

Сапаров К.К., Камалов Ж.К., Мурзубраимов Б.М.

**СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ  
СУЛЬФАТА ЦИНКА С ФУРАЦИЛИНОМ**

Saparov K.K., Kamalov Sh.K., Murzubraimov B.M.

**THE STRUCTURE OF COORDINATIONAL COMBINATION  
OF ZINC SULPHATE WITH A PHURACILLIN**

УДК 541.49.546.4.547.721.5.

Полуэмпирическим квантово-химическим методом оптимизирована пространственная структура и определено строение координационного соединения сульфата цинка с фурацилином  $[ZnSO_4 \cdot 2C_6H_6N_4O_4]$ . Оценены эффективные заряды на атомах, длины и порядки связей. На примере комплексного соединения сульфата цинка с фурацилином продемонстрировано возможность использования методики квантово-химического расчета электронного и пространственного строения фурацилин содержащих координационных соединений. Установлено, что фурацилин в данном соединении выступает как монодентатный лиганд. Показано, что при комплексообразовании происходит перераспределение электронной плотности в молекуле фурацилина таким образом, что связи  $CO$  и  $C^{12}C^{10}$  ослабевают, а связи  $N^{16}C^{15}$ ,  $C^{15}N^{14}$  и  $N^{14}N^{13}$ , упрочняется.

The spatial structure and the structure of coordinational combination of zinc sulphate with a phuracillin are determined with semi – empirical quantum – chemical method.  $[Zn SO_4 \cdot 2C_6H_6N_4O_4]$ . Effetive charge on atom, length and ties, order are evaluated . With the example of complex combination of zinc sulphate with a phuracillin the possibility of utilization the method of quantum – chemical calculation of electronic and spatial structure of coordinatiel combination, which consist a phuracillin, is showed. It is fact, that phuracilin in this combination advances as a monodentat ligand. It is showed , because  $CO$  and  $C^{12} C^{10}$  ties slocken and  $N^{16} C^{15}$ ,  $C^{15} N^{14}$ ,  $N^{14}N^{13}$ , ties are strengthen.

Ранее [1] была проведена квантово-химическая оптимизация геометрических параметров комплексного соединения хлорида цинка с фурацилином  $[ZnCl_2 \cdot C_6H_6N_4O_4]$ .

В данной работе проведен сравнительный квантово-химический анализ пространственной и электронной структуры комплексного соединения сульфата цинка с фурацилином  $[ZnSO_4 \cdot 2C_6H_6N_4O_4]$ . Цель данных расчетов состояло в том, чтобы с использованием одного

и того же приближения проследить за изменением геометрических параметров  $[ZnCl_2 \cdot C_6H_6N_4O_4]$  при переходе  $[ZnSO_4 \cdot 2C_6H_6N_4O_4]$ .

Оптимизации геометрии комплексов проводились с использованием полуэмпирического квантово-химического метода PM3 [2]. Энергия молекул рассчитывалась в валентно-силовом поле  $MM^+$  полуэмпирическим методом ZINDO/1 в режиме работы “Single point”. В работе использовалась демонстрационная версия программы Hyper Chem Version 7,5, позволяющая проводить корректные расчеты для переходных металлов.

Проведенная полная оптимизация геометрических параметров комплексного соединения  $[ZnSO_4 \cdot 2C_6H_6N_4O_4]$  показало, что молекула фурацилина координируется центральным атомом через атом кислорода карбонильной группы.

Молекула фурацилина сохраняет плоское строение [3] и в комплексном соединении. Рассчитанный дипольный момент комплексного соединения равен  $m = 11.74 D$ .

В табл. 1 даны рассчитанные основные геометрические параметры комплексного соединения сульфата цинка с фурацилином в сравнении комплексного соединения хлорида цинка с фурацилином. При переходе на сульфатного комплекса изменяются следующие длины связей: связи  $C^{15} O^2$  и  $C^{12} C^{10}$  удлиняется от 1,2383 и 1,4476 до 1,2715 и 1,4531 Å; связь  $C^{15} N^{14}$  укорачивается от 1,462 до 1,4345 Å; а связи  $N^{16}C^{15}$  и  $N^{14}N^{13}$  незначительно укорачивается от 1,4088 и 1,4051 до 1,3905 и 1,3972 Å.

Рассчитанные длины связей металл-лиганд при переходе на сульфатный комплекс упрочняется соответствуя координационной связи и составляет  $r (ZnO = 2.0509 \text{ \AA})$ , что согласуется результатами работы [4].

Таблица 1.

**Длины связей в фурацилине и комплексе  $[ZnSO_4 \cdot 2C_6H_6N_4O_4]$**

Связь	Длина r, в Å		Связь	Длина r, в Å	
	$[ZnCl_2 \cdot C_6H_6N_4O_4]$	$[ZnSO_4 \cdot 2C_6H_6N_4O_4]$		$[ZnCl_2 \cdot C_6H_6N_4O_4]$	$[ZnSO_4 \cdot 2C_6H_6N_4O_4]$
$N^{16} H^{18}$	0,99449	0,99432	$C^{10} O^{11}$	1,384	1,3836
$N^{16} H^{17}$	0,99522	1,0038	$C^{10} C^9$	1,3916	1,3832

N <sup>16</sup> C <sup>15</sup>	1,4088	1,3905	C <sup>9</sup> H <sup>5</sup>	1,0895	1,0894
C <sup>15</sup> O <sup>2</sup>	1,2383	1,2715	C <sup>9</sup> C <sup>7</sup>	1,4301	1,4332
C <sup>15</sup> N <sup>14</sup>	1,462	1,4345	C <sup>7</sup> H <sup>6</sup>	1,0909	1,0904
N <sup>14</sup> H <sup>3</sup>	1,0015	1,0012	C <sup>7</sup> C <sup>8</sup>	1,3871	1,3828
N <sup>14</sup> N <sup>13</sup>	1,4051	1,3972	C <sup>8</sup> O <sup>11</sup>	1,385	1,3853
N <sup>13</sup> C <sup>12</sup>	1,3086	1,3004	C <sup>8</sup> N <sup>19</sup>	1,4875	1,4851
C <sup>12</sup> H <sup>4</sup>	1,1082	1,1052	N <sup>19</sup> O <sup>1</sup>	1,212	1,2111
C <sup>12</sup> C <sup>10</sup>	1,4476	1,4531	N <sup>19</sup> O <sup>20</sup>	1,2111	1,2131
Zn O	2,3691	2,0509			

В таблице 2 приведены значения порядков связей (W) комплексных соединений [ZnCl<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>] и [ZnSO<sub>4</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]. При переходе от хлоридного комплекса на сульфатный, изменяются следующие порядки связей: порядок связи (N<sup>16</sup>C<sup>15</sup>) в сульфатном (W=1.2025) больше, чем в хлоридном комплексе (W=1.1409). W(C<sup>15</sup>O<sup>2</sup>) уменьшаются в [ZnSO<sub>4</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>], по сравнению с [ZnCl<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>] от 1,6656 до 1,4625, а порядки связей N<sup>13</sup>C<sup>12</sup> и C<sup>15</sup>N<sup>14</sup> ослабляются от 1.7911 и 1,0319 до 1,8382 и 1.1335. Заметно ослабляется порядок связи металл-лиганд. W (ZnO)=0.29983 в хлоридном и W (ZnO)=0.57785 в сульфатном комплексах.

Таблица 2.

**Вычисленные значения порядков связей фурацилина и комплекса [ZnSO<sub>4</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]**

Связь	Порядок (W)		Связь	Порядок (W)	
	[ZnCl <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ]	[ZnSO <sub>4</sub> ·2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ]		[ZnCl <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ]	[ZnSO <sub>4</sub> ·2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ]
N <sup>16</sup> H <sup>18</sup>	0.94318	0,93594	C <sup>10</sup> O <sup>11</sup>	1.0471	1,0498
N <sup>16</sup> H <sup>17</sup>	0.93742	0,89308	C <sup>10</sup> C <sup>9</sup>	1.5974	1,6086
N <sup>16</sup> C <sup>15</sup>	1.1409	1,2025	C <sup>9</sup> H <sup>5</sup>	0.9581	0,95814
C <sup>15</sup> O <sup>2</sup>	1.6656	1,4625	C <sup>9</sup> C <sup>7</sup>	1.2241	1,2186
C <sup>15</sup> N <sup>14</sup>	1.0319	1,1335	C <sup>7</sup> H <sup>6</sup>	0.95688	0,95759
N <sup>14</sup> H <sup>3</sup>	0.92821	0,93271	C <sup>7</sup> C <sup>8</sup>	1.6412	1,645
N <sup>14</sup> N <sup>13</sup>	1.0089	1,0063	C <sup>8</sup> O <sup>11</sup>	1.0747	1,0707
N <sup>13</sup> C <sup>12</sup>	1.7911	1,8382	C <sup>8</sup> N <sup>19</sup>	0.95038	0,9524
C <sup>12</sup> H <sup>4</sup>	0.93035	0,94629	N <sup>19</sup> O <sup>1</sup>	1.4592	1,4657
C <sup>12</sup> C <sup>10</sup>	1.1069	1,0934	N <sup>19</sup> O <sup>20</sup>	1.4523	1,4428
Zn O	0.29983	0,57785			

В таблице 3 представлены значения эффективных зарядов на атомах комплексов.

Таблица 3.

**Эффективные заряды на атомах комплексных соединений [ZnCl<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>] и [ZnSO<sub>4</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]**

Атом	Заряд		Атом	Заряд	
	[ZnCl <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ]	[ZnSO <sub>4</sub> ·2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ]		[ZnCl <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ]	[ZnSO <sub>4</sub> ·2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ]
H <sup>18</sup>	0,19	0,21	O <sup>11</sup>	-0,17	-0,17
H <sup>17</sup>	0,21	0,24	C <sup>10</sup>	-0,15	0,17
N <sup>16</sup>	-0,36	-0,34	C <sup>9</sup>	-0,06	-0,08
C <sup>15</sup>	0,52	0,55	C <sup>8</sup>	-0,13	0,12
O <sup>2</sup>	-0,31	-0,30	C <sup>7</sup>	-0,04	-0,03
N <sup>14</sup>	-0,21	-0,19	H <sup>6</sup>	0,09	0,09
H <sup>3</sup>	0,19	0,17	H <sup>5</sup>	0,09	0,08
N <sup>13</sup>	0,03	-0,07	N <sup>19</sup>	0,56	0,58
H <sup>4</sup>	0,10	0,06	O <sup>1</sup>	-0,35	-0,35
C <sup>12</sup>	0,07	0,04	O <sup>20</sup>	-0,35	-0,36
Zn	0,28	0,34			

Из сравнения вычисленных значений эффективных зарядов на атомах комплексного соединения [ZnCl<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>] с соответствующими величинами для комплексного соединения [ZnSO<sub>4</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>] можно отметить следующее: наиболее сильное изменение

претерпевает заряды на атомах N<sup>13</sup>, C<sup>10</sup> и C<sup>8</sup>, так заряд на атоме азота N<sup>13</sup> изменяет с положительного в хлоридном (0,03) на отрицательные в сульфатном комплексах (-0,07), заряды C<sup>10</sup> и C<sup>8</sup> повышаются от -0,15 и -0,13 до 0,17 и 0,12. А заряды на остальных

атомах изменяются незначительно. Заряд на атоме цинка тоже повышается в сравнении хлоридного комплекса (от 0,28 до 0,34).

Таким образом, проведенное квантово-химическое исследование пространственного и электронного строения координационного соединения сульфата цинка с фурацилином показало, что фурацилин координируется

центральным атомом через атом кислорода карбонильной группы. При связывании фурацилина с атомом металла основное изменение претерпевают длины и порядки CO, CC, NC, CN и NN. Так связи CO, CC и NC, ослабевают, а связи CN и NN, упрочняется.

#### Литература

1. Сапаров К.К., Камалов Ж.К. Строение координационного соединения хлорида цинка с фурацилином. Известия ОшГУ. 2007. № 2. – с. 91-94.
2. Hyper Chem Version 7,5 © Copyright. –2005. HyperCube, Inc.
3. Токтомаматов А., Сапаров К., Камалов Ж., Мурзубраимов Б. Электронное строение молекулы 5-нитро-2-фурфуриленсемикарбазона. // Вестник ОшГУ. Сер. естеств. наук. 2002.-№4.- с. 42-46.
4. Саруханов М., Сливко С., Камалов Ж.К. Особенности электронного строения молекулы семикарбазида в различных комплексах хлорида цинка. Ж. неорганической химии, 1996. –Т.41, № 12. – с. 2073-2079.