

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 использование 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 соответству координационной связи и составляет $r (ZnO = 2.0509 \text{ Å})$, 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 ¹⁶ C ¹⁵	1,4088	1,3905	C ⁹ H ⁵	1,0895	1,0894
C ¹⁵ O ²	1,2383	1,2715	C ⁹ C ⁷	1,4301	1,4332
C ¹⁵ N ¹⁴	1,462	1,4345	C ⁷ H ⁶	1,0909	1,0904
N ¹⁴ H ³	1,0015	1,0012	C ⁷ C ⁸	1,3871	1,3828
N ¹⁴ N ¹³	1,4051	1,3972	C ⁸ O ¹¹	1,385	1,3853
N ¹³ C ¹²	1,3086	1,3004	C ⁸ N ¹⁹	1,4875	1,4851
C ¹² H ⁴	1,1082	1,1052	N ¹⁹ O ¹	1,212	1,2111
C ¹² C ¹⁰	1,4476	1,4531	N ¹⁹ O ²⁰	1,2111	1,2131
Zn O	2,3691	2,0509			

В таблице 2 приведены значения порядков связей (W) комплексных соединений [ZnCl₂·C₆H₆N₄O₄] и [ZnSO₄·2C₆H₆N₄O₄]. При переходе от хлоридного комплекса на сульфатную, изменяются следующие порядки связей: порядок связи (N¹⁶C¹⁵) в сульфатном (W=1.2025) больше, чем в хлоридном комплексе (W=1.1409). W(C¹⁵O²) уменьшаются в [ZnSO₄·2C₆H₆N₄O₄], по сравнению с [ZnCl₂·C₆H₆N₄O₄] от 1,6656 до 1,4625, а порядки связей N¹³C¹² и C¹⁵N¹⁴ 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 [ZnSO₄·2C₆H₆N₄O₄]

Связь	Порядок (W)		Связь	Порядок (W)	
	[ZnCl ₂ ·C ₆ H ₆ N ₄ O ₄]	[ZnSO ₄ ·2C ₆ H ₆ N ₄ O ₄]		[ZnCl ₂ ·C ₆ H ₆ N ₄ O ₄]	[ZnSO ₄ ·2C ₆ H ₆ N ₄ O ₄]
N ¹⁶ H ¹⁸	0.94318	0,93594	C ¹⁰ O ¹¹	1.0471	1,0498
N ¹⁶ H ¹⁷	0.93742	0,89308	C ¹⁰ C ⁹	1.5974	1,6086
N ¹⁶ C ¹⁵	1.1409	1,2025	C ⁹ H ⁵	0.9581	0,95814
C ¹⁵ O ²	1.6656	1,4625	C ⁹ C ⁷	1.2241	1,2186
C ¹⁵ N ¹⁴	1.0319	1,1335	C ⁷ H ⁶	0.95688	0,95759
N ¹⁴ H ³	0.92821	0,93271	C ⁷ C ⁸	1.6412	1,645
N ¹⁴ N ¹³	1.0089	1,0063	C ⁸ O ¹¹	1.0747	1,0707
N ¹³ C ¹²	1.7911	1,8382	C ⁸ N ¹⁹	0.95038	0,9524
C ¹² H ⁴	0.93035	0,94629	N ¹⁹ O ¹	1.4592	1,4657
C ¹² C ¹⁰	1.1069	1,0934	N ¹⁹ O ²⁰	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 [ZnCl₂·C₆H₆N₄O₄] и [ZnSO₄·2C₆H₆N₄O₄]

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

Из сравнения вычисленных значений эффективных зарядов на атомах комплексного соединения [ZnCl₂·C₆H₆N₄O₄] с соответствующими величинами для комплексного соединения [ZnSO₄·2C₆H₆N₄O₄] можно отметить следующее: наиболее сильное изменение

претерпевает заряды на атомах N¹³, C¹⁰ и C⁸, так заряд на атоме азота N¹³ изменяет с положительного в хлоридном (0,03) на отрицательные в сульфатном комплексах (-0,07), заряды C¹⁰ и C⁸ 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.