

### Квантово-химический расчет комплексного соединения хлорида цинка с карбамидом $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$

В продолжении проводимого авторами работ [1-5] систематического изучения свойств карбамидных комплексов металлов, нами проведено квантово-химическое исследование пространственного и электронного строения комплекса  $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{CON}_2\text{H}_4]$ . Сделан сравнительный анализ структуры рассчитанного комплекса цинка с карбамидом известным из рентгеноструктурного анализа монокристалла комплекса [5]. Установлено, что координация карбамида к центральному иону комплексообразователя осуществляется через атом кислорода карбонильной группы. Пространственное строение комплекса тетраэдрическое, образованное двумя атомами хлора и двумя молекулами карбамида. Определены геометрические параметры и структура комплекса  $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{CON}_2\text{H}_4]$ , данные которых приведены в таблицах 1 и 2.

Квантово-химический расчет комплекса  $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{CON}_2\text{H}_4]$  проведен полуэмпирическим методом MNDO/d [6]. Рассчитаны эффективные заряды на атомах, длина и порядок связи, валентные углы, дипольные моменты и энергия образования комплекса. На основе расчетных данных установлено пространственное строение комплекса  $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{CON}_2\text{H}_4]$ , которое показано на рис.1. Карбамид, координируясь к центральному иону, сохраняет свое плоское строение.

В таблице 1 приведены значения рассчитанных длин и порядков связей комплекса  $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{CON}_2\text{H}_4]$ . При координации карбамида к центральному иону комплексообразователя происходит изменение длины связей молекулы карбамида по сравнению со свободной молекулой следующим образом: связь CO удлиняется от 1,235 Å до 1,248 Å в комплексе, а связь CN укорачивается от 1,393 Å до 1,331 Å.

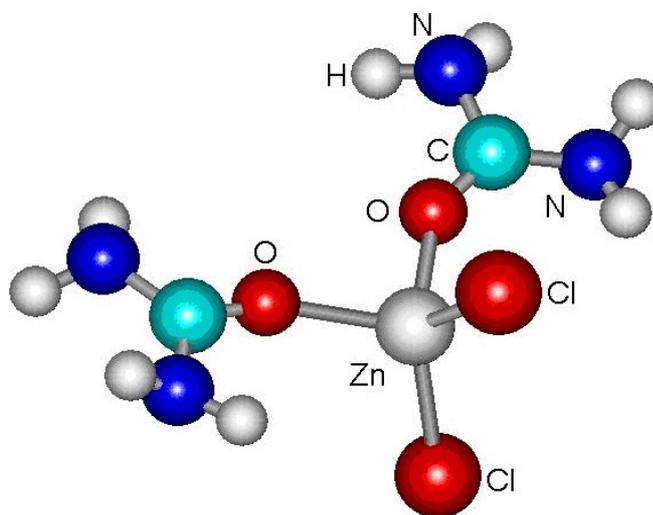


Рис.1. Равновесная конфигурация комплекса  $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{CON}_2\text{H}_4]$

Вычисленные значения порядков связей (табл.1) показывает, что рассчитанные порядки связей свободного и координированного карбамида изменяются так, что: порядок связи CO уменьшается от 1,713 до 1,597 при комплексообразовании, а порядок связей CN, NH незначительно повышается от 1,030 до 1,077 и от 0,919 до 0,940.

Если проследить тенденцию изменения длин и порядков связей при переходе от лиганда к комплексу, то можно заметить, что комплексообразование приводит к ослаблению связи CO и упрочнению связей CN лиганда. Расхождение расчетных данных от полученных рентгеноструктурным анализом составляет менее 0,1 Å для длин связей и  $\sim 4^\circ$  для валентных углов, что находится в пределах допустимой ошибки метода исследования.

**Длина и порядок связи в молекуле карбамида и комплекса цинка с карбамидом  
[ZnCl<sub>2</sub> · 2CON<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]**

**Таблица 1**

Связи	Длина связи, в ангстремах			Связи	Порядок связи	
	CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	[ZnCl <sub>2</sub> · 2CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]			CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	[ZnCl <sub>2</sub> · 2CO N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]
	Расчетн.	Расчетн.	Эксперим.		W	W
C=O	1.235	1,240	1,272	C=O	1.713	1,597
C=O	-	1,248	1,254	C=O	-	1,597
C-N <sup>1</sup>	1.393	1,331	1,327	C-N <sup>1</sup>	1.030	1,055
C-N <sup>2</sup>	1.393	1,337	1,335	C-N <sup>2</sup>	1.030	1,077
N-H <sup>1</sup>	0.991	1,006 1,003	0,88; 0,92	N-H <sup>1</sup>	0.919 0.924	0,938; 0,940
N-H <sup>2</sup>	0.994	1,005 1,004	0,83; 0,87	N-H <sup>2</sup>	0.919 0.924	0,930 0,934
Zn - O	-	2,031	1,986	Zn - O	-	0,4316
Zn - O	-	2,031	1,947	Zn - O	-	0,4317
Zn - Cl	-	2,198	2,238	Zn - Cl	-	1,0099
Zn - Cl	-	2,213	2,217	Zn - Cl	-	1,0515

В комплексе [ZnCl<sub>2</sub>·2CON<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] валентные углы OZnO равны 98,46°, а лиганда координируется центральному иону под углом ZnOC 117,19°. По сравнению свободной молекулой валентные углы OCN координированных лигандов изменяется неодинаково одна - сужается на 6°, а другая расширяется на 2°.

**Валентные углы молекулы карбамида и комплексного соединения [ZnCl<sub>2</sub> · 2CON<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]**

**Таблица 2**

Связи	Валентные углы, в градусах		
	CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	[ZnCl <sub>2</sub> · 2CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]	
	Расчетн.	Расчетн.	Эксперим.
O Zn O	-	98,46	99,24
Zn OC	-	117,18; 117,19	125,1; 131,4
OCN	121,64	115,99; 123,29	119,9; 121,4
N <sup>1</sup> CN <sup>2</sup>	116,72	120,70	118,5 118,9
H <sup>1</sup> NH <sup>2</sup>	115,94	113,25	
H <sup>1</sup> NH <sup>2</sup>	115,94	114,07	
ClZnCl	-	123,53	118,56
ClZnO	-	105,22	110,18
ClZnO	-	110,69	110,6

Эффективные заряды на атомах в комплексном соединении [ZnCl<sub>2</sub>·2CON<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] распределены так, что отрицательные заряды сосредоточены на атомах кислорода и азота, а атомы углерода и водорода несут положительные заряды.

**Эффективные заряды атомов в молекуле карбамида и в комплексном соединении  
[ZnCl<sub>2</sub> · 2CON<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]**

**Таблица 3**

Атомы	Эффективные заряды, в а.е.	
	CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	[ZnCl <sub>2</sub> ·2CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>2</sup>
O	-0,464	-0,338
N <sup>1</sup>	-0,399	-0,365
N <sup>2</sup>	-0,399	-0,374
C	0,540	0,563
H <sup>1</sup>	0,173	0,203; 0,188
H <sup>2</sup>	0,188	0,241; 0,195
Zn	-	0,301
Cl	-	-0.430
Cl	-	-0.455

Сравнивая структуру комплекса [ZnCl<sub>2</sub>·2CON<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] полученных расчетным и экспериментальным методами и анализируя изменения в геометрических параметрах можно заключить, что полуэмпирический квантово-химический метод расчета удовлетворительно описывает пространственное и электронное строение карбамидных комплексов металлов. Пространственное строение комплекса цинка тетраэдрическое и комплексообразование приводит к упрочнению связей CN и ослаблению связи CO карбамида.

#### Литература

1. Фурманова Н.Г., Сулайманкулова Д.Н., Реснянский В.Ф., Сулайманкулов К.С. // Кристаллография. 1996.т.41.№ 4.с.669.
2. Реснянский В.Ф., Сулайманкулова Д.Н., Кузнецов В.А. и др. Кристаллография, 1993, том.38 выпуск №5. С. 212.
3. Андрианов В.И. Кристаллография 1987.т. 32. № 1. С.228.
4. Андрианов В.И., Шибанова Т.А., Симонов В.И.// Кристаллография. 1987. т. 32. № 1 с. 41.
5. Фурманова Н.Г., Реснянский В.Ф., Сулайманкулов К.С., Сулайманкулова Д.Н. // Кристаллография. 1998.т.43.№ 2.с.234-236.
6. HyperChem.Version 7,5 © Copyright. –2005.HyperCube, Inc