

Введение С целью получения новых биологически активных веществ ранее нами синтезировано комплексное соединение платины(II) на основе динатриевого комплекса диоксидинитробензо-фураксана Na_2DODNBF 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 Na_2DODNBF 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 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 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 Na_2DODNBF 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 $M : L = 1 : 1$ 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: $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] + \text{Na}_2\text{DODNBF} = [\text{Pt}(\text{Na}_2\text{DODNBF}_x)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4] + \text{H}_2\text{O}$, (1) где «x» центр координации (см. вторую часть данной статьи). При оптимизации все восемь конфигураций оказались энергетически устойчивыми. При взаимодействии иона платины с центрами c/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 ΔG_{reak} позволили оценить термодинамическую

вероятность комплексообразования по схеме реакции 1. Наиболее выгодна координация (рис. 1-2) по a-, b-, c-центрам ($\Delta G_{\text{reak}} \sim -30 \pm 3$ кДж/моль). Рис. 1 – Оптимизированная геометрия изомера комплекса состава M: L = 1: 1 при координации по a-центру; свободная энергии Гиббса образования $\Delta G_{\text{reak}} = 29,87$ ккал/моль; энергия сольватации $\Delta G_{\text{solv}} = 90,43$ ккал/моль Рис. 2 – Оптимизированная геометрия изомера комплекса состава M: L = 1: 1 при координации по c-центру; свободная энергии Гиббса образования $\Delta G_{\text{reak}} = 33,04$ ккал/моль; энергия сольватации $\Delta G_{\text{solv}} = 67,15$ ккал/моль Менее выгодна координация (рис. 3) по d-, f-, e-, g-центрам ($\Delta G_{\text{reak}} \sim -10 \pm 5$ кДж/моль, $\Delta G_{\text{solv}} = -72 \pm 4$ ккал/моль). Рис. 3 – Оптимизированная геометрия изомера комплекса состава M: L = 1: 1 при координации по d-центру; свободная энергии Гиббса образования $\Delta G_{\text{reak}} = -14,54$ ккал/моль; энергия сольватации $\Delta G_{\text{solv}} = 72,93$ ккал/моль Положительное значение ($\Delta G_{\text{reak}} = + 22,44$ ккал/моль, $\Delta G_{\text{solv}} = -84,17$ ккал/моль), наблюдается при координации по h-центру (N+-O-).

Полученные результаты хорошо согласуются с распределением зарядов в [DODNBF2-]-ионе и характером координации ионов натрия в Na₂DODNBF [10-11]. Общая тенденция изменения энергии сольватации ΔG_{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 ΔG_{solv} . Следовательно, комплексная форма [Pt(Na₂DODNBF(c))(H₂O)Cl₄] 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(H₂O)₂Cl₄] в водной среде по схеме реакции: [Pt(H₂O)₂Cl₄] + Na₂DODNBF = [Pt(NaDODNBF_x)(H₂O)₂Cl₃] + Na⁺ + Cl⁻, (2) По стерическим факторам наиболее перспективна координация по c-центру, хотя энергетический эффект в этом случае положительный (рис. 4): экваториальная плоскость платинового комплекса располагается перпендикулярно плоскости Na₂DODNBF, 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(H₂O)₂Cl₄] перпендикулярна плоскости Na₂DODNBF и поэтому аксиально-расположенные молекулы воды взаимодействуют с f/h-центрами или c/e-центрами при помощи водородного связывания. Данные изомеры рассмотрены для выяснения эффективности оксигрупп как координационных центров. Таким образом, комплексообразование [Pt(H₂O)₂Cl₄] с Na₂DODNBF 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 c-центру при замещении хлорид-иона в координационной сфере; $\Delta G_{\text{reak}} = 48$ кДж/моль

Заключение 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 Na_2DODNBF . Координация лиганда происходит через аили с-центры.