

Л. Р. Галимзянова, Р. Р. Назмутдинов, Е. В. Гусева,
А. М. Сайфутдинов, Т. Т. Зинкичева

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛАТИНОВОГО КОМПЛЕКСА ДИОКСИДИНИТРОБЕНЗОФУРАКСАНА ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ. ЧАСТЬ 2. ДИНАТРИЕВЫЙ КОМПЛЕКС ДИОКСИДИНИТРОБЕНЗОФУРАКСАНА

Ключевые слова: динатриевый комплекс диоксидинитробензофураксана, комплексообразование, квантово-химическое моделирование.

С помощью методов квантовохимического моделирования и электронной спектроскопии изучено строение динатриевого комплекса диоксидинитробензофураксана.

Keywords: disodium dioxydinitrobenzofuroxane complex, complexation, quantum-chemical modeling.

The structure of platinum dioxydinitrobenzofuroxane complex is studied by quantum-chemical modelling.

Введение

Квантово-химическое моделирование структуры моновалентного комплекса диоксидинитробензофураксана NaHDODNBF по известным рентгеноструктурным данным [1], а также тестовые оптимизации геометрии NaHDODNBF с использованием различных приближений (BLYP, PBEhPBE, wPBEhPBE), представленные в *первой части данной статьи*, позволили сделать вывод о наиболее приемлемом приближении для расчетов структур со связями N–O (нитрогруппы, фураксановый цикл).

Динатриевая соль диоксидинитробензофураксана Na_2DODNBF является солью нитроновой кислоты. Одним из ее основных свойств, играющих немаловажную роль при комплексообразовании, является способность к диссоциации в водных растворах с образованием моно- или дианионов [2]. Согласно спектральным данным (ИК, электронная спектроскопия) Na_2DODNBF относится к комплексам, у которых в координирование вовлекается один атом кислорода одной нитрогруппы (b-центр) и наблюдается смещение полосы поглощения валентных колебаний одной нитрогруппы в сторону низких частот. Также наблюдается комплексообразование по d-центру или оксигруппе (рис. 1) [1]. Как показано в [3] в комплексах катиона бария с $[\text{DODNBF}]^{2-}$ -ионом в комплексообразовании вовлекаются два мостиковых атома кислорода одной нитрогруппы (c- и b-центры) с образованием хелата. В комплексах катиона стронция или кальция с $[\text{DODNBF}]^{2-}$ -ионом комплексообразование осуществляется также путем образования хелатной структуры и в координацию вовлекаются атом кислорода нитрогруппы и атом азота фураксанового цикла (a- и b-центры) [1].

Для более полного изучения структуры $\text{Na}_2\text{HDODNBF}$ были проведены исследования методами квантово-химического 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» [4].

Для описания валентных электронов атомов C, N, H, O, Cl и Na применялся стандартный базисный набор TZVP [5-6]. 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) [7].

Результаты и обсуждение

$[\text{DODNBF}]^{2-}$ имеет восемь потенциальных координационных центров (рис. 1) в отличие от $[\text{HDODNBF}]$, в котором только семь координационных центров.

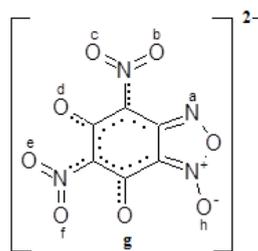


Рис. 1 – Координационные центры $[\text{DODNBF}]^{2-}$ -иона

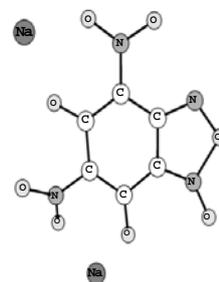


Рис. 2 – Наиболее энергетически стабильная структура изомера Na_2DODNBF в водной среде

Были рассмотрены все возможные варианты координации катионов натрия по указанным центрам и получены структуры восьми изомеров

Na_2DODNBF . Основной их особенностью является комплексообразование ионов натрия соседними функциональными группами. Рассчитаны также изомеры, в которых один из катионов натрия хелатируется кислородными атомами нитрогруппы. Однако такой способ координации является крайней невыгодной. На рисунках 2-4 приведены структуры некоторых изомеров.

После оптимизации геометрии для каждой структуры рассчитаны термодинамические характеристики. Наиболее энергетически выгодной является структура, где координация одного иона натрия происходит по с/d-центрам, другого - по f/g-центрам (рис. 3).

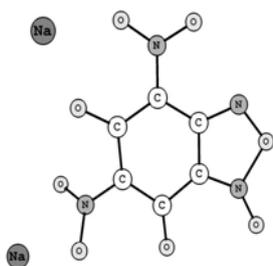


Рис. 3 – Изомер Na_2DODNBF в водной среде: один из катионов натрия хелатируется атомами кислорода нитрогруппы

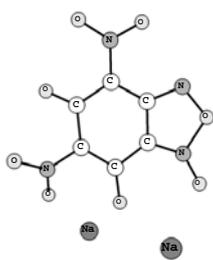


Рис. 4 – Один из изомеров Na_2DODNBF в водной среде

Заключение

Таким образом, методом квантово-химического моделирования определена наиболее стабильная структура Na_2DODNBF в растворе. Это позволит использовать эти данные для дальнейших

расчетов при определении взаимодействия Na_2DODNBF с другими соединениями.

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

Литература

1. Е.И. Газизова. Дисс. канд. хим. наук, Казанский государственный технологический университет, Казань, 2008. 131с.
2. Е.И. Газизова, Р.А. Юсупов, Л.М. Юсупова, *Вестник Казанского Технологического Универси-тета*, 3-4, 12-17 (2007)
3. Газизова Е.И., Юсупова Л.М., Катаева О.Н. *Вестник Казанского Технологического Универси-тета*, 6, 31-36 (2007).
4. 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.
5. A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **97**, 2571-2573 (1992).
6. A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **100**, 5829-5829 (1994).
7. F. Eckert, A. Klamt, *AIChE J.* **48**, 369-385(2002).

© Л. Р. Галимзянова – асп. каф. неорганической химии КНИТУ, lgalimzynova@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.