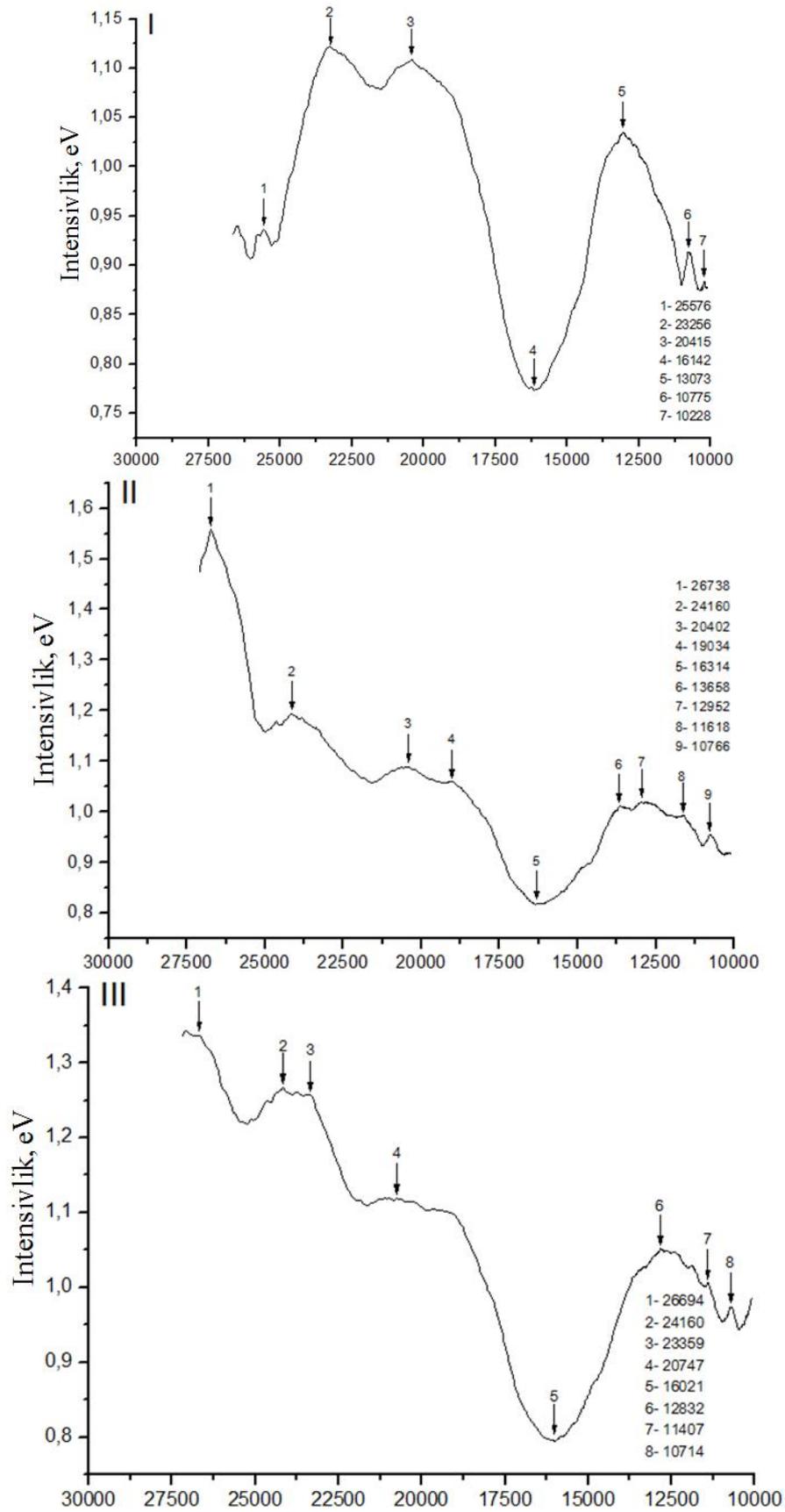


Rasm 3.4. dan ko'rinib turibdiki har bir spektrda bir necha egriliklar mavjud. Chiziqlarni tahlil qilish uchun eng katta maksimumlar tanlangan. O'rganilgan komplekslar taklif qilingan tartibda uchta maksimumga ega: 25576, 16142, 10228; 26738, 16314, 10766; 26694, 16021, 10714 sm^{-1} , ular spin bo'yicha ruxsat etilgan ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ dan ${}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$, ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ va ${}^3\text{T}_{1g}(\text{R})$ bilan bog'liq.

Δ , β va p qiymatlari umumqabul qilingan metodika bo'yicha hisoblandi. p ni hisoblash uchun quyidagi tenglamadan foydalanildi:

$$[6Dqp - 16(Dq)^2] + (-6Dq - p)E + E^2 = 0$$

Ni^{2+} ioni uchun $p=15V$ ga teng, bu erda V o' Raq parametri, nikel kompleksi uchun esa $\text{Ni}(\text{II})$ $p=15B'$. Komplexda ${}^3\text{R}$ va ${}^3\text{F}$ holatlari uchun energiyalar orasidagi farq kovalent ta'asir ostidagi gazsimon ion uchun kabi o'zgaradi, ya'ni ${}^3\text{R}$ kovalentlik o'lchovi bo'lib xizmat qiladi.



Rasm 3.4.ESDO. I ó $[\text{Ni}(\text{Nk-N})_2\text{AA}\text{ANK}]\text{H}_2\text{O}$;
II ó $[\text{Ni}(\text{Nk-N})_2\text{K}\text{TK}]\text{H}_2\text{O}$;
III ó $[\text{Ni}(\text{Nk-N})_2\text{TK}\text{ANK}]\text{H}_2\text{O}$.

Jadval 3.1.

Nikel (II) formiatining turli ligandli koordinatsion birikmalarini topilgan va hisoblangan elektron spektrlari qiymatlarini taqqoslash

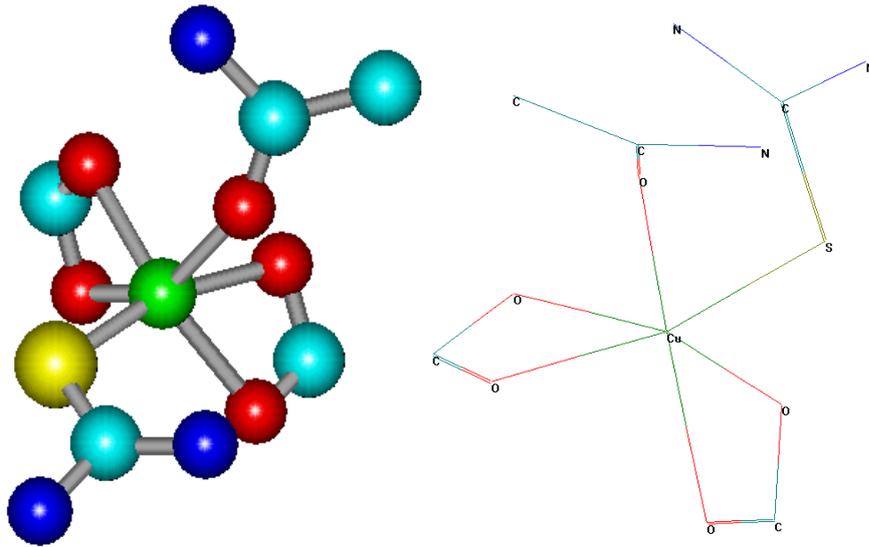
Birikma	Topilgan qiymat			Hisoblangan qiymat			%	p=15V V- Rak parametr i, sm ⁻¹
	³ A _{2g} ³ T _{2g}	³ A _{2g} ³ T _{1g} (F)	³ A _{2g} ³ T _{1g} (P)	³ A _{2g} ³ T _{1g} (F)	³ A _{2g} ³ T _{1g} (P)	$\hat{\epsilon}=10Dq$		
Ni(Nk-N) ₂ ·2AA·2ANK·2H ₂ O	10228	16142	25576	16075	25576	10228	69,23	10967
Ni(St-H) ₂ ·2K·2TK·4H ₂ O	10766	16314	26738	16859	26738	10766	71,33	11299
Ni(St-H) ₂ ·2TK·2ANK·3H ₂ O	10714	16021	26694	16806	26694	10714	71,71	11358

Jadval 3.1. dan koʻrinib turibdiki, ³A_{2g} ³T_{1g}(F) energiyalarini hisoblangan va topilgan qiymatlari orasida farq kuzatiladi, bu esa markaziy ion va ligand oʻrtasidagi bogʻ oʻz miqdorda kovalentlik koʻrsatishini bildiradi. Bu esa koordinatsion tugunni oktaedrik geometriyasini siljishiga olib keladi [105].

3.5. Kvant kimyoviy modellashtirish yoʻli bilan sintez qilingan birikmalarning fazaviy tuzilishini aniqlash

Energetik parametrlarni, shuningdek molekula geometriyasini aniqlash maqsadida biz nikel va kobalt formiatlarining turli amidli koordinatsion birikmalarini kvant-kimyoviy hisobini amalga oshirdik.

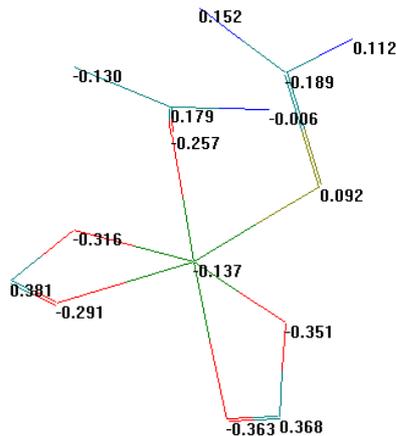
Hisoblashlar HyperChem 8.07 dasturida yarim empirik usulda RM3 yaqinlashuvida, kengaytirilgan Xartri-Fok usulida kelishuv gradienti 0.059 kkal/mol/ang da olib boriladi.



Rasm 3.5. $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ molekulası

(modelni aks ettirishni qulaylashtirish maqsadida vodorod atomlari tushirib qoldirilgan)

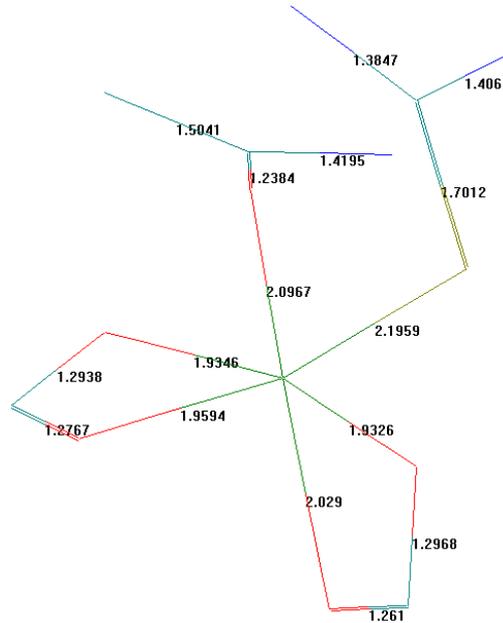
Tiokarbamidni koordinatsiyalangan xolatga o'tishida oltingugurt atomidagi zaryad taqsimlanmagan elektron juftni markaziy atomni bo'sh orbitalariga o'tishi hisobiga pasayadi. Formiat anioni bidentat bo'ladi. Tiokarbamidagi oltingugurt va atsetamidagi kislorodni taqsimlanmagan elektron juftlarini markaziy atomni bo'sh orbitaliga o'tishidan markaziy atom qisman manfiy zaryadga ega bo'ladi.



Rasm 3.6. $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2$ zaryadlar taqsimlanishi

(modelni aks ettirishni qulaylashtirish maqsadida vodorod atomlari tushirib qoldirilgan)

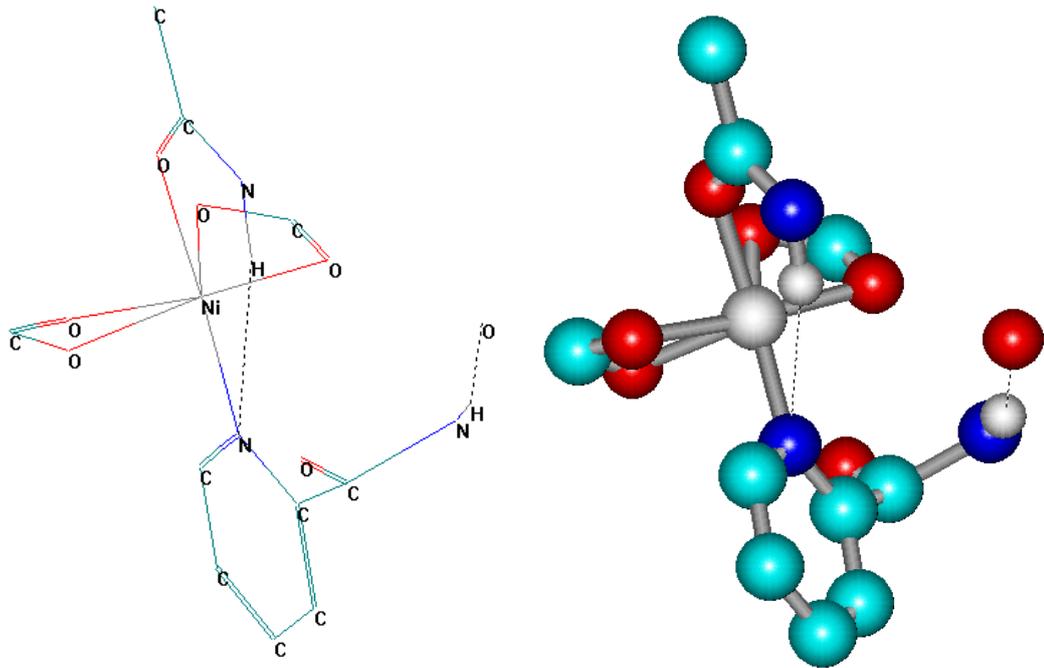
Elektronodonor atomlarni markaziy ion bilan hosil qilgan bog÷uzunliklari ko'rsatishicha, atomni markaziy atomdan uzoqlashishi atom radiusiga bog÷liq bo'ladi. Atsetamidning kislorod atomlarini markaziy ion bilan hosil qilgan bog÷uzunliklari deyarli bir xil, shu bilan birga oltingugurtni hosil qilgan bog÷i ancha uzun.



**Rasm 3.7. $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2$ bog÷uzunliklari
(modelni aks ettirishni qulaylashtirish maqsadida
vodorod atomlari tushirib qoldirilgan)**

Ushbu birikmaning hosil bo'lish issiqligi $-629,63$ kkal/mol, yuqori egallangan va quyi vakant molekulyar orbitallarining energiyalari mos ravishda $-7,43$ va $-0,47$ eV ga teng [105].

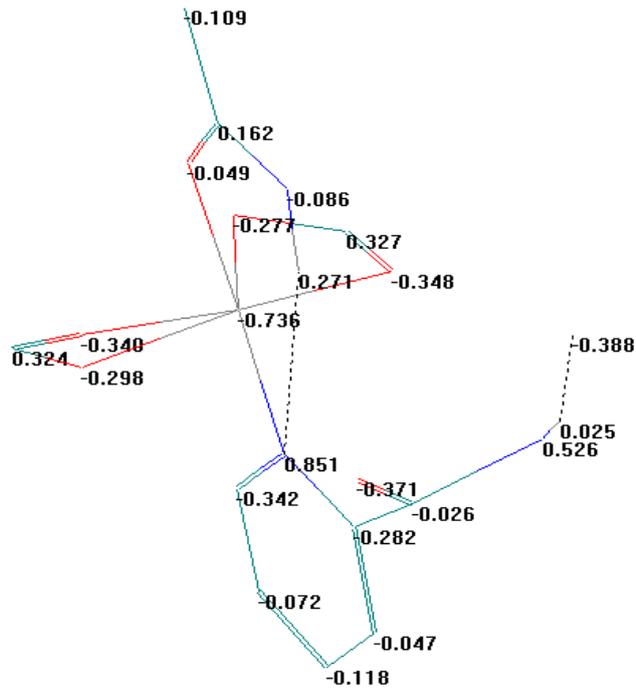
Biz $\text{Ni}(\text{F-H})_2\text{Co}(\text{F-H})_2\text{Co}(\text{F-H})_2\text{Ni}(\text{F-H})_2$ tarkibli koordinatsion birikmani kvant-kimyoviy hisobini amalga oshirdik. IQ-, DQES ó spektroskopiya va derivatografik taxlil natijasida olingan ma'lumotlar asosida tiokarbamid oltingugurt atomi, nikotinamid esa piridin halqasidagi azot atomi orqali koordinatsiyalanishini aniqladik. Bir molekula suv kompleks tarkibida tashqi sferada joylashgan yoki markaziy atom bilan vodorod bog÷ orqali bog÷lanishi mumkin (rasm 3.8).



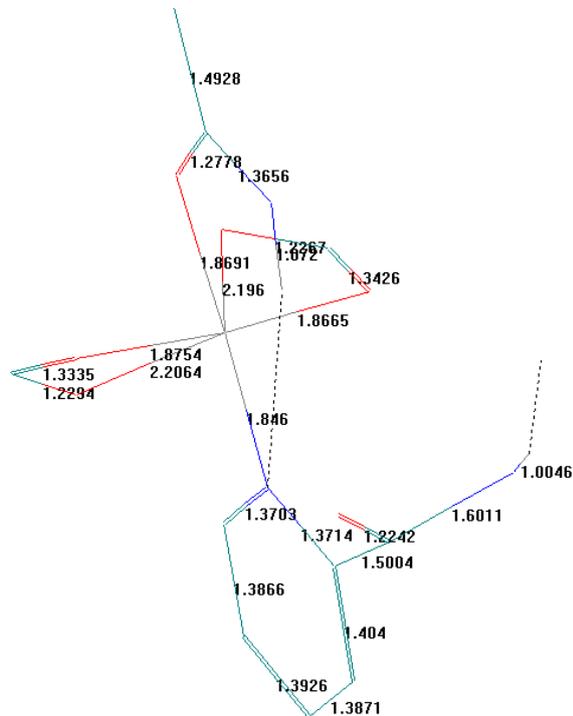
Rasm 3.8. $\text{Ni}(\text{F}-\text{H})_2 \cdot \text{TK} \cdot \text{AHK} \cdot \text{H}_2\text{O}$ molekulasini va koordinatsion tugunning fazoviy modeli (modelni aks ettirishni qulaylashtirish maqsadida vodorod atomlari tushirib qoldirilgan)

Tiokarbamidni oltingugurt atomi va piridin xalqasining azot geteroatomi elektron zichlikni markaziy atom tomon siljishi natijasida qisman musbat zaryadga ega boʻladilar, nikel atomi esa qisman manfiy zaryadli boʻlib qoladi (rasm 3.9). suv molekulasidagi vodorod va nikotinamid tarkibidagi azot atomlari orasidagi vodorod bogʻlanish bogʻ uzunligiga sezilarli taʼsir koʻrsatmaydi (rasm 3.10).

SHunday qilib, kvant-kimyoviy hisoblashlar natijasida koordinatsion tugunni eng optimal geometriyasi aniqlandi, bogʻ uzunliklari, atomlardagi zaryadlar qiymati hisoblandi. Hosil boʻlish issiqliklari, yuqori egallangan va quyi vakant molekulyar orbitallar energiyalari aniqlangan.



Rasm 3.9. Ni(F-H)₂·TK·AHK·H₂O koordinatsion tugunida atom zaryadlari (modelni aks ettirishni qulaylashtirish maqsadida vodorod atomlari tushirib qoldirilgan)



Rasm 3.10. Ni(F-H)₂·TK·AHK·H₂O koordinatsion tugunida bog' uzunliklari (modelni aks ettirishni qulaylashtirish maqsadida vodorod atomlari tushirib qoldirilgan)

Jadval 3.2

Co(F-H)₂·2TK·2K·2H₂O kompleks birikmasini atomlaridagi zaryadlari, bog÷ uzunliklari va valent burchaklarini kvant-kimyoviy hisoblash natijalari

	Birinchi atom	Ikkinchi atom	Bog÷ uzunligi	Uchinchi atom	Valent burchagi	To'rtinchi atom	Diedrik burchak	Birinchi atom zaryadi
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	Co(33)							-0.09500
2.	N(4)	Co(33)	1.8796					0.343674
3.	O(14)	Co(33)	1.9275	N(4)	91.4844			-0.283575
4.	O(52)	Co(33)	1.9420	N(4)	101.3221	O(14)	161.4895	-0.305999
5.	O(53)	Co(33)	1.9504	N(4)	167.7288	O(14)	99.2099	-0.325000
6.	O(54)	Co(33)	1.9478	N(4)	92.2970	O(14)	67.5637	-0.287000
7.	C(3)	N(4)	1.3890	Co(33)	132.9424	O(14)	-19.9231	-0.288956
8.	C(5)	N(4)	1.3681	C(3)	120.2475	Co(33)	106.7708	-0.120022
9.	C(2)	C(3)	1.3944	N(4)	119.5306	C(5)	0.0962	-0.069208
10.	C(1)	C(2)	1.3828	C(3)	120.7030	N(4)	0.8133	-0.082116
11.	C(6)	C(5)	1.3873	N(4)	121.1840	C(3)	-1.1396	-0.151949
12.	C(13)	O(14)	1.3126	Co(33)	89.4969	N(4)	-103.133	0.403558
13.	C(51)	O(52)	1.3027	Co(33)	91.3862	N(4)	174.2194	0.407036
14.	C(7)	C(6)	1.4737	C(1)	119.0601	C(5)	121.8409	0.433952
15.	C(32)	C(13)	1.4902	O(14)	124.5867	O(54)	124.6135	-0.100440
16.	C(50)	C(51)	1.4895	O(52)	124.8385	O(53)	124.4838	-0.096622
17.	S(12)	Co(33)	2.2568	N(4)	92.9576	O(14)	103.5723	-0.148797
18.	C(10)	S(12)	1.7471	Co(33)	118.3948	N(4)	-64.5712	-0.299089
19.	N(11)	C(10)	1.4017	S(12)	116.0695	Co(33)	-175.012	0.148611
20.	N(134)	C(10)	1.3990	N(11)	117.3383	S(12)	125.9339	0.134264
21.	O(8)	C(7)	1.3563	C(6)	116.7183	C(1)	174.0154	-0.302327
22.	O(9)	C(7)	1.2218	C(6)	128.4214	O(8)	114.8601	-0.410699
23.	C(31)	C(32)	1.5226	C(13)	110.9245	O(14)	49.3149	-0.104081
24.	C(30)	C(31)	1.5200	C(32)	110.9447	C(13)	-177.905	-0.100503
25.	C(29)	C(30)	1.5208	C(31)	111.0983	C(32)	-179.476	-0.102413
26.	C(28)	C(29)	1.5203	C(30)	111.1659	C(31)	-176.724	-0.102033
27.	C(27)	C(28)	1.5204	C(29)	111.4584	C(30)	-179.771	-0.101811
28.	C(26)	C(27)	1.5204	C(28)	111.1317	C(29)	-176.477	-0.102280
29.	C(25)	C(26)	1.5203	C(27)	111.5311	C(28)	-179.740	-0.101662
30.	C(24)	C(25)	1.5203	C(26)	111.1636	C(27)	-177.646	-0.102305
31.	C(23)	C(24)	1.5202	C(25)	111.5227	C(26)	-179.131	-0.101628
32.	C(22)	C(23)	1.5204	C(24)	111.1403	C(25)	-178.850	-0.102237
33.	C(21)	C(22)	1.5201	C(23)	111.5281	C(24)	-178.703	-0.101714
34.	C(20)	C(21)	1.5205	C(22)	111.2300	C(23)	-179.538	-0.102070
35.	C(19)	C(20)	1.5202	C(21)	111.3992	C(22)	-178.843	-0.101814
36.	C(18)	C(19)	1.5204	C(20)	111.3176	C(21)	-179.816	-0.101823
37.	C(17)	C(18)	1.5201	C(19)	111.3721	C(20)	-179.210	-0.103110
38.	C(16)	C(17)	1.5204	C(18)	111.4233	C(19)	-179.910	-0.097764
39.	C(15)	C(16)	1.5121	C(17)	111.4907	C(18)	-179.639	-0.109366

Jadval 3.2. ni davomi

40.	C(49)	C(50)	1.5240	C(51)	110.1753	O(52)	-72.9097	-0.100768
41.	C(48)	C(49)	1.5200	C(50)	110.6598	C(51)	177.2507	-0.101276
42.	C(47)	C(48)	1.5201	C(49)	111.0334	C(50)	177.7092	-0.103052
43.	C(46)	C(47)	1.5201	C(48)	111.2183	C(49)	178.8186	-0.101671
44.	C(45)	C(46)	1.5201	C(47)	111.2541	C(48)	176.5689	-0.102579
45.	C(44)	C(45)	1.5202	C(46)	111.2999	C(47)	179.5690	-0.101832
46.	C(43)	C(44)	1.5201	C(45)	111.3072	C(46)	176.7746	-0.102189
47.	C(42)	C(43)	1.5202	C(44)	111.2952	C(45)	-179.954	-0.102000
48.	C(41)	C(42)	1.5200	C(43)	111.3189	C(44)	177.6627	-0.102068
49.	C(40)	C(41)	1.5201	C(42)	111.3161	C(43)	179.9069	-0.101979
50.	C(39)	C(40)	1.5201	C(41)	111.3223	C(42)	178.7731	-0.102013
51.	C(38)	C(39)	1.5202	C(40)	111.3346	C(41)	179.5327	-0.101911
52.	C(37)	C(38)	1.5203	C(39)	111.3106	C(40)	179.5805	-0.101866
53.	C(36)	C(37)	1.5201	C(38)	111.3373	C(39)	179.4717	-0.103114
54.	C(35)	C(36)	1.5205	C(37)	111.4183	C(38)	179.8885	-0.097816
55.	C(34)	C(35)	1.5119	C(36)	111.4917	C(37)	179.7013	-0.109335
56.	H(129)	C(1)	1.0965	C(2)	121.0596	C(6)	119.7188	0.131989
57.	H(130)	C(2)	1.0950	C(1)	120.3022	C(3)	118.9940	0.110674
58.	H(131)	C(3)	1.1031	C(2)	121.3817	N(4)	119.0864	0.150180
59.	H(132)	C(5)	1.1232	N(4)	115.3794	C(6)	123.4291	0.212006
60.	H(60)	C(16)	1.1083	C(15)	109.9628	C(17)	109.8793	0.048366
61.	H(61)	C(16)	1.1083	C(15)	109.9455	C(17)	109.8820	0.048426
62.	H(62)	C(17)	1.1087	C(16)	109.8652	C(18)	109.9918	0.050989
63.	H(63)	C(17)	1.1086	C(16)	109.8836	C(18)	110.0114	0.050901
64.	H(64)	C(18)	1.1087	C(17)	109.9646	C(19)	109.9558	0.050659
65.	H(65)	C(18)	1.1088	C(17)	109.9247	C(19)	109.9506	0.050763
66.	H(66)	C(19)	1.1088	C(18)	109.9637	C(20)	109.9353	0.051036
67.	H(67)	C(19)	1.1088	C(18)	109.9613	C(20)	109.9801	0.050903
68.	H(68)	C(20)	1.1088	C(19)	109.9730	C(21)	109.9292	0.050846
69.	H(69)	C(20)	1.1090	C(19)	109.9271	C(21)	109.9487	0.050977
70.	H(70)	C(21)	1.1088	C(20)	109.9760	C(22)	109.9718	0.051133
71.	H(71)	C(21)	1.1088	C(20)	109.9885	C(22)	110.0056	0.050958
72.	H(72)	C(22)	1.1089	C(21)	109.9406	C(23)	109.8979	0.050862
73.	H(73)	C(22)	1.1089	C(21)	109.8805	C(23)	109.8989	0.051049
74.	H(74)	C(23)	1.1087	C(22)	110.0469	C(24)	109.9594	0.051240
75.	H(75)	C(23)	1.1088	C(22)	109.9905	C(24)	110.0492	0.051037
76.	H(76)	C(24)	1.1090	C(23)	109.8793	C(25)	109.9218	0.050917
77.	H(77)	C(24)	1.1087	C(23)	109.9165	C(25)	109.9395	0.051057
78.	H(78)	C(25)	1.1087	C(24)	110.0522	C(26)	109.9954	0.051415
79.	H(79)	C(25)	1.1087	C(24)	109.9153	C(26)	110.0313	0.051278
80.	H(80)	C(26)	1.1089	C(25)	109.8808	C(27)	109.8508	0.051003
81.	H(81)	C(26)	1.1087	C(25)	109.9327	C(27)	109.9581	0.051083
82.	H(82)	C(27)	1.1086	C(26)	110.0794	C(28)	110.0169	0.052100
83.	H(83)	C(27)	1.1089	C(26)	109.9331	C(28)	110.0335	0.051897
84.	H(84)	C(28)	1.1091	C(27)	109.8881	C(29)	109.8550	0.051082
85.	H(85)	C(28)	1.1087	C(27)	109.9059	C(29)	110.0130	0.051370
86.	H(86)	C(29)	1.1089	C(28)	110.1248	C(30)	109.9633	0.055015

Jadval 3.2. ni davomi

87.	H(87)	C(29)	1.1089	C(28)	109.9103	C(30)	109.9915	0.054405
-----	-------	-------	--------	-------	----------	-------	----------	----------

88.	H(88)	C(30)	1.1090	C(29)	110.0154	C(31)	109.8837	0.051518
89.	H(89)	C(30)	1.1089	C(29)	109.9991	C(31)	110.1359	0.053003
90.	H(90)	C(31)	1.1125	C(30)	110.1781	C(32)	109.7365	0.070307
91.	H(91)	C(31)	1.1092	C(30)	110.1222	C(32)	110.1730	0.073916
92.	H(92)	C(32)	1.1094	C(13)	109.8798	C(31)	110.8123	0.088701
93.	H(93)	C(32)	1.1095	C(13)	108.3211	C(31)	110.7024	0.086719
94.	H(97)	C(35)	1.1084	C(34)	109.9738	C(36)	109.8556	0.048475
95.	H(98)	C(35)	1.1084	C(34)	109.9752	C(36)	109.8625	0.048353
96.	H(99)	C(36)	1.1087	C(35)	109.8803	C(37)	110.0012	0.050855
97.	H(100)	C(36)	1.1089	C(35)	109.8852	C(37)	109.9982	0.050981
98.	H(101)	C(37)	1.1088	C(36)	109.9377	C(38)	109.9732	0.050828
99.	H(102)	C(37)	1.1088	C(36)	109.9667	C(38)	109.9398	0.050679
100.	H(103)	C(38)	1.1086	C(37)	109.9722	C(39)	109.9638	0.050832
101.	H(104)	C(38)	1.1087	C(37)	109.9599	C(39)	109.9501	0.051016
102.	H(105)	C(39)	1.1086	C(38)	109.9702	C(40)	109.9530	0.051098
103.	H(106)	C(39)	1.1088	C(38)	109.9665	C(40)	109.9570	0.050892
104.	H(107)	C(40)	1.1087	C(39)	109.9213	C(41)	109.9876	0.050875
105.	H(108)	C(40)	1.1087	C(39)	110.0059	C(41)	109.9307	0.051042
106.	H(109)	C(41)	1.1088	C(40)	110.0058	C(42)	109.9761	0.051191
107.	H(110)	C(41)	1.1088	C(40)	109.9290	C(42)	109.9408	0.051040
108.	H(111)	C(42)	1.1088	C(41)	109.9035	C(43)	109.9507	0.050910
109.	H(112)	C(42)	1.1087	C(41)	110.0361	C(43)	109.9724	0.051033
110.	H(113)	C(43)	1.1087	C(42)	109.9875	C(44)	110.0267	0.051440
111.	H(114)	C(43)	1.1089	C(42)	109.9534	C(44)	109.8977	0.051234
112.	H(115)	C(44)	1.1091	C(43)	109.9038	C(45)	109.9402	0.050821
113.	H(116)	C(44)	1.1087	C(43)	110.0302	C(45)	109.9877	0.051069
114.	H(117)	C(45)	1.1086	C(44)	109.9795	C(46)	110.0545	0.052315
115.	H(118)	C(45)	1.1090	C(44)	109.9629	C(46)	109.8786	0.051794
116.	H(119)	C(46)	1.1091	C(45)	109.8882	C(47)	109.9982	0.050726
117.	H(120)	C(46)	1.1087	C(45)	110.0277	C(47)	109.9680	0.051318
118.	H(121)	C(47)	1.1088	C(46)	110.0160	C(48)	110.0398	0.055361
119.	H(122)	C(47)	1.1087	C(46)	110.0075	C(48)	109.8758	0.054073
120.	H(123)	C(48)	1.1090	C(47)	109.9578	C(49)	110.0522	0.051755
121.	H(124)	C(48)	1.1088	C(47)	110.0317	C(49)	110.0367	0.052743
122.	H(125)	C(49)	1.1087	C(48)	110.0878	C(50)	110.1570	0.073235
123.	H(126)	C(49)	1.1086	C(48)	110.1679	C(50)	109.8629	0.068464
124.	H(127)	C(50)	1.1089	C(49)	110.6362	C(51)	108.9606	0.084615
125.	H(128)	C(50)	1.1101	C(49)	110.6323	C(51)	109.9192	0.083080
126.	H(55)	N(11)	0.9971	C(10)	116.2177	S(12)	138.0428	0.026609
127.	H(56)	N(11)	0.9949	C(10)	113.2764	H(55)	113.0643	0.068286
128.	H(57)	C(15)	1.0974	C(16)	111.3088	C(17)	-179.918	0.037042
129.	H(58)	C(15)	1.0981	C(16)	111.6506	H(57)	107.3834	0.037697
130.	H(59)	C(15)	1.0982	C(16)	111.6517	H(57)	107.3765	0.037729
131.	H(94)	C(34)	1.0974	C(35)	111.2944	C(36)	179.9535	0.036943
132.	H(95)	C(34)	1.0983	C(35)	111.6351	H(94)	107.3893	0.037715
133.	H(96)	C(34)	1.0983	C(35)	111.6537	H(94)	107.3943	0.037623
134.	H(133)	O(8)	0.9521	C(7)	109.0444	C(6)	179.2863	0.226003
135.	H(135)	N(134)	1.0024	C(10)	114.3164	N(11)	-146.740	0.063799
136.	H(136)	N(134)	0.9959	C(10)	115.3112	H(135)	111.9774	0.035126

137	H(2)	O(53)	1.8145	C(51)	118.563	C(50)	1.7716	0.212000
-----	------	-------	--------	-------	---------	-------	--------	----------

Jadval 3.3.

Ni(F-H)₂·2TK·2AHK·H₂O koordinatsion birikmasini atomdagi zaryadlari, bog÷-uzunligi va valent burchaklarini kvant-kimyoviy hisoblash natijalari

	Birinchi atom	Ikkinchi atom	Bog÷-uzunligi	Uchinchi atom	Valent burchak	To-rtinchi atom	Diedrik burchak	Birinchi atom zaryadi
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	Ni(34)							-0.730998
2.	N(4)	Ni(34)	1.8213					0.896424
3.	O(15)	Ni(34)	1.8621	N(4)	92.1080			-0.224756
4.	O(53)	Ni(34)	1.8969	N(4)	100.5391	O(15)	167.0857	-0.242996
5.	O(54)	Ni(34)	1.8874	N(4)	168.6633	O(15)	98.7480	-0.132294
6.	O(55)	Ni(34)	2.1618	N(4)	99.4423	O(15)	62.6604	-0.363161
7.	C(3)	N(4)	1.3623	Ni(34)	131.7037	O(15)	9.3417	-0.288772
8.	C(5)	N(4)	1.3604	C(3)	119.7460	Ni(34)	108.5497	-0.306787
9.	C(2)	C(3)	1.3945	N(4)	120.3409	C(5)	-0.3937	-0.069378
10.	C(1)	C(2)	1.3907	C(3)	120.3858	N(4)	0.2240	-0.054637
11.	C(6)	C(5)	1.3928	N(4)	121.7255	C(3)	0.2276	-0.086181
12.	C(14)	O(15)	1.3217	Ni(34)	98.5717	N(4)	-107.596	-0.038891
13.	C(52)	O(53)	1.3155	Ni(34)	87.5849	N(4)	161.1710	0.383993
14.	C(7)	C(6)	1.4923	C(1)	120.5862	C(5)	120.4016	0.261900
15.	C(33)	C(14)	1.4965	O(15)	121.7925	O(55)	128.1097	-0.096697
16.	C(51)	C(52)	1.4940	O(53)	124.9824	O(54)	126.0350	-0.099909
17.	O(13)	Ni(34)	1.9743	N(4)	103.9240	O(15)	84.1148	-0.038891
18.	C(11)	O(13)	1.2368	Ni(34)	129.8590	N(4)	32.6651	-0.028397
19.	C(10)	C(11)	1.5000	O(13)	122.8679	Ni(34)	80.7862	-0.095655
20.	N(12)	C(11)	1.4447	C(10)	118.2052	O(13)	117.8649	-0.026236
21.	N(8)	C(7)	1.4159	C(6)	117.7972	C(1)	-152.139	0.005077
22.	O(9)	C(7)	1.2234	C(6)	123.8198	N(8)	118.2575	-0.356692
23.	C(32)	C(33)	1.5216	C(14)	111.3147	O(15)	59.6249	-0.099101
24.	C(31)	C(32)	1.5202	C(33)	110.6169	C(14)	-173.021	-0.102763
25.	C(30)	C(31)	1.5202	C(32)	111.5119	C(33)	-178.617	-0.101208
26.	C(29)	C(30)	1.5202	C(31)	110.9431	C(32)	-176.343	-0.102620
27.	C(28)	C(29)	1.5201	C(30)	111.6341	C(31)	-177.181	-0.101336
28.	C(27)	C(28)	1.5203	C(29)	110.9992	C(30)	-178.079	-0.102596
29.	C(26)	C(27)	1.5200	C(28)	111.6159	C(29)	-176.435	-0.101401
30.	C(25)	C(26)	1.5202	C(27)	111.0294	C(28)	-179.255	-0.102543
31.	C(24)	C(25)	1.5200	C(26)	111.5791	C(27)	-176.667	-0.101537
32.	C(23)	C(24)	1.5202	C(25)	111.0813	C(26)	-179.772	-0.102409
33.	C(22)	C(23)	1.5200	C(24)	111.4978	C(25)	-177.462	-0.101696

Jadval 3.3.ni davomi

34.	C(21)	C(22)	1.5202	C(23)	111.1679	C(24)	-179.794	-0.102217
35.	C(20)	C(21)	1.5200	C(22)	111.4155	C(23)	-178.347	-0.101748
36.	C(19)	C(20)	1.5201	C(21)	111.2382	C(22)	-179.641	-0.101980

37.	C(18)	C(19)	1.5200	C(20)	111.3918	C(21)	-179.091	-0.103045
38.	C(17)	C(18)	1.5204	C(19)	111.3535	C(20)	-179.637	-0.097856
39.	C(16)	C(17)	1.5119	C(18)	111.5040	C(19)	-179.615	-0.109261
40.	C(50)	C(51)	1.5221	C(52)	110.4689	O(53)	-74.0950	-0.095259
41.	C(49)	C(50)	1.5205	C(51)	111.1435	C(52)	177.3187	-0.101749
42.	C(48)	C(49)	1.5202	C(50)	110.7817	C(51)	178.6775	-0.102124
43.	C(47)	C(48)	1.5203	C(49)	111.6769	C(50)	179.4398	-0.100965
44.	C(46)	C(47)	1.5202	C(48)	110.8799	C(49)	178.1563	-0.102528
45.	C(45)	C(46)	1.5202	C(47)	111.7503	C(48)	179.9690	-0.101030
46.	C(44)	C(45)	1.5203	C(46)	110.8895	C(47)	178.0134	-0.102631
47.	C(43)	C(44)	1.5202	C(45)	111.7395	C(46)	-179.996	-0.101172
48.	C(42)	C(43)	1.5203	C(44)	110.9408	C(45)	178.2416	-0.102592
49.	C(41)	C(42)	1.5200	C(43)	111.6657	C(44)	179.8354	-0.101359
50.	C(40)	C(41)	1.5203	C(42)	111.0108	C(43)	178.7564	-0.102423
51.	C(39)	C(40)	1.5199	C(41)	111.5707	C(42)	179.6876	-0.101548
52.	C(38)	C(39)	1.5203	C(40)	111.1253	C(41)	179.2905	-0.102079
53.	C(37)	C(38)	1.5198	C(39)	111.4480	C(40)	179.6832	-0.103026
54.	C(36)	C(37)	1.5205	C(38)	111.3262	C(39)	179.6841	-0.097829
55.	C(35)	C(36)	1.5119	C(37)	111.4916	C(38)	179.8085	-0.109334
56.	H(133)	C(1)	1.0973	C(2)	120.9134	C(6)	120.2955	0.138563
57.	H(134)	C(2)	1.0960	C(1)	120.2629	C(3)	119.3513	0.123147
58.	H(135)	C(3)	1.1046	C(2)	119.4159	N(4)	120.2423	0.168241
59.	H(136)	C(5)	1.1221	N(4)	115.3391	C(6)	122.9354	0.205534
60.	H(64)	C(17)	1.1082	C(16)	109.9753	C(18)	109.8558	0.048353
61.	H(65)	C(17)	1.1083	C(16)	109.9549	C(18)	109.8620	0.048442
62.	H(66)	C(18)	1.1088	C(17)	109.9068	C(19)	109.9905	0.050954
63.	H(67)	C(18)	1.1087	C(17)	109.9133	C(19)	110.0163	0.050864
64.	H(68)	C(19)	1.1089	C(18)	109.9649	C(20)	109.9427	0.050662
65.	H(69)	C(19)	1.1088	C(18)	109.9248	C(20)	109.9497	0.050778
66.	H(70)	C(20)	1.1088	C(19)	109.9797	C(21)	109.9537	0.051011
67.	H(71)	C(20)	1.1087	C(19)	109.9998	C(21)	109.9980	0.050843
68.	H(72)	C(21)	1.1088	C(20)	109.9798	C(22)	109.9346	0.050810
69.	H(73)	C(21)	1.1089	C(20)	109.8990	C(22)	109.9509	0.051045
70.	H(74)	C(22)	1.1088	C(21)	109.9829	C(23)	109.9535	0.051116
71.	H(75)	C(22)	1.1086	C(21)	110.0277	C(23)	110.0349	0.050820
72.	H(76)	C(23)	1.1088	C(22)	109.9773	C(24)	109.9250	0.050763
73.	H(77)	C(23)	1.1090	C(22)	109.8513	C(24)	109.9220	0.051153
74.	H(78)	C(24)	1.1088	C(23)	109.9980	C(25)	109.9668	0.051202
75.	H(79)	C(24)	1.1086	C(23)	110.0462	C(25)	110.0881	0.050761
76.	H(80)	C(25)	1.1087	C(24)	109.9628	C(26)	109.9160	0.050657
77.	H(81)	C(25)	1.1090	C(24)	109.8080	C(26)	109.9009	0.051231
78.	H(82)	C(26)	1.1088	C(25)	110.0339	C(27)	109.9520	0.051287
79.	H(83)	C(26)	1.1085	C(25)	110.0486	C(27)	110.1142	0.050742
80.	H(84)	C(27)	1.1088	C(26)	109.9573	C(28)	109.9006	0.050514

Jadval 3.3.ni davomi

81.	H(85)	C(27)	1.1091	C(26)	109.8114	C(28)	109.8826	0.051281
82.	H(86)	C(28)	1.1087	C(27)	110.0796	C(29)	109.9508	0.051473
83.	H(87)	C(28)	1.1085	C(27)	110.0188	C(29)	110.1284	0.050951
84.	H(88)	C(29)	1.1089	C(28)	109.9036	C(30)	109.8702	0.050209

85.	H(89)	C(29)	1.1090	C(28)	109.8505	C(30)	109.9049	0.051430
86.	H(90)	C(30)	1.1086	C(29)	110.1466	C(31)	109.9807	0.052576
87.	H(91)	C(30)	1.1086	C(29)	109.9890	C(31)	110.1206	0.052655
88.	H(92)	C(31)	1.1091	C(30)	109.8332	C(32)	109.8629	0.049403
89.	H(93)	C(31)	1.1089	C(30)	109.9261	C(32)	109.9970	0.052811
90.	H(94)	C(32)	1.1081	C(31)	110.2584	C(33)	109.9009	0.060711
91.	H(95)	C(32)	1.1090	C(31)	110.1894	C(33)	110.1896	0.070195
92.	H(96)	C(33)	1.1097	C(14)	109.9023	C(32)	110.4824	0.082819
93.	H(97)	C(33)	1.1088	C(14)	108.4551	C(32)	110.4825	0.067305
94.	H(101)	C(36)	1.1082	C(35)	109.9725	C(37)	109.8677	0.048371
95.	H(102)	C(36)	1.1084	C(35)	109.9698	C(37)	109.8604	0.048400
96.	H(103)	C(37)	1.1087	C(36)	109.9096	C(38)	110.0153	0.051018
97.	H(104)	C(37)	1.1087	C(36)	109.9181	C(38)	110.0073	0.050978
98.	H(105)	C(38)	1.1089	C(37)	109.9307	C(39)	109.9375	0.050668
99.	H(106)	C(38)	1.1089	C(37)	109.9308	C(39)	109.9248	0.050735
100.	H(107)	C(39)	1.1087	C(38)	109.9872	C(40)	110.0232	0.051083
101.	H(108)	C(39)	1.1087	C(38)	110.0285	C(40)	110.0107	0.051005
102.	H(109)	C(40)	1.1088	C(39)	109.9012	C(41)	109.9173	0.050832
103.	H(110)	C(40)	1.1089	C(39)	109.8880	C(41)	109.8884	0.050972
104.	H(111)	C(41)	1.1087	C(40)	110.0027	C(42)	110.0491	0.051224
105.	H(112)	C(41)	1.1086	C(40)	110.0654	C(42)	110.0453	0.051052
106.	H(113)	C(42)	1.1089	C(41)	109.8841	C(43)	109.9079	0.050812
107.	H(114)	C(42)	1.1090	C(41)	109.8588	C(43)	109.8503	0.051083
108.	H(115)	C(43)	1.1087	C(42)	110.0065	C(44)	110.0637	0.051415
109.	H(116)	C(43)	1.1085	C(42)	110.0916	C(44)	110.0726	0.051098
110.	H(117)	C(44)	1.1088	C(43)	109.8623	C(45)	109.9072	0.050758
111.	H(118)	C(44)	1.1090	C(43)	109.8322	C(45)	109.8107	0.051263
112.	H(119)	C(45)	1.1086	C(44)	110.0259	C(46)	110.0630	0.051766
113.	H(120)	C(45)	1.1085	C(44)	110.1074	C(46)	110.0883	0.051222
114.	H(121)	C(46)	1.1089	C(45)	109.8560	C(47)	109.9072	0.050738
115.	H(122)	C(46)	1.1090	C(45)	109.8413	C(47)	109.7999	0.051721
116.	H(123)	C(47)	1.1088	C(46)	110.0218	C(48)	110.0640	0.052565
117.	H(124)	C(47)	1.1086	C(46)	110.1050	C(48)	110.0928	0.051612
118.	H(125)	C(48)	1.1089	C(47)	109.8508	C(49)	109.9267	0.051199
119.	H(126)	C(48)	1.1091	C(47)	109.8715	C(49)	109.8132	0.053380
120.	H(127)	C(49)	1.1086	C(48)	110.0699	C(50)	110.0950	0.055129
121.	H(128)	C(49)	1.1087	C(48)	110.0942	C(50)	110.0972	0.053347
122.	H(129)	C(50)	1.1088	C(49)	109.9071	C(51)	110.0651	0.059646
123.	H(130)	C(50)	1.1087	C(49)	109.9921	C(51)	109.8874	0.062401
124.	H(131)	C(51)	1.1083	C(50)	110.8369	C(52)	108.6621	0.081533
125.	H(132)	C(51)	1.1083	C(50)	110.7437	C(52)	109.7081	0.082762
126.	H(56)	C(10)	1.0982	C(11)	110.9917	N(12)	-164.2227	0.057101
127.	H(57)	C(10)	1.0971	C(11)	112.5150	H(56)	107.9028	0.047303

Jadval 3.3.ni davomi

128.	H(58)	C(10)	1.1004	C(11)	109.9945	H(56)	107.1933	0.048306
129.	H(59)	N(12)	0.9984	C(11)	112.2899	C(10)	166.7433	0.048903
130.	H(60)	N(12)	0.9964	C(11)	110.6591	H(59)	110.7529	0.036040
131.	H(61)	C(16)	1.0974	C(17)	111.2896	C(18)	-179.8405	0.036889
132.	H(62)	C(16)	1.0982	C(17)	111.6454	H(61)	107.3932	0.037634

133	H(63)	C(16)	1.0982	C(17)	111.6507	H(61)	107.3846	0.037678
134	H(98)	C(35)	1.0974	C(36)	111.3001	C(37)	179.9194	0.037053
135	H(99)	C(35)	1.0982	C(36)	111.6354	H(98)	107.3951	0.037726
136	H(100)	C(35)	1.0982	C(36)	111.6345	H(98)	107.3965	0.037760
137	H(137)	N(8)	0.9946	C(7)	115.7534	C(6)	-162.4037	0.066147
138	H(138)	N(8)	0.9992	C(7)	113.9619	H(137)	113.7791	0.056359
139	N(3)	O(55)	1.7708	O(1)	170.0000	N(2)	28.6757	0.225267

Jadval 3.4.

Atsetamid (AA), karbamid (K), tiokarbamid (TK) va nikotinamidni (ANK) erkin va kobalt (II), nikel (II) hamda mis (II) formiatlari bilan koordinatsiyalangan molekularining xarakteristik chastotalari

Birikma	AA		K		TK		ANK		
	(SO), sm ⁻¹ 1669	(SN), sm ⁻¹ 1396	(SO), sm ⁻¹ 1685	(SN), sm ⁻¹ 1464	(SS), sm ⁻¹ 726	(SS), sm ⁻¹ 621	κ, sm ⁻¹ 1593	κ+ (CCN), sm ⁻¹ 1028	(CO)+ (CCN), sm ⁻¹ 1703
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Co(F-H) ₂ ·AA·K·H ₂ O	1640	1414	1660	1483					
Co(F-H) ₂ ·AA·ANK·2,5H ₂ O	1655	1422					1617	1095, 1052	755, 701
Co(F-H) ₂ ·K·ANK·3H ₂ O			1655	1472			1638	1104, 1056	720, 697
Co(F-H) ₂ ·TK·ANK·3H ₂ O					714	604	1617	1055, 1029	765, 701
Ni(F-H) ₂ ·AA·K·5H ₂ O	1660	1414	1676	1478					
Ni(F-H) ₂ ·AA·TK·4H ₂ O	1660	1420			701	601			
Ni(F-H) ₂ ·AA·ANK·2H ₂ O	1655	1413					1614	1085, 1055	730, 699
Ni(F-H) ₂ ·K·TK·4H ₂ O			1660	1497	701	615			
Ni(F-H) ₂ ·K·ANK·2,5H ₂ O			1655	1474			1616	1085, 1051	730, 700
Ni(F-H) ₂ ·TK·ANK·H ₂ O					696	596	1625	1082, 1046	721, 637
Cu(F-H) ₂ ·AA·K·2H ₂ O	1656	1402	1660	1497					
Cu(F-H) ₂ ·AA·TK	1660	1402			700	612			
Cu(F-H) ₂ ·AA·ANK·H ₂ O	1660	1402					1620	1100, 1054	721, 702
Cu(F-H) ₂ ·K·TK·H ₂ O			1655	1481	701	614			
Cu(F-H) ₂ ·K·ANK·2H ₂ O			1660	1481			1612	1097, 1056	721, 699
Cu(F-H) ₂ ·TK·ANK·H ₂ O					701	613	1617	1084, 1047	730, 701

XULOSA

Ilk bor nikel (II) va kobalt (II) formiatlari asosida ikkita turli amid tutgan 12 ta koordinatsion birikma sintez qilingan va ularning tarkibi, individualligi va fizik-kimyoviy xossalari aniqlandi. Fizik-kimyoviy tahlil usullari yordamida ularning tuzilishi, tarkibi, energetik va struktur parametrlari aniqlangan.

Magistrlik dissertatsiyasi ishi bo'yicha quyidagi xulosalar qilish mumkin:

1. Ilk bor mexanokimyoviy usulda 20 ta yangi ikkita amid tutgan koordinatsion birikmalar sintez qilindi.

2. Rentgenfazaviy tahlil natijasida erkin ligandlar va sintez qilingan birikmalarning tekisliklararo masofalari va nisbiy intensivliklarini solishtirish yo'li bilan olingan koordinatsion birikmalar individual kristall panjaraga egaligi isbotlandi.

3. IQ-spektrlardagi yutilish sohalari tahlili asosida: karbamid, va atsetamid markaziy atom bilan karbonil guruhi kislorodi, tiokarbamid oltingugurt atomi va nikotinamid piridin halqasidagi azot atomi orqali koordinatsiyalanishi ko'rsatildi.

4. Nikel (II) va kobalt (II) uchun diffuz qaytarilishni elektron spektrlari o'rganildi va ular koordinatsion soni 6 ga teng bo'lgan koordinatsion birikmalarga mos kelishi aniqlandi. Topilgan va hisoblangan elektron spektrlar natijalaridan nikel (II) birikmalarida kovalentlik mavjudligi sababli koordinatsion tugun siljigan oktaedr bo'lishi isbotlandi.

5. Spektroskopiya usullarida olingan natijalardan foydalangan holda sintez qilingan birikmalar uchun taklif qilingan fazoviy tuzilishlarni kvant-kimyoviy hisoblashlar yordamida modellashtirish natijasida energetik jihatdan eng qulay modellar tanlandi va ularda atomlarda zaryad taqsimlanishi, bog' uzunliklari, hosil bo'lish energiyalari qiymatlari aniqlandi.

// ,
, : . .- ., 2009.- .

22.

14. . . -, - 2-

(2ø) 4,4ø // ::

. .- ., 2009.- . 23.

15. e . . //

, , : . .- ., 2009.- . 26.

16. Fromm J.R., Hileman R. E., Caldwell E.E.O., Weiler J.M. Pattern and spacing of basic amino acids in heparin binding sites // Archives of Biochemistry and Biophysics. ó Bethesda, 1997. - V. 343. 1. - P.92-100.

17. Wiseman, T., Williston, S., Brandt, J.F. & Lin, L.-N. Rapid measurement of binding constants and heats of binding using a new titration calorimetry // Anal. Biochem. ó Bethesda, 1989. - V. 179. - P.131-137.

18. . . //

, , : . .- ., 2009.- . 29.

19. . . 3d- N-() N, N- ()

:: . . í . . ó :: , 2002. ó 24 .

20. III-

. í . . .- : 1973. ó 123 .

21. . . ., .C. 2-
 -3,5- -4 - -4- ,
 : //
 , , : .
 .- ., 2009.- . 2.
22. . . - N-
 //
 , ,
 : . .- ., 2009.- . 48.
23. . .
 -
 : - .: 2002. - 18 .
24. . .
 : - .:
 2001. - 19 .
25. . ., . ., . .
 : , - // X
 - "
 "ó2004": . .- , 2004. - 1.- .
 3766377.
26. . ., . ., . .

// III

" "": . . - , 2004. ó .152.

27. Savinkina E.V., Zamilatskov I.A., Al Ansari Ya.F., Albov D.V., Tsivadze A.Yu. A woven structure of hexaacetamidcadmium(II) polyiodide // Acta Cryst. ó Chester, 2005. - E61. ó m 237162373.

28.
[Cd(C₆H₅CONH₂)₄I₂] // .
. ó , 2005. - .50. 10. - . 1632-1635.
29. Savinkina E.V., Buravlev E.A., Zamilatskov I.A., Palkina K.K.,
Tsivadze A.Yu. Crystal structures of molecular complexes [CdL₄I₂] (L =
formamide, benzamide) // XXII
: . . - , 2005. ó . 2586259.
30. Savinkina E.V., Tashlitskaya S.M., Zamilatskov I.A. Complex
polyiodides: transition metal complexes with acetamide // XXII
:
.- , 2005. ó . 260.
31.
,
// . ó
, 2006. - 2. ó . 12.
32. Savinkina E.V., Zamilatskov I.A., Kuz'mina N.E., Palkina K.K.
Chains, Rings and other Structural Motifs in Transition-Metal Amide Complex
Polyiodides // Program and Abstracts. 11th International Symposium on
Inorganic Ring Systems - Oulu, 2006. ó . 146.
33. Savinkina E.V., Buravlev E.A., Zamilatskov I.A., Albov D.V.
Bis(acetamide- O)diiodozinc(II) // Acta Cryst. ó Chester, 2007. - E63. - m10946
m1095.
34. Zamilatskov I. A., Albov D. V., Zaitseva M. G., Kravchenko V. V.
and Savinkina E. V. Tris(1,3-dimethylurea)diiodidocadmium(II) // Acta Cryst. ó
Chester, 2007. - E63 - m1335-m1336
35.
[Cd(CH₃CONH₂)₆][Cd₂I₆] [Cd(C₂H₅CONH₂)₆][Cd₂I₆] //
. . . - , 2007. - .33. 6. - . 407 ó 410.

36.
 // 2007. - .52. 7. - . 1133-1139.

37.

 2-(2-)- -1,3
 (II) (II) //
 2006. - .51. 10. - . 1646-1650.

38.
 2-(2-)- -1,3 ó
 //
 2006. - 3. ó . 29-31.

39.

 3- -2-
 ()- -1 //
 , 2006. - 3. ó . 31-33.

40.

 //
 2006. ó . 7. ó . 54-58.

41.
 3- ó 2-
 ()- -1. ,
 //

240. : . ó , 2006. ó . 239-

42. . ,, . ,, . ,, . ,,
. ,, . ,,
2-(2-)- ó 1,3 // 2-

∴ . ó - - , 2006. ó . 102.

43. . ,, . ,, . ,, . ,,
. ,, . ,, . ,, . ,,
. ,, . ,, . ,, . ,,

// VIII

: . ó ó ó , 2006. ó . 95.

44. . ,, . ,, . ,, . ,,
. ,, . ,, . ,, . ,,
. ,, . ,, . ,, . ,,
//

XVIII

: . ó , 2006. ó . 51-52.

45. . . 5'-(4-
)- -1- -4- - -[3.3.0]- -8-
(II) //

, , : . - ,
2009.- . 27.

46. Rauth G.K., Sinha C. (2002) Catecholato complexes of palladium(II)ónaphthylazoimidazoles: synthesis, spectral characterization, electrochemistry and solvatochromic studies // Transition Met. Chem. ó Berlin, 27 - . 7566762.

47. Das D., Nayak M.K., Sinha C. (1997) Chemistry of azoimidazoles. Synthesis, spectral characterization and redox studies of N(1)-benzyl-2-

(arylazo)imidazolepalladium(II)chloride // Transition Met. Chem - Berlin, 22

- . 1726175.

48. . . , ,

3d- : í . . .

.- : , 2006. ó 168 .

49. . , . , . . .

(II) //

. ó , 2004. - 3-4. ó .50-52

50. . . K

// . . - , 2004.- 3- . 42-44.

51. . , . . .

(II) // . . . - ,

2004. - 6. - . 3-6.

52. . . , . . , . . .

(II) //

. . ó , 2002. - . . - . 64-65.

53. . . , , ,

3d- //

: . . - , 2005. -

. 49.

54. . . . , . . , . . .

// .

. . . . 50- 60- . . .

. - , 2000.- . 15-17.

55. . . , . , . . .

// . . - . . « ,

, - »: . .
- , 2002. - . 255-257.

56. Azizov O.T., Meldebekova S.U., Azizov T.A. About the opportunity of using carbon acids for sewage treatment from ions of heavy metals // Coordination chemistry division of inorganic chemistry. The 228th ACS National meeting. Philadelphia, ugust 22-26. ó Philadelphia, 2004. - P. 459.

57. . . , . . , . .

// : . .
. - . 28-29 2002.- , 2002.- . 62-63.

58. . . , . . (II) //

. . . ó , 2007.- 2. ó . 3-7.

59. . . , . . , . . (II) //

. ó , 2007 - 3(29). - . 91-95.

60. . . , . . , . . , . .

// . . . ó , 2007. - 5. - . 3-6.

61. . . (II), (II) // -

«

- » , 17- . 3-4 2008. ó ,

2008 ó . 8-12.

62. . . , . . , . .

-2004

//

«

». 18-19 2009. - ,

2009.- .174.

63. . . , . . , . .

(II) // - , 2009.

- 4. ó . 37-39.

64. . .

3d- : í . . . ó : ,

2006.ó 166 .

65. . . , . .

(II) // , . 50-

. - , 2001.- 3 - . 40-43.

66. . . , . .

(II)// ó , 2002.- 5.- .

23-27.

67. . . , . . , . .

(II) //

. ó , 2002.- 5-6. - . 50-51.

68. . . , . .

(II)// - , 2004. - 2. - . 34-39.

69. . . , . .

(II) //

: II -

. - , 2006. - . 296-297.

70. . . , . .

(II) // -

, 2006. - 6. - . 7-14.

71. . . , . . , . . , . .

. . , . .

// : - - ,
2006. - . 40-41.

72. . . , . . , . .
(II) //

: :
. - , 2006. - . 112-113.

73. . . , . .
(II) // . . . - , 2007.-

1. - . 3-7.

74. . . , . . , . .
. .
(II) // . . . - , 2007.- 6. - . 41-46.

75. . . , . . , . . , . .
. . , . . C

// :

. . . . -
, 2007. - . 5. - . 220-221.

76. . . , . . , . . ,

. . .

(II) //

-

: -
. - , 2007. - . 163-166.

77. . . , . . , . . , . .
. . , . . , . .

//

-

:

-

33. - .- , 2007. - . 30-
78. . . , . . .
//
- : -
17-
. . . ó , 2008. - . 57-58.
79. . . , . . , . . .
(II) // . . . ó , 2008. - 5. -
.54-57.
80. . . , . . , . . , . . .
-2005
//
: - , 2009. - .
- 176.
81. . . .
« » // .
ó , 1997.- 12. - . 48-52.
82. . . .
. - : , 1986. - 305 .
83. . . . ó : , 1987. - 582 .
84. . . ,
//
. ó , 1972. - 13. - C. 1411-1421.
85. . . .
// . ó , 1991. - . 60, 3.- . 586-594.

86.
// . ó
, 1998. - . 5., 1.- . 55-58.
87.
(II,
III) 3d- // , 2005.- 8.-111-116.
88. Thiessen P.A., Meyer K., Heinicke G. Grundlagen der Tribochemie
// Akad. Verlag - Berlin, 1996.- 1.- P. 194.
89. Heinicke G. Tribochemistri // Akad. Verlag - Berlin, 1984.- 1.-P.
495.
90. . . . - . . . :
, 1972. - 479 .
91.
. ó .: . . , 1974.- 992 .
92.
//
. 2092440, 12.03.1996 .
93. ó :
. 1960. -72 .
94.
. ó : . , 1967. ó 19 c.
95. :- .: . ,
1976. ó 232 .
96. :- :
, 1966. .1. ó 362 .
97. ó :
, 1975. ó 423 .
98. Paulik F., Paulik J., Erdey L. Derivatograph. I Mittelung Ein
automatish registrierender Apparat zur gleichzeitigen Ausguchrund der

Differential ó ther moqgravimetrishen Untersuchungen //Z. Anal. Chem. ó
Berlin, 1958. -V.160., 4. - P. 241-250.

99. ó
: 2005. ó 28 .
100. . -
. ó : , 1991.- 536 c.
101. . . , . . , . .
(II)// ó
, 2010. - 5. - .11-14.
102. . . , . . , . . -
(II)// -
«
»: .
. . . . - , 2010. - .177-179.
103. . . , . . , . .
(II)// .
. . . . « , ».- , 2010. ó . 23
(62), 2.- . 263-269.
104. . .
(II)// ó
, 2010. - 3. - .71-74.
105. . . , . .
(II)//
, ,
: . . . - , 2011.- .33.
106. . . , . . , . . , . .

(II)//

-

«

»: -

, 2010. - .179-180.