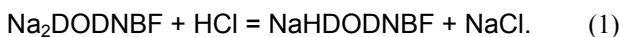


УДК 547.793,51.7 КС

Л. Р. Галимзянова, Р. Р. Назмутдинов, Е. В. Гусева,
А. М. Сайфутдинов, Т. Т. ЗинкичеваИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛАТИНОВОГО КОМПЛЕКСА ДИОКСИДИНИТРОБЕНЗОФУРАКСАНА
ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ. ЧАСТЬ 1. МОНОНАТРИЕВЫЙ КОМПЛЕКС
ДИОКСИДИНИТРОБЕНЗОФУРАКСАНА*Ключевые слова:* мононатриевый комплекс диоксидинитробензофураксана, комплексообразование, квантово-химическое моделирование.*С помощью методов квантовохимического моделирования изучено строение мононатриевого комплекса диоксидинитробензофураксана на основе ранее полученных структурных данных методом РСТА и ИК спектроскопии.**Keywords:* monosodium dioxynitrobenzofuroxane complex, complexation, quantum-chemical modeling.*The structure of monosodium dioxynitrobenzofuroxane complex is studied by quantum-chemical modeling on the basis of structural data obtained previously by means of X-ray diffraction method and IR-spectroscopy.***Введение**

Диоксидинитробензофураксан и комплексные соединения на его основе с s-элементами обладают разнообразной биологической активностью [1-5].

Мононатриевый комплекс диоксидинитробензофураксана NaHDODNBF был получен из динатриевого комплекса диоксидинитробензофураксана Na₂DODNBF по реакции:



Описан методами ИК спектроскопии и РСТА [5]. В кристалле NaHDODNBF имеет трехмерную полимерную структуру, состоящую из слоев, связанных между собой мостиковыми молекулами воды. Для более полного изучения структуры NaHDODNBF были проведены исследования методами квантовохимического моделирования.

Экспериментальная часть

Квантово-химические расчёты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием «негибридного» обменно-корреляционного функционала wPBEhPBE, встроенного в программный пакет «Gaussian-09» [6]. Для описания валентных электронов атомов C, N, H, O, Cl и Na применялся стандартный базисный набор TZVP [7-8]. Системы с открытой оболочкой считали в рамках спин-поляризованной версии уравнений Кона-Шэма. Геометрия исследуемых комплексов оптимизировалась без ограничения по симметрии. Наличие энергетического минимума (стационарной точки) на поверхности потенциальной энергии подтверждалось отсутствием отрицательных частот нормальных колебаний. Влияние растворителя (вода) учитывалось в рамках континуальной модели COSMO (Conductor-like Screening Model) [9].

Результаты и обсуждение

По данным РСТА (рис. 1) осуществлены тестовые оптимизации геометрии NaHDODNBF с использованием различных приближений BLYP, PBE/PBE, wPBEhPBE (рис. 2-4). Применение BLYP-функционала приводит к большим длинам связей, чем в случае PBE-функционалов. Особенно это относится к различным типам связей N–O (нитрогруппы, фураксановый цикл). Длины связей, полученные PBE-функционалами, не существенно отличаются от данных РСТА или совпадают. Следует отметить, что wPBEhPBE-функционал дает длины связей на 0,001-0,002 Å короче, чем PBE/PBE-функционал, соответственно (рис. 1-4).

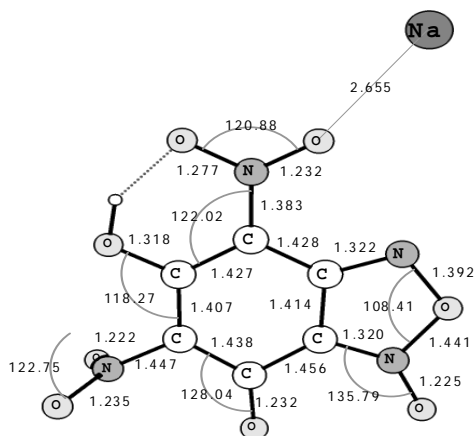


Рис. 1 - Геометрические параметры NaHDODNBF (длины связей в Å и валентные углы в градусах) по данным РСТА [5]

Заключение

Таким образом, полученные данные указывают на достаточно хорошую сходимость с данными РСТА по длинам и углам связей «негибридного» обменно-корреляционного функционала wPBEhPBE. Это позволит использовать эти данные для дальнейших расчетов.

Авторы выражают благодарность д.х.н. проф. Л.М. Юсуповой за предоставление для работы натриевой соли диоксидинитробензофураксана.

Литература

1. С.М. Silva, D.L. Silva, L.V. Modolo, R.B. Alves, M.A. Resende, C.V.B. Martins, A. Fatima, *Journal of Advanced Research*, **2**, 1-8 (2011).
2. Газизова Е.И., Юсупова Л.М., Катаева О.Н. *Вестник Каз. Технол. Ун-та*, **6**, 31-36 (2007).
3. Л.М. Юсупова, И.Ф. Фалыхов, *ЖНХ*, **48**, 6, 937-946 (2003).
4. Е.И. Газизова, Р.А. Юсупов, Л.М. Юсупова, *Вестник Каз. Технол. Ун-та*, 3-4, 12-17 (2007)
5. Е.И. Газизова. Дисс. канд. хим. наук, Казанский государственный технологический университет, Казань, 2008. 131с.
6. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09*, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
7. A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **97**, 2571-2573 (1992).
8. A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **100**, 5829-5829 (1994).
9. F. Eckert, A. Klamt, *AIChE J.* **48**, 369-385(2002).

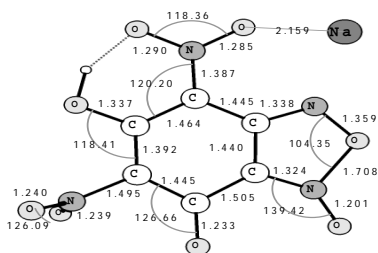


Рис. 2 - Геометрические параметры NaHDODNBf (длины связей в Å и валентные углы в градусах), полученные в результате оптимизации геометрии в вакууме с использованием «негибридного» DFT-функционала BLYP

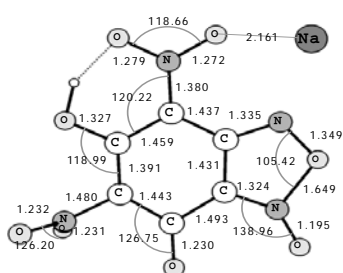


Рис. 3 - Геометрические параметры NaHDODNBf (длины связей в Å и валентные углы в градусах), полученные в результате оптимизации геометрии в вакууме с использованием «негибридного» DFT-функционала PBErPBE

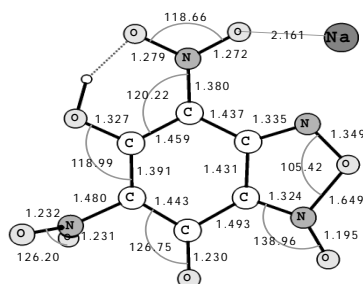


Рис. 4 - Геометрические параметры NaHDODNBf (длины связей и валентные углы), полученные в результате оптимизации геометрии в вакууме с использованием «негибридного» DFT-функционала wPBEhPBE

© Л. Р. Галимзянова – асп. каф. неорганической химии КНИТУ, lgalimzypnova@list.ru; Р. Р. Назмутдинов – д-р хим. наук, проф. каф. неорганической химии КНИТУ, nazmutdi@mail.ru; Е. В. Гусева - канд. хим. наук, доцент каф. неорганической химии КНИТУ, leylaha@mail.ru; А. М. Сайфутдинов - канд. хим. наук, ас. каф. неорганической химии КНИТУ, alex.saifutdinov@gmail.com; Т. Т. Зинкичева - канд. хим. наук, доцент каф. неорганической химии КНИТУ, zatochka@list.ru.