

**КОМПЛЕКСНЫЕ ИОНЫ НИКЕЛЯ С КАРБАМИДОМ
[Ni · 4CO(NH₂)₂]²⁺ И [Ni · 6CO(NH₂)₂]²⁺**

Квантово-химическим методом расчета изучено пространственное и электронное строение комплексных ионов [Ni · 4CO(NH₂)₂]²⁺ и [Ni · 6CO(NH₂)₂]²⁺. Структура комплексных ионов была теоретически смоделирована в приближении РМЗ. Установлено, что молекулы карбамида в комплексном ионе [Ni · 4CO(NH₂)₂]²⁺ образуют планарное строение, а в комплексе [Ni · 6CO(NH₂)₂]²⁺ образуют октаэдрический комплекс.

В настоящее время известны карбамидные координационные соединения никеля (II) со стехиометрическими соотношениями CO(NH₂)₂ : Ni от 1 до 10 [1-3]. Согласно работе [4], роль главных строительных компонентов в организации кристаллической структуры [NiI₂ · (CO(NH₂)₂)₁₀] выполняют катионные октаэдрические комплексы [Ni · (CO(NH₂)₂)₆]²⁺. Все шесть внутрисферных молекул карбамида координированы атомами кислорода карбонильной группы, расстояние Ni – O 2,10 Å отвечает длине обычной координационной связи с высокоспиновых октаэдрических комплексов никеля (II) [5].

В работе [6] проведено исследование спектров диффузного отражения соединений карбамида с солями никеля и определены параметры химической связи этих комплексов. Данные свидетельствуют, что карбамидные аддукты солей никеля NiX₂ · nCO(NH₂)₂ независимо от числа молекул карбамида, являются комплексными соединениями октаэдрического строения. С другой стороны, некоторые характеристики комплекса [NiI₂ · (CO(NH₂)₂)₁₀], сближают его с соединениями, относящимися к категории клатратных. Молекулы карбамида (как внутрисферные, связанные с никелем, так и внешнесферные, с никелем непосредственно не связанные) образуют между собой непрерывную трехмерную систему водородных связей [6].

В связи с такой двойственной трактовкой соединений никеля с большим процентным содержанием карбамида представляется интересным и необходимым выяснить, как меняется характер химической связи никеля с карбамидом при изменении координационного числа лиганда (от 1 до 10).

С этой целью мы провели квантово-химический расчет молекулы карбамида и комплексных ионов никеля следующего состава: [Ni · (CO(NH₂)₂)₄]²⁺, [Ni · (CO(NH₂)₂)₆]²⁺. Структуры комплексных ионов [Ni · 4CO(NH₂)₂]²⁺ и [Ni · 6CO(NH₂)₂]²⁺ были теоретически смоделированы в приближении РМЗ [7].

В рассмотренных комплексных ионах [Ni · 4CO(NH₂)₂]²⁺ и [Ni · 6CO(NH₂)₂]²⁺ молекулы карбамида координируются к иону комплексообразователя никеля (II) монодентантно через атом кислорода карбонильной группы и при этом сохраняется плоское строение молекулы карбамида.

Четыре атома кислорода карбонильной группы карбамида и атом комплексообразователя лежат в одной плоскости, образуя планарное строение (рис.1).

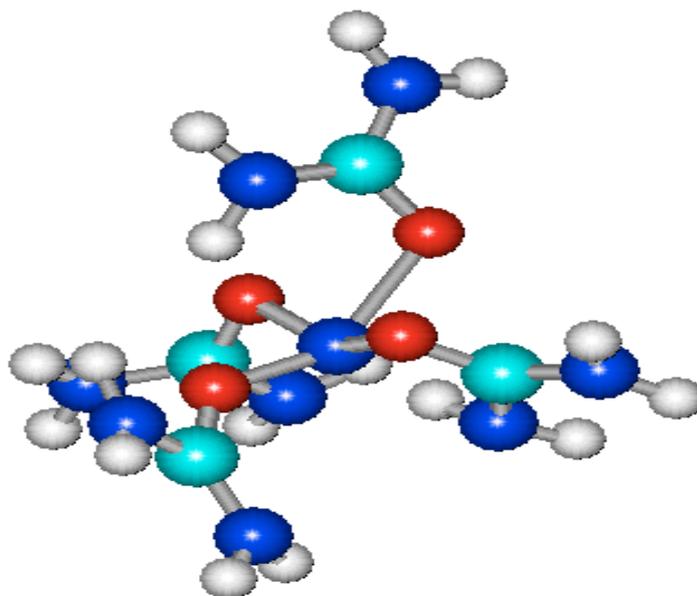


Рис. 1. Пространственная структура карбамидного комплексного иона $[\text{Ni} \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$.
 В комплексном ионе $[\text{Ni} \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$ атомы кислорода карбонильной группы лигандов и ион-комплексообразователь образуют октаэдрическое строение (рис.2).

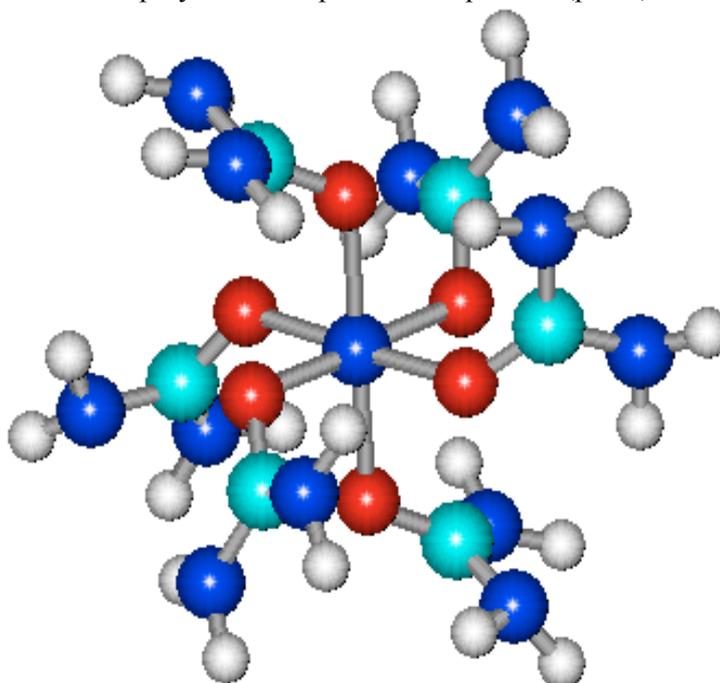


Рис. 2. Пространственная структура карбамидного комплексного иона $[\text{Ni} \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$
 Анализ сравнения эффективных зарядов атомов свободной и координированной молекулы карбамида показывает, что в комплексном ионе $[\text{Ni} \cdot (\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6]^{2+}$ эффективные заряды атомов кислорода и азота отрицательны, но имеют большее значение по сравнению с молекулой свободного карбамида. Атомы углерода и водорода имеют положительные эффективные заряды и также изменяются в сторону увеличения по сравнению со свободной молекулой карбамида (табл.1).

Таблица 1

Эффективные заряды атомов молекулы карбамида и комплексных ионов $[\text{Ni} \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$ и $[\text{Ni} \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$

Эффективные заряды	
--------------------	--

Атомы	CO(NH ₂) ₂	[Ni · 4CO(NH ₂) ₂] ²⁺	[Ni · 6CO(NH ₂) ₂] ²⁺
O	-0,464	-0,374	-0,392
N ¹	-0,399	-0,331	-0,335
N ²	-0,399	-0,339	-0,365
C	0,540	0,578	0,576
H ¹	0,173	0,227	0,205
H ²	0,188	0,239	0,206
Ni	-	0,190	0,252

Если сопоставить длины связей свободной молекулы карбамида и координированной в комплексных ионах никеля [Ni · 4CO(NH₂)₂]²⁺, [Ni · 6CO(NH₂)₂]²⁺ (табл.2), рассчитанные в одном приближении, то можно отметить следующее: длины связей NH мало меняются (0,01-0,02Å) при комплексообразовании. При координации ионом металла - комплексообразователя связь CO молекулы карбамида удлиняется в комплексном ионе [Ni · 4CO(NH₂)₂]²⁺ на 0,09Å, а в комплексном ионе [Ni · 6CO(NH₂)₂]²⁺ связи CO становятся неравноценными (табл.2). Если сравнить длины связей NiO в комплексных ионах планарного и октаэдрического строения, то у комплексного иона [Ni · 4CO(NH₂)₂]²⁺ она равна 1,84Å, а у [Ni · 6CO(NH₂)₂]²⁺ составляет 1,932Å. В комплексном ионе [Ni · 6CO(NH₂)₂]²⁺ связь NiO удлиняется на 0,09Å. По-видимому, это связано с увеличением числа лигандов вокруг центрального атома, поэтому силы отталкивания между лигандами возрастают и связь металл-кислород становится менее прочной в комплексном ионе октаэдрического строения.

Авторы работы [5] определили в октаэдрическом комплексе [Ni · 6CO(NH₂)₂]²⁺ расстояние 2,10Å, а валентные углы лежат в интервале 85-95°, ориентация молекулы карбамида такова, что комплекс сохраняет псевдоось третьего порядка. Наши расчетные данные подтверждают данные авторов [6], и длина связи NiO равна 1,93Å, а валентные углы ONiO 89-91° (табл.3).

Таблица 2

Длины связей молекулы карбамида и комплексных ионов
[Ni · 4CO(NH₂)₂]²⁺, [Ni · 6CO(NH₂)₂]²⁺

Связи	Длина связи, в ангстремах		
	CO(NH ₂) ₂	[Ni · 4CO(NH ₂) ₂] ²⁺	[Ni · 6CO(NH ₂) ₂] ²⁺
C=O	1.235	1.32	1.32;1,27
C-N ¹	1.393	1.38	1,37;1,40
C-N ²	1.393	1.36	1,38;1,41
N-H ¹	0.991	0.99	0,993
N-H ²	0.994	1.03	0,992
Ni -O	-	1.84	1,932

Таблица 3

Валентные углы молекулы карбамида и комплексных ионов
[Ni · 4CO(NH₂)₂]²⁺, [Ni · 6CO(NH₂)₂]²⁺

Угол	Валентные углы, в градусах		
	CO(NH ₂) ₂	[Ni · 4CO(NH ₂) ₂] ²⁺	[Ni · 6CO(NH ₂) ₂] ²⁺
O Ni O	-	95.39 90.87	91.28 88.90
NiOC	-	121.16 103.21	127.06 130.06
OCN	121.64	119.07 118.27	120.19 118.30
N ¹ CN ²	116.72	121.40 124.78	119.36

H^1NH^2	115.94	119.55 120.02	114.11
H^1NH^2	115.94	116.55 117.29	115.60

В комплексном ионе $[\text{Ni} \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$ наблюдается значительное изменение геометрических параметров лиганда (табл.1,2,3) по сравнению со свободной молекулой карбамида. Такое изменение геометрических параметров лиганда в комплексном ионе $[\text{Ni} \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$ дает возможность предположить, что большей устойчивостью обладает комплексный ион $[\text{Ni} \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$ по сравнению с устойчивостью иона $[\text{Ni} \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$.

Таким образом, учитывая все вышеперечисленные различия в пространственном и электронном строении, можно заключить, что образование комплексного иона $[\text{Ni} \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$ предпочтительней, чем комплексного иона $[\text{Ni} \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$.

Литература

1. Сулайманкулов К.С. Докт. дис., Фрунзе, 1967.
2. Исмаилов М., Ногоев К., Сулайманкулов К.С. // Ж. Неорган. химии, 15, 1558 (1970).
3. Сулайманкулов К.С.. Соединения карбамида с неорганическими солями. –Фрунзе: Илим, 1971.
4. Сулейманов Х., Порай-Кошиц М.А., Анцышкина А.С., Сулайманкулов К.С.. // Ж. неорган. химии, 16, 3394 (1971).
5. Гишинская Э.А., Порай-Кошиц М.А. // Кристаллохимия, Сер. Итоги науки, вып. 5, М.: Изд. ВИНТИ, 1970.
6. Сулейманов Х., Порай-Кошиц М.А., Петухов В.А., Сулайманкулов К.С. Спектры диффузного отражения и параметры химической связи карбамидных комплексов никеля // Ж. структ. химии, том 6, 1119-1126, 1977.
7. HyperChem.Version 7,5 © Copyright. –2005. HyperCube, Inc.