

**Электронное и пространственное строение комплекса  
[ZnCl<sub>2</sub> · 2(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>]**

**Маматураимова Н.А., Туленбаева М.А. - ЖАГУ;  
Алтыбаева Д.Т., Камалов Ж.К – ОшГУ.**

Поиск, создание и использование новых веществ и материалов с улучшенными и заданными свойствами, - одна из главных задач современной науки, техники и производства. Соединения металлов с гексаметилентетрамином (ГМТА) нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства в химической промышленности, медицине, сельском хозяйстве [1].

ГМТА, обладая достаточно выраженными комплексообразующими свойствами при наличии четырех атомов азота с неподеленной парой электронов, легко вступает в реакцию со многими органическими и неорганическими соединениями. Некоторые гексаметилентетраминовые комплексы являются стимуляторами роста и развития растений [2].

Дж. Скаглиарини и Дж. Чезари [3] синтезировали из солей цинка и ГМТА в насыщенных водных растворах соединения состава ZnCl<sub>2</sub>·2(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O, а в спиртовом растворе ZnCl<sub>2</sub>·2(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. В ацетоновой среде продуктом взаимодействия, по их данным, является ZnCl<sub>2</sub>·2(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>.

Изотермическим методом растворимости О.Х. Хан получила комплексы хлорида цинка с ГМТА состава 2ZnCl<sub>2</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 3ZnCl<sub>2</sub>· 2(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub>·2(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Все эти соединения выделены из водных растворов и изучены методами физико-химического анализа [4].

Авторы работы [1], на основе изучения ИК-спектров поглощения комплексов MeГ<sub>2</sub>·2(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (Me – Zn, Co, Ni; Г – Cl, Br, I) указывает на связь ГМТА с катионом комплексообразователя через атом азота монодентатно. В комплексе атому металла тетраэдрически координированы два атома галогена и две молекулы гексаметилентетрамина.

В данной работе с помощью полуэмпирического квантово-химического метода MNDO/d, входящего в комплекс программ HyperChem v.7.0 [5], было рассчитано пространственное и электронное строение комплекса цинка с ГМТА. Ниже приведено равновесная конфигурация комплекса ZnCl<sub>2</sub>·2(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> на рисунке 1. Молекулы ГМТА монодентатно связываются с центральным атомом цинка через атомы азота. Вокруг центрального атома образуется тетраэдрическое окружение из двух молекул ГМТА и два атома хлора.

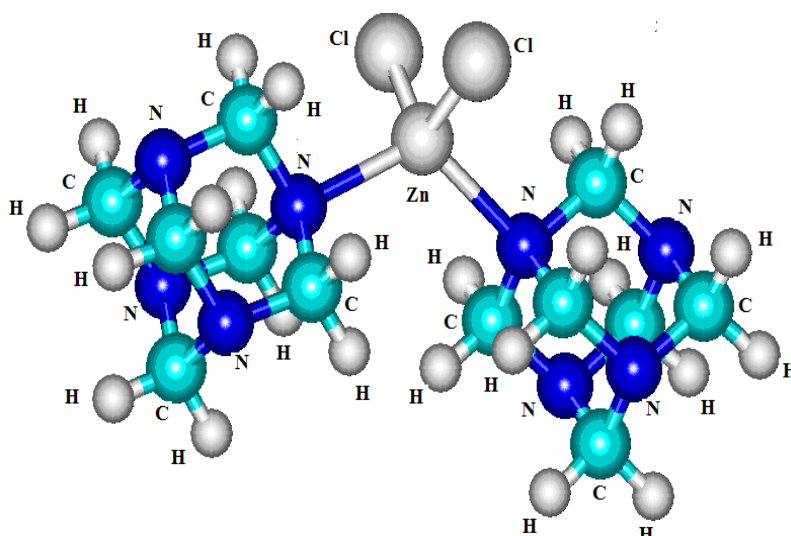


Рис.1. Равновесная конфигурация комплекса  $[ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$

Из анализа вычисленных значений эффективных зарядов на атомах в комплексном соединении  $[ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$  распределены так, что отрицательные заряды сосредоточены на атомах азота и хлора, а атомы углерода, водорода и цинка несут положительные заряды. Эффективные заряды у координированного атома азота ГМТА значительно изменяется от  $-0,233e$  до  $-0,182e$ . В ГМТА у атомов углерода, связанных координированным атомом азота уменьшаются эффективные заряды от  $0,133e$  до  $0,126e$ .

Таблица 1

Эффективные заряды на атомах в комплексе  $[ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$

Атом	Эффективные заряды	Атом	Эффективные заряды
C	0.133	H	0.053
C(корд.)	0,126	H	0.023
N(корд.)	-0.182	Zn	0,182
N	-0,233	Cl	-0,454

Если сравнить длину связи свободной молекулы ГМТА и различия рассчитанных длин связей (табл.2), то различия лежат в пределах допустимости метода исследования ( $0,1\text{Å}$ ). Рассчитанная длина связей MeN для комплекса цинка с ГМТА  $2,23\text{Å}$ , а длина связи ZnCl равно  $2,2\text{Å}$ .

Вычисленные значения порядков связей (табл.2) показывает, что рассчитанные порядки связей свободного и координированного ГМТА изменяются так, что: порядок связи CN уменьшается от 0.94 до 0,90 при комплексообразовании, а порядок связи CH незначительно повышается.

Если проследить тенденцию изменения длин и порядков связей при переходе от лиганда к комплексу, то можно заметить, что комплексообразование приводит к ослаблению связей CN и упрочнению связей CN и NH лиганда. Порядок связи Zn-N, Zn-Cl равны 0,49; 1,08.

**В комплексе  $[ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$  валентные углы NZnN равны  $108,9^\circ$ ,  $108,5^\circ$ , а лиганды координируются центральному иону под углом ZnNC  $112,2^\circ$  и  $106,3^\circ$ .**

Рассчитанная энергия образования комплекса:  $-4256,56\text{ккал/моль}$ , а дипольный момент равно  $6,692D$ .

Таблица 2

Рассчитанные геометрические параметры комплекса  $[ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$

Связь	Длина связи, в Å	Связь	Порядок связи	Углы	Углы, в градусах

C-N	1,49	C-N	0,94	CHH	106,8
C-N(к)	1,52	C-N(коорд)	0,90	NCN	107,7; 107,5
C-H	1,12	C-H	0,95	NCN(коорд)	108,5;108,9
N-Zn	2,23	N-Zn	0,49	CNC	107,7;110,8
Zn-Cl	2,20	Zn-Cl	1,08	CNC (коорд)	108,6
				CHH(коорд)	100,8;104,7
				HCN	110,1;110,8
				CNZn	112,2; 106,3
				NZnCl	104,7
				ClZnCl	120,8
				NZnN	118,2

Изучение пространственного и электронного строения комплекса  $ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4$  показал, что центральный атом цинка тетраэдрически координирует два атома хлора и две молекулы гексаметилентетрамина. Установлено, что в комплексах хлорида цинка с гексаметилентетрамином возможен моодентатный способ связывания через атом азота центральным атомом. При этом в молекуле ГМТА упрочняется связь CH, CN и ослабевает связь CN, участвующие в координации центральным атомом цинка.

### Литература

1. Алтыбаева Д.Т. Гексаметилентетраминовые комплексы галогенидов переходных металлов и продукты их разложения: дисс. док. хим. наук. (02.00.01). – Бишкек, 2003.
2. Токтоматов Т.А. Физико-химический анализ водных и неводных систем на основе гексаметилентетрамина, диметилсульфоксида с солями металлов: дисс. док. хим. наук (02.00.01). – Бишкек, 1995.
3. Scagliarini G., Ceseri G.C. Solubility of zinconium halides hexamethylenetetramine in Ethanol // Gazz. Chim. Ital. – 1934. – Vol.64. – P/742.
4. Хан О.Х. Взаимодействие гексаметилентетрамина с солями цинка и свойства твердых фаз: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. (02.00.01). – Фрунзе, 1971.
5. HyperChem.Version 7,5 © Copyright. –2005.HyperCube, Inc