



МРНТИ 31.17.29

<https://doi.org/10.32523/2616-6771-2024-146-1-20-31>

Научная статья

## Квантово-химическое и ИК спектроскопическое исследования соединений карбамида, ацетамида с соляной и фторсодержащими комплексными кислотами и солями никеля

<sup>1\*</sup>Л.А. Кусепова, <sup>2</sup>Ф.О. Суюндикова

Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

(E-mail: <sup>\*1</sup>kusepova71@mail.ru, <sup>2</sup>sfaiziya@mail.ru)

**Аннотация.** Актуальной задачей современной химии является синтез новых координационных соединений на основе солей d-металлов с протонированными амидами, изучение их строения, физико-химических свойств, закономерностей образования и их идентификация. В данной статье рассмотрены квантово-химические и ИК спектроскопические характеристики соединений карбамида, ацетамида с соляной и фторсодержащими комплексными кислотами, а также с солями никеля. Ионы никеля образуют координационную связь с кислородом непротонированной молекулы карбамида, а в случае ее отсутствия с атомом азота аминогруппы, что подтверждается квантово-химическими расчетами. Квантово-химическим методом по программе РМЗ рассчитаны межатомные расстояния, валентные углы, заряды и координаты атомов некоторых координационных соединений. Энергетически и геометрически более выгодным для комплексов никеля является образование искаженной октаэдрической структуры, лигандами которых являются карбамид, протонированный карбамид и анионы кислот. На основе ИК-спектров доказано протонирование амидов по атому кислорода карбонильной группы амида. Полученные экспериментальные данные и установленные закономерности кислотно-основного взаимодействия компонентов, строение полученных комплексных соединений на основе d-металлов с протонированными амидами являются теоретической основой химии амидокомплексов, их справочным материалом, могут быть использованы специалистами в области химии координационных соединений.

**Ключевые слова:** координационные соединения, карбамид, ацетамид, ИК-спектроскопия, квантово-химические характеристики, протонирование, разнолигандный комплекс.

## Введение

Развитие химии амидов связано с их возрастающим применением в различных областях: они используются как удобрения, пестициды, кормовые добавки, в синтезе лекарственных препаратов, полимеров, важны в синтетической органической химии и являются частью многих биологически активных молекул [1-5]. Поэтому одной из актуальных проблем является синтез новых химических соединений, поиск возможных областей практического применения полученных координационных соединений. Образующие амидокислоты с солями d-металла могут совмещать свойства исходных компонентов с вновь приобретенными. Кроме того, интересным с теоретической точки зрения является изучение кислотно-основного взаимодействия в системах амид – кислота, установление места протонирования и расшифровка структур полученных соединений. Карбамид и ацетамид – это лиганды, которые могут присоединяться к комплексообразователю как через атом кислорода карбонильной группы, так и через атом азота амидной группы.

На кафедре химии ЕНУ им. Л.Н. Гумилева в течение многих лет ведутся исследования процессов взаимодействия различных солей с карбамидом и ацетамидом в четырехкомпонентных системах, содержащих соли d-металлов – амид – кислоту – воду [6-8]. Методом растворимости изучено кислотно-основное взаимодействие между компонентами системы, характер их взаимодействия, установлен состав образующихся при этом комплексных соединений, для которых разработаны условия синтеза в кристаллическом виде [9]. Для идентификации и расшифровки структуры некоторых полученных соединений карбамида, ацетамида с соляной и фторсодержащими комплексными кислотами и солями никеля были проведены квантово-химическое и ИК спектроскопическое исследования.

Целью работы является квантово-химическое и ИК спектроскопическое исследования соединений карбамида, ацетамида с соляной и фторсодержащими комплексными кислотами, а также с солями никеля. В соответствии с целью были поставлены следующие задачи: интерпретирование данных по квантово-химическому расчету и анализ результатов ИК-спектров исследуемых соединений.

## Материалы и методы

Для определения устойчивости комплексов хлорида никеля с протонированным карбамидом в зависимости от числа протонированных молекул карбамида проведены квантово-химические расчеты комплексов  $NiCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot nHCl$ , где  $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ . Для решения поставленной задачи был выбран полуэмпирический метод квантовой химии PM3, входящий в программный блок HyperChem 6.0 [10].

Строение синтезированных соединений установлены при помощи анализа положения в ИК – спектрах характеристических полос поглощения различных функциональных групп амидов [11]. ИК-спектры поглощения записывали в области  $400-4000\text{ см}^{-1}$  на спектрометре ИК Фурье IR 20 с применением методики прессования образцов с KBr.

## Результаты и обсуждения

Квантово-химические расчеты ранее изученных координационных соединений показывают заметное изменение электронных характеристик как атомов молекулы амида (С, N, O), так и в молекулах комплекса в целом [12]. Например, анализ полученных данных для комплекса  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$  показывает, что наиболее энергетически и геометрически выгодным для никеля является октаэдрический разнолигандный комплекс  $[\text{Ni}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{H}^+)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ , причем 2 молекулы карбамида протонированы и находятся во внутренней сфере. Координация осуществляется по двум атомам кислорода и двум атомам азота четырех молекул карбамида, а также двум ионам хлора. Протонирование происходит по 2-м атомам кислорода в тех молекулах карбамида, где связь с металлом осуществляется через азот, что видно по значениям длины связи (таблица 1) и валентным углам (таблица 2).

Таблица 1

### Межатомное расстояние (d, Å) в комплексе $[\text{Ni}^{2+} \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}]$

Связь	Расстояние (Å)
Ni – Cl (1)	1,952
Ni – Cl (2)	3,541
Ni – O (1)	1,927
Ni – O (2)	1,931
Ni – N (1)	1,894
Ni – N (2)	1,877
O – H+(1)	0,952
O – H+(2)	0,950

Атом кислорода (2), два атома азота и ион хлора (1) лежат в экваториальной плоскости, атом кислорода (1) и ион хлора (2) занимают аксиальные положения.

Таблица 2

### Валентные углы ( $\omega$ , град.) в комплексе $[\text{Ni}^{2+} \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}]$

Угол связи	$\omega$ , град.
N (1)–Ni – Cl (1)	98,12
N (2) –Ni – Cl (2)	94,45
N (1) –Ni – O (1)	90,8
N (1) –Ni – O (2)	88,01
N (1)–Ni– N (2)	178,18
Cl (2)–Ni–O (1)	176,13

Разброс в значениях длин связи обусловлен искажением октаэдрической конфигурации. Геометрические параметры молекул карбамида, координирующих атом никеля (средние длины связей C – O равны  $\sim 1,267 \text{ \AA}$  и C – N  $\sim 1,423 \text{ \AA}$ ), незначительно отличаются от значений в свободном карбамиде ( $1,256$  и  $1,334 \text{ \AA}$ ), что можно объяснить влиянием атома никеля. Атом азота имеет тригональную конфигурацию связей. Атомы кислорода образуют водородные связи с двумя молекулами кислоты O...H – Cl, т.е. они принадлежат протонированным молекулам карбамида.

Практически близкие по значениям к  $180^\circ$  валентные углы N(1) – Ni – N(2) и Cl(2) – Ni – O(1) и к  $90^\circ$  углы остальных связей подтверждают предположение об искажении октаэдрической конфигурации.

Устойчивость химических соединений, характеризуемая величиной энтальпии образования, является одной из основных его характеристик. В термодинамике энергия связывания атомов является аналогом теплоты атомизации и вычисляется как полная энергия, т.е. как сумма энергий всех атомов в их основных состояниях. Положительное значение  $E_{св}$  соответствует образованию химической связи (таблица 3).

Как видно из таблицы 3, наиболее энергетически выгодным является образование комплекса с двумя протонированными лигандами карбамида. В данном комплексе  $E_{полн.} = 2,755 \cdot 10^6$  кДж/моль, по сравнению с одним ( $E_{полн.} = -4,716 \cdot 10^5$  кДж/моль), тремя ( $E_{полн.} = -4,716 \cdot 10^5$  кДж/моль), четырьмя ( $E_{полн.} = -4,752 \cdot 10^5$  кДж/моль) протонированными лигандами, а также без протонирования карбамида ( $E_{полн.} = -4,708 \cdot 10^5$  кДж/моль). Получение таких характеристик для новых соединений при помощи расчетного квантово-химического метода позволит пополнить банк термодинамических характеристик, которые могут быть использованы в качестве индексов при оценке их относительной реакционной способности и справочных данных.

Таблица 3

**Энергетические характеристики (кДж/моль) комплекса  $[\text{Ni}^{2+} \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}]$**

Комплекс	Еобщая	Еатом	Еэлектрон	$\Delta\text{Нобр}$
$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$	$-4,73 \cdot 10^5$	$-4,589 \cdot 10^5$	$-3,228 \cdot 10^6$	$-2,123 \cdot 10^3$

Амиды обладают двумя электронодонорными атомами, протонирование может осуществляться либо по атому кислорода, либо по атому азота. Изучение ИК-спектров поглощения соединений амидов с соляной и фторокомплексными кислотами позволит решить, который из двух атомов-доноров электронов протонируется. Для определения центра протонирования были записаны ИК-спектры карбамида, ацетамида и их соединений с соляной и фторокомплексными кислотами, а также с солями никеля. Отнесение частот в спектрах соединений карбамида, ацетамида с фторокомплексными кислотами приведено в таблице 4.

В области частот валентных колебаний связей N-H ( $3200-3350$ )  $\text{см}^{-1}$  наблюдается несколько полос поглощения. Высокочастотная компонента в спектрах карбамида ( $3340-3350$ )  $\text{см}^{-1}$  отнесена к валентным антисимметричным колебаниям связей N-H, а

частоты с максимумами при (3220-3250)  $\text{см}^{-1}$  обусловлены валентными симметричными колебаниями этих связей.

Полосы валентных симметричных колебаний  $\nu_s(\text{NH})$  в колебательных спектрах соединений карбамида с гексафторокремниевой кислотой смещены в низкочастотную область, что указывает на участие аминогруппы карбамида в образовании новых водородных связей. В спектрах карбамида к валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$  амидного фрагмента отнесены полосы поглощения при  $1610 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 4

**Значения характеристических частот ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах поглощения соединений карбамида и ацетамида с фторокомплексными кислотами**

Отнесение	Соединение					
	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$	$4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$	$\text{CH}_3\text{CONH}_2$	$2\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$	$\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HBF}_4$
$\nu(\text{OH})$		3385	3420			3340
$\nu_a(\text{NH})$	3345		3360	3390	3340	3130
$\nu_s(\text{NH})$	3220	3200	3200	3200	3180	1625
					1690	1700
$\delta(\text{CON})$		1720	1700	1635	1690	1625
$\delta(\text{NH}_2)$	1650	1660	1665	1680	1630	1660
$\nu(\text{CO})$	1610	1585	1595	1408	1650	1435
$\nu_a(\text{CN})$	1065	1070	1065	1055	1435	1050
$\nu_s(\text{CN})$	798	745	745	770	1080	770
$\delta(\text{CO})$				730	735	730

Полоса  $\nu(\text{CO})$  в спектрах соединений карбамида с гексафторокремниевой кислотой смещена в низкочастотную область на  $15\text{-}25 \text{ см}^{-1}$ , что вызвано ослаблением этой связи. В пользу протонирования по атому карбонильного кислорода свидетельствует также высокочастотное смещение полос поглощения связи  $\text{C}-\text{N}$  (на  $20\text{-}25 \text{ см}^{-1}$ ) в спектрах соединений карбамида и ацетамида с соляной и фторокомплексными кислотами. В спектрах полученных амидокомплексов наблюдаются полосы  $\nu(\text{OH})$ , что также указывает на O-протонирование. Полосы поглощения деформационных колебаний аминогруппы карбамида наблюдаются в области  $1650 \text{ см}^{-1}$ . Практически неизменное положение полос поглощения деформационных колебаний аминогруппы в спектрах соединений также подтверждает протонирование по карбонильному кислороду.

Полосы валентных колебаний связей  $\text{N}-\text{H}$  в ИК спектре ацетамида наблюдаются при  $3200\text{-}3400 \text{ см}^{-1}$  (таблица 4). Полосы валентных симметричных колебаний связей проявляются в виде узкой интенсивной линии при  $3390 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах соединений с фторокомплексными кислотами соответствующие полосы поглощения наблюдаются в более низкочастотной области на  $50 \text{ см}^{-1}$ . Понижение частот в спектрах соединений, как и в случае карбамидных соединений, объясняется образованием новых водородных связей  $\text{NH}\dots\text{An}$ , где  $\text{An}$  – анион кислоты. Полосы средней интенсивности при  $2900$  и  $2870 \text{ см}^{-1}$

отнесены к валентным антисимметричным и симметричным колебаниям связей С-Н в молекуле ацетамида. Положение их в спектрах соединений сохраняется. Интенсивная полоса поглощения при  $1680\text{ см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями связи С=О, в спектрах дигидрогексафторосиликата диацетамида и гидротетрафторобората ацетамида полоса  $\nu(\text{CO})$  смещена в низкочастотную область на  $30$  и  $20\text{ см}^{-1}$ , соответственно, что свидетельствует об ослаблении этой связи в соединениях за счет О-протонирования [13].

Полоса поглощения деформационных колебаний группы обнаружены в спектре свободного ацетамида при  $1635\text{ см}^{-1}$ . В спектре соединения ацетамида с тетрафтороборной кислотой эта полоса сдвинута на  $10\text{ см}^{-1}$  в область низких частот. В спектре дигидрогексафторосиликата диацетамида полоса  $\delta(\text{NH}_2)$  практически не смещается.

В спектрах дигидрогексафторосиликата диацетамида и гидротетрафторобората ацетамида полоса валентных колебаний связи  $\nu(\text{CN})$  сдвинута на  $23\text{ см}^{-1}$  в высокочастотную область, что свидетельствует об упрочнении связи С-Н в этих соединениях.

В таблице 5 приведены характеристические частоты поглощения отдельных функциональных групп синтезированных соединений никеля с протонированным карбамидом. В случае образования связи между протоном кислоты или ионом никеля с атомом кислорода карбонильной группы в спектрах соединений полоса поглощения связи С=О должна понизиться из-за снижения ее кратности. При этом частота N-H связей не должна претерпевать особых изменений.

Проведение анализа ИК-спектров соединений солей никеля с протонированным карбамидом осложнено тем, что карбамид соединяется с катионом металла уже в протонированном через атом кислорода состоянии. Частоты валентных антисимметричных колебаний связи  $\nu_a(\text{NH})$  соединений солей никеля с протонированным карбамидом на  $15\text{ см}^{-1}$  смещаются в низкочастотную область. Полосы валентных симметричных колебаний N-H связи в меньшей степени смещены в низкочастотную область (на  $5-10\text{ см}^{-1}$ ) в результате образования новых водородных связей между аминогруппой и анионом кислоты. Частоты валентных колебаний карбонильной связи  $\nu(\text{CO})$  в спектрах соединений никеля с протонированным карбамидом смещены в низкочастотную область на  $25-30\text{ см}^{-1}$ .

Таблица 5

**Значения характеристических частот ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах поглощения соединений протонированного карбамида с солями никеля**

Отнесение	Соединение					
	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{HCl}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{HCl}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$
$\nu(\text{OH})$		3385	3385			
$\nu_a(\text{NH})$	3345	3330	3330	3220	3210	
$\nu_s(\text{NH})$	3240	3235	3230	3200	3180	3130

					1690	1700
$\nu(\text{CO})$	1650	1620	1620	1635	1630	1625
$\nu(\text{NH}_2)$	1610	1615	1620	1680	1650	1660
				1408	1435	1435
$\nu_a(\text{CN})$	1450	1475	1470	1055	1080	1050
$\nu_s(\text{CN})$	1450	1070	1065	770	735	770
$\delta(\text{CO})$	1065			730		730
$\delta(\text{OH})$		1710	1705			

Частоты валентных колебаний связи C-N в спектрах соединений смещены в высокочастотную область на 20-30 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует об образовании связи через карбонильный кислород. Появление в ИК-спектрах соединений полос поглощения  $\nu(\text{OH})$  в области 3380- 3390 см<sup>-1</sup> и  $\delta(\text{OH})$  при 1705 - 1715 см<sup>-1</sup> также указывает на O-протонирование. Полосы поглощения деформационных колебаний  $\delta(\text{NH}_2)$  при 1610 см<sup>-1</sup> практически сохраняют свое положение, что также может быть результатом участия связи C=O в образовании координационного соединения. Соединения солей никеля с протонированным карбамидом относятся к разнолигандным координационным соединениям, содержащими во внутренней сфере карбамид и протонированный карбамид наряду с анионами соответствующих кислот. Протонированный карбамид связан с ионом металла через атом азота аминной группы.

## Заключение

Результаты квантово-химических расчетов и ИК-спектроскопического анализа соединений мочевины, ацетамида с соляной и фторсодержащей комплексной кислотой и солями никеля показали следующее.

Расчеты комплексов никеля с амидами подтверждают возможность образования ряда соединений солей никеля с протонированной мочевиной.

Определяющим фактором образования соединения хлорида дикарбами-додипротонированный карбамидохлороникеля (II) с определенным количеством лигандов (карбамид, протонированный карбамид и хлорид-ионы) является природа металла-комплексообразователя.

Структурные исследования координационных соединений методом квантово-химического расчета показывают, что энергетически выгодным для никеля является образование комплексов с координационным числом шесть, (геометрия – искаженный октаэдр) с энергией образования 2,755.10<sup>6</sup> кДж/моль. На состав и структуру координационных соединений значительное влияние оказывает протонирование карбамида.

Координационные соединения никеля, например,  $[\text{Ni}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{H}^+)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ , содержат во внутренней сфере одновременно молекулы мочевины (атом кислорода карбонильной группы) и протонированной мочевины (атом азота амидной группы).

Усиление связи C-N и ослабление связи C=O в соединениях мочевины и ацетамида свидетельствует о том, что центром протонирования является атом кислорода карбонильной группы амида в системе амид-кислота-вода.

Сдвиг полос поглощения валентных колебаний связей N-H указывает на участие азота в водородных связях с кислотным остатком.

Соединения амидов с гексафторкремниевой кислотой, например, дигидрофторосиликат тетракарбамида  $4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$ , могут быть использованы в качестве инсектицидов против гусениц совки, антисептиков при консервировании шкур, а дигидрофторосиликат дикарбамида  $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$  в качестве добавок к сырью для изготовления керамических изделий [14].

### Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов: **Кусепова Л.А.** провела квантово-химический расчет и анализ полученных данных, **Суюндикова Ф.О.** провела идентификацию координационных соединений по ИК-спектрам.

### Список литературы

1. Исмаилова Ч.Ш. Клатратно-координационные соединения марганца, кобальта и цинка с карбамидом (синтез, структура, свойства): автореферат дис. кандидата химических наук: 02.00.01 и 02.00.04/ Институт химии и химической технологии Национальной академии наук КР. – Бишкек, 2009. – 24 с.
2. Замилацков И. А. Координационные соединения иодидов цинка и кадмия с амидами: автореферат дис. кандидата химических наук: 02.00.01/ Московская государственная академия тонкой химической технологии им М.В. Ломоносова. – Москва, 2007. – 28 с.
3. Джуманазарова З.К., Калмуратова Ш.Т., Бекимбетова Г.Н., Наурызбаева Т.О. Комплексные соединения нитрата кальция с двумя амидами// Международный научный журнал *Universum*. Серия: Технические науки. – 2022. 4(97). – URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/13545> (дата обращения: 04.03.2024).
4. Спектроскопия координационных соединений: сборник научных трудов XVIII Международной конференции. – Краснодар:, 2020. – 420 с [Электрон. ресурс] - URL: [http://www.spsl.nsc.ru/FullText/konfe/SpScKS\\_2020.pdf](http://www.spsl.nsc.ru/FullText/konfe/SpScKS_2020.pdf) (дата обращения: 04.03.2024).
5. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Чориева Н.Б., Амонова Н.Д. ИК спектроскопическое исследование и квантово-химические характеристики азот и фосфорсодержащего полимерного лиганда// Международный научный журнал *Universum*. Серия: Химия и биология. - 2019. - № 6(60). - URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/7400> (дата обращения: 05.03.2024).
6. Еркасов Р.Ш., Кусепова Л.А., Масакбаева С.Р., Байсалова Г.Ж., Большбекова С.М. Взаимодействие в системе сульфат кобальта – карбамид – серная кислота – вода при 25 °С// Вестник Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева. Серия: Химия. География. Экология. –2017.- № 4 (119). – С.207 - 212.

7. Еркасов Р.Ш., Кусепова Л.А., Байсалова Г.Ж., Масакбаева С.Р. Взаимодействие в системе нитрат никеля – карбамид – азотная кислота – вода при 25 °С // Вестник Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева. Серия: Химия. География. Экология. –2019. - № 3 (128). – С.33-42.

8. Erkasov R.S., Massakbayeva S.R., Kusepova L.A., Bolysbekova S.M. Interaction in the Nickel Perchlorate-Acetamide-Perchloric Acid-Water System at 25°C // Russian journal of inorganic chemistry.–2017.–Vol.62. -Is. 9. P.1234-1239.

9. Посыпайко В.И., Козырева Н.А., Логачева Ю.П. Химические методы анализа / Посыпайко В.И. и др. - Москва: Высшая школа, 1989. - 447 с.

10. Соловьёв М.Е., Соловьёв М.М. Компьютерная химия /М.Е.Соловьёв.–Москва:СОЛОН-Пресс, 2005. –536 с.

11. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия / Вилков Л.В., Пентин Ю.А. - Москва: Высшая школа, 1987. - 366 с.

12. Еркасов Р.Ш., Кусепова Л.А., Байсалова Г.Ж. Квантово-химические характеристики координационных соединений хлорида меди с протонированным карбамидом // Перспективы развития науки и образования: тезисы международной научно-практической конференции. – Вестник научных конференций. - 2018. - № 6 (34). – С.62-65.

13. Губин А.И., Буранбаев М.Ж., Нурахметов Н.Н., Ташенов А.К., Суюндикова Ф.О. Кристаллическая и молекулярная структура карбамида с гексафторокремниевой кислотой состава 2:1 // Кристаллография. -1988. - Т.33.- Вып.2. - С.509-510.

14. Сайбулатов С.Ж., Бацко Р.С., Нурахметов Н.Н., Суюндикова Ф.О., Ташенов А.К. Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий. Авт. свидетельство СССР. №1353757 от 22.07.1987 г.

**Л.А. Кусепова, Ф.О. Суюндикова**

*Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан*

**Карбамид, ацетамид қосылыстарының тұз және фтор күрделі қышқылдарын комплексті қышқылдар және никель тұздары мен қосылыстарын кванттық-химиялық және ИҚ спектроскопиялық зерттеу**

**Аңдатпа.** Протондалған амидтермен d-металл тұздары негізінде жаңа координациялық қосылыстарды синтездеу, олардың құрылымын, физика-химиялық қасиеттерін, түзілу заңдылықтарын зерттеу және оларды анықтау жүйелі сипатқа ие. Мақалада құрамында тұз және фтор бар күрделі қышқылдар мен никель тұздары бар мочевина мен ацетамид қосылыстарының кванттық-химиялық және ИҚ-спектроскопиялық сипаттамалары қарастырылады. ИҚ-спектрлер негізінде карбонил тобының оттегі атомындағы амидтердің протондануы дәлелденді. Никель иондары протондалмаған мочевина молекуласының оттегімен, ал ол болмаған кезде амин тобының азот атомымен координациялық байланыс түзеді, бұл кванттық-химиялық есептеулермен расталады. РМЗ бағдарламасының көмегімен кванттық химиялық әдісті қолданып,

кейбір координациялық қосылыстардың атомаралық қашықтықтары, байланыс бұрыштары, зарядтары және атомдық координаттары есептелді. Никель кешендері үшін энергетикалық және геометриялық тұрғыдан қолайлысы бұрмаланған октаэдрлік құрылымның түзілуі, оның лигандтары мочеви́на, протондалған мочеви́на және қышқыл аниондары болып табылады. Компоненттердің өзара әрекеттесуінің белгіленген заңдылықтары, ерігіштік нәтижелері, сондай-ақ протондалған амидтермен d-металдар негізінде алынған қосылыстардың физика-химиялық қасиеттері мен құрылымының теориялық негізі олардың анықтамалық материалы болып табылады. Алынған нәтижелерді координациялық қосылыстардың химия саласындағы мамандар пайдаланады.

**Түйін сөздер:** координациялық қосылыстар, мочеви́на, ацетамид, ИҚ-спектроскопия, кванттық химиялық сипаттамалар, протонация, аралас лигандты кешен.

**L.A. Kusepova, F.O. Suyndikova**

*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

### **Quantum chemical and IR spectroscopic study of urea, acetamide compounds with hydrochloric and fluorinated containing complex acids and nickel salts**

**Abstract.** Synthesis of new coordination compounds based on d-metal salts with protonated amides, study of their structure, physical and chemical properties, regularities of formation and their identification are becoming systematic. The quantum-chemical and IR spectroscopic characteristics of compounds of urea, acetamide with hydrochloric and fluorine-containing complex acids and nickel salts are considered in the article. Protonation of amides by the oxygen atom of the carbonyl group was proved on the basis of IR spectra. Nickel ions form a coordination bond with the oxygen of the non-protonated urea molecule, and in case of its absence with the nitrogen atom of the amino group, which is confirmed by quantum-chemical calculations. Using the quantum chemical method using the PM3 program, interatomic distances, bond angles, charges and atomic coordinates of some coordination compounds were calculated. It is energetically and geometrically more advantageous for nickel complexes to form a distorted octahedral structure whose ligands are urea, protonated urea and acid anions. The established regularities of component interactions, solubility results, as well as physicochemical properties and structure of the obtained compounds based on d-metals with protonated amides are the theoretical basis, their reference material, and will be used by specialists in the field of chemistry of coordination compounds.

**Keywords:** coordination compounds, urea, acetamide, IR-spectroscopy, quantum-chemical characteristics, protonation, multi-ligand complex.

#### **References**

1. Ismailova Ch.Sh. Klatratno-koordinacionnye soedinenija marganca, kobal'ta i cinka s karbamidom (sintez, struktura, svoystva) [Clathrate-coordination compounds of manganese, cobalt and zinc with carbamide (synthesis, structure, properties)] (Bishkek, 2009, 24 p.) [in Russian]

2. Zamilackov I. A. Koordinacionnye soedinenija iodidov cinka i kadmija s amidami [Coordination compounds of zinc and cadmium iodides with amides] (Moscow, 2007, 28 p.) [in Russian]

3. Dzhumanazarova Z.K., Kalmuratova Sh.T., Bekimbetova G.N., Nauryzbaeva T.O. Kompleksnye soedinenija nitrata kal'cija s dvumja amidami [Complex compounds of calcium nitrate with two amides]. Mezhdunarodnyj Nauchnyj zhurnal Universum. Serija: Tehniceskie nauki [International Scientific Journal Universum. Series: Technical Sciences]. 4(97).(2022). Available at: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/13545> (accessed 04.03.2024) [in Russian]

4. Spektroskopija koordinacionnyh soedinenij: Sbornik nauchnyh trudov XVII Mezhdunarodnoj konferencii [Spectroscopy of coordination compounds: Collection of scientific papers of the XVII International Conference]. Available at: [http://www.spsl.nsc.ru/FullText/konfe/SpScKS\\_2020.pdf](http://www.spsl.nsc.ru/FullText/konfe/SpScKS_2020.pdf) [in Russian]

5. Kasimov Sh.A., Turaev H.H., Dzhailov A.T., Chorjeva N.B., Amonova N.D. IK spektroskopicheskie issledovanie i kvantovo-himiceskie harakteristiki azot i fosforsoderzhashhego polimernogo liganda [IR spectroscopic study and quantum chemical characteristics of nitrogen and phosphorus-containing polymer ligand]. Mezhdunarodnyj Nauchnyj zhurnal Universum. Serija: Himija i biologija [International Scientific Journal Universum. Series: Chemistry and biology]. 6(60). (2019) Available at: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/7400> (accessed 05.03.2024). [in Russian]

6. Erkasov R.Sh., Kusepova L.A., Masakbaeva S.R., Bajsalova G.Zh., Bolysbekova S.M. Vzaimodejstvie v sisteme sul'fat kobal'ta – karbamid – sernaja kislota – voda pri 25 °S [Interaction in the system cobalt sulfate – carbamide – sulfuric acid – water at 25 °C]. Vestnik Evrazijskogo nacional'nogo universiteta imeni L.N. Gumileva. Serija: Himija. Geografija. Jekologija [BULLETIN of the L.N. Gumilyov Eurasian National University. Chemistry. Geography. Ecology Series]. 4(119). 207-212(2017) [in Russian]

7. Erkasov R.Sh., Kusepova L.A., Bajsalova G.Zh., Masakbaeva S.R. Vzaimodejstvie v sisteme nitrat nikelja – karbamid – azotnaja kislota – voda pri 25 °S [Interaction in the system nickel nitrate – carbamide – nitric acid – water at 25 °C]// Vestnik Evrazijskogo nacional'nogo universiteta imeni L.N. Gumileva. Serija: Himija. Geografija. Jekologija [BULLETIN of the L.N. Gumilyov Eurasian National University. Chemistry. Geography. Ecology Series]. 3(128). 33-42(2019) [in Russian]

8. Erkasov R.S., Massakbayeva S.R., Kusepova L.A., Bolysbekova S.M. Interaction in the Nickel Perchlorate-Acetamide-Perchloric Acid-Water System at 25°C// Russian journal of inorganic chemistry, 62( 9), 1234-1239 (2017), DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023616030086>

9. Posypajko V.I., Kozyreva N.A., Logacheva Ju.P. Himiceskie metody analiza [Chemical methods of analysis]. (Moscow, 1989, 447 p.) [in Russian]

10. Solov'jov M.E., Solov'jov M.M. Komp'juternaja himija [Computer chemistry]. (Moscow, 2005, 536 p.) [in Russian]

11. Vilkov L.V., Pentin Ju.A. Fiziceskie metody issledovanija v himii. Strukturnye metody i opticeskaja spektroskopija [Physical research methods in chemistry. Structural methods and optical spectroscopy]. (Moscow, 1987, 366p.) [in Russian]

12. Erkasov R.Sh., Kusepova L.A., Bajsalova G.Zh. Kvantovo-himiceskie harakteristiki koordinacionnyh soedinenij hlorigida medi s protonirovannym karbamidom [Quantum chemical characteristics of coordination compounds of copper chloride with protonated carbamide]// Perspektivy razvitija nauki i obrazovanija: tezisy mezhdunarodnoj nauchno-prakticeskoj konferencii. – Vestnik nauchnyh

konferencij [Prospects for the development of science and education: abstracts of the international scientific and practical conference. – Bulletin of scientific conferences]. 6(34). 62-65(2018) [in Russian]

13. Gubin A.I., Buranbaev M.Zh., Nurahmetov N.N., Tashenov A.K., Sujundikova F.O. Kristallicheskaja i molekularnaja struktura karbamida s geksafторокремnievojkislotoj sostava 2:1 [Crystal and molecular structure of urea with hexafluorosilicic acid of composition 2:1]. Kristallografija [Crystallography]. 2. 509-510(1988) [in Russian]

14. Sajbulatov S.Zh., Backo R.S., Nurahmetov N.N., Sujundikova F.O., Tashenov A.K. Syr'evaja smes' dlja izgotovlenija stenovyh keramicheskikh izdelij [Raw mixture for the manufacture of wall ceramic products]. Avt. svidetel'stvo SSSR. №1353757 ot 22.07.1987 g. [in Russian]

### **Сведение об авторах:**

**Кусепова Лязат Аманжоловна** – автор для корреспонденции, кандидат химических наук, доцент, Евразийский национальный университет им.Л.Н. Гумилева, Астана, улица Кажымукана, 13, Казахстан, <https://orcid.org/0000-0002-6457-0999>

**Суюндикова Файзия Отызбаевна** – кандидат химических наук, доцент, Евразийский национальный университет им.Л.Н. Гумилева, Астана, улица Кажымукана, 13, Казахстан, <https://orcid.org/0009-0005-9950-8633>

**Kusepova Lyazat Amanzholovna** – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department Chemistry, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Street Kazhymukan, 13, Kazakhstan, <https://orcid.org/0000-0002-6457-0999>

**Suyndikova Faiziya Otizbaevna** – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department Chemistry, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Street Kazhymukan, 13, Kazakhstan, <https://orcid.org/0009-0005-9950-8633>



Copyright: © 2024 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).