

Ыса кызы Мариана, соискатель,  
Полотов Ибраим Женишбекович, к.т.н., доцент,  
Сапаров Кубанычбек Кармышакович, к.х.н., доцент  
Ошский государственный университет

## СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИДА И СУЛЬФАТА ЦИНКА С АНАЛЬГИНОМ

### ЦИНКТИН ХЛОРИДИНИН ЖАНА СУЛЬФАТЫНЫН АНАЛЬГИН МЕНЕН БОЛГОН КООРДИНАЦИЯЛЫК КОШУЛМАЛАРЫНЫН ТҮЗҮЛҮШҮ

### STRUCTURE OF COORDINATION COMPOUNDS OF CHLORIDE AND ZINC SULFATE WITH ANALGINE

**Аннотация:** Полуэмпирическим квантово-химическим методом оптимизирована пространственная структура и определено строение координационного соединения хлорида и сульфата цинка с анальгином. Оценены эффективные заряды на атомах, длины и порядки связей. Установлено, что анальгин в соединениях  $ZnCl_2 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  и  $ZnSO_4 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  выступает как бидентатный лиганд, используя хелатный способ связывания с центральным атомом цинка, атомами кислорода карбонильной группы и азота азометинной группы молекулы анальгина.

**Аннотация:** Жарым эмпирикалык кванттык-химиялык ыкма менен цинктин хлоридинин жана сульфатынын анальгин менен болгон координациялык кошулмасын мейкиндиктик структурасы божомолдонду жана түзүлүшү аныкталды. Атомдордун эффективдүү заряды, байланыштын узундугу жана ирети аныкталды. Берилген  $ZnCl_2 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  жана  $ZnSO_4 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  кошулмаларында анальгин бидентаттык лиганд экендиги такталды. Мында борбордук атом цинк менен анальгиндин молекуласындагы карбонилдик топтогу кычкылтек жана азометин тобундагы азот хелаттык ыкма аркылуу байланышышат.

**Abstract:** Semi-empirical quantum-chemical method optimized the spatial structure and determined structures of coordination compounds of zinc chloride and zinc sulfate with analginum. The effective charges on atoms, lengths and bond orders are estimated. It has been established that analgin in  $ZnCl_2 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  and  $ZnSO_4 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  compounds acts as a bidentate ligand using the chelate binding method with the central atom of zinc, oxygen atoms of the carbonyl group and nitrogen of the azomethine group molecules of analgin.

**Ключевые слова:** полуэмпирический, квантово-химический, эффективные заряды, длина и порядок связей, бидентат.

**Түйүндүү сөздөр:** жарым-эмпирикалык, кванттык-химиялык, эффективдүү заряддар, байланыштын узундугу жана иреттүүлүгү, бидентат.

**Key words:** semi-empirical, quantum chemical, effective charges, lengths and orders of bonds, bidentate.

В работе [1] изложена методика синтеза и исследования физических свойств комплексных соединений хлоридов и сульфатов меди, кобальта, никеля, цинка с анальгином.

Настоящая работа посвящена кванто-химическим расчетам синтезированных соединений.

Полуэмпирическим квантово-химическим методом оптимизирована пространственная структура и определено строение координационных соединений  $ZnCl_2 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  и  $ZnSO_4 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$ . Оценены эффективные заряды на атомах, длины и порядки связей.

Установлено, что анальгин в соединениях  $ZnCl_2 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  и  $ZnSO_4 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  выступает как бидентатный лиганд, используя хелатный способ связывания с центральным атомом металла, атомами кислорода карбонильной группы и азота азометинной группы молекулы анальгина.

Оптимизация геометрии комплексов проводилась с использованием полуэмпирического квантово-химического метода PM3. Энергия молекул рассчитывалась в валентно-силовом поле MM<sup>+</sup> полуэмпирическим методом ZINDO/1 в режиме работы "Single point". В работе использовалась демонстрационная версия программы Hyper Chem Version 7,5, позволяющая с достаточной достоверностью использовать ее при исследованиях комплексных соединений с переходными металлами [2-4].

Рассчитанные основные геометрические параметры комплексного соединения в сравнении со свободным лигандом (таблица 1) показывают, что при координации лиганда с атомом металла-комплексообразователя длины связей изменяются.

В комплексном соединении  $ZnCl_2 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  изменяются длины связей следующим образом: - связи C14O15, N22C16, N22C23 и N22C27 удлиняются в комплексе, это заметное изменение свидетельствует о том, что лиганд вступает бидентатно и координация происходит через атомы кислорода карбонильной группы и азота азометиновой группы. При этом, с координированием лиганды, укорачиваются связи N12C14, C14C16, C16N22 и C16C17; - длины связи в остальных атомах изменяются незначительно; - рассчитанные длины связей металл-лиганд соответствуют координационной связи и составляют: 2.2976 и 2.1988 Å (в ZnN и ZnO). В комплексе  $ZnSO_4 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  длины связей изменяются аналогично с хлоридом.

**Таблица 1**

**Длины связей в анальгине  $C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  и его комплексных соединениях  $ZnCl_2 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  и  $ZnSO_4 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$**

Связи	Длина r, в Å		
	$C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$	$ZnCl_2 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$	$ZnSO_4 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$
C14O15	1.3998	1.4422	1,4511
C14N12	1.3848	1.3626	1,3636
N12C1	1.3845	1.3645	1,3651
N12N13	1.3012	1.3012	1.3012
N13C17	1.3012	1.3012	1.3012
C14C16	1.3865	1.3612	1,3621
C16C17	1.3865	1.3612	1,3621
C16N22	1.4046	1.4377	1,4385
C17C18	1.3912	1.3723	1,3735
N22C23	1.4047	1.4545	1,4600
N22C27	1.4047	1.4400	1,4422
ZnN		2.2976	2.2947
ZnO		2.1988	2.2254

Значения порядков связей (W) анальгина,  $ZnCl_2 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  и  $ZnSO_4 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  приведены в таблице 2. При переходе от свободного лиганда к координационно-связанному изменяются порядки связей лиганда.

В  $ZnCl_2 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  порядок связи (C14N12 и C16C17) в координированной форме больше, чем в анальгине; - порядки связей C14O15, N22C16, N22C23 и N22C27 уменьшаются в  $ZnCl_2 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  по сравнению с анальгином; - порядки связей C17C18, N12C1, N12N13 и N13C17 уменьшаются незначительно; - порядок связи металл-лиганд равны  $W(ZnN \text{ и } ZnO) = 0.4556 \text{ и } 0.4532$ .

В  $ZnSO_4 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  порядок связи C14N12 и C16C17 в координированной форме больше ( $W=1,0422 \text{ и } 1,3911$ ), чем в анальгине ( $W=1,1818 \text{ и } 1,7938$ );

- порядки связей C14O15, N22C16, N22C23 и N22C27 уменьшаются в  $ZnSO_4 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  по сравнению с анальгином (от  $W=1,4811; 1,2622; 1,2978 \text{ и } 1,2846$  до  $W=1,4514; 1,1874; 1,2002 \text{ и } 1,1956$ );

- порядок связи металл-лиганд равны  $W(ZnN \text{ и } ZnO) = 0.4558 \text{ и } 0.4533$ .

**Таблица 2**

**Вычисленные значения порядков связей в аналгине  $C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  и его комплексных соединениях  $ZnCl_2 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  и  $ZnSO_4 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$**

Связи	Порядок (W)		
	$C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$	$ZnCl_2 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$	$ZnSO_4 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$
C14O15	1,4811	1,4512	1,4514
C14N12	1,0422	1,1777	1,1818
N12C1	1,0622	1,0488	1,0494
N12N13	1,4515	1,4513	1,4514
N13C17	1,4515	1,4513	1,4514
C14C16	1,2271	1,2234	1,2438
C16C17	1,3911	1,7936	1,7938
C17C18	1,0670	1,0665	1,0666
C16N22	1,2622	1,1732	1,1874
N22C23	1,2978	1,1914	1,2002
N22C27	1,2846	1,1871	1,1956
ZnN		0.4556	0.4558
ZnO		0.4532	0.4533

Значения эффективных зарядов на атомах аналгина и в его комплексах с солями цинка представлены в таблице 3. Если сопоставить рассчитанные значения эффективных зарядов на атомах в  $C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  и  $ZnCl_2 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$ , то можно отметить, что наиболее сильное изменение претерпевают заряды на атомах O15 и N22, так заряды на атомах кислорода и азота (O15N13) изменяет свой знак с отрицательного в свободном аналгине (-0,39 и -0,34) на положительный в комплексном соединении (0,42 и 0,44); а заряды на атомах C14, C16, C23 и C27 изменяют свои эффективные заряды с положительного в свободном аналгине (0,39; 0,21; 0,19 и 0,12) на отрицательный в комплексах (-0,25; -0,33; -0,21 и -0,18); заряды в остальных атомах изменяются незначительно; заряд на атоме цинка Zn равен 0,29.

В координационном соединении  $ZnSO_4 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  эффективные заряды на атомах изменяются аналогично хлоридному комплексу.

**Таблица 3**

**Эффективные заряды на атомах аналгина  $C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  и его комплексных соединениях  $ZnCl_2 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$  и  $ZnSO_4 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$**

Атомы	Заряды		
	$C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$	$ZnCl_2 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$	$ZnSO_4 \cdot C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$
O15	-0,39	0,42	0,44
C14	0,39	-0,25	-0,28
N12	0,45	0,50	0,54
C1	-0,39	-0,36	-0,34
C16	0,21	-0,33	-0,35
C17	0,11	0,16	0,18
N13	0,17	0,19	0,21
C18	0,19	0,15	0,17
N22	-0,34	0,44	0,46
C23	0,19	-0,21	-0,27
C27	0,12	-0,18	-0,20
S	-0,05	-0,05	-0,05
Zn		0,29	0,32

Таким образом, проведенное квантово-химическое исследование координационного соединения хлорида и сульфата цинка с анальгином показало, что при координации анальгина с цинком выступает бидентатно и основное изменение претерпевают длины и порядки связей, которые входят в металлоцикл, так связи CO и C16N22, N22C23, N22C27 ослабевают, а связи CN, не входящие в металлоцикл, упрочняются.

#### Литература:

1. Pons, J., Chadghan, A., Casabó, J. et al. (2001). Cu(II) complexes with pyrazole-derived ligands. Crystal structure of {[diaquanitrato(3-phenyl-5-(2-pyridyl)pyrazole)]copper(II)} nitrate. *Polyhedron*. 20, p. 2531-2536, [http://doi:10.1016/S0277-5387\(01\)00858-0](http://doi:10.1016/S0277-5387(01)00858-0).
2. HyperChem Version 7,5 © Copyright. –2005. HyperCube, Inc.
3. Kaczmarek, S.M., Leniec, G. Spectral and magnetic properties of macroacyclic and macrobicyclic Schiff base RE complexes, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 355, Issues 24–27, 2009, Pages 1325-1332, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.05.020>.
4. Cometto-Muñiz, J. E., Cain, W.S., Abraham, M.H., Determinants for Nasal Trigeminal Detection of Volatile Organic Compounds, *Chemical Senses*, Volume 30, Issue 8, 2005, Pages 627–642, <https://doi.org/10.1093/chemse/bji056>