

Введение С целью получения новых биологически активных веществ ранее нами синтезировано комплексное соединение родия(II, III) на основе динатриевого комплекса диоксидинитробензо-фуроксана Na_2DODNBF и $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Подробные сведения по методикам синтеза и строению содержатся в публикациях [1-3]. Для более полного изучения условий образования комплексов родия с $[\text{DODNBF}]_2$ -ионом были проведены исследования условий и характера взаимодействия $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с Na_2DODNBF методами квантовохимического моделирования. 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 ($3s3p4d5s5p$) 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 в первую очередь рассматривалось монодентатное положение лиганда по отношению к координационным центрам. Была также рассмотрена возможность «Т-образной» и «пирамидальной» координации хлорид-ионов в $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Согласно расчетам эти два способа координации по энергии равноценны (рис. 1-2). Рис. 1 – «Т-образная» координация хлорид-иона в $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Рис. 2 «Пирами-дальная» координация хлорид-иона $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Для монодентатного положения лиганда рассматривалась координация по (a)-(h) центрам (рис.3). Оптимизированная структура энергетически выгодного изомера комплекса представлена на рисунке 4. Рис. 3 – Координационные центры $[\text{DODNBF}]_2$ -иона Рис. 4 – Энергетически стабильная форма изо-мера комплекса в вод-ной среде (координация по с-центру) Изменение свободной энергии (ΔF) образования изомера комплекса рассчитывалось согласно уравнению реакции: $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] + \text{Na}_2\text{DODNBF} = [\text{RhNa}_2(\text{DODNBF}_x)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_3] + \text{H}_2\text{O}$, (1) где x – координационный центр. В таблицах 1-3 представлены наиболее важные термодинамические параметры. Таблица 1 Изменение свободной энергии (ΔF) реакции образования комплексов Координационный центр $\Delta F/\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ (a) + 1,15 (b) -0,46 (c) -5,34 (d) +1,11 (e) -0,05 (f) -1,93 (g) +3,93 (h) +4,63 Таблица 2

Относительная шкала энергий (ΔE_{tot}) наиболее термодинамически устойчивых форм изомера комплекса при «пирамидальной» координации хлорид-ионов. За ноль принято самое глубокое значение полной энергии (для координации по с-центру, рис. 4) координационный центр a b c d e f g h ΔE_{tot} , ккал моль⁻¹ 5,4 6,7 0 5,6 5,3 3,7 7,6 9,6

Таблица 3 Относительная шкала энергий (ΔE_{tot}) двух форм комплексов для одного и того же координационного центра при «пирамидальной» и «Т-образной» координации хлорид-ионов. За ноль принято наиболее глубокое значение полной энергии (структуры при «пирамидальной» координации хлорид-ионов) координационный центр a b c d e f g h ΔE_{tot} , ккал моль⁻¹ 2,0 0,9 1,9 1,7 2,1 0,6 4,1 7,1 (5,3)

Заключение Согласно расчетным данным основным состоянием исследуемых координационных структур является синглет. Разница в энергиях синглетного и триплетного состояний для структуры изомера комплекса с координацией по (a)-центру составляет 14,3 ккал/моль. Самым термодинамически устойчивым и реакционноспособным является комплекс, связанный с координационным (c)-центром Na₂DODNBF. Координация по (h)-центру наиболее термодинамически невыгодна