

Электронное и пространственное строение карбамидных комплексов цинка и кадмия

Интересно было проследить за изменением прочности связи металл – карбамид в разных карбамидных комплексных ионах $[\text{Zn} \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Cd} \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$ [1,2]. В связи с этим провели квантово-химический расчет структуры комплексного иона цинка и кадмия с карбамидом полуэмпирическим квантово-химическим методом MNDO/d [3]. Пространственная структура комплексных ионов цинка и кадмия тетраэдрическая (рис.1). Тетраэдрическое окружение центрального атома образуется четырьмя молекулами карбамида.

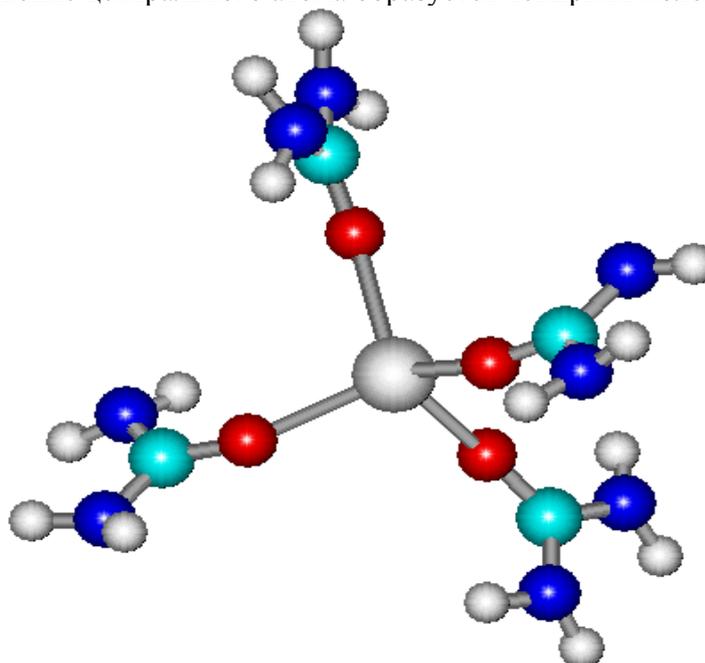


Рис. 1. Пространственное строение карбамидных комплексных ионов $[\text{Me} \cdot 4\text{CON}_2\text{H}_4]^{2+}$ (Me- Zn, Cd).

Если сравнить различия рассчитанных и определенных экспериментальных значений [1] длин связей (табл.1), то различия лежат в пределах допустимости метода исследования (0,1Å). В комплексах имеется незначительная неравноценность в длинах связи карбамида с центральным ионом.

Рассчитанная длина связей Me-O для комплекса цинка с карбамидом 2,03Å имеет меньшее значение, чем для комплекса кадмия с карбамидом 2,24Å.

Длина связи в комплексных ионах кадмия и цинка
 $[\text{Cd} \cdot 4\text{CON}_2\text{H}_4]^{2+}$, $[\text{Zn} \cdot 4\text{CON}_2\text{H}_4]^{2+}$

Таблица 1

Связи	Длина связи, в ангстремах		
	$[\text{Cd} \cdot 4\text{CON}_2\text{H}_4]^{2+}$		$[\text{Zn} \cdot 4\text{CON}_2\text{H}_4]^{2+}$
	Расч.	Эксп	Расч.
C=O	1,26	1,23	1,290
C=O	1,26	1,23	1,293
C-N ¹	1,40	1,37	1,40
C-N ²	1,38	1,33	1,37
N-H ¹	0,99	-	0,99
N-H ²	0,99	-	0,99
Me-O	2,24	2,28	2,03

Me-O	2,235	2,24	2,04
------	-------	------	------

Распределение зарядов на атомах комплексов (табл.2) показывает, что на атоме кислорода отрицательный заряд меньше в карбамидном комплексе цинка, чем в комплексе кадмия. Положительные заряды на центральном атоме кадмия в комплексном ионе $[\text{Cd} \cdot 4\text{CON}_2\text{H}_4]^{2+}$ имеет большее значение по сравнению с атомом цинка в комплексе $[\text{Zn} \cdot 4\text{CON}_2\text{H}_4]^{2+}$.

Эффективные заряды атомов в молекуле карбамида и комплексных ионах $[\text{Cd} \cdot 4\text{CON}_2\text{H}_4]^{2+}$, $[\text{Zn} \cdot 4\text{CON}_2\text{H}_4]^{2+}$

Таблица 2

Атомы	Эффективные заряды, в а.е.	
	$[\text{Cd} \cdot 4\text{CON}_2\text{H}_4]^{2+}$	$[\text{Zn} \cdot 4\text{CON}_2\text{H}_4]^{2+}$
O	-0,416; -0,420	-0,363
N ¹	-0,363 -0,360	-0,353
N ²	-0,351 -0,350	-0,333
C	0,570	0,571; 0,573
H ¹	0,210 0,216	0,222; 0,220
H ²	0,222 0,216	0,236; 0,222
Me	0,757	0,309

Валентные углы в комплексных ионах кадмия и цинка

$[\text{Cd} \cdot 4\text{CON}_2\text{H}_4]^{2+}$, $[\text{Zn} \cdot 4\text{CON}_2\text{H}_4]^{2+}$

Таблица 3

Связи	Валентные углы, в градусах		
	$[\text{Cd} \cdot 4\text{CON}_2\text{H}_4]^{2+}$		$[\text{Zn} \cdot 4\text{CON}_2\text{H}_4]^{2+}$
	Расчетн.	Экспер.[1]	Расчетн.
O Me O	100,35	96,6	110,47
Me OC	153,35	152,00	122,04
OCN	120,80	120,00	122,27; 114,78
N ¹ CN ²	122,2	118,00	122,78
H ¹ NH ²	114,6	-	117,34
H ¹ NH ²	115,6	-	114,80

Таким образом, рассчитанный положительный заряд на атоме кадмия имеет большее значение в комплексе $[\text{Cd} \cdot 4\text{CON}_2\text{H}_4]^{2+}$, чем положительный заряд на атоме цинка в комплексном ионе $[\text{Zn} \cdot 4\text{CON}_2\text{H}_4]^{2+}$. Отрицательный заряд на атоме кислорода больше в комплексе $[\text{Cd} \cdot 4\text{CON}_2\text{H}_4]^{2+}$, чем отрицательный заряд на атоме кислорода в комплексном ионе $[\text{Zn} \cdot 4\text{CON}_2\text{H}_4]^{2+}$.

Длина связи Zn – O меньше, чем Cd – O в исследованных комплексных соединениях. Это дает возможности заключить, что прочность связи Zn – O больше в $[Zn \cdot 4CON_2H_4]^{2+}$, чем связи Cd – O в $[Cd \cdot 4CON_2H_4]^{2+}$.

Литература

1. Кристаллическая структура комплекса иодида кадмия с карбамидом // Фурманова Н.Г., Сулайманкулов К. и др./ Кристаллография, РАН, 1997, т.42, №3
2. Кристаллическая структура комплекса иодида цинка с карбамидом // Реснянский В.Ф., Фурманова Н.Г., Сулайманкулов К. и др./ Кристаллография, РАН, 2001, т.4, №1
3. HyperChem.Version 7,5 © Copyright. –2005.HyperCube, Inc