

Туленбаева М.А., Камалов Ж.К., Омурзакова Г.Г.

ЦИНК ХЛОРИДИНИН КОМПЛЕКСИНИН КАЛИЙ АСПАРАГИНАТЫ МЕНЕН ТҮЗҮЛҮШҮ

Туленбаева М.А., Камалов Ж.К., Омурзакова Г.Г.

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА ХЛОРИДА ЦИНКА С АСПАРАГИНАТОМ КАЛИЯ

M. Tulenbaeva, Zh. Kamalov, G. Omurzakova

STRUCTURE OF ZINC CHLORIDE COMPOUND WITH POTASSIUM ASPARTATE

УДК: 54:546.47;546.32

Цинк хлориди менен калий аспарагинатынын координациялык бирикмесинин мейкиндиктик жана электрондук түзүлүшү караган. Калий аспарагинаты $KC_4H_6NO_4$ жана $K_2[ZnCl_2 \cdot 2C_4H_6NO_4]$ координациялык бирикмесинде цинк атому менен аспарагинат анионунун моно- жана бидентаттык координациясынын электрондук жана геометриялык түзүлүшү молекулалык орбиталдар методунун жакындаштырылган MNDO/d ыкмасы боюнча эсептелген. Изилдөөнүн жыйынтыгы, аспарагинат аниону менен калийдин байланышы иондук экендигин көрсөттү. Комплекстик анион $[ZnCl_2 \cdot (C_4H_6NO_4)_2]^{2-}$ эки варианттагы мейкиндиктик түзүлүшкө ээ. Тетраэдрдик комплексте – цинктин атому менен эки аспарагинат аниону монодентанттуу карбоксил группасындагы кычкылтектер атому аркылуу, ал эми октаэдрдик комплексте – цинктин атому менен эки аспарагинат аниону бидентанттуу карбоксил группасындагы кычкылтектер атому жана аминогруппадагы азоттун атому аркылуу координацияланары аныкталды. Октаэдрдик комплекстин $K_2[ZnCl_2 \cdot 2C_4H_6NO_4]$ металл-лиганд байланышынын узундугу жана тартиби, тетраэдрдикке салыштырганда бекем.

Негизги сөздөр: координациялык бирикме, цинк хлориди, калий аспарагинаты, тетраэдр, октаэдр, кванттык-химиялык эсептөө, MNDO/d методу.

Рассмотрено пространственное и электронное строение координационного соединения хлорида цинка с аспарагинатом калия. Расчитано электронное и геометрическое строение аспарагината калия $KC_4H_6NO_4$ и координационного соединения $K_2[ZnCl_2 \cdot 2C_4H_6NO_4]$ при моно- и бидентатной координации аниона аспарагината атомом цинка методом молекулярных орбиталей в приближении MNDO/d. Результаты исследования показали, что связь аниона аспарагината с калием – ионная. Комплексный анион $[ZnCl_2 \cdot (C_4H_6NO_4)_2]^{2-}$ имеет два варианта пространственного строения. Тетраэдрическом комплексе – два аниона аспарагината монодентатно координируются атомом цинка, через атомы кислорода карбоксильной группы, а в октаэдрическом – аспарагинат анионы координируются атомом цинка, как бидентатный лиганд через атомы кислорода карбоксильной группы и атомы азота аминогруппы. Длина и порядок связи металл-лиганд прочнее в октаэдрических комплексах $K_2[ZnCl_2 \cdot 2C_4H_6NO_4]$, по сравнению с тетраэдрическим.

Ключевые слова: координационное соединение, хлорид цинка, аспарагинат калия, тетраэдр, октаэдр, квантово-химический расчет, метод MNDO/d.

This article discusses spatial and electronic structure of zinc chloride coordination compound with potassium aspartate. Electronic and geometric structure of potassium aspartate $KC_4H_6NO_4$ and coordination compound $K_2[ZnCl_2 \cdot 2C_4H_6NO_4]$ was calculated in mono- and bidentate coordination of aspartate anion with zinc atom using molecular orbitals method in MNDO/d approximation. The study revealed that the aspartate anion-potassium bond is an ionic bond. Complex anions have 2 varieties of spatial structure. In tetrahedral complexes, two aspartate anions are monodentately coordinated by zinc atom through the carboxyl group oxygen atoms, whereas in octahedral complexes, aspartate anions are coordinated by zinc atom as bidentate ligands through the carboxyl group oxygen atoms and amino nitrogen atoms.

Key words: coordination compounds, zinc chloride, potassium asparaginate, tetrahedron, octahedron, quantum chemical calculations, MNDO/d method.

Авторами работы [1] впервые изотермическим методом растворимости при 25°C изучены гетерогенные равновесия в водных системах, включающих L-аспарагинат калия и хлориды цинка и установлено образование новых комплексных соединений: $ZnCl_2 \cdot 2KC_4H_6NO_4$; $ZnCl_2 \cdot KC_4H_6NO_4 \cdot 2H_2O$. Проведены биологические испытания нового комплекса аспарагината калия – $ZnCl_2 \cdot 2KC_4H_6NO_4$ и результаты показали, что соединение относится к классу малотоксичных веществ ($LD_{50}=2134$) и изучена его физиологическая активность – обладает гипогликемическим действием, может применяется при сахарном диабете [2]. С целью выяснения природы и места локализации координационной связи с синтезированного соединения авторами [3], также были сняты ИК - спектры и проанализированы. Сравнение спектров аспарагината калия и спектров его соединений с хлоридами биометаллов показало, что наблюдаемые смещения полос поглощения валентных колебаний амин- и карбоксильной группы свидетельствуют об образовании связей молекул аспарагината калия с катионами через атом азота аминогруппы и кислорода карбоксильной группы.

Методом молекулярных орбиталей в приближении MNDO/d проведен квантово-химический расчет [4] ли-

гандов аспарагиновой кислоты, аспарагината калия и координационного соединения $K_2[ZnCl_2 \cdot 2C_4H_6NO_4]$.

Ранее в экспериментальных работах [5] предполагалось, что аспарагиновая кислота как двухосновная аминокислота обладает выраженными кислотными свойствами, образуя с основаниями соли содержащие анионы аспарагината $C_4H_6NO_4^-$, например, аспарагинат калия $C_4H_6NO_4K$. Поэтому представляло интерес провести расчетные исследования по определению ионной составляющей в образовании связи металл-аспарагинат [4].

Равновесные конфигурации, соответствующие минимуму потенциальной энергии для лигандов аспарагиновой кислоты, аспарагината калия показана на рисунке 1, а для комплексного иона $[ZnCl_2 \cdot (C_4H_6NO_4^-)_2]^{2-}$ на рисунке 2. а,б) при монодентатной и бидентатной координации аниона аспарагината катионом цинка.

В таблицах 1-4 приведены результаты рассчитанных значений распределение электронной плотности, геометрических параметров аспарагиновой кислоты, аспарагината калия и комплексного аниона $[ZnCl_2 \cdot (C_4H_6NO_4^-)_2]^{2-}$ при моно- и бидентатной координации аспарагинат иона, к центральному атому цинка.

В результате проведение квантово-химических расчетов электронного и геометрического строения аспарагината калия показала, что длина связи O-K равны 2,256 Å (табл. 2), порядок связи O-K мала и равны 0,159 (табл.3), атомы калия и кислорода имеют значительные полярные эффективные заряды 0,798e и -597e (табл. 1).

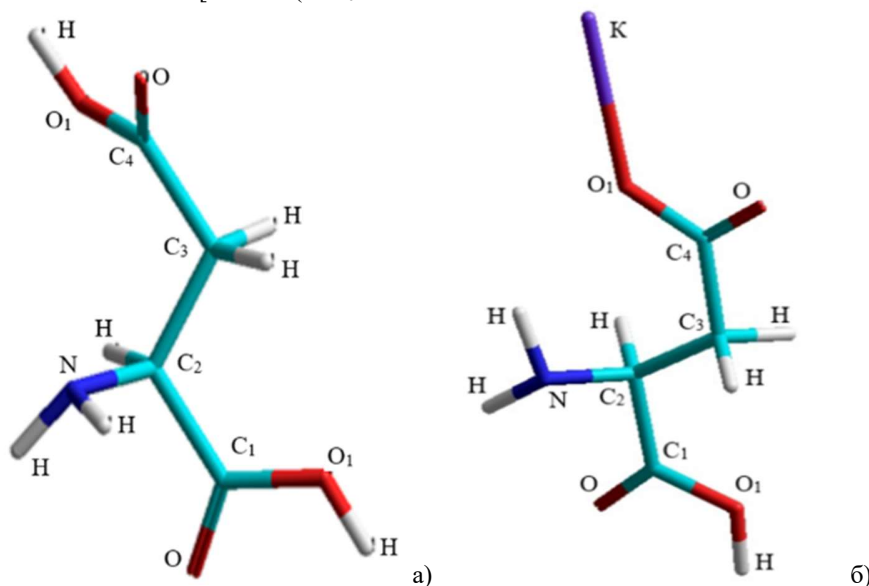


Рис. 1. Равновесные конфигурации молекулы аспарагиновой кислоты (а) и аспарагината калия (б).

Далее нами рассчитаны электронное и геометрическое строения комплексного аниона $[ZnCl_2 \cdot (C_4H_6NO_4^-)_2]^{2-}$.

Комплексный анион $[ZnCl_2 \cdot (C_4H_6NO_4^-)_2]^{2-}$ может иметь два пространственного строения. Тетраэдрическое – два иона аспарагината монодентатно координируются комплексообразующим атомом цинка, через атомы кислорода карбоксильной группы (рис. 2 а). А также октаэдрическое - аспарагинат анионы координируются комплексообразующим атомом цинка, как

бидентатный лиганд через атомы кислорода карбоксильной группы и атомы азота аминогруппы аспарагината (рис. 2 б). Образуются пятичленные металлоциклы в октаэдрическом окружении. Ионы аспарагината располагаются в трансположении относительно центрального атома цинка и металлоциклы ($ZnONC_1C_2$) имеют плоское строение. Обе анионы аспарагината лежат относительно друг к другу в перпендикулярных плоскостях, при этом углы O-Zn-O составляют 134,50°.

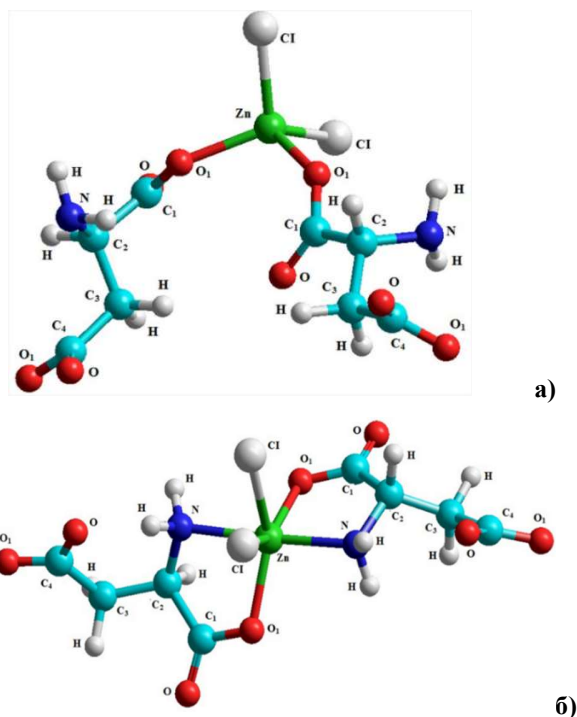


Рис. 2. Равновесная конфигурация комплексного аниона цинка $[\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)]^{2-}$
а) монодентатная координация аспарагинат иона; б) бидентатная координация аспарагинат иона.

Эффективные заряды на атомах (табл.1) в комплексном анионе $[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2]^{2-}$ при моно- и бидентатном координации аспарагинат иона атомом цинка значительно изменяется у атома цинка и хлора, а у остальных атомов незначительно. При тетраэдрическом окружении эффективные заряды атомов равны: у цинка 0,372, хлора -0,540 и -0,525, а у кислорода -0,437 и -0,434, при октаэдрическом окружении: у цинка 0,170, хлора -0,668 и -0,666, кислорода -0,477 и -0,473 и у азота -0,182; -0,178, что указывает на поляризацию атомов хлора в комплексном соединении.

Таблица 1

Эффективные заряды атомов в координационном соединении $\text{K}_2[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2]^{2-}$ при моно- и бидентатном координации аспарагинат иона

Атомы	Эффективные заряды, в а.е.			
	$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$	$\text{KC}_4\text{H}_6\text{NO}_4$	$[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2]^{2-}$	$[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2]^{2-}$
Zn	-	-	0.372	0.170
Cl	-	-	-0,540; -0,525	-0,668; -0,666
O ¹	-0,299;	-0.307	-0,437; -0,434	-0,474; -0,473
C ₁	0,300	0.307	0,419; 0,415	0,399; 0,459
O	-0,359	-0.377	-0,509; -0,543	-0,573; -0,516
C ₂	0,095	0.009		0,048; 0,019
N	-0,281	-0.338	-0,071; -0,076	-0,182; -0,178
H	0,115; 0,121	0.149; 0.185	-0,127; -0,139	0,171; 0,162
C ₃	0,034	-0.173	-0,108; 0,085	-0,182; -0,178
C ₄	0,349	0.339	0,371; 0,366	0,455; 0,423
H	0,037; 0,050	0.113	0,092; 0,078	0,077; 0,050
O ¹	-0,306	-0.597	-0,110; -0,102	-0,173; 0,187
O	-0,359	-0.566	-0,410; -0,424	-0,369; -0,310
K	-	0.798	-	-

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ КЫРГЫЗСТАНА, № 1, 2022

При тетраэдрическом окружении атома цинка в комплексном анионе $[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4^-)_2]^{2-}$ длина связи Zn-Cl короче, чем в комплексном анионе $[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4^-)_2]^{2-}$, имеющим октаэдрическое окружение на 0,23 Å (табл. 2), а длина связи Zn-O не значительно упрочняется

в октаэдрическом комплексе. Длина связи C₁-O координированного аспарагинат иона в обоих комплексных ионах не значительно укорачивается, а длина связи C₂-N в октаэдрическом комплексном анионе не значительно удлиняется.

Таблица 2

Длина связей в координационном соединении $\text{K}_2[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2]^{2-}$ при моно- и бидентатном координации аспарагинат аниона

Связи	Длина связи, в Å			
	$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$	$\text{KC}_4\text{H}_6\text{NO}_4$	$[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4^-)_2]^{2-}$	$[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2]^{2-}$
Zn- O	-	-	2,05; 2,12	2,04; 2,03
Zn -N	-	-	-	2,13
Zn - Cl	-	-	2,25	2,58
O-K	-	2,65	-	-
C ₁ =O	1,23	1,21	1,24	1,23
C ₁ -O	1,35	1,33	1,29; 1,28	1,31
C ₄ -O	1,36	1,35	1,32	1,25
C ₄ =O	1,23	1,21	1,23	1,27
C ₁ -C ₂	1,55	1,52	1,57; 1,58	1,55
N-C ₂	1,47	1,44	1,49	1,51
C ₂ -C ₃	1,56	1,54	1,53	1,54
C ₃ -C ₄	1,53	1,52	1,51	1,56
N-H	1,01	1,02	0,999; 1,00	1,00
C-H	1,11	1,12	1,11	1,11

В таблице 3 дан порядок связей комплексов тетраэдрических и октаэдрических комплексов хлорида цинка с аспарагинат ионом $[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2]^{2-}$. Порядок связей в тетраэдрическом комплексном анионе цинка $[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4^-)_2]^{2-}$ равны: Zn-O - 0,55; 0,49 и Zn-Cl - 0,71; 0,73, а в октаэдрическом комплексном анионе $[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2]^{2-}$ равны: Zn-O - 0,66; 0,65, Zn-Cl - 0,18 и связи Zn-N - 0,60; 0,61. В обоих комплексных анионах в координированных аспарагинат анионах значения порядков связей C₁-O повышается, порядок связей C₂-N не значительно изменяется по сравнению свободной молекулой аспарагиновой кислоты и аспарагината калия. Таким образом, при монодентатном координации аспарагинат ионов цинком происходит ослабление связи Zn-O и упрочнение связи Zn-Cl, а при бидентатном координации упрочнение связей Zn-O, Zn-N и ослабление связи Zn-Cl.

Таблица 3

Порядок связей в координационном соединении $\text{K}_2[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2]^{2-}$ при моно- и бидентатном координации аспарагинат аниона

Порядок связи	W			
	$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$	$\text{KC}_4\text{H}_6\text{NO}_4$	$[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4^-)_2]^{2-}$	$[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2]^{2-}$
Zn -O	-	-	0,55; 0,49	0,66; 0,65
Zn -N	-	-	-	0,60; 0,61
Zn - Cl	-	-	0,71; 0,73	0,18
O-K	-	0,190	-	-
C ₁ =O	1,827	1,825	1,64; 1,59	1,69
C ₁ -O _K	1,043	1,034	1,29; 1,35	1,21
C ₄ -O	1,033	1,426	1,13; 1,12	1,52; 1,54
C ₄ =O	1,831	1,449	1,72; 1,73	1,45; 1,41
C ₁ -C ₂	0,877	0,890	0,86; 0,85	0,88
N-C ₂	0,996	0,995	1,002; 0,999	0,98
C ₂ -C ₃	0,956	0,947	0,966; 0,965	0,98
C ₃ -C ₄	0,914	0,891	0,921	0,87; 0,86
N-H	0,964	0,967	0,987; 0,983	0,97
C-H	0,967; 0,971	0,974	0,967; 0,964	0,97
O-H	0,925; 0,927	-	-	-

Валентные углы в координационном соединении $K_2[ZnCl_2 \cdot (C_4H_6NO_4)_2]^{2-}$ при моно- и бидентатном координации аспарагинат аниона

Валентные углы	в градусах			
	$C_4H_7NO_4$	$KC_4H_6NO_4$	$[ZnCl_2 \cdot (C_4H_6NO_4)_2]^{2-}$	$[ZnCl_2 \cdot (C_4H_6NO_4)_2]^{2-}$
0-Zn-O	-	-	104,82	127,70
N-Zn-N	-	-	-	173,67
Cl-Zn-Cl	-	-	115,21	47,28
Cl-Zn-O	-	-	104,24; 123,13; 101,86; 105,15	143,95; 88,07; 134,12; 97,93
N-Zn-O	-	-	-	98,08; 84,65; 84,47; 98,41
N-Zn-Cl	-	-	-	84,32; 88,60; 89,60; 85,97
Zn-O-C ₁	-	-	133,16; 132,42	112,86; 110,38
Zn-N-C ₂	-	-	-	102,33; 107,79
O=C ₁ -O	118,49	116,86	126,99; 126,05	115,31; 115,51
O=C ₄ -O	118,80	118,57	109,86; 109,79	122,17; 120,70
C ₄ -O-K	-	95,98	-	-
O=C ₁ -C ₂	124,10	127,59	120,32; 129,89	124,35; 123,00
N-C ₂ -C ₁	112,21	108,72	111,78; 114,35	109,36; 110,46
N-C ₂ -C ₃	109,55	113,97	109,72; 110,76	113,82; 108,96
C ₁ -C ₂ -C ₃	115,03	109,51	110,99; 107,63	113,76; 112,36
C ₂ -C ₃ -C ₄	114,42	112,47	112,23; 112,06	118,91; 114,01
O=C ₄ -C ₃	125,82	125,25	129,89; 129,86	121,09; 119,78
O-C ₄ -C ₃	115,34	112,63	120,20; 120,32	118,21; 118,05

Таким образом, результаты исследование полуэмпирическим квантово-химическим методом расчета MNDO/d электронного строения координационного соединения хлорида цинка с аспарагинатом калия (диаспарагинатдихлороцинкат калия) $K_2[ZnCl_2 \cdot 2C_4H_6NO_4]$ показала, что связь аниона аспарагината с калием – ионная. В соединении $K_2[ZnCl_2 \cdot 2C_4H_6NO_4]$ для комплексного аниона $[ZnCl_2 \cdot (C_4H_6NO_4)_2]^{2-}$ рассчитаны два конформера пространственного строения. Тетраэдрическое – два иона аспарагината монодентатно координируется атомом цинка через атомы кислорода карбоксильной группы. Октаэдрическое – аспарагинат анионы координируется атомом цинка, как бидентатный лиганд через атомы кислорода карбоксильной группы и атомы азота аминогруппы. В октаэдрическом комплексе $K_2[ZnCl_2 \cdot 2C_4H_6NO_4]$ (рис. 2 б) длина связей в цинк-аспарагинат анионе равны: Zn-O - 2,04; 2,03, Zn-N - 2,13, а порядок связи равны: Zn-O - 0,66; 0,65, Zn-N - 0,60; 0,61. В тетраэдрическом комплексе (рис.2а) длина связи равны: Zn-O - 2,05; 2,12, а порядок связи равны: Zn-O - 0,55; 0,49. В соединении $K_2[ZnCl_2 \cdot 2C_4H_6NO_4]$ комплексный анион $[ZnCl_2 \cdot 2C_4H_6NO_4]^{2-}$ имеет октаэдрическое строение.

Литература:

1. Карагулова Ж.Ж., Бакасова З.Б. О взаимодействии L-аспарагината калия с хлоридами цинка и марганца в водных раство-

рах. // Сборник научных трудов ИХ и ХТ НАН КР. - Бишкек: Илим, 1998. - Ч.2. - С. 96-101.

2. Бакасова З.Б., Карагулова Ж.Ж. Физико-химические и биологические свойства комплексов аспарагината калия. // Проблемы и перспективы развития химии и химических технологий в Кыргызстане. - Бишкек: Илим, 2001. - Ч.2. - С. 121-124.
3. Карагулова Ж.Ж. Синтез и изучение свойств калии-магнии аспарагината и его аналогов. // Автореф. на соискание уч. ст. к.х.н. - Бишкек, 2006, 12-15 с.
4. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Титова Е.С., Потапов С.С., Сангалов Ю.А. Квантово-химический расчет молекулы мономера катинной полимеризации гептен-1 методом MNDO. / Сборнике научных статей Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. - Волгоград, 2010. - С. 97-99.
5. Куликов А.Н. Разработка методик синтеза аспарагинатов некоторых микроэлементов / А.Н. Куликов, Е.И. Трошин, Ю.Г. Крысенко, А.В. Шишкин, И.С. Иванов // Научно обоснованные технологии интенсификации сельскохозяйственного производства: материалы Международной научно-практической конференции. В 3 т. - Ижевск, 2017. - Т. 2. - С. 42-44.
6. Маматураимова Н.А., Туленбаева М.А., Алтыбаева Д.Т., Камалов Ж.К. Влияние галогенов на строение комплексных соединений цинка с гексаметилентетраминном. / Известия ВУЗов Кыргызстана. 2014. №. 3. С. 81-82.
7. Шапакова Ч.К., Касымова Д.С., Исаев М.А., Арзыбаев М.А., Касымова С.М. Синтез и исследование физико-химических свойств и биологической активности соединения аспарагината меди с 5-(пропилтио)-1-п-бензимидазол-2-ил карбаматом. / Известия ВУЗов Кыргызстана. 2014. №. 6. С. 114-116.