

### 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 удлинняется от  $1,235 \text{ \AA}$  до  $1,248 \text{ \AA}$  в комплексе, а связь CN укорачивается от  $1,393 \text{ \AA}$  до  $1,331 \text{ \AA}$ .

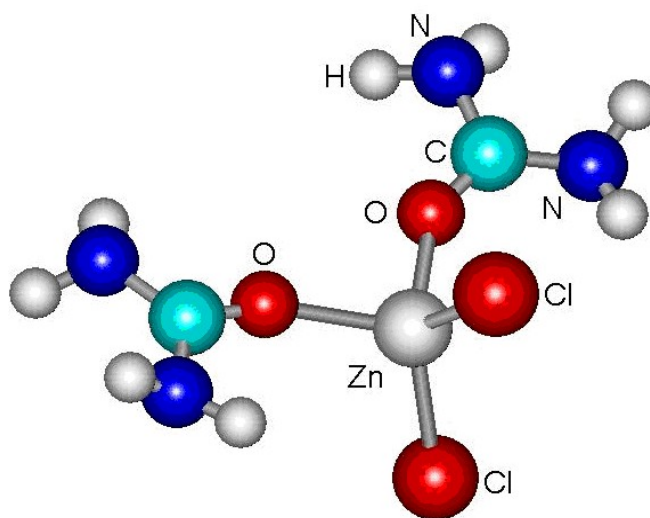


Рис.1. Равновесная конфигурация комплекса  $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{CON}_2\text{H}_4]$

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  $0,1 \text{ \AA}$  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<br>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<br>1,003  | 0,88;<br>0,92 | N-H <sup>1</sup> | 0,919<br>0,924                  | 0,938;<br>0,940   |
| N-H <sup>2</sup> | 0,994                           | 1,005<br>1,004  | 0,83;<br>0,87 | N-H <sup>2</sup> | 0,919<br>0,924                  | 0,930<br>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;<br>117,19                                       | 125,1;<br>131,4 |
| OCN                            | 121,64                          | 115,99;<br>123,29                                       | 119,9;<br>121,4 |
| N <sup>1</sup> CN <sup>2</sup> | 116,72                          | 120,70  | 118,5<br>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