

Сапаров К.К., Сатимбаева А.К.

**ЦИНКТИН СУЛЬФАТЫНЫН ФУРАЗОЛИДОН МЕНЕН БОЛГОН
КООРДИНАЦИЯЛЫК БИРИКМЕСИНИН ТҮЗҮЛҮШҮ**

Сапаров К.К., Сатимбаева А.К.

**СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ СУЛЬФАТА
ЦИНКА С ФУРАЗОЛИДОНОМ**

К.К. Saparov, A.K. Satimbaeva

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

УДК: 541.49.546.4.547.721.5.

Жарымэмпирикалык кванто-химиялык ыкма менен цинктин сульфатынын фуразолидон менен болгон координациялык бирикмесинин $ZnSO_4 \cdot 2C_8H_7N_3O_5$ мейкиндиктик структурасы божомолдонду жана түзүлүшү аныкталды. Атомдордун эффективдүү заряды, байланыштын узундугу жана ирээти такталды. Берилген бирикмеде фуразолидон монодентаттык лиганда экендиги бышыкталды. Комплекс пайда болуу учурунда фуразолидондун молекуласындагы электрондук тыгыздык жылышат, тагыраак айтканда CO и $C^{12}C^{10}$ байланыштары начарлайт, ал эми $C^{16}C^{15}$, $C^{15}N^{14}$ и $N^{14}N^{13}$ байланыштары бекемделет.

Негизги сөздөр: жарымэмпирикалык, квантово-химиялык, мейкиндиктик, эффективдүү заряддар, байланыштын узундугу жана ирээттүүлүгү, монодентат, кайрадан бөлүштүрүлүшү, комплекс пайда кылуу.

Полуэмпирическим квантово-химическим методом оптимизирована пространственная структура и определено строение координационного соединения сульфата цинка с фуразолидоном $ZnSO_4 \cdot 2C_8H_7N_3O_5$. Оценены эффективные заряды на атомах, длины и порядки связей. Установлено, что фуразолидон в данном соединении выступает как монодентатный лиганд. Показано, что при комплексобразовании перераспределение электронной плотности в молекуле фуразолидона происходит таким образом, что связи CO и $C^{12}C^{10}$ ослабевают, а связи $C^{16}C^{15}$, $C^{15}N^{14}$ и $N^{14}N^{13}$ упрочняются.

Ключевые слова: полуэмпирический, квантово-химический, пространственный, эффективные заряды, длина и порядок связей, монодентат, перераспределение, комплексобразование.

The spatial structure and the structure of coordinational combination of zinc sulphate with a phurazolin are determined with semiempirical quantum-chemical method $ZnSO_4 \cdot 2C_8H_7N_3O_5$. Effective 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 coordinational combination, which consist a phuracillin, is showed. It is fact, that phuracillin in this combination advances as amonodentat ligand. It is showed, because CO and $C^{12}C^{10}$ ties slocken and, $C^{16}C^{15}$, $C^{15}N^{14}$ и $N^{14}N^{13}$ ties are strengthen.

Key words: polyempiric, kvanta- chemical spatial, effective charges, length and bond orders, redistribution complexation.

В данной работе проведен сравнительный квантово-химический анализ пространственной и электронной структуры комплексного соединения сульфата цинка с фуразолидоном $ZnSO_4 \cdot 2C_8H_7N_3O_5$. Цель данных расчетов состояло в том, чтобы с использованием одного и того же приближения проследить за изменением геометрических параметров $C_8H_7N_3O_5$ при переходе $ZnSO_4 \cdot 2C_8H_7N_3O_5$.

Оптимизация геометрии комплексов проводилась с использованием полуэмпирического квантово-химического метода PM3. 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 с достаточной достоверностью использовать ее при исследованиях комплексных соединений с переходными металлами [1-3].

В работе [4] даны результаты исследований структуры наночастиц Cu-Ni-Zn. Сделан вывод о том, что фаза Zn-Cu имеет плотноупакованную гексагональную решетку.

Рассчитанные основные геометрические параметры комплексного соединения в сравнении со свободным лигандом (табл. 1) показывают, что при координации лиганда с атомом металла-комплексобразователя длина связей изменяются. В комплексе $ZnSO_4 \cdot 2C_8H_7N_3O_5$ длины связей изменяются таким образом: - связи $N^{16}N^{17}$ и $C^{15}O^2$ ослабевают от 0.99653 и 1.2177 Å в лиганде до 1.0038 и 1.2715 Å в комплексе. Такое заметное изменение в связи $C^{15}O^2$ при координировании объясняется, возможно, тем, что молекула фуразолидона вступает монодентатно, донорным атомом в этом комплексе является атом кислорода карбонильной группы. При этом упрочняются связи $C^{16}N^{18}$ и $C^{16}C^{15}$ от 0.99606 и 1.4314 Å в лиганде до 0.99432 и 1.3905 Å в комплексе; - заметно упрочняется связь $C^{15}N^{14}$ от 1.4626 до 1.4345 Å;

- связи $N^{13}C^{12}$, $C^{10}C^9$, C^7C^8 , C^8O^{11} , C^9C^7 , $N^{14}N^{13}$, C^7H^6 , $C^{12}H^4$, C^8N^{19} , $C^{12}C^{10}$, $C^{10}O^{11}$, $N^{19}O^{20}$, $N^{14}H^3$, C^9H^5 и $N^{19}O^1$ не значительно изменяются; - связь ZnN составляет 2.0509 Å.

Таблица 1

Длины связей в $C_8H_7N_3O_5$ и $ZnSO_4 \cdot 2C_8H_7N_3O_5$

Связи	Длина r, в Å		Связи	Длина r, в Å	
	$C_8H_7N_3O_5$	$ZnSO_4 \cdot 2C_8H_7N_3O_5$		$C_8H_7N_3O_5$	$ZnSO_4 \cdot 2C_8H_7N_3O_5$
$C^{16}H^{18}$	0,99606	0,99432	C^9H^5	1,0893	1,0894
$C^{16}H^{17}$	0,99653	1,0038	C^9C^7	1,4294	1,4332
$C^{16}C^{15}$	1,4314	1,3905	C^7H^6	1,0898	1,0904
$C^{15}O^2$	1,2177	1,2715	C^7C^8	1,3862	1,3828
$C^{15}N^{14}$	1,4626	1,4345	C^8O^{11}	1,3872	1,3853
$N^{14}H^3$	1,0012	1,0012	C^8N^{19}	1,4776	1,4851
$N^{14}N^{13}$	1,3795	1,3972	$N^{19}O^1$	1,2126	1,2111
$N^{13}C^{12}$	1,3041	1,3004	$N^{19}O^{20}$	1,2149	1,2131
$C^{12}H^4$	1,1040	1,1052	$C^{22}O^{21}$	1,2122	1,2122
$C^{12}C^{10}$	1,4509	1,4531	$H^{23}C^{22}$	1,2133	1,2131
$C^{10}O^{11}$	1,3822	1,3836	ZnN		2,0509
$C^{10}C^9$	1,3875	1,3832			

Значения порядков связей (W) фуразолидона и $ZnSO_4 \cdot 2C_8H_7N_3O_5$ приведены в таблице 2. При переходе от свободного лиганда к координационно-связанному изменяются порядки связей лиганда.

В $ZnSO_4 \cdot 2C_8H_7N_3O_5$ порядок связи ($N^{16}C^{15}$) в координированной форме ($W=1,2547$) больше, чем в фуразолидоне ($W=1,0688$); - порядки связей $C^{15}O^2$ и $N^{13}H^{17}$ заметно уменьшаются в $ZnSO_4 \cdot 2C_8H_7N_3O_5$ по сравнению с фуразолидоном: $W(C^{15}O^2)$ изменяется от 1,7911 до 1,4435, а $W(N^{13}H^{17})$ от 0,94748 до 0,92881; - порядки связей $N^{14}N^{13}$, $C^{12}H^4$, $C^{12}C^{10}$, C^9H^5 , C^7C^8 , C^7H^6 ,

- порядок связи C^8N^{19} в свободном лиганде ($W=0,96022$) и заметно ослабевает при координации ($W=0,87585$); - порядки связей упрочняются связи: $C^{15}N^{14}$ ($W =$ от 1,0067 до 1,0859) и C^8O^{11} ($W=$ от 1,0622 до 1,0908); - порядки связей $N^{13}C^{12}$, $N^{14}H^3$ и $N^{19}O^{20}$ также повышаются: $W(N^{13}C^{12})$ от 1,8207 до 1,8629, $W(N^{14}H^3)$ от 0,93619 до 0,94507 и $W(N^{19}O^{20})$ от 1,4362 до 1,4993; - порядки связей $C^{10}O^{11}$ ($W=$ от 1,0568 до 1,1144), и C^9C^7 ($W=$ от 1,2271 до 1,2435) упрочняются; - порядки связей $C^{16}H^{18}$ и $N^{19}O^1$ также уменьшаются: $W(C^{16}H^{18})$ от 0,94953 до 0,96600 и $W(N^{19}O^1)$ от 1,4617 до 1,5094; - порядок связи металл-лиганд равен $W(ZnN)=0,54246$.

Таблица 2

Вычисленные значения порядков связей в $C_8H_7N_3O_5$ и $ZnSO_4 \cdot 2C_8H_7N_3O_5$

Связи	Порядок (W)		Связи	Порядок (W)	
	$C_8H_7N_3O_5$	$ZnSO_4 \cdot 2C_8H_7N_3O_5$		$C_8H_7N_3O_5$	$ZnSO_4 \cdot 2C_8H_7N_3O_5$
$C^{16}H^{18}$	0,94953	0,96600	C^9H^5	0,95853	0,95306
$C^{16}H^{17}$	0,94748	0,92881	C^9C^7	1,2271	1,2435
$C^{16}C^{15}$	1,0688	1,2547	C^7H^6	0,95870	0,95336
$C^{15}O^2$	1,7911	1,4435	C^7C^8	1,6341	1,5925
$C^{15}N^{14}$	1,0067	1,0859	C^8O^{11}	1,0622	1,0908
$N^{14}H^3$	0,93619	0,94507	C^8N^{19}	0,96022	0,87589
$N^{14}N^{13}$	1,0494	1,0291	$N^{19}O^1$	1,4617	1,5094
$N^{13}C^{12}$	1,8207	1,8629	$N^{19}O^{20}$	1,4362	1,4993
$C^{12}H^4$	0,94743	0,94225	$C^{22}O^{21}$	1,4451	1,4494
$C^{12}C^{10}$	1,0980	1,0215	$H^{23}C^{22}$	1,4242	1,4253
$C^{10}O^{11}$	1,0568	1,1144	ZnN		0,54246
$C^{10}C^9$	1,5966	1,5852			

Значения эффективных зарядов на атомах фуразолидона и в его комплексах с солями цинка представлены в таблице 3. Если сопоставить рассчитанные значения эффективных зарядов на атомах в $C_8H_7N_3O_5$ и $ZnSO_4 \cdot 2C_8H_7N_3O_5$ эффективные заряды на атомах изменяются следующим образом: наиболее сильное изменение претерпевают заряды на атомах N^{14} и C^{12} , так как заряд на атоме азота N^{14} изменяется с положительного в лиганде (0,21) на

отрицательный в комплексе (-0,19), а заряд атома C^{12} наоборот, повышается с отрицательного в лиганде на положительный в комплексе (от - 0,01 до 0,04); заряды на атомах H^{18} , H^{17} , C^{16} , C^{15} , O^2 , H^3 , H^4 , C^9 , C^8 , N^{13} , C^{10} , C^7 , H^6 , H^5 , N^{19} , O^1 и O^{20} изменяются незначительно; заряд на атоме O^{11} остается неизменным, как в хлоридном комплексе; заряд на атоме цинка повышается по сравнению с хлоридным комплексом (от 0,28 до 0,34).

Эффективные заряды на атомах $C_8H_7N_3O_5$ и $ZnSO_4 \cdot 2C_8H_7N_3O_5$

Атомы	Заряды		Атомы	Заряды	
	$C_8H_7N_3O_5$	$ZnSO_4 \cdot 2C_8H_7N_3O_5$		$C_8H_7N_3O_5$	$ZnSO_4 \cdot 2C_8H_7N_3O_5$
H ¹⁸	0,17	0,21	C ⁹	-0,11	-0,08
H ¹⁷	0,18	0,24	C ⁸	0,10	0,12
C ¹⁶	-0,39	-0,34	C ⁷	-0,03	-0,03
C ¹⁵	0,49	0,55	H ⁶	0,08	0,09
O ²	-0,38	-0,30	H ⁵	0,08	0,08
N ¹⁴	0,21	-0,19	N ¹⁹	1,56	0,58
H ³	0,16	0,17	O ¹	-0,36	-0,35
N ¹³	-0,05	-0,07	O ²⁰	-0,37	-0,36
H ⁴	0,05	0,06	C ²²	-0,03	-0,03
C ¹²	-0,01	0,04	O ²¹	-0,34	-0,33
O ¹¹	-0,17	-0,17	H ²³	0,08	0,09
C ¹⁰	0,19	0,17	Zn		0,34

Таким образом, проведенное квантово-химическое исследование пространственного и электронного строения координационного соединения сульфата цинка с фуразолидоном показало, что при координации основное изменение претерпевают длины и порядка CO, CC, NC, CN и NN. Так связи CO, CC и NC, ослабевают, а связи CN и NN упрочняются.

Изменение степени ионности связи Zn-O обусловлено изменением степени ионности связей CO и NN. Это по-видимому, происходит из-за уменьшения эффективных отрицательных зарядов на атомах кислорода и углерода карбонильной группы.

Кроме того, надо подчеркнуть, что при координации центрального атома с атомами кислорода и азота в комплексе при координации (Zn-N) порядок связи C¹⁵O² повышается, в связи с этим, порядки связей C¹⁶C¹⁵ и N¹³C¹² также повышаются, а порядок связи C¹²C¹⁰ ослабляется.

Отсюда можно сделать вывод о том, что при координации с изменением длины и порядки вышеуказанных связей, заметно изменяются эффективные заряды на атомах N¹³, C¹², N¹⁴, C¹⁰ и C⁸, отметим, что

атом O¹¹ не участвует на координации, так как не изменяется его эффективный заряд.

Таким образом, квантово-химические расчеты показывают, что при координации лиганда с солями переходных металлов вступает монодентатно.

Литература:

1. Hyper Chem Version 7,5 © Copyright. - 2005. HyperCube, Inc.
2. Атлас электронных спектров 5-нитрофурановых соединений. / Эйбус Я.А., Экмане А.Я., Венгер К.К., Гиллер С.А. Рига. «Зинатне». - 1968. - С. 9-12.
3. Саруханов М.А., Камалов Ж.К., Сливко С.А. Электронное строение и колебательный спектр семикарбазида // Журнал структурной химии, 1992, т. 33, №5. - С. 37-47.
4. Осмонканова Г.Н., Абдулазизов Т.А., Сатывалдиев А.С., Койчиева Л.Б. Фазовый состав и дисперсность продуктов совместного электроискрового диспергирования меди с никелем и цинком. // Республиканский научно-теоретический журнал «Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана», №4. - Бишкек, 2016 год. - С.65-68.

Рецензент: д.хим.н., профессор Алтыбаева Д.Т.