

Мақұлбек М.М., Еркасов Р.Ш., Нурмуханбетова Н.Н.

Ш.Уәлиханов атындағы Көкшетау мемлекеттік университеті, Қазақстан

ПРОТОНДАЛҒАН АЦЕТАМИДПЕН МЫРЫШ ГАЛОГЕНИДТЕР ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ МЕН КВАНТТЫҚ- ХИМИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ

Қазіргі заманғы химия мен химиялық технологияның өзекті бағыттарының бірі органикалық лигандалармен байланысқан күрделі қосылыстар химиясы болып табылады. Бұл олардың химия өнеркәсібінің әр түрлі салаларында ғана емес, медицинада, ауыл шаруашылығында және т. б. салаларда кеңінен қолданылуымен байланысты. Бұл бағыт ацетамидтің бейорганикалық қышқылдармен және олардың тұздарымен бір мезгілде өзара әрекеттесуін зерттеуді көздейді[1].

Амид молекулаларында екі потенциалды реакцияға қабілетті орталық – карбонильді топтың оттегі атомы және амин тобының азот атомы бар, бұл оларға d-металл иондарымен және протон донорларының молекулаларымен - O...N–X және N–H...X екі түрлі байланыс түрін құруға мүмкіндік береді[2].

Құрамында амидтер, металл тұздары мен минералды қышқылдар бар координациялық қосылыстарды іргелі зерттеулер жүргізу арқылы құрамында мынадай үш физиологиялық белсенді компоненттер: мырыш тұзы, амид және қышқыл бар координациялық қосылыстардың қатарын анықтауға мүмкіндік береді[3-5].

Сонымен қатар қосылыстардың геометриялық құрылысының параметрлерін де білу қажет. Қазіргі кезде геометриялық сипаттамаларды анықтау үшін модельді нысандардың кванттық-химиялық есептеулері қолданылады. Кванттық-химиялық есептермен алынған мырыш тұздарының кешенді қосылыстарының бастапқы молекулаларының геометриясы туралы мәліметтер зерттелетін молекулалардың энергетикалық сипаттамаларын және олардың протондалған формаларын есептеу кезінде маңызды болып табылады[6].

Жұмыстың мақсаты құрамында протондалған ацетамидпен мырыш хлоридінің кешенді 1:1:1, 1:2:1 және 1:4:1 (мырыш хлориді: ацетамид:хлорлы сутегі қышқылы) құрамды қосылыстарының геометриялық параметрлерін, сондай-ақ олардың электрондық және энергетикалық сипаттамаларын анықтау.

Есептеу үшін HyperChem 8.0.10 программалық бағдарламасына енгізілген РМЗ-нің кванттық-химиялық есептеуінің жартылай эмпирикалық әдісі пайдаланылды.

Протондалған ацетамидпен зерттелген мырыш кешенді хлоридтерінің геометрияларын оптимизациялау нәтижелері 1-кестеде келтірілген.

$ZnCl_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot HCl$ қосылысындағы хлорсутегі қышқылымен протондалған ацетамидтің карбонильді тобындағы $C=O$ байланыс ұзындығы (0,1410 нм, протондалмаған ацетамид үшін ол 0,1219 нм тең) айтарлықтай өзгереді, ал $ZnCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2 \cdot HCl$ (0,1407, 0,1392 және 0,1207, 0,1347 нм) және $ZnCl_2 \cdot 4CH_3CONH_2 \cdot HCl$ (0,1402, 0,1348, 0,1346, 0,1340 және 0,1358, 0,1327, 0,1316, 0,1294 нм) қосылыстарында өзгергенімен, протондалмаған нысандар мәліметтерімен салыстырғанда елеусіз.

Кесте 1 – Мырыштың моно-, ди - және тетраацетамидхлоридінің кейбір протондалған кешендері молекулаларының геометриялық параметрлері

Параметр	Қосылыс		
	$ZnCl_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot HCl$	$ZnCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2 \cdot HCl$	$ZnCl_2 \cdot 4CH_3CONH_2 \cdot HCl$
r C=O, нм	0,1410	0,1407 0,1392	0,1402 0,1348 0,1346 0,1342
r C-N, нм	0,1498	0,1491 0,1439	0,1490 0,1446 0,1440 0,1457
r N-Zn, нм	0,1856	0,1929 0,1909	0,1923 0,1951 0,1942 0,1861
r C-C, нм	0,1460	0,1472 0,1462	0,1486 0,1480

			0,1478
			0,1487
r O-HCl, нм	0,0966	0,1000	0,0990
r Zn-Cl, нм	0,2448	0,2493	0,2492
	0,2465	0,2499	0,2507
∠O-C-N, град	104,28	105,08	104,97
		107,85	111,91
			112,14
			111,93
∠O-C-C, град	123,39	124,30	123,08
		122,60	121,74
			122,20
			122,32
∠C-N-H, град	129,04	123,39	110,02
	109,85	109,45	108,81
		112,92	107,37
		108,55	105,94
			107,12
			106,38
			107,86
			104,55
∠C-N-Zn, град	88,81	86,12	110,60
		86,71	118,82
			117,30
			133,71
∠Cl-Zn-N, град	88,92	90,18	90,44
	85,85	89,54	89,95

Мырыштың ацетамидпен протондалған тұз қышқылының кешенді қосылыстары үшін электрондық және энергетикалық параметрлерін талдау нәтижелері 2-кестеде көрсетілген.

Кесте 2 - Мырыш хлоридінің протондалған ацетамидті кешендерінің электрондық және энергетикалық сипаттамалары

	ZnCl ₂ ·CH ₃ CONH ₂ · HCl	ZnCl ₂ ·2CH ₃ CONH ₂ · HCl	ZnCl ₂ ·4CH ₃ CONH ₂ · HCl
-E _{жалпы} , эВ	2443,98	3218,04	4758,04
ΔH _{тұз} , кДж/моль	951,50	1495,49	1859,79
Ионизация потенциалы, эВ	8,59	7,55	6,32

μ, D	12,19	9,37	8,21
q O, бірл.з.	-0,0286	-0,0291 -0,1827	-0,0299 -0,1833 -0,1831 -0,1809
q N, бірл.з.	0,4150	0,3629 0,1634	0,3877 -0,1201 0,1489 0,1275
q Zn, бірл.з.	0,3743	0,2712	0,2727
q Cl бірл. з.	-0.3278 -0.3161 <u>-0.4765</u> қышқ.	-0.3139 -0.3002 <u>-0.4803</u> қышқ.	-0.3103 -0.3030 <u>-0.4831</u> қышқ.

Молекулалардың электрондық құрылымын сипаттайтын параметрлердің бірі атомдардағы (q) тиімді заряд болып табылады. РМЗ кванттық-химиялық есептеу әдісінде қолданылған зарядтық сипаттамалар Маликен формуласы бойынша алынды. Маликен формуласы бойынша атомдағы заряд молекулалық орбиталдағы Атом функциясының формальды салыстырмалы салмағын көрсететін тиісті коэффициенттермен анықталады. Демек, Маликен бойынша анықталатын атомдағы заряд - зарядтың таралуының сапалы бағалауында пайдалануға болатын көмекші түсінік[7].

Зерттеліп отырған қосылыстардың электрондық орналасуының салыстырмалы анализі карбонил тобының оттегі атомдарында ең үлкен теріс заряд шоғырланатынын көрсетеді. Мырыштың тетраацетамид хлоридінің протондалған кешендерінде ацетамидтегі аминді азот атомдарының бірінде теріс зарядтың артуы байқалады, ал басқа протондалған азот атомдары үлгілерінде оң зарядтың жеткілікті жоғары концентрациясы байқалады. Мұны карбонилді оттегінің атомы мен бейорганикалық қышқылдың протоны арасында химиялық байланыстың пайда болуымен түсіндіруге болады.

$ZnCl_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot HCl$ қосылысы ионизация потенциалының ең жоғары мәнімен сипатталады. Зерттеліп отырған кешендердің бейтарап молекулаларында дипольді моменттің болуы бұрын орнатылған амидтік жанасудың болуын растайды. Ацетамид хлориді қосылыстарының

салыстырмалы модельдерінің дипольдық момент мәндеріндегі айырмашылық протондалған қосылыстардың электрондық табиғатында болатын әртүрліліктер мен стерикалық факторларға байланысты.

Қолданылған әдебиеттер тізімі

1. Еркасов Р.Ш., Болысбекова С.М., Оразбаева Р.С., Несмеянова Р.М. Новые координационные соединения солей s – и d-металлов с протонированным ацетамидом и перспективы их применения//Вестник КазНУ. Серия химическая. №4(64), 2011, - 81-85 бет.
2. Нурахметов Н.Н. Амидкислоты. Итоги науки и техники. – ВИНТИ, сер. Физ. химии, 1989, 64 бет.
3. Еркасов Р.Ш., Ниязбаева А., Каратаева З. Взаимодействие хлорида цинка с протонированным ацетамидом в водных растворах при 25°C/ Журнал МО РК Поиск.- 1997. -№4.- 9-12 бет.
4. Еркасов Р.Ш., Несмеянова Р.М., Кусепова К.А. Растворимость в системе иодид цинка-карбамид-иодоводородная кислота-вода при 25°C. // Вестник ПГУ. Сер. Химико-биологическая. 2009, № 3. 29-40 бет.
5. Еркасов Р.Ш., Несмеянова Р.М., Рыскалиева Р.Г., Оразбаева Р.С., Болысбекова С.М. Растворимость в системе нитрат цинка–карбамид–азотная кислота–вода при 25 °С / Вестник Карагандинского университета. Сер. Химия. 2012. В.1(65). - 41-45 бет.
6. Еркасов Р.Ш., Несмеянова Р.М., Болысбекова С.М. Оразбаева Р.С. Растворимость в системе $ZnCl_2 - CO(NH_2)_2 - HCl - H_2O$ при 25°C/ Ж. неорган. химии. РАН. 2013.- Т.58, №2. – 250-252 бет.
7. Омарова Р. А. Теоретическое обоснование донорного центра в молекулах алкиламинов // Вестник КазГУ, сер. химическая. – 2001. - №3 (23). – 91-110 бет.