

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

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛАТИНОВОГО КОМПЛЕКСА ДИОКСИДИНИТРОБЕНЗОФУРАКСАНА ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ. ЧАСТЬ 3. МОНОНАТРИЕВЫЙ КОМПЛЕКС ДИОКСИДИНИТРОБЕНЗОФУРАКСАНА

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

*Изучено строение платиновых комплексов диоксидинитробензофураксана в водной среде на основе методов квантово-химического моделирования.*

*Keywords:* platinum dioxynitrobenzofuroxane complex, complexation, quantum chemical modeling.

*The structure of platinum dioxynitrobenzofuroxane complexes in aqueous medium is studied by DFT calculations.*

### Введение

С целью получения новых биологически активных веществ ранее нами синтезировано комплексное соединение платины(II) на основе динатриевого комплекса диоксидинитробензофураксана  $\text{Na}_2\text{DODNBF}$  и тетрахлорида платины. Подробные сведения по методикам синтеза и строению содержатся в публикациях [1-3].

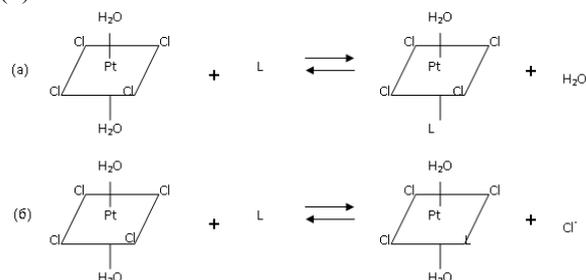
Для более полного изучения условий образования комплексов платины с  $[\text{DODNBF}]^{2-}$  были проведены исследования условий и характера взаимодействия тетрахлорида платины с  $\text{Na}_2\text{DODNBF}$  методами квантовохимического моделирования (расположение координационных центров в  $[\text{DODNBF}]^{2-}$  -ионе представлено во второй части данной статьи).

### Экспериментальная часть

Квантово-химические расчёты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием "негибридного" обменно-корреляционного функционала  $w\text{PBEhPBE}$ , встроенного в программный пакет «Gaussian-09» [4]. Для описания валентных электронов атомов С, N, H, O, Cl и Na применялся стандартный базисный набор TZVP [5-6]. Электронная оболочка атома платины ( $4s4p5d6s6p$ ) 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

В первую очередь рассматривалось образование комплексов состава  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ :  $\text{Na}_2\text{DODNBF} = 1: 1$  при замещении молекулы воды в координационной сфере диакватетрахлороплатины в водной среде. Взаимодействие  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$  с  $\text{Na}_2\text{DODNBF}$  может протекать через замещение молекул воды по аксиальной оси (а) или через замещение хлорид-иона в экваториальной плоскости (б) по схеме:



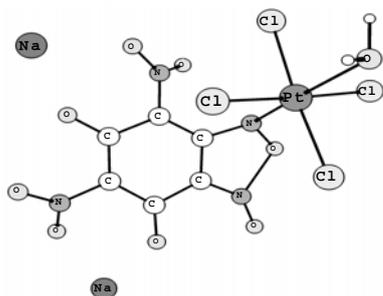
Первый путь более термодинамически и кинетически выгоден [9]. При изучении образования комплексов состава  $\text{M}: \text{L} = 1: 1$  через замещение молекул воды в координационной сфере  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$  оптимизировались геометрии восьми возможных продуктов по схеме реакции:



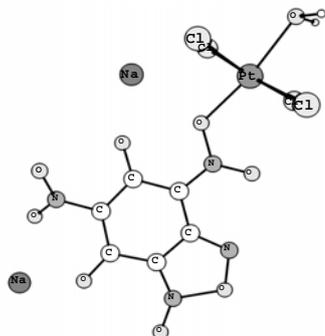
где «x» - центр координации (см. вторую часть данной статьи).

При оптимизации все восемь конфигураций оказались энергетически устойчивыми. При взаимодействии иона платины с центрами  $s/d$  или  $f/g$ , между которыми координируются катионы натрия, последние не мигрируют к другим функциональным группам. Происходит незначительное удаление их из плоскости молекулы, сопровождающееся разворотом ближайших функциональных групп лиганда.

Вычисление свободной энергии Гиббса образования структур  $\Delta G_{реак}$  позволили оценить термодинамическую вероятность комплексообразования по схеме реакции 1. Наиболее выгодна координация (рис. 1-2) по а-, b-, с-центрам ( $\Delta G_{реак} \sim -30 \pm 3$  кДж/моль).

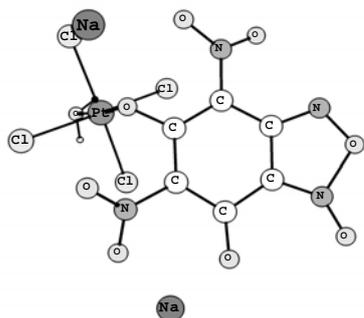


**Рис. 1 – Оптимизированная геометрия изомера комплекса состава M: L = 1: 1 при координации по а-центру; свободная энергии Гиббса образования  $\Delta G_{реак} = - 29,87$  ккал/моль; энергия сольватации  $\Delta G_{solv} = - 90,43$  ккал/моль**



**Рис. 2 – Оптимизированная геометрия изомера комплекса состава M: L = 1: 1 при координации по с-центру; свободная энергии Гиббса образования  $\Delta G_{реак} = - 33,04$  ккал/моль; энергия сольватации  $\Delta G_{solv} = - 67,15$  ккал/моль**

Менее выгодна координация (рис. 3) по d-, f-, e-, g-центрам ( $\Delta G_{реак} \sim -10 \pm 5$  кДж/моль,  $\Delta G_{solv} = -72 \pm 4$  ккал/моль).



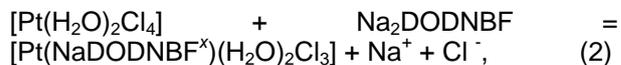
**Рис. 3 – Оптимизированная геометрия изомера комплекса состава M: L = 1: 1 при координации по d-центру; свободная энергии Гиббса образования  $\Delta G_{реак} = -14,54$  ккал/моль; энергия сольватации  $\Delta G_{solv} = - 72,93$  ккал/моль**

Положительное значение ( $\Delta G_{реак} = + 22,44$  ккал/моль,  $\Delta G_{solv} = -84,17$  ккал/моль), наблюдается при координации по h-центру ( $N^+-O^-$ ).

Полученные результаты хорошо согласуются с распределением зарядов в  $[DODNBF^{2-}]$ -ионе и характером координации ионов натрия в  $Na_2DODNBF$  [10-11].

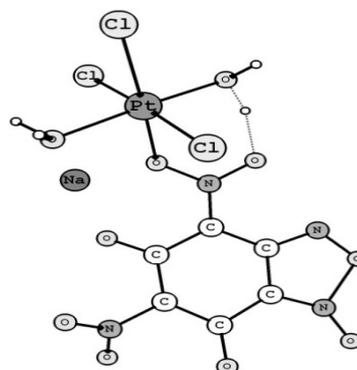
Общая тенденция изменения энергии сольватации  $\Delta G_{solv}$  в изомерах такова, что структуры, в которых ион платины максимально удалён от ионов натрия, характеризуются наибольшими энергиями сольватации. Более термодинамически стабильная структура (рис. 3) **Ошибка! Источник ссылки не найден.** характеризуется наименьшей  $\Delta G_{solv}$ . Следовательно, комплексная форма  $[Pt(Na_2DODNBF^{(c)})(H_2O)_2Cl_4]$  в газовой фазе должна характеризоваться наибольшей термодинамической стабильностью.

Для сравнения оценена термодинамическая вероятность образования комплексов состава M: L = 1: 1 при замещении хлорид-иона в координационной сфере  $[Pt(H_2O)_2Cl_4]$  в водной среде по схеме реакции:



По стерическим факторам наиболее перспективна координация по с-центру, хотя энергетический эффект в этом случае положительный (рис. 4): экваториальная плоскость платинового комплекса располагается перпендикулярно плоскости  $Na_2DODNBF$ , а молекулы воды стабилизируют получающуюся структуру за счёт водородных связей с c/d-центрами. В случае координации по центрам g- или d- экваториальная плоскость  $[Pt(H_2O)_2Cl_4]$  перпендикулярна плоскости  $Na_2DODNBF$  и поэтому аксиально-расположенные молекулы воды взаимодействуют с f/h-центрами или с/e-центрами при помощи водородного связывания. Данные изомеры рассмотрены для выяснения эффективности оксигрупп как координационных центров.

Таким образом, комплексообразование  $[Pt(H_2O)_2Cl_4]$  с  $Na_2DODNBF$  в водной среде по термодинамическим причинам должно осуществляться через замещение молекул воды в координационной сфере Pt(IV)



**Рис. 4 – Оптимизированная геометрия изомера комплекса состава M: L=1:1 при координации по с-центру при замещении хлорид-иона в координационной сфере;  $\Delta G_{реак} = 48$  кДж/моль**

## Заклучение

Из данных по квантово-химическому моделированию образования комплексов состава  $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4$ :  $\text{Na}_2\text{DODNBF} = 1$ : 1 можно сделать вывод, что термодинамически выгодно их образование при замещении молекулы воды в аксиальной плоскости  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$  на молекулу  $\text{Na}_2\text{DODNBF}$ . Координация лиганда происходит через а- или с-центры.

## Литература

1. Л.Р. Галимзянова, Е.В. Гусева, *Вестник Каз. Технолог. Ун-та*, 10, 12-15 (2013)
2. Л.Р. Галимзянова, Е.В. Гусева, Б.З. Идиятуллин, Р.З. Мусин, Е.Н. Васютина, Л.М. Юсупова, *Вестник Каз. Технолог. Ун-та*, 10, 7-11 (2013).
3. E.V. Guseva, L.R. Galimzyanova, A.M. Saifutdinov, T.E. Busygina, L.M. Yusupova, *Butlerov Communications*, **27**, 15, 12-20 (2011).
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).
9. Т.М. Буслаева, С.А. Симанова, *Коорд. химия*, **25**, 3, 164-176 (1999).
10. Е.И. Газизова. Дисс. канд. хим. наук, Казанский государственный технологический университет, Казань, 2008. 131с.
11. Е.И. Газизова, Р.А. Юсупов, Л.М. Юсупова, *Вестник Каз. Технолог. Ун-та*, 3-4, 12-17 (2007).

© Л. Р. Галимзянова – асп. каф. неорганической химии КНИТУ, lgalimzyanova@list.ru; Е. В. Гусева - канд. хим. наук, доцент каф. неорганической химии КНИТУ, leylaha@mail.ru; Р. Р. Назмутдинов – д-р хим. наук, проф. каф. неорганической химии КНИТУ, nazmutdi@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.