

Электронное и пространственное строение молекулы гексаметилентетрамина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$

Гексаметилентетрамин или (ГМТА) – в химии координационных соединений представляет большой интерес в качестве лиганда. Молекула ГМТА имеет четыре атома азота с неподеленной парой электронов и легко вступает в реакцию со многими органическими и неорганическими соединениями. Гексаметилентетрамин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ используется в производстве фенолформальдегидных смол, пластмасс, резины, пищевой и фармацевтической промышленности. Установлено, что комплексные соединения переходных металлов с гексаметилентетрамином обладают высокой биологической активностью, малой токсичностью.

Для изучения свойств комплексных соединений, необходимо знать как строение свободной молекулы ГМТА так и координированного лиганда. Поэтому в данной работе исследовано электронное и пространственное строение свободной молекулы гексаметилентетрамина квантово-химическим методом. Проведено сравнение данных квантово-химического расчета данными рентгеноструктурного анализа

Данными рентгеноструктурного анализа [1-2] установлено, что ГМТА кристаллизуется в объемно-центрированной кубической решетке, параметр ячейки которой, $a = 7,02\text{Å}$; число молекул в элементарной ячейке равно 2. относительная плотность кристаллов $1,27\text{ г/см}^3$. Длина связи $\text{C-N} = 1,44$, $\text{C-H} = 1,17\text{Å}$. Расстояние $\text{N}\dots\text{N}$ $2,86\text{Å}$. Атомы водородных соседних групп CH_2 находятся друг от друга на расстоянии $2,7\text{Å}$. Угол $\text{C-H}\dots\text{N} = 106,6^\circ$, $\text{C-N-C} = 107,2^\circ$, $\text{N-C-N} = 113,6^\circ$.

Основные полуэмпирические расчеты, проведенные в данной работе, осуществлялись с использованием полуэмпирических методов MNDO. Использовали программный комплекс HyperChem 7,5 [3], который обеспечивает проведение расчетов методами молекулярной механики, а также полуэмпирическими и неэмпирическими методами квантовой химии. Построение Z-матрицы и визуализация полученных результатов расчетов проводились с помощью графического отображения программных пакетов HyperChem 7.0.

В виду больших размеров изучаемых систем предварительно геометрия молекул оптимизировалась методом MM^+ , далее полуэмпирические расчеты велись в режиме «Geometry Optimization». Для устранения возможности попадания в локальный энергетический минимум по окончании оптимизации система выводилась из минимума методом молекулярной механики в силовом поле MM^+ , после чего структура моделей комплексов оптимизируются в рамках полуэмпирического квантово-химического приближения.

При использовании метода MM^+ предварительно проводился учет эффективных зарядов на атомах. Для анализа зарядового распределения на атомах молекул и пространственных измерений в исследуемых системах использовались методы MNDO/d. Для анализа заселенностей молекулярных орбиталей и порядков связей использовался метод MNDO/d.

Рассчитанные полуэмпирическим квантово-химическим методом MNDO основные геометрические параметры – длина связей, валентные углы и эффективные заряды атомов даны в таблице 1. Свободная молекула ГМТА построена так, что атомы азота находится на вершинах правильного тетраэдра, а атом углерода – в вершинах октаэдра рис.1.

Если сравнить рассчитанные геометрические параметры (длины связей и валентные углы) с данными рентгеноструктурного анализа, то следует отметить хорошее совпадение данных полученных экспериментально и рассчитанных нами, пределах допустимой погрешности для длин связей до 0,01Å и для валентных углов до 5°.

Таблица 1. Рассчитанные и рентгеноструктурные [1-2] геометрические параметры молекулы гексаметилентетрамина

Связи	Порядок связи	Длина связи, в Å		Углы	Углы, в градусах		Атомы	Эффективные заряды
		расч	РСТ		расч	РСТ		
CN	0,938	1,4935	1,44	CNC	109,954	107,2	N	-0,41
CH	0,957	1,1178	1,17	NCN	108,488	113,6	C	0,2
				HCN	110,636	106,6	H	0,04
				HCH	105,798			

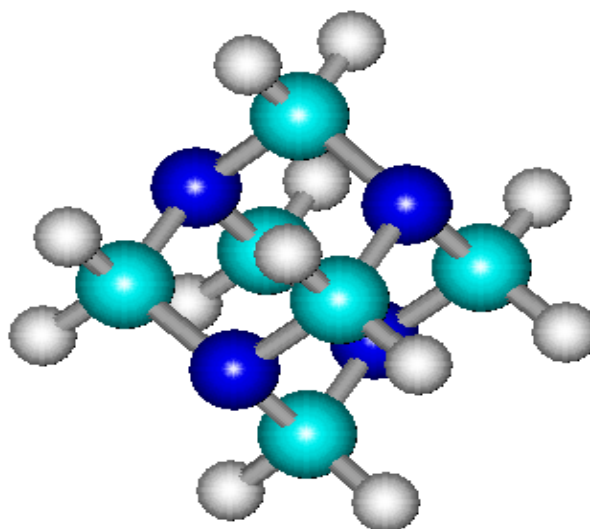


Рис.1. Равновесная конфигурация гексаметилентетрамина

Анализ распределение эффективных зарядов на свободной молекуле ГМТА, показывает, что отрицательный заряд имеют атомы азота, значение отрицательных зарядов всех атомах азота одинаковое. Положительные заряды сосредоточены на атомах углеродов и водородов.

Таким образом, полуэмпирическим квантово-химическим методом MNDO/d проведен расчет пространственного молекулярного строения гексаметилентетрамина. Рассчитанные длины связей, валентные углы и эффективных заряды на атомах молекулы гексаметилентетрамина показывают, что молекула ГМТА в комплексных соединениях к центральному атому координируется через отрицательно заряженные атомы азота.

Литература

1. *Лобачев А.Н.* Рентгеноструктурное исследование азотсодержащих соединений // Тр. Института кристаллографии АН СССР. 1953. – т.10. №1. с.165-171.
2. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия. – М., 1955. –Т.1. – С. 883.
3. HyperChem. Version 7,5 © Copyright. – 2005.HyperCube, Inc.