

Маматураимова Н.А., Туленбаева М.А., Алтыбаева Д.Т., Камалов Ж.К.

ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНОВ НА СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ЦИНКА С ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ

N.A. Mamaturaimova, M.A. Tulenbaeva, D.T. Altybaeva, Zh.K. Kamalov

INFLUENCE OF HALOGENS ON THE STRUCTURE COMPLEX COMPOUNDS OF
ZINC WITH HEXAMETHYLENETETRAMINE

УДК:547.288;546.47(575.2)(04)

В статье полуэмпирическим методом MNDO/d проведен квантово-химический расчет пространственного и электронного строения комплексных соединений хлоридов, бромидов, иодидов цинка с гексаметилентетрамином и анализированы влияния галогенидов на комплексообразования.

In this article, by means of semi empirical MNDO/d method, was performed the quantum-chemical calculation of the spatial and electronic structure of complex compounds chlorides, bromides, iodides of zinc with hexamethylenetetramine and was searched the halides influence on complexations.

Авторы работы Дж.Скаглиарини и Дж.Чезари [1] синтезировали из солей цинка и ГМТА в спиртовом растворе соединений состава: $ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4$, $ZnBr_2 \cdot (CH_2)_6N_4$, $2ZnJ_2 \cdot 3(CH_2)_6N_4$.

В работах [2,3] авторами методом изотермической растворимости синтезированы в водной среде соединения следующего состава: $ZnBr_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4$, $ZnJ_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4$ и изучены физико-химические свойства полученных соединений.

Комплексообразующая способность солей в реакции с гексаметилентетрамином зависит от природы катионов и анионов. Так, с меньшим ионным радиусом катионы образует с гексамети-

ленттетрамином малорастворимые комплексы, что свидетельствует о более устойчивом их характере в водных растворах. В зависимости от природы аниона реакционную способность солей при взаимодействии с гексаметилентетрамином можно расположить в следующем порядке [4]:



В данной работе представляло интерес влияние галогенов на строение комплексных соединений цинка с гексаметилентетрамином, с этой целью нами проведено полуэмпирический квантово-химический расчет методом MNDO/d [5] геометрических параметров соединений галогенидов ($\Gamma - Cl, Br, J$) цинка с гексаметилентетрамином следующего состава: $[Zn\Gamma_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$, а эффективные заряды атомов комплекса определены методом AM1. Равновесная конфигурация тетраэдрических цинко-гексаметилентетраминных комплексов показаны на рис.1 и рассчитанные параметры геометрической структуры комплексов $[Zn\Gamma_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ приведены в таблице 1-5.

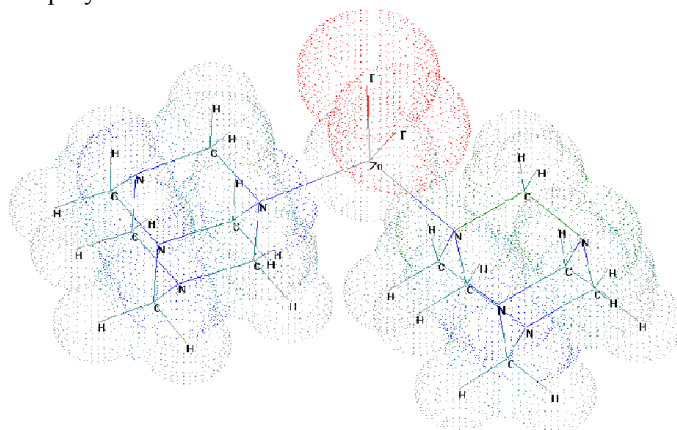


Рис. 1. Равновесная конфигурация тетраэдрических цинко-гексаметилентетраминных комплексов $[Zn\Gamma_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ где, $\Gamma - Cl, Br, J$.

Анализ распределение эффективных зарядов на атомах комплекса $[Zn\Gamma_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ показывает, что при координации гексаметилентетрамином отрицательные заряды сосредоточивается в области координационного полиэдра. Отрицательно заряжены атомы углерода, азота и галогена. Положительно заряжены атомы цинка и водорода.

Длина связей цинк – лиганд в комплексах

$[Zn\Gamma_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$, $\Gamma - Cl, Br, J$ удлинится (N-Zn) на 0,02Å, а связи цинк - галоген ($ZnCl - 2,20\text{Å}$, $ZnBr - 2,29\text{Å}$, $ZnI - 2,39\text{Å}$) удлинится в ряду $Cl \rightarrow Br \rightarrow J$ на 0,19Å. Длина связей у лиганда CN, CH во всех трех галогенидных комплексах цинка имеют одинаковое значение.

Таблица 1

Рассчитанные значения

эффективных зарядов атомов в комплексных соединениях $[Zn\Gamma_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$, $\Gamma - Cl, Br, J$

Атомы	$[ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$	$[ZnBr_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$	$[ZnJ_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$
Zn	546	0,470	0,382
Γ	-433	-0,353	-0,319
N(к)	-0,240	-0,249	-0,253
N	-0,228	-0,226	-0,224
C	-0,080	-0,081	-0,082
C(к)	-0,078	-0,085	-0,087
H	0,12	0,12	0,13
H	0,13	0,14	0,14

Таблица 2

Рассчитанные длины связи в комплексных соединениях $[Zn\Gamma_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$, $\Gamma - Cl, Br, J$

Длина связи, в Å	$[ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$	$[ZnBr_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$	$[ZnJ_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$
CN	1,49	1,49	1,49
CN(к)	1,53	1,53	1,53
CH	1,12	1,12	1,12
CH(к)	1,12	1,12	1,12
NZn	2,23	2,24	2,25
Zn Γ	2,20	2,29	2,39

Рассчитанные валентные углы (табл.3) NZn сужается (до $2,6^\circ$), $\Gamma Zn\Gamma$ (до 5°) в комплексных соединениях в ряду $[ZnJ_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4] \rightarrow [ZnBr_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4] \rightarrow [ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$. Рассмотренные углы типичны для тетраэдрического строения комплексов $[Zn\Gamma_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$, где $\Gamma - Cl, Br, J$. В комплексе $[ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ группировка атомов вокруг атома цинка имеет более правильную структуру, а в комплексах $[ZnJ_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ и $[ZnBr_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ искажена.

Таблица 3

Рассчитанные значения валентных углов в комплексных соединениях $[Zn\Gamma_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$, где $\Gamma - Cl, Br, J$

	$[ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$	$[ZnBr_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$	$[ZnJ_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$
NCN	107,5	107,4	107,3
NCN(к)	108,4	108,5	107,6
CNC	110,3	110,3	110,9
CNC(к)	108,6	108,6	108,5
CHH	105,99	105,98	105,86
CHH(к)	106,6	106,9	106,9
HCN	110,7	110,7	110,8
CNZn	106,2	106,7	107,5
NZn Γ	104,8	105,0	106,3

Рецензент: д.хим.н., профессор Токтомаматов А.Т.

NZnN	117,6	116,9	115,0
$\Gamma Zn\Gamma$	121,2	120,69	116,4

Вычисленные значения порядков связей (таб.4) показывает, что рассчитанные порядки связей CN, CH, ZnCl в галогенидных комплексных соединениях цинка незначительно отличается. Порядок связей NZn уменьшается в ряду $Cl \rightarrow Br \rightarrow J$.

Таблица 4

Рассчитанные порядки связей в комплексных соединениях $[Zn\Gamma_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$, $\Gamma - Cl, Br, J$

Порядок связи, W	$[ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$	$[ZnBr_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$	$[ZnJ_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$
CN	0,94	0,93	0,93
CN(к)	0,89	0,90	0,89
CH	0,96	0,96	0,96
CH(к)	0,95	0,95	0,96
NZn	0,55	0,51	0,49
ZnCl	1,08	1,08	1,08

Если проследить тенденцию изменения длин и порядков связей при переходе от лиганда к комплексу, то можно заметить, что комплексообразование приводит в ряду $Cl \rightarrow Br \rightarrow J$ к ослаблению связи NZn, прочность остальных связей остаются неизменной.

Таким образом, из рассмотрения пространственного строения, распределение зарядов на атомах, длин и порядков связей, в комплексных соединениях $[Zn\Gamma_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$, можно заключить что, лиганды с центральным атомом цинка связываются монодентатно и прочность связей металл – лиганд увеличивается в ряду комплексов: $[ZnJ_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4] \rightarrow [ZnBr_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4] \rightarrow [ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$.

Литература:

- Scagliarini G., Ceseri G.C. Solubility of zincinium halides hexamethylenetetramine in Ethanol // Gazz. Chim. Ital. - 1934. - Vol. 64. - P/742.
- Получение соединений ГМТА с иодидом цинка / Юн П.Т., Алтыбаева Д.Т., Иманакунов Б.И. \ Тез. докл. конф. «Химия и технология редких, цветных металлов и солей». - Фрунзе, - 1977. - С. 111 - 112.
- Алтыбаева Д.Т. Исследование растворимости в системах из бромидов переходных металлов, ГМТА и воды при $25^\circ C$ \ Гетерогенные равновесия систем из неорганических и органических соединений. - Фрунзе, - 1974. - С. 91-98.
- Алтыбаева Д.Т. Гексаметилентетраминовые комплексы галогенидов переходных металлов и продукты их разложения: дисс. док. хим. наук. (02.00.01). - Бишкек, - 2003, - С. 273 - 275.
- HyperChem.Version 7,5 © Copyright. -2005. HyperCube, Inc.