

А. ШАХМЕТОВА, А.С.ОРАЛТАЕВА, Р.Ш.ЕРКАСОВ

Павлодарский государственный университет им.С.Торайгырова

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОТОНИРОВАННЫХ КАРБАМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИДА МАГНИЯ

Одним из перспективных направлений химии и химической технологии является химия координационных соединений с органическими лигандами. Оно является актуальными, так как предполагает получение разных видов сложных комплексных соединений. Данное направление представляется новым, потому что предполагает изучение одновременного взаимодействия органических лигандов, в частности карбамида, с неорганическими кислотами и их солями, получение нового класса разнолигандных координационных соединений, имеющих в своём составе несколько биологически активных компонентов: карбамид, соль биометалла (магния) и неорганическую кислоту. Реализация поставленных задач заключается в установление закономерностей образования новых веществ, определения их состава, строения и физико-химических характеристик [1-4].

Электронные строения и свойства амидных групп вызывают интерес по многим причинам, которое связано, во-первых, с тем, что определенное число синтетических и природных биологически-активных соединений в своем составе содержат указанные группы в качестве основного структурного элемента. Многие из них активно участвуют в биологических, каталитических процессах и применяются как селективные комплексообразователи и экстрагенты металлов [5].

Помимо биологических и практических аспектов, интерес к ним вызван и тем, что они являются хорошими объектами для фундаментальных исследований с точки зрения их строения, химических и физических свойств. В связи с гигроскопичностью молекул координационных соединений гидрохлорида магния с протонированным карбамидом, что не позволяет получить их монокристаллы для проведения рентгеноструктурного анализа, в

работе впервые проведены квантово-химические расчеты электронных, энергетических и геометрических параметров соединений различных гидроклоридов магния с протонированным карбамидом с помощью программы HyperChem 8.0.10.

Экспериментальная часть

Результаты квантово-химических расчетов электронных и энергетических параметров для модельных молекул карбамидных комплексов хлорида магния приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Энергетические и электронные характеристики карбамидных комплексов хлорида магния

Соединение Параметр	MgCl ₂ · CO(NH ₂) ₂	MgCl ₂ · 2 CO(NH ₂) ₂	MgCl ₂ · 3 CO(NH ₂) ₂	MgCl ₂ · 4 CO(NH ₂) ₂
-E _{общ} , эВ	1787,15	2259,79	3060,27	3858,50
-ΔfH _{обр} , кДж/моль	1024,63	1057,42	1197,91	1320,64
ПИ, эВ	10,35	10,48	10,78	11,20
μ, D	7,01	5,82	4,73	4,21
q O, ед.з.	-0,2402 -0,3251	-0,3210 -0,3931	-0,3866 -0,3775 -0,2983	-0,3794 -0,3645 -0,3702 -0,3724
q N, ед.з	0,2526 0,0736	0,2261 0,0646 0,2973 0,0651	0,2485 0,0696 0,2881 0,0491 0,0574 0,0158	0,0825 0,0631 0,0828 0,0234 0,0626 0,0407 0,0403 0,0228
q Mg, ед.з	0,5453	0,3936	0,3811	0,3745
q C, ед.з	0,1694	0,1585	0,1720 0,1373 0,1654	0,1687 0,1715 0,1718 0,1689

Сравнительный анализ электронного распределения в молекулах соединений хлорида магния с карбамидом показывает, что наибольший полный отрицательный заряд концентрируется на атомах кислорода карбонильной

группы (таблица 1). Это указывает на более высокую электронодонорную, а следовательно, и реакционную способность атома кислорода карбонильной группы. Наибольший эффективный отрицательный заряд на атоме кислорода карбонильной группы наблюдается на одном из атомов кислорода карбонильной группы молекулы хлорида дикарбамидмагния, равный $-0,3931$ ед.з., а наименьший на атоме кислорода молекулы хлорида карбамидмагния -2402 .

Эффективные заряды на атоме азота и магния уменьшаются по мере усложнения молекулы соединения.

Как следует из данных таблицы 1, теплота образования ($\Delta fH_{\text{обр}}$) и величина полной энергии ($-E_{\text{общ}}$) соединений увеличивается по мере усложнения строения молекул соединения.

Расчеты потенциалов ионизации (ПИ) проводились по теореме Купманса. Данная теорема позволила рассчитывать потенциал ионизации атомов и молекул в рамках метода молекулярных орбиталей [2].

Первый потенциал ионизации был вычислен как энергия высшей занимаемой молекулярной орбитали, взятой с обратным знаком: $I = -E_{\text{ВЗМО}}$

Анализ значений ПИ для карбамида и его комплексных соединений показал незначительную разницу в значениях. Если у карбамида значение ПИ равно $9,618$ эВ, то с образованием координационных соединений это значение по мере увеличения числа молекул карбамида увеличивается до $11,20$ эВ.

Одной из важнейших величин является значение дипольного момента молекул. Сравнение данных, полученных квантово-химическим путем показало увеличение значений дипольного момента от увеличения количества координированных молекул карбамида. Из этого можно сделать вывод, что процесс комплексообразования способствует увеличению электростатической составляющей в энергии взаимодействия при координации через атом кислорода карбамида.

Для атомов азота наблюдается небольшое увеличение заряда в положительную сторону для протонированного карбамида (0,2261, 0,0646, 0,2973, и 0,0651 и единиц заряда) по сравнению с непротонированной формой (0,2279, 0,0742, 0,2987 и 0,0708 единиц заряда соответственно) для соединения состава 1:2:1 мольное соотношение хлорид магния: карбамид: хлороводородная кислота.

Также от процесса протонирования изменяются и такие параметры, как потенциал ионизации соединения, дипольный момент, энтальпия образования. Потенциал ионизации для протонированных форм соединений карбамида с хлоридом магния немного ниже, чем у непротонированных соединений карбамида с хлоридом магния, при этом у этих соединений он несколько возрастает с усложнением состава молекул. Например, у непротонированного хлорида трикарбамидмагния это значение составляет 10,78 эВ, а у протонированного – 10,26 эВ, непротонированный хлорид тетракарбамидмагния имеет значение ПИ 11,20 эВ, а протонированный хлорид тетракарбамидмагния – 10,49 эВ.

Разница в значениях дипольных моментов исследуемых соединений связана с различиями в электронной природе образующихся протонированных соединений и стерическими факторами. Дипольные моменты молекул уменьшаются с усложнением состава как протонированных карбамид содержащих молекул, так и непротонированных соединений хлорида магния.

Согласно данным квантово-химических расчетов усиление стабильности соединений хлорида магния с протонированным карбамидом происходит в следующем ряду: $MgCl_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot HCl < MgCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot HCl < MgCl_2 \cdot 3CO(NH_2)_2 \cdot HCl < MgCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot HCl$, о чем свидетельствуют данные рост энтальпий образования по абсолютной величины для указанных молекул: 1060,85 кДж/моль, 1160,05 кДж/моль, 1060,85 кДж/моль, 1293,00 кДж/моль и 1443,65 кДж/моль соответственно. Эти значения несколько выше чем у соединений аналогичного соотношения хлорида магния к карбамиду.

Данная тенденция указывает на усиление стабильности образующихся соединений протонированных карбамидсодержащих молекул хлорида магния.

Таким образом, протонирование приводит к увеличению стабильности соединений и наиболее стабильным комплексным соединением является – $MgCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot HCl$.

Литература

- 1 Нурахметов Н.Н Амидкислоты и их структурные особенности // Журнал неорган. химии. – 2002. – Т.47, №5. – С. 729 – 737.
- 2 Омарова Р.А. Теоретическое обоснование донорного центра в молекулах алкиламидов // Вестник КазГУ, серия химическая. – 2001. – № 3 (23). – С. 91–110
3. Еркасов Р.Ш., Абдуллина Г.Г., Колпек А., Оразбаева Р.С., Болысбекова С.М. Взаимодействие хлорида магния с протонированным карбамидом при 25⁰С// Вестник Карагандинского университета. Сер. Химия. В.2(70). 2013. -С. 47- 51
4. Еркасов Р.Ш., Колпек А., Абдуллина Г.Г., Оразбаева Р.С., Несмеянова Р.М. Растворимость в системе нитрат магния-карбамид-азотная кислота-вода при 25⁰С // Вестник Евразийского национального университета им.Л.Н.Гумилева. 2013.-№4(95). -С.334-338
5. Еркасов Р.Ш., Рыскалиева Р.Г., Унербаев Б.А., Кусепова Л.А. Биологически активные координационные соединения солей металлов с протонированным карбамидом и ацетамидом. Проблемы Центрального Казахстана. – Караганда, 1998. – С. 182-187