

## Разнолигандные комплексы цинка, ртути с гексаметилентетрамином и диметилсульфоксидом

Туленбаева М. А.

Туленбаева Мавлюда Абдыганиевна / Tulenbaeva Mavluda Abdyganievna - кандидат химических наук, доцент, кафедра естественнонаучных дисциплин, медицинский факультет, Ошский государственный университет, г. Ош, Кыргызская республика

**Аннотация:** рассмотрено пространственное и электронное строение разнолигандных комплексов хлорида цинка, ртути с гексаметилентетрамином и диметилсульфоксидом. Рассчитаны электронные и геометрические параметры комплексов полуэмпирическим квантово-химическим методом РМб. Установлено, что в октаэдрических комплексах цинка и ртути реализуется монодентатная координация гексаметилентетрамина и диметилсульфоксида.

**Ключевые слова:** разнолигандные комплексы, хлориды цинка и ртути, гексаметилентетрамин, диметилсульфоксид, октаэдр, квантово-химический расчет, метод РМб.

При исследовании тройной системы, состоящей из хлорида цинка (или ртути) и гексаметилентетрамина, в диметилсульфоксидной среде при 25°C, авторами работы [1] методом растворимости установлено образование комплексных соединений состава:  $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ ,  $[\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ . Выявлено, что эти комплексы обладают антимикробными и антисептическими свойствами.

В данной работе с применением квантово-химического расчета, изучено пространственное и электронное строение моделей разнолигандных комплексных соединений хлоридов цинка, ртути с гексаметилентетрамином и диметилсульфоксидом следующего состава:  $[\text{MeCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ , где Me = Zn, Hg. Расчеты проводили с помощью программы «Spartan», используя полуэмпирический метод расчета РМб [2].

Рассчитанная равновесная конфигурация разнолигандных комплексов  $[\text{MeCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$  показана на рис. 1. В комплексах к центральному атому металла (Zn или Hg) молекулы лигандов координируются монодентатно—гексаметилентетрамина через атомы азота, а диметилсульфоксиды через атомы кислорода сульфогруппы. Центральный атом металла имеет октаэдрический полиэдр, образованный двумя атомами хлора, двумя атомами азота молекулы гексаметилентетрамина и двумя атомами кислорода молекулы диметилсульфоксида.

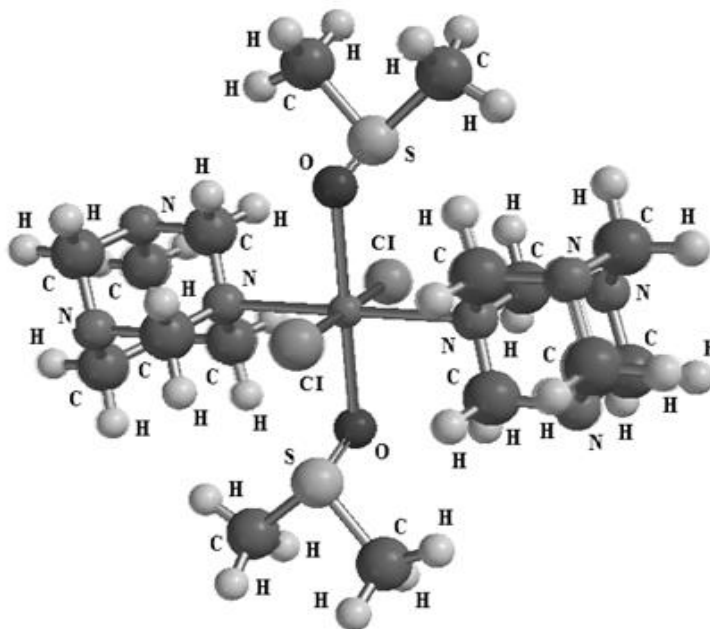


Рис. 1. Равновесная конфигурация разнолигандного комплекса  $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$

В таблице 1 приведены электронные характеристики разнолигандных комплексах цинка, ртути с диметилсульфоксидом и гексаметилентетрамином.

Анализ распределения эффективных зарядов в атомах комплексов показывает, что положительные заряды сосредоточены в атомах металлов (цинка и ртути), серы и водорода, а отрицательные заряды имеют атомы азота, кислорода и углерода. Образование комплекса приводит к перераспределению электронной плотности в лигандах таким образом, что заряды на атомах кислорода и азота, через которые происходит координация молекулы к атому цинка и ртути, становятся более положительными (-0,39 в

гексаметиленetetраамине и -0,24, -0,22 в комплексах атоме азота; -0,75 в диметилсульфоксиде и -0,69, -0,72 в комплексах атоме кислорода). Заряды на атоме серы незначительно повышаются (от 1,09 в свободном диметилсульфоксиде, до 1,19 в комплексе цинка, 1,21 в комплексе ртути). В атоме углерода заряды незначительно понижаются в комплексах (-0,74 в комплексе цинка, -0,76 в комплексе ртути) по сравнению со свободным лигандом (-0,73), а положительные заряды атомов водорода незначительно изменяются (0,19; 0,20).

Таблица 1. Электронные характеристики разнолигандных комплексов цинка, ртути с диметилсульфоксидом и гексаметилентетраамином

Соединения	Заряды на атомах комплекса							
	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub>			M e	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO			
	N	C	H		O	S	C	H
(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	- 0,39	- 0,04	0, 150	-	-	-	-	-
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	-	-	-	-	0,75	1,09	0,73	0,19; 0,18
[ZnCl <sub>2</sub> ·2(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub> ·2(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S O]	- 0,24; - 0,41;	- 0,05; - 0,04;	0, 0,14; 0, 19	0, 41	- 0,69	1, 19	- 0,74	0,19
[HgCl <sub>2</sub> ·2(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub> ·2(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO]	- 0,22; - 0,40	- 0,04; - 0,07	0, 14; 0, 16; 0, 21	0, 54	- 0,72	1, 27	- 0,76	0,20; 0,19

Рассчитанные длины связей разнолигандных комплексов с гексаметилентетраамином и диметилсульфоксидом даны в таблице 2. В комплексах цинка длина связей Me-O и Me-N длиннее на 0,146Å и 0,071Å, чем в комплексах ртути. Это показывает, что связи Hg-O и Hg-N в комплексе ртути [HgCl<sub>2</sub>·2(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>·2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO] более прочные, чем в комплексах цинка. Связи Me-Cl наоборот более прочные в комплексе цинка (2,211Å), чем в комплексе ртути (2,231Å).

Молекулы гексаметилентетрамина координируются монодентатно к центральному атому, что приводит к изменению длины трех C-N связей (1,410Å, 1,414Å, 1,416Å) по сравнению со свободной молекулой (1,44Å), в комплексе цинка укорачивается больше до 0,046Å, чем в комплексе ртути до 0,032Å.

Связи S=O в координированных молекулах диметилсульфоксида также изменяются по сравнению с некоординированной молекулой диметилсульфоксида, в комплексе цинка укорачивается до 0,041Å, а в комплексе ртути до 0,043Å. Связи S-C наоборот удлиняются до 0,023 Å по сравнению со свободной молекулой. В остальных связях значительных изменений значений длин связей молекул гексаметилентетрамина и диметилсульфоксида при координации центральным атомом не происходит.

Таблица 2. Длины связей разнолигандного комплекса хлорида цинка, ртути с диметилсульфоксидом и гексаметилентетраамином

Связи	Длина связи, в ангстремах			
	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub> [3-4]; (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO [5]	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub> ; (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	[ZnCl <sub>2</sub> ·2(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub> ·2(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO]	[HgCl <sub>2</sub> ·2(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub> ·2(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO]
	Экспер. (рентгеноструктурный анализ)	Расчетный	Расчетный	Расчетный
Me-O	-	-	2,30Å	2,15 Å
Me-Cl	-	-	2,21Å	2,23 Å
Me-N	-	-	2,35Å	2,28 Å
C-N	1,44 Å	1,51Å	1,41-1,46Å	1,42-1,46 Å
C-H	1,17 Å	1,11Å	1,10Å	1,10Å
S=O	1,47 Å	1,49Å	1,46Å	1,457Å
S-C	1,82 Å	1,82 Å	1,83Å	1,826Å
C-H	1,08 Å	1,10Å, 1,09Å	1,09Å; 1,09Å	1,09Å

В таблице 3 приведены экспериментальные и вычисленные валентные углы свободных молекул гексаметилентетрамина, диметилсульфоксида и разнолигандного комплекса хлорида цинка, ртути с гексаметилентетраамином и диметилсульфоксидом.

Для комплекса хлорида цинка валентные углы  $\angle$  OMeO, OMeCl, MeNC, MeOS близки к октаэдрическим, отклонение не менее  $5^\circ$ , а для комплексных соединений ртути отклонения ниже от указанных углов октаэдрического и достигают до  $3-4^\circ$ . Искажение в валентных углах координационного полиэдра для молекулы диметилсульфоксида в комплексе ртути наименьшее (табл. 3). Координационные полиэдры цинка и ртути имеют правильные октаэдрические строения, так как центральные атомы комплексообразователи имеют атомную конфигурацию  $3d^{10}, 5d^{10}$ .

Таблица 3. Валентные углы разнолигандного комплекса хлорида цинка и ртути с диметилсульфоксидом и гексаметилентетрамином

Углы	Валентные углы			
	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ [3-4]; $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ [5]		$[\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$	$[\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$
	Эксперим. (рентгеноструктурный анализ)	Расчет	Расчет	Расчет
<b>OMeO</b>	-	-	85,6°	87,4°
<b>ClMeC</b>	-	-	85,1°	86,05°
<b>I</b>				
<b>NMeN</b>	-	-	179,2°	179,4°
<b>ClMeN</b>	-	-	88,4°, 91,6°	89,8°
<b>OMeN</b>	-	-	90,3°	90,2°
<b>ClMeO</b>	-	-	94,7°; 179,8°	93,8°; 179,3°
<b>MeNC</b>	-	-	104,9°; 107,9°	107,6°(2), 110,8°
<b>MeOS</b>	-	-	110,5°	116,7°
<b>CNC</b>	107,2°	108,7°	111,0°, 111,2°, 113,5°	93,3°
<b>NCN</b>	113,6°	111,9°	108,5°; 109,4, 107,7°	110,3°
<b>HCH</b>	-	107,2°	104,7-105,7°	104,7; 105,3°
<b>O-S-C</b>	96,2°	106,9°	107,5°, 107,0°	107,0°
<b>C-S-C</b>	106,4°	98,0°	92,0°	92,1°
<b>S-C-H</b>	107,3°	109,4°; 111,0°; 113,1°	109,2°, 109,3°, 109,6°	109,3°, 108,7°, 109,8°
<b>H-C-H</b>	-	108,3°; 108,4°; 106,4°	109,2°; 109,3°; 110,5°	109,2°; 110,5°

Таким образом, с применением полуэмпирического квантово-химического расчета строений  $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ ,  $[\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$  показано, что в разнолигандных октаэдрических комплексных соединениях переходных металлов (цинка и ртути) с гексаметилентетрамином и диметилсульфоксидом реализуется монодентатная координация лиганда. Расчетные данные удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными рентгеноструктурного анализа.

### Литература

1. Иманакунов Б. И., Токтоматов Т. А., Орозалиева Б. Б., Ившинхорлоогийн С. Взаимодействие гексаметилентетрамина и диметилсульфоксида с неорганическими солями. Бишкек: Илим, 1994. С. 224.
2. Spartan 14. Version 1.1.0., 2013.
3. Dickinson R. J., Raymond A. L. The crystal structure of hexamethylenetetramine // J. Ann. Chem.Soc. -1923. V. 45. № 1. P. 22-29.
4. Jonel H. W., Mark H. Rontgenographische Bestimmung der struktur formel des hexamethylenetetramine // Z. Phys chem. Leipzig, 1923. V. 107. S. 181-218.
5. Thomas R., Shoemaker C. B., Erike K. The molecular and crystal structure of dimethylsulfoxide  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ // Actacrystallorg, 1966. V. 21. № 21. F. 12-20.