

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 4. ХЕЛАТНЫЕ, ПОЛИЛИГАНДНЫЕ И ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ С ДИОКСИДИНИТРОБЕНЗОФУРОКСАНОМ; ВОССТАНОВЛЕНИЕ Pt(IV) В Pt(II)

Ключевые слова: хелатный платиновый комплекс диоксидинитробензофураксана, полилигандный платиновый комплекс диоксидинитробензофураксана, полиядерный платиновый комплекс диоксидинитробензофураксана, комплексообразование, квантово-химическое моделирование, восстановление.

С помощью методов квантовохимического моделирования изучено строение хелатных платиновых комплексов с диоксидинитробензофураксаном в водной среде методами квантовохимического моделирования и показана возможность восстановления Pt(IV) в Pt(II).

Keywords: chelate platinum dioxynitrobenzofuroxane complex, polyligand platinum dioxynitrobenzofuroxane complex, polynuclear platinum dioxynitrobenzofuroxane complex, complexation, quantum-chemical modelling, reduction.

The structure of chelate, polyligand, and polynuclear platinum dioxynitrobenzofuroxane complexes in aqueous solution as well as the possible reduction of Pt(IV) into Pt(II) is studied with the help of DFT calculations.

Введение

В третьей части данной статьи по данным квантово-химического моделирования образования комплексов состава 1: 1 = [Pt(H₂O)₂Cl₄]: Na₂DODNBF (динатриевый комплекс диоксидинитробензофураксана) сделан вывод, что термодинамически выгодно образование комплексов с координацией по центрам а или с при замещении молекулы воды в аксиальной плоскости [Pt(H₂O)₂Cl₄] на молекулу Na₂DODNBF (расположение координационных центров в [DODNBF]²⁻-ионе представлено во второй части данной статьи).

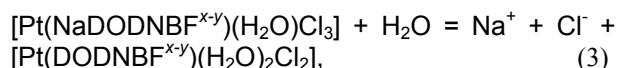
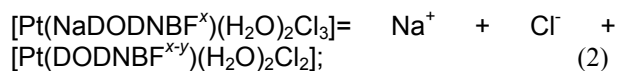
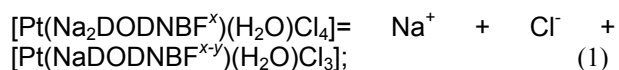
Сведения по методикам синтеза и строению комплексов платины с диоксидинитробензофураксаном содержится в публикациях [1-3].

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 (4s4p5d6s6p) описывалась дважды расщепленным (DZ) базисным набором; эффект внутренних электронов учитывался посредством релятивистского псевдо-потенциала 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

Полифункциональность [DODNBF²⁻] - иона предполагает возможность образования хелатных структур. Хелатирование комплексообразователя в системах состава M: L = 1: 1 возможно по следующим схемам реакций:



где x – первичный центр координации, а y – вторичный центр координации при хелатировании. Структурные формулы хелатов согласно уравнениям 1-3 представлены на рисунке 1. Хелаты типа «а» (рис. 1а) образуется из комплексов состава M: L = 1: 1 (уравнение 1); хелаты типа «б» (рис. 1б) образуются из комплексов состава M: L = 1: 1 (уравнение 2) при замещении хлорид-иона в экваториальной плоскости, но в связи с низкой устойчивостью последних более вероятно их образование из хелатов типа «а» (уравнение 3). Рассмотрение образования хелатов типа «а» для всех изомеров комплекса состава M: L = 1: 1 по схеме реакции 1 показало, что наиболее стабильным является изомер с координацией по а-, b-центрам состава [Pt(NaDODNBF^{x-b})(H₂O)Cl₃] ($\Delta G_{\text{реак}} = -16$ кДж/моль). Наименее стабильны: изомер [Pt(NaDODNBF^{g-h})(H₂O)Cl₃], где в координации участвуют два наименее реакционно-способных g-, h-центра; изомер [Pt(NaDODNBF^{f-g})(H₂O)Cl₃], где в координацию вовлекается f-центр и поэтому нитрогруппа стремится ориентироваться в плоско-

сти молекулы, приводя к напряжению всей структуры.

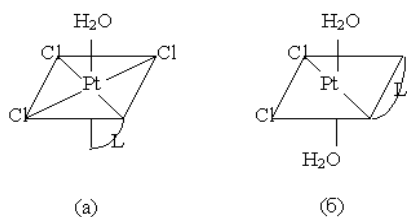
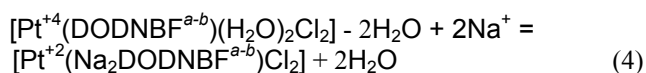


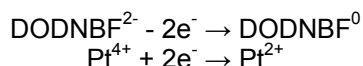
Рис. 1 – Два типа хелатных комплексов платины (IV) с Na_2DODNBF : (а) хелатирование между аксиальной осью и координационным местом экваториальной плоскости; (б) хелатирование в экваториальной плоскости

Структуры хелатов менее устойчивы, чем комплексы-предшественники $\text{M:L} = 1:1$, что объясняется термодинамической затрудненностью замещения хлорид-иона в координационной сфере платины (IV).

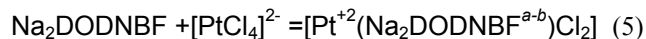
Хелаты типа «б» (рис. 1б) образуются из комплексов состава $\text{M:L} = 1:1$ с положительными значениями $\Delta G_{\text{реак}}$ и поэтому высокой термодинамической устойчивостью не обладают. Интерес представляет хелат с координацией по a,b-центрам $[\text{Pt}(\text{DODNBF}^{a-b})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$. Для него оптимизированную структуру получить не удалось, однако после действий, представленных в схеме реакции (4):



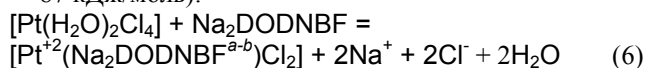
Оптимизация прошла успешно, и конечная структура представляет комплекс Pt(II) с Na_2DODNBF (рис. 2). Мы полагаем, что присутствие сильной апротонной кислоты (PtCl_4) усиливает восстановительные свойства гетероциклического амина и способствует восстановлению Pt(IV) в Pt(II) [9-10]:



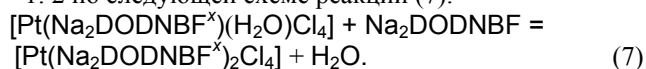
Поэтому $[\text{Pt}^{+2}(\text{Na}_2\text{DODNBF}^{a-b})\text{Cl}_2]$ образуется при взаимодействии Na_2DODNBF с уже восстановленной формой $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ по схеме реакции (5):



Образование $[\text{Pt}^{+2}(\text{Na}_2\text{DODNBF}^{a-b})\text{Cl}_2]$ по схеме 5 ($\Delta G_{\text{реак}} = +34$ кДж/моль) выгодно термодинамически более, чем по схеме реакции (6), для которой $\Delta G_{\text{реак}} = +87$ кДж/моль):



В растворах с избытком Na_2DODNBF для термодинамически устойчивых комплексов состава $\text{M:L} = 1:1$ и хелатов на их основе в координационной сфере катиона Pt(IV) возможно замещение второй молекулы воды с образованием комплексов состава $\text{M:L} = 1:2$ по следующей схеме реакции (7):



Проведённые расчёты предсказывают существование термодинамически устойчивого билигандного изомера состава $[\text{Pt}(\text{Na}_2\text{DODNBF}^c)_2\text{Cl}_4]$, способного составить конкуренцию наиболее устойчивым формам комплекса состава $\text{M:L} = 1:1$. В этом изомере каждый из лигандов образует связь через c-центр, являющийся наиболее реакционноспособным центром в $[\text{DODNBF}]^{2-}$ -иона (рис. 3).

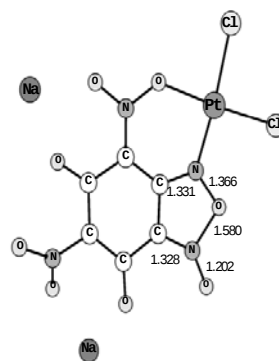


Рис. 2 – Оптимизированная геометрия $\text{Pt}^{+2}(\text{Na}_2\text{DODNBF}^{a-b})\text{Cl}_2$

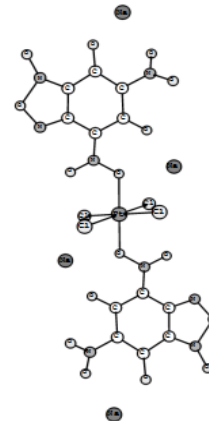
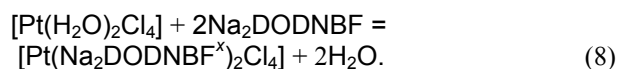


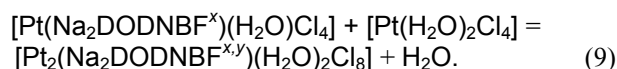
Рис. 3 – Оптимизированная геометрия $\text{Pt}(\text{Na}_2\text{DODNBF}^c)_2\text{Cl}_4$

Свободная энергия образования данного изомера составляет -34 кДж/моль по схеме реакции (8):

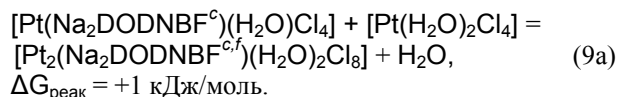


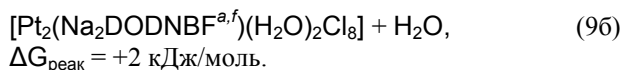
Образование билигандного комплекса при координации второго лиганда через любую другую функциональную группу сопровождается положительными значениями свободной энергии образования (> 10 кДж/моль). Другие изомеры комплекса состава $\text{M:L} = 1:2$ характеризуются величинами энергии Гиббса более положительными, чем -17 кДж/моль (для реакции образования из исходных веществ).

В растворах с избытком комплексообразователя возможно образование комплексов состава $\text{M:L} = 2:1$, где одна молекула Na_2DODNBF связывается одновременно с двумя молекулами $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$, не имеющими химической связи друг с другом (в том числе через мостиковые атомы) по схеме реакции (9):

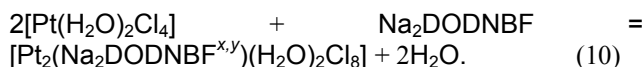


Проведённые расчёты предсказывают существование двух наиболее термодинамически устойчивых изомеров, которые образуются при присоединении к f-центру:





Суммарная свободная энергия образования по схеме реакции (10) для $[\text{Pt}_2(\text{Na}_2\text{DODNBF}^{c,f})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8]$ составляет -32 кДж/моль:



Для изомера $[\text{Pt}_2(\text{Na}_2\text{DODNBF}^{a,f})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8]$ по схеме 10 суммарная свободная энергия образования составляет -27 кДж/моль.

Остальные формы изомеров состава M: L = 2: 1 менее термодинамически выгодны и расположены выше -20 кДж/моль.

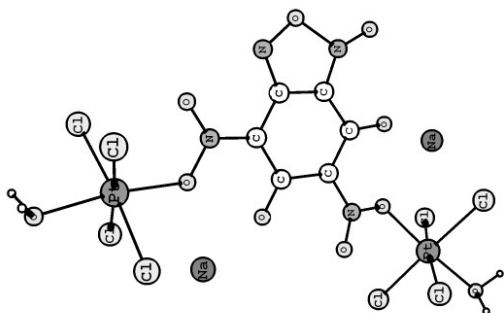


Рис. 4 – Оптимизированная геометрия $[\text{Pt}_2(\text{Na}_2\text{DODNBF}^{c,f})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8]$

Таким образом, наиболее термодинамически устойчивые формы комплексов в системе « Na_2DODNBF - $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ - H_2O » находятся около уровня свободной энергии образования из исходных соединений в диапазоне -30 ± 4 кДж/моль. Для оценки их взаимного распределения друг относительно друга, в исследуемом диапазоне концентраций реагентов были вычислены константы образования из исходных веществ по уравнению:

$$\Delta G_{\text{реак}} = RT \ln K_f. \quad (11)$$

Таблица 1 - Свободные энергии образования термодинамически устойчивых форм комплексов из исходных соединений и константы равновесия соответствующих реакций

Форма комплекса	$\Delta G_{\text{реак}}$, кДж/моль	K_f
$[\text{Pt}(\text{Na}_2\text{DODNBF}^a)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]$	-30	$6,18 \cdot 10^5$
$[\text{Pt}(\text{Na}_2\text{DODNBF}^b)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]$	-31	$3,34 \cdot 10^5$
$[\text{Pt}(\text{Na}_2\text{DODNBF}^c)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]$	-33	$1,46 \cdot 10^5$
$[\text{Pt}(\text{Na}_2\text{DODNBF}^c)_2\text{Cl}_4]$	-34	$9,11 \cdot 10^5$
$[\text{Pt}_2(\text{Na}_2\text{DODNBF}^{c,f})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8]$	-32	$4,06 \cdot 10^5$
$[\text{Pt}_2(\text{Na}_2\text{DODNBF}^{a,f})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8]$	-27	$5,40 \cdot 10^4$

Заключение

По данным квантовохимического моделирования преимущественным продуктом в растворах состава M: L = 1: 1 будет билигандный изомер $\text{Pt}(\text{Na}_2\text{DODNBF}^c)_2\text{Cl}_4$, как наиболее устойчивый ($K_f = 9.11 \cdot 10^5$). Его концентрация будет увеличиваться с увеличением концентрации Na_2DODNBF . Увеличение концентрации $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ будет приводить к понижению концентрации этого изомера. Поскольку биядерные формы изомеров обладают меньшей устойчивостью, чем комплексы M: L = 1: 1, то последние присутствуют в широком диапазоне концентраций реагентов и в том числе в растворах с избытком.

Литература

1. Л.Р. Галимзянова, Е.В. Гусева, *Вестник Каз. Технол. 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. Технол. 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. Ю.Н. Кукушкин, А.В. Ирецкий, Л.И. Данилина, *Коорд. химия*, 10, 10. 1393-1399 (1984).
10. Дж. Кендлин, К. Тейлор, Д. Томпсон, *Реакции координационных соединений переходных металлов*. Мир, Москва, 1970. 392 с.

© 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.