

Студент Тамабекова А., д.х.н., профессор Еркасов Р. Ш., к.х.н., доцент
Кусепова Л. А., к.х.н., доцент Байсалова Г. Ж.

Квантово-химические характеристики комплексных соединений хлорида цинка с протонированным карбамидом

В настоящее время химия комплексных соединений занимает одну из ведущих ролей в получении веществ, находящих широкое применение различных областях как химической промышленности, так и в медицине, сельском хозяйстве. Среди множества этих соединений особое место принадлежит соединениям на основе биометаллов и органических амидов, в том числе и карбамида, что связано с их важной ролью в биохимических процессах, а также перспективностью их применения в качестве аналитических и органических реагентов [1,2].

Исследование процессов и продуктов взаимодействия трех важных классов химических соединений: амидов, неорганических кислот и солей биометаллов показало образование ряда комплексных соединений различного стехиометрического состава. Ценно то, что образующиеся соединения могут совмещать свойства исходных компонентов с приобретенными вновь [3].

С целью установления строения комплексных соединений хлорида цинка с протонированным карбамидом, квантово-химическим методом РМЗ, входящий в пакет программы Hyperchem рассчитаны электронные и энергетические параметры двойных солей: $ZnCl_2 \cdot CO(NH_2)_2$, $ZnCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$, $ZnCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ и их протонированных форм: $ZnCl_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot HCl$, $ZnCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot HCl$, $ZnCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot HCl$. Результаты сведены в таблицу.

Таблица

Электронные и энергетические характеристики соединений хлорида цинка с карбамидом и их протонированных форм.

Соединение	$ZnCl_2 \cdot K^*$	$ZnCl_2 \cdot 2K$	$ZnCl_2 \cdot 4 \cdot K$	$ZnCl_2 \cdot K \cdot HCl$	$ZnCl_2 \cdot 2K \cdot HCl$	$ZnCl_2 \cdot 4K \cdot HCl$
Параметр						
q Zn, ед. з.	0.1304	0.2172	0.0872	0.1658	0.2167	0.1350

q O, ед. з.	- 0.3237	-0.3526 -0.3516	-0.4046 -0.3802 -0.3762 -0.3853	-0.2966	-0.2872 -0.3413	-0.3045 -0.3429 -0.3505 -0.3825
q N, ед. з.	0.3486 0.0611	0.3927 0.3856 0.0823 0.0559	0.2999 0.2376 0.2505 0.2905 0.0386 0.0512 0.0526 0.0313	0.3487 0.0590	0.4075 0.3983 0.2253 0.0884	0.1877 0.2946 0.2717 0.3307 0.1377 0.0423 0.0550 0.0267
q Cl ед. з.	- 0.3278 - 0.3061	-0.4139 -0.3902	-0.6830 -0.6703	-0.3062 <u>-0.3269</u> -0.2765 (к-ты)	-0.3903 <u>-0.3853</u> -0.7387 (к-ты)	-0.6454 <u>-0.4848</u> -0.8831 (к-ты)
q C, ед. з.	0.1224	0.1300 0.1190	0.1647 0.1164 0.1394 0.1998	0.1201	0.0387 0.1283	0.1355 0.1250 0.1223 0.1222
-ΔfH, кДж/моль	382.17	676.13	1139.43	350.20	660.65	1043.61
-E _{tot} , эВ	1537.0 9	2337.09	3934.77	1905.80	2705.98	4304.90
ПИ, эВ	11.54	10.80	10.23	11.55	10.59	9.86
μ, D	6.04	4.40	2.07	9.02	6.99	5.16



Одним из параметров, характеризующих электронное строение молекул, является эффективный заряд на атомах (q). Зарядовые характеристики в использованном в работе расчетном квантово-химическом методе РМЗ получены по Маликёну. По формуле Маликёна заряд на атоме определяется соответствующим коэффициентом, которые отражают лишь формальный относительный вес атомной функции в молекулярной орбитали. Таким образом, определяемый по Маликёну заряд на атоме является вспомогательным понятием, которое можно использовать в качественных оценках распределения заряда [4].

Сравнительный анализ электронного распределения в молекулах изученных соединений показывает, что наибольший отрицательный заряд концентрируется на атомах кислорода карбонильной группы. С увеличением количества молекул карбамида, в молекулах комплексных соединений наблюдается незначительный рост по абсолютной величине заряда, при этом протонирование молекул карбамида несколько снижает заряд на данном атоме.

На атомах азота аминогруппы модельных молекул комплексных соединений наблюдается концентрация положительного эффективного заряда. При этом с усложнением пространственной структуры моделей, наблюдается не только увеличение по абсолютной величине отрицательного эффективного заряда на атоме карбонильного кислорода, но и уменьшение по абсолютной величине положительного эффективного заряда на атоме азота аминогруппы.

Рассчитанные значения энтальпий образования, рассмотренных комплексных соединений хлорида цинка с карбамидом и протонированным карбамидом имеют значительные по абсолютной величине отрицательные значения, что указывает на их высокую устойчивость.

Сравнения устойчивости комплексных соединений с изменением количества молекул карбамида показывает, что наименьшее по абсолютной величине отрицательное значение характерно для соединения хлорида цинка с карбамидом эквимолекулярного состава. Его энтальпия образования равна $-382,17$ кДж/моль. Наиболее устойчивым является соединение $ZnCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ энтальпия образования которого равна $-1139,43$ кДж/моль. Изменение устойчивости этих соединений объясняется сферическими факторами и электронным влиянием различного числа гетероатомов, входящих в состав данных соединений.

Протонирование карбамида в составе комплексных соединений приводит к некоторому снижению устойчивости комплексов, о чем свидетельствует некоторое снижение их энтальпий образования.

Расчеты потенциала ионизации (ПИ) проводили в использованном квантово-химическом методе по теории Купманса [4]. Анализ величин ПИ показывает, что увеличение числа молекул карбамида в соединениях приводит к уменьшению данной характеристики соединений хлорида цинка с карбамидом, так и с протонированным карбамидом.

Дипольные моменты молекул связаны напрямую с электронным строением молекул. Наличие дипольного момента в нейтральных молекулах подтверждает наличие в них ранее установленного аморфного соединения [5]. Полученные значения данной характеристики для исследованных соединений показывает их уменьшение с ростом числа молекул карбамида в составе комплексов.

Рассчитанные значения полной энергии комплексных соединений хлорида цинка с карбамидом и протонированным карбамидом указывает на их увеличение по абсолютной величине с ростом чисел молекул карбамида в их составе.

Литература

1. Еркасов Р.Ш., Рыскалиева Р.Г., Унербаев Б.А., Кусепова Л.А. Биологически активные координационные соединения солей металлов с протонированными амидами. // Проблемы Центрального Казахстана. Караганда, 1998. – с. 182-187
2. Еркасов Р.Ш., Несмеянова Р.М., Оралтаева А.С. Координационные соединения солей цинка с протонированными амидами и перспективы их применения // Материалы международной практической конференции «Современные направления теоретических и практических исследований». – Одесса, 2009.– с.67-71.
3. Гранберг И.И. Органическая химия. М.:Дрофа. 2002. – 672с.
4. Омарова Р.А. Теоретическое обоснование донорного центра в молекулах алкиламидов // Вестник КазГУ, сер. химическая. – 2001. - №3 (23). – с. 91-110.
5. Бакибаев А.А., Мамаева Е.А., Яновский В.А., Быстрицкий Е.Л., Яговкин А.Ю. Препаративные методы синтеза азотсодержащих

соединений на основе мочевины. – Томск: Агродо – Пресс. – 2007. – 164с.