

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

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ РОДИЕВОГО КОМПЛЕКСА ДИОКСИДИНИТРОБЕНЗОФУРОКСАНА ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ. ЧАСТЬ 2. ХЕЛАТНЫЙ И БИЯДЕРНЫЙ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ С ДИОКСИДИНИТРОБЕНЗОФУРОКСАНОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Ключевые слова: хелатный родиевый комплекс диоксидинитробензофуроксана, биядерный родиевый комплекс диоксидинитробензофуроксана, комплексообразование, квантово-химическое моделирование.

С помощью методов квантовохимического моделирования изучено строение хелатных и биядерных родиевых комплексов диоксидинитробензофуроксана в водной среде.

Keywords: chelate rhodium dioxynitrobenzofuroxane complex, binuclear rhodium dioxynitrobenzofuroxane complex, complexation, quantum-chemical modeling.

The structure of chelate and binuclear rhodium dioxynitrobenzofuroxane complexes in aqueous solution is studied with the help of DFT calculations.

Введение

В первой части статьи по данным квантово-химического моделирования моновалентных форм изомера комплекса родия(II, III) на основе динатриевого комплекса диоксидинитробензофуроксана Na_2DODNBF и $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ сделан вывод, что при моновалентной форме термодинамически выгодно образование комплексов с координацией по центру (с) (расположение координационных центров в $[\text{DODNBF}]^{2-}$ -ионе представлено в первой части данной статьи).

Сведения по методикам синтеза и строению комплексов родия с диоксидинитробензофуроксаном содержатся в публикациях [1-3].

Экспериментальная часть

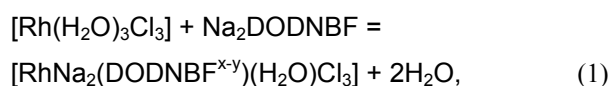
Квантово-химические расчёты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием "негибридного" обменно-корреляционного функционала wPBEhPBE, встроенного в программный пакет «Gaussian-09» [4]. Для описания валентных электронов атомов C, N, H, O, Cl и Na применялся стандартный базисный набор TZVP [5-6]. Электронная оболочка атома платины ($3s3p4d5s5p$) описывалась дважды расщепленным (DZ) базисным набором; эффект внутренних электронов учитывался посредством релятивистского псевдопотенциала Хэя-Вадта [7]. 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) [8].

Результаты и обсуждение

Для определения наиболее вероятных энергетически стабильных комплексных форм родия с $[\text{DODNBF}]^{2-}$ в растворе и определения наиболее выгодного для координации центра рассматривалось хелатное (бидентатное) и биядерное положения Na_2DODNBF по отношению к координационным центрам.

При бидентатном положении лиганда рассматривалась координация по (a-b), (c-d) и (g-h) центрам. Оптимизированные структуры термодинамически стабильных изомеров комплекса представлены на рисунках 1-2.

Изменение свободной энергии (ΔF) образования изомера комплекса рассчитывалось согласно уравнению реакции:



где x, y – координационные центры.

В таблицах 1-3 представлены наиболее важные термодинамические параметры.

Таблица 1 - Изменение свободной энергии (ΔF) реакции образования хелатных форм комплекса

Координационные центры	$\Delta F/\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$
(a-b)	-15,27
(c-d)	-12,50
(g-h)	-5,07

Таблица 2 - Относительная шкала энергий (ΔE_{tot}) наиболее термодинамически устойчивых хелатных форм комплекса при «пирамидальной» координации хлорид-ионов. За ноль принято самое глубокое значение полной энергии (для координации по (a-b)-центру, рис. 1)

Координационные центры	(a-b)	(c-d)	(g-h)
$\Delta E_{\text{tot}}, \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	0	2,8	10,2

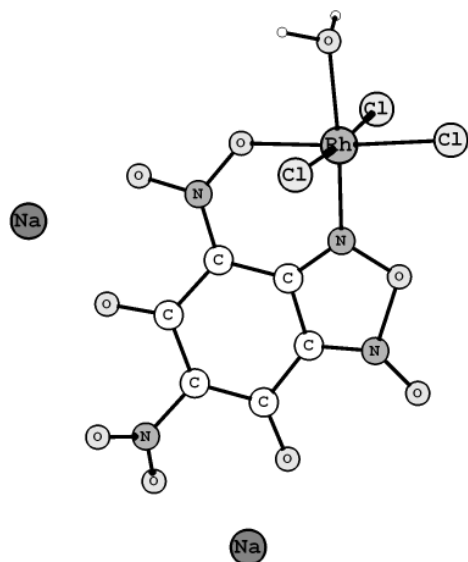


Рис. 1 – Оптимизированная геометрия хелатного изомера комплекса с координацией по (a-b)-центрам

Таблица 3 - Относительная шкала энергий (ΔE_{tot}) двух форм комплексов для одного и того же координационного центра. За ноль принято наиболее глубокое значение полной энергии; рис. 1-2

Координационные центры	(a-b)	(c-d)	(g-h)
ΔE_{tot} , ккал моль ⁻¹	7,5 (30,0; 0,5; 24,2; 9,4)	1,1 (0,3)	-

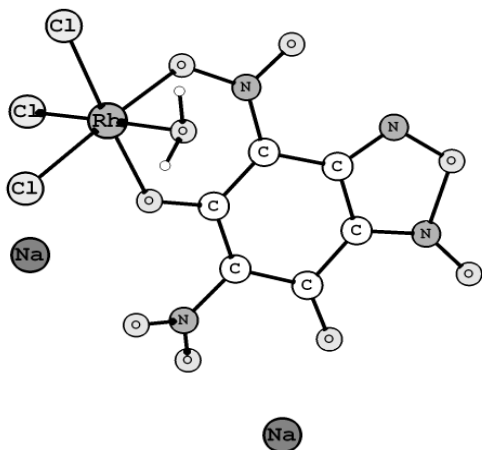
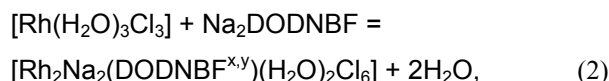


Рис. 2 – Оптимизированная геометрия хелатного изомера комплекса с координацией по (c-d)-центрам

Согласно расчетным данным основным состоянием исследуемых координационных структур является синглет. Разница в энергиях синглетного и триплетного состояний для структуры (рис. 1) составляет 26,2 ккал·моль⁻¹. Образование хелатных комплексов энергетически более выгодно по сравнению с монодентатным положением лиганда на 10 ккал·моль⁻¹ (первая часть данной статьи). Наиболее термодинамически устойчивым является

хелатный комплекс, связанный с координационными центрами (a-b) лиганда.

Модельный процесс образования биядерного комплекса рассчитывался по уравнению:



где x, y – координационные центры.

Оптимизированная геометрия наиболее стабильной формы с координацией по (c, g)-центрам представлена на рисунке 3; ΔF реакции образования изомера комплекса составляет -1,37 ккал·моль⁻¹. Образование подобной структуры термодинамически возможно.

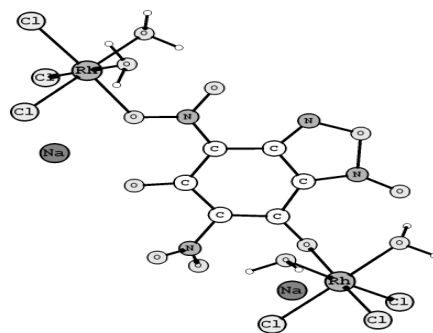


Рис. 3 – Оптимизированная геометрия наиболее стабильной формы биядерного изомера комплекса, (c, g) центры

Для оценки взаимного распределения наиболее стабильных комплексных форм друг относительно друга, в исследуемом диапазоне концентраций реагентов были вычислены константы равновесия наиболее стабильных комплексных форм из исходных веществ по уравнению:

$$\Delta G_{\text{реак}} = -RT \ln K_f. \quad (3)$$

Таблица 4 - Свободные энергии образования термодинамически устойчивых форм комплексов из исходных соединений и константы равновесия соответствующих реакций

[RhNa ₂ (DODNBF ^c)(H ₂ O) ₂ Cl ₃] (первая часть данной статьи)	
$\Delta F_{\text{реак}}$, ккал/моль	-5,34
$\Delta F_{\text{реак}}$, кДж/моль	-22
K_f	$7,22 \cdot 10^3$
[RhNa ₂ (DODNBF ^{a-b})(H ₂ O)Cl ₃]	
$\Delta F_{\text{реак}}$, ккал/моль	-15,27
$\Delta F_{\text{реак}}$, кДж/моль	-64
K_f	$1,67 \cdot 10^{11}$
[Rh ₂ Na ₂ (DODNBF ^{c,g})(H ₂ O) ₂ Cl ₆]	
$\Delta F_{\text{реак}}$, ккал/моль	-1,37
$\Delta F_{\text{реак}}$, кДж/моль	-6
K_f	11,3

Заключение

По данным квантово-химического моделирования преимущественным продуктом в растворах будет хелатная форма комплекса как наиболее устойчивая $[\text{RhNa}_2(\text{DODNBF}^{\text{a-b}})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$, ($K_f = 1.67 \cdot 10^{11}$). Формы комплексов $[\text{RhNa}_2(\text{DODNBF}^{\text{c}})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_3]$ будут существовать в широком концентрационном диапазоне, а существование биядерных форм изомеров $[\text{Rh}_2\text{Na}_2(\text{DODNBF}^{\text{c,g}})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_6]$ маловероятно.

Литература

1. Л.Р. Галимзянова, Е.В. Гусева, *Вестник Каз. Технолог. Ун-та*, 10, 16-20 (2013)
2. 1. Л.Р. Галимзянова, Е.В. Гусева, *Вестник Каз. Технолог. Ун-та*, 10, 21-24 (2013)
3. 1. Л.Р. Галимзянова, Е.В. Гусева, *Вестник Каз. Технолог. Ун-та*, 10, 25-28 (2013)
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. P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 270-273 (1985).
 8. F. Eckert, A. Klamt, *AIChE J.* **48**, 369-385(2002).

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