

**Строение разнолигандных комплексных соединений хлорида и бромида кобальта с гексаметилентетрамином и диметилсульфоксидом.**  
**Structure of heteroligand complex compounds of cobalt chloride and cobalt bromide with hexamethylenetetramine and dimethylsulfoxide**

**Туленбаева М. А.**

*Туленбаева Мавлюда Абдыганиевна / Tulenbaeva Mavluda Abdyganyevna - кандидат химических наук, доцент,  
кафедра химии,  
естественно-технический факультет,  
Жалал-Абадский государственный университет, г. Жалал-Абад, Кыргызская Республика*

**Аннотация:** с целью изучения пространственного и электронного строения проведено квантово-химическое исследование комплексов хлоридов и бромидов кобальта с гексаметилентетрамином и диметилсульфоксидом. Показано образование двухядерных разнолигандных комплексов  $[2CoX_2 \cdot (CH_2)_6N_4 \cdot 4(CH_3)_2SO]$ ,  $X = Cl, Br$ . Установлено, что связи металл – гексаметилентетрамин имеют меньшую прочность по сравнению со связями металл – диметилсульфоксид.

**Ключевые слова:** комплексные соединения, лиганды, гексаметилентетрамин, диметилсульфоксид, хлорид и бромид кобальта, программа Spartan 14, метод PM6, длина связи, валентные углы, эффективные заряды, дипольный момент, энергия образования.

Согласно принципам теории химического строения, свойства всякого соединения определяются пространственным расположением атомов в молекуле, т. е. электронной конфигурацией молекул. Поэтому квантово-химическое исследование электронного и пространственного строения лигандов и комплексных соединений является очень актуальной задачей неорганической химии.

Авторами работ [1, с. 31-32] методом изотермической растворимости при 25°C и 50°C были изучены системы хлорида и бромида кобальта с диметилсульфоксидом и гексаметилентетрамином. Установлено образование комплексных соединений кобальта:  $[2CoCl_2 \cdot (CH_2)_6N_4 \cdot 4(CH_3)_2SO]$  и  $[2CoBr_2 \cdot (CH_2)_6N_4 \cdot 4(CH_3)_2SO]$ . Экспериментально предложены схемы строения полученных комплексных соединений кобальта, в которых гексаметилентетрамин выполняет роль мостикового лиганда между двумя атомами кобальта. С целью подтверждения предложенной структуры комплексного соединения хлорида кобальта  $[2CoCl_2 \cdot (CH_2)_6N_4 \cdot 4(CH_3)_2SO]$ , также проведено экспериментальное рентгеноструктурное исследование монокристаллов [1, с. 60-61]. В структуре комплексного соединения имеется два кристаллографически и химически неэквивалентных атома кобальта. Координационный полиэдр атома Co (I) – октаэдр, образованный четырьмя атомами кислорода сульфоксидной группы диметилсульфоксида, атомом хлора и атомом азота молекул гексаметилентетрамина. Второй атом кобальта (2) координирован тетраэдрически тремя атомами хлора и одним атомом азота гексаметилентетрамина. Молекула гексаметилентетрамина выполняет роль мостика.

В данной работе в приближении методом PM6 [2] проведен квантово-химический расчет модели разнолигандных комплексов  $[2CoX_2 \cdot (CH_2)_6N_4 \cdot 4(CH_3)_2SO]$ , где  $X = Cl, Br$ . Расчеты проводили новой современной программой Spartan 14 [2]. Полученная равновесная конфигурация комплексов  $[2CoX_2 \cdot (CH_2)_6N_4 \cdot 4(CH_3)_2SO]$ , где  $X = Cl, Br$  показана на рисунке 1.

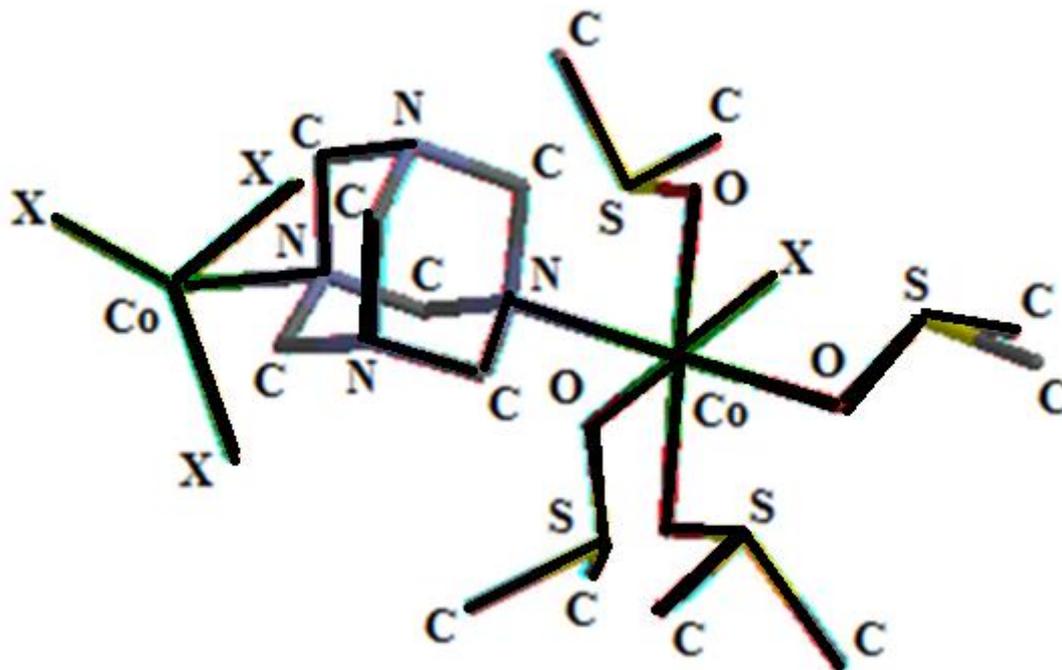


Рис. 1. Равновесная конфигурация разнолигандного комплекса  $[2\text{CoX}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ , где X – Cl, Br

Комплексное соединение состоит из двух химически неэквивалентных атомов кобальта, имеющих неодинаковую координацию. Атомы кобальта координируют разное количество лигандов, и эти лиганды имеют разную природу. Первый атом кобальта (I) образует октаэдрический полиэдр с атомом азота молекулы гексаметилентетрамина, четырьмя атомами кислорода сульфоксидной группы и атомом хлора (или брома). Второй атом кобальта Co (II) координирует три атома хлора (или брома) и атом азота молекулы гексаметилентетрамина с образованием тетраэдрического полиэдра вокруг центрального атома. Группировка атомов  $\text{CoO}_4\text{NX}$  представляет собой искаженный октаэдр, а группировка  $\text{CoX}_3\text{N}$  сильно искаженный тетраэдр. Рассчитанные геометрические параметры даны в таблице 1. В комплексном соединении два полиэдра кобальта связываются через атомы азота молекулы гексаметилентетрамина, образуя двудерный комплекс, и расстояние между двумя атомами Co.....Co равно 6,279 Å.

Если рассмотреть длину связей металл - кислород для исследованных координационных соединений, то следует отметить, что центральный атом кобальта образует неравноценные связи с атомами кислорода молекулы диметилсульфоксида. Например, в комплексе  $[2\text{CoCl}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$  связи кобальт-диметилсульфоксид имеют разные значения 2,219Å; 2,238Å; 2,261Å (2). Такие различия сохраняются и в комплексах бромидов кобальта (табл. 1).

Если рассмотреть длины связей кобальт - азот, то они также различаются. Длина связи кобальт (I) - гексаметилентетрамин короче, чем длина связи гексаметилен - кобальт (II) (разница составляет – 0,326Å хлоридных комплексах, а в бромидных 0,430 Å). При комплексообразовании связи металл – гексаметилентетрамин для тетраэдрического полиэдра становятся длиннее, что показывает на уменьшение прочности данной связи, чем связи металл – гексаметилентетрамин октаэдрического полиэдра комплекса.

При координации рассчитанные геометрические параметры лигандов изменяются незначительно. Анализ изменений в геометрии лигандов показывает, что наблюдается незначительное изменение длин связей SO, SC диметилсульфоксида в комплексах  $[2\text{CoX}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ , где X – Cl, Br. Связи SO укорачивается приблизительно на 0,048Å, а связи CS удлиняются на 0,026Å по сравнению со свободной молекулой диметилсульфоксида. У гексаметилентетрамина длина связей CN в комплексных соединениях хлорида кобальта укорачивается до 0,029Å, а у бромидов кобальта до 0,032Å, чем в свободной молекуле.

Таблица 1

Расчетные и экспериментальные [1] длины связей разнолигандного комплекса  $[2CoX_2 \cdot (CH_2)_6 N_4 \cdot 4(CH_3)_2SO]$ , где X – Cl, Br

Связи	Длина связи, в ангстремах			
	$(CH_2)_6 N_4, (CH_3)_2SO$	$[2CoCl_2 \cdot (CH_2)_6 N_4 \cdot 4(CH_3)_2SO]$		$[2CoBr_2 \cdot (CH_2)_6 N_4 \cdot 4(CH_3)_2SO]$
		Расчет	Расчет	Эксперим. [1]
Co-O	-	2,219Å; 2,238Å; 2,261Å (2)	2,116Å	2,222Å; 2,275Å; 2,259Å; 2,300 Å
Co-Cl	-	2,164Å; 2,196Å; 2,157Å; 2,199Å	2,333Å 2,255 Å (II)	2,328Å, 2,820Å; 2,810Å; 2,896Å
Co-N	-	2,265Å; 2,591Å (II)	2,309Å 2,108Å (II)	2,299Å; 2,629Å(II)
C-N	1,456Å	1,427Å; 1,431Å; 1,434Å	1,445- 1,538Å	1,429Å; 1,424Å
C-H	1,099Å	1,096Å; 1,092Å	-	1,098Å
S=O	1,500Å	1,460Å (2); 1,458Å (2)	1,526Å	1,458Å(2); 1,459Å; 1,460 Å
S-C	1,809°	1,826-1,835Å	2,108Å	1,827-1,834Å
C-H	1,092Å, 1,093Å	1,096Å; 1,095Å	-	1,098Å; 1,097Å
Co...Co	-	6,279Å	6,175Å	6,363Å

Для разнолигандного комплекса хлорида кобальта в октаэдрическом полиэдре валентные углы OCoO, OCoCl, ClCoN, NCoO имеют незначительные отклонения по сравнению с соответствующими углами правильного октаэдра, в тетраэдрическом полиэдре идет сильное искажение углов ClCoCl, ClCoN, который составляет от 7° до 10° по сравнению с геометрией правильного тетраэдра. Для комплексного соединения бромиды кобальта эти отклонения еще более значительны и достигают до 15°. Искажение в валентных углах координационного октаэдрического полиэдра для молекулы диметилсульфоксида в комплексе кобальта достигают до 2,66° (табл. 2), по сравнению с геометрией октаэдра.

Таблица 2  
Расчетные валентные углы разнолигандного комплекса  
 $[2CoX_2 \cdot (CH_2)_6 N_4 \cdot 4(CH_3)_2SO]$ , где X – Cl, Br

Углы	Валентные углы		
	$(CH_2)_6 N_4; (CH_3)_2SO$	$[2CoCl_2 \cdot (CH_2)_6 N_4 \cdot 4(CH_3)_2SO]$	$[2HgBr_2 \cdot (CH_2)_6 N_4 \cdot 4(CH_3)_2SO]$
		Расчетный	Расчетный
OCoO	-	89,47°; 89,33°; 92,66 °; 177,21°	89,33°; 89,47°; 89,88°; 91,26°; 92,66°
ClCoCl	-	122,53°; 108,78°; 122,07°	52,15°; 51,07°; 100,35°
ClCoN	-	89,48°	89,48°
OCoN	-	90,59°; 90,60°; 90,53°; 178,14°	90,60°; 90,59°; 90,53°; 178,14°
ClCoO	-	86,31°; 88,66°; 91,15°; 178,97°	88,66°; 86,31°; 91,15 °; 178,97°
CoNC	-	110,32°; 107,95°; 107,83°	107,95°; 107,83°; 110,32°
CoOS	-	110,86°; 110,76°; 113,21°; 111,75°	110,76°; 110,86°; 111,75°; 113,21 °
CNC	109,9°	108,88°; 107,35°; 109,16°; 110,36°; 110,30°; 111,45 °	110,30°; 111,45°; 108,88°; 112,70°; 115,37°; 112,70°
NCN	110,23°	104,17 °; 104,11°; 109,40°; 110,23°; 109,48°	110,23°; 104,11°; 104,04°; 104,17°; 104,48
HCH	104,49°	106,04-106,35°	106,51°; 106,26°; 106,12°; 105,04°
O-S-C	107,50°	106,87-108,15°	107,00-108,15°
C-S-C	95,76°	91,68-91,96°	91,68-92,71°
S-C-H	108,58-109,97°	107,84-109,82°	107,84-109,82°

<b>H-C-H</b>	109,31-110,09°	108,66-110,77°	109,34-110,74°
<b>CiCoN (II)</b>	-	80,36°; 83,41°; 80,23°	74,95°; 79,90°; 74,58°

Значения вычисленных эффективных зарядов всех атомов исследованных координационных соединений даны в таблице 3. В разнолигандном комплексном соединении положительные заряды имеют атомы кобальта, серы и водорода, а отрицательные заряды у атомов галогена (хлора и брома), кислорода, углерода и азота. Эффективные заряды атомов углерода гексаметилентерамина при координации становятся неодинаковыми. Разница в значениях эффективных зарядов углерода составляет от (-0,066) до (-0,435). При координации диметилсульфоксида также изменяется заряд на атоме углерода от (-0,395) до (-0,435), и заряды атома азота гексаметилентетрамина изменяются от (-0,120) до (-0,138) в лиганде. Эти изменения происходят за счет перегруппировки электронной плотности в атомах лиганда при координации к центральным атомам.

Таблица 3  
Значения эффективных зарядов разнолигандных комплексов  $[2CoX_2 \cdot (CH_2)_6N_4 \cdot 4(CH_3)_2SO]$ , где X – Cl, Br

Соединения	Заряды								
	$(CH_2)_6N_4$				$(CH_3)_2SO$				
	N	C	H	X	Me	O	S	H	C
$(CH_3)_2SO$	-	-	-	-	-	-0,694	0,942	0,077; 0,086 0,092	-0,379
$(CH_2)_6N_4$	-0,108	-0,087	0,079	-	-	-	-	-	-
$[2CoCl_2 \cdot (CH_2)_6N_4 \cdot 4(CH_3)_2SO]$	-0,119; -0,127; -0,124; -0,070	-0,138; -0,125; -0,126 -0,135; -0,194;	0,074 ; 0,077 ; 0,095 ; 0,104 ; 0,111 ; 0,114	Октаэд р -0,478 Тетраэ д -0,036 -0,162 -0,063	0,15 7	-0,564; -0,632; -0,588; -0,608;	1,021; 1,056; 0,999; 1,023	0,074; 0,094; 0,104; 0,105; 0,111; 0,114	-0,400; -0,408; -0,388; -0,427; -0,434; -0,419
$[2CoBr_2 \cdot (CH_2)_6N_4 \cdot 4(CH_3)_2SO]$	-0,120; -0,122; -0,125; -0,138 -0,066	-0,426; -0,407; -0,387; -0,395; -0,435	0,070 ; 0,091 ; 0,103 ; 0,112 ; 0,154	Октаэд р -0,522 Тетраэ д -0,081; -0,094 (- 0,124)	0,16 8	-0,563; -0,589; -0,610; -0,634	0,634; 0,957; 1,039; 1,057	0,070; 0,091; 0,154; 0,112; 0,103; 0,112	-0,387; -0,406; -0,426; -0,407; -0,435; -0,395

Таким образом, расчетным способом показано образование двудерных разнолигандных комплексов хлорида и бромида кобальта с гексаметилентетрамином и диметилсульфоксидом состава  $[CoX \cdot 4(CH_3)_2SO \cdot (CH_2)_6N_4 \cdot CoX_3]$ , где X – Cl, Br. Установлено, что комплексообразование приводит к образованию непрочной связи металл – гексаметилентетрамин по сравнению со связями металл – диметилсульфоксид, наблюдается заметное искажение координационного полиэдра соединения тетраэдрического строения.

#### Литература

1. Иманакунев 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., © Copyright. – 2013. Wave Function, Inc.