

Введение В первой части статьи по данным квантово-химического моделирования моновалентных форм изомера комплекса родия(II, III) на основе динатриевого комплекса диоксинитробензо-фуросана 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 диоксинитробензофуросаном содержатся в публикациях [1-3].

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 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: $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] + \text{Na}_2\text{DODNBF} = [\text{RhNa}_2(\text{DODNBF}_{x-y})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3] + 2\text{H}_2\text{O}$, (1) 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 $\Delta F/\text{ккал} \times \text{моль}^{-1}$ (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) ΔE_{tot} , ккал 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. Образование хелатных комплексов энергетически более выгодно по сравнению с монодентатным положением лиганда на 10 ккал/моль (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: $[Rh(H_2O)_3Cl_3] + Na_2DODNBF = [Rh_2Na_2(DODNBF_{x,y})(H_2O)_2Cl_6] + 2H_2O$, (2) 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. 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: $\Delta G_{reak} = -RT \ln K_f$. (3) Таблица 4 Свободные энергии образования термодинамически устойчивых форм комплексов из исходных соединений и константы равновесия соответствующих реакций $[RhNa_2(DODNBF_c)(H_2O)_2Cl_3]$ (первая часть данной статьи) ΔF_{reak} , ккал/моль -5,34 ΔF_{reak} , кДж/моль -22 K_f $7,22 \cdot 10^3$ $[RhNa_2(DODNBF_{a-b})(H_2O)Cl_3]$ ΔF_{reak} , ккал/моль -15,27 ΔF_{reak} , кДж/моль 64 K_f $1,67 \cdot 10^{11}$ $[Rh_2Na_2(DODNBF_{c,g})(H_2O)_2Cl_6]$ ΔF_{reak} , ккал/моль -1,37 ΔF_{reak} , кДж/моль 6 K_f 11,3 Заключение По данным квантово-химического моделирования преимущественным продуктом в растворах будет хелатная форма комплекса как наиболее устойчивая $[RhNa_2(DODNBF_{a-b})(H_2O)Cl_3]$, ($K_f = 1.67 \cdot 10^{11}$). Формы комплексов $[RhNa_2(DODNBF_c)(H_2O)_2Cl_3]$ будут существовать в широком концентрационном диапазоне, а существование биядерных форм изомеров $[Rh_2Na_2(DODNBF_{c,g})(H_2O)_2Cl_6]$ маловероятно.