

Введение В третьей части данной статьи по данным квантово-химического моделирования образования комплексов состава 1: 1 = $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$: Na_2DODNBF (динатриевый комплекс диоксидинитробензофуороксана) сделан вывод, что термодинамически выгодно образование комплексов с координацией по центрам а или с при замещении молекулы воды в аксиальной плоскости $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ на молекулу Na_2DODNBF (расположение координационных центров в $[\text{DODNBF}]^{2-}$ -ионе представлено во второй части данной статьи). Сведения по методикам синтеза и строению комплексов платины с диоксидинитробензофуороксаном содержится 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 ($4s4p5d6s6p$) 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

Полифункциональность $[\text{DODNBF}]^{2-}$ иона предполагает возможность образования хелатных структур. Хелатирование комплексообразователя в системах состава М: L = 1: 1 возможно по следующим схемам реакций: $[\text{Pt}(\text{Na}_2\text{DODNBF}_x)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4] = \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + [\text{Pt}(\text{NaDODNBF}_{x-y})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$; (1) $[\text{Pt}(\text{NaDODNBF}_x)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_3] = \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + [\text{Pt}(\text{DODNBF}_{x-y})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$; (2) $[\text{Pt}(\text{NaDODNBF}_{x-y})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3] + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + [\text{Pt}(\text{DODNBF}_{x-y})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$, (3) 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) образуются из комплексов состава М: L = 1: 1 (уравнение 1); хелаты типа «б» (рис. 1б) образуются из комплексов состава М: 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 М: L = 1: 1 по схеме реакции 1 показало, что наиболее стабильным является изомер с координацией по а-, b-центрам состава $[\text{Pt}(\text{NaDODNBF}_{x-b})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ ($\Delta G_{\text{peak}} = -16$ кДж/моль). Наименее стабильны: изомер $[\text{Pt}(\text{NaDODNBF}_{g-h})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$, где в координации участвуют два наименее реакционно-способных g-, h-центра;

изомер $[\text{Pt}(\text{NaDODNBFf-g})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$, где в координацию вовлекается f-центр и поэтому нитрогруппа стремится ориентироваться в плоскости 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 $\text{M}:\text{L} = 1:1$, что объясняется термодинамической затруднённостью замещения хлорид-иона в координационной сфере платины (IV). Хелаты типа «б» (рис. 1б) образуются из комплексов состава $\text{M}:\text{L} = 1:1$ с положительными значениями ΔG_{reak} и поэтому высокой термодинамической устойчивостью не обладают. Интерес представляет хелат с координацией по a,b-центрам $[\text{Pt}(\text{DODNBFa-b})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$. Для него оптимизированную структуру получить не удалось, однако после действий, представленных в схеме реакции (4): $[\text{Pt}+4(\text{DODNBFa-b})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}^+ = [\text{Pt}+2(\text{Na}_2\text{DODNBFa-b})\text{Cl}_2] + 2\text{H}_2\text{O}$ (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]: $\text{DODNBF} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{DODNBF}^0$, $\text{Pt}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}^{2+}$. Поэтому $[\text{Pt}+2(\text{Na}_2\text{DODNBFa-b})\text{Cl}_2]$ образуется при взаимодействии Na_2DODNBF с уже восстановленной формой $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ по схеме реакции (5): $\text{Na}_2\text{DODNBF} + [\text{PtCl}_4]^{2-} = [\text{Pt}+2(\text{Na}_2\text{DODNBFa-b})\text{Cl}_2] + 2\text{Cl}^-$ (5) Образование $[\text{Pt}+2(\text{Na}_2\text{DODNBFa-b})\text{Cl}_2]$ по схеме 5 ($\Delta G_{\text{reak}} = +34$ кДж/моль) выгодно термодинамически более, чем по схеме реакции (6), для которой $\Delta G_{\text{reak}} = +87$ кДж/моль): $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] + \text{Na}_2\text{DODNBF} = [\text{Pt}+2(\text{Na}_2\text{DODNBFa-b})\text{Cl}_2] + 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ (6) В растворах с избытком Na_2DODNBF для термодинамически устойчивых комплексов состава $\text{M}:\text{L} = 1:1$ и хелатов на их основе в координационной сфере катиона Pt(IV) возможно замещение второй молекулы воды с образованием комплексов состава $\text{M}:\text{L} = 1:2$ по следующей схеме реакции (7): $[\text{Pt}(\text{Na}_2\text{DODNBFx})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4] + \text{Na}_2\text{DODNBF} = [\text{Pt}(\text{Na}_2\text{DODNBFx})_2\text{Cl}_4] + \text{H}_2\text{O}$. (7) Проведённые расчёты предсказывают существование термодинамически устойчивого билигандного изомера состава $[\text{Pt}(\text{Na}_2\text{DODNBFc})_2\text{Cl}_4]$, способного составить конкуренцию наиболее устойчивым формам комплекса состава $\text{M}:\text{L} = 1:1$. 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 $\text{Pt}+2(\text{Na}_2\text{DODNBFa-b})\text{Cl}_2$ Рис. 3 – Оптимизированная геометрия $\text{Pt}(\text{Na}_2\text{DODNBFc})_2\text{Cl}_4$ Свободная энергия образования данного изомера составляет -34 кДж/моль по схеме реакции (8): $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] + 2\text{Na}_2\text{DODNBF} = [\text{Pt}(\text{Na}_2\text{DODNBFx})_2\text{Cl}_4] + 2\text{H}_2\text{O}$. (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 $M:L = 1:2$ 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 $M:L = 2:1$, где одна молекула $Na_2DODNBF$ связывается одновременно с двумя молекулами $[Pt(H_2O)_2Cl_4]$, не имеющими химической связи друг с другом (в том числе через мостиковые атомы) по схеме реакции (9): $[Pt(Na_2DODNBF_x)(H_2O)Cl_4] + [Pt(H_2O)_2Cl_4] = [Pt_2(Na_2DODNBF_{x,y})(H_2O)_2Cl_8] + H_2O$. (9) Проведённые расчёты предсказывают существование двух наиболее термодинамически устойчивых изомеров, которые образуются при присоединении к центру:

$[Pt(Na_2DODNBF_c)(H_2O)Cl_4] + [Pt(H_2O)_2Cl_4] = [Pt_2(Na_2DODNBF_{c,f})(H_2O)_2Cl_8] + H_2O$, (9a) $\Delta G_{reak} = +1$ кДж/моль. $[Pt(Na_2DODNBF_a)(H_2O)Cl_4] + [Pt(H_2O)_2Cl_4] = [Pt_2(Na_2DODNBF_{a,f})(H_2O)_2Cl_8] + H_2O$, (9б) $\Delta G_{reak} = +2$ кДж/моль. Суммарная свободная энергия образования по схеме реакции (10) для $[Pt_2(Na_2DODNBF_{c,f})(H_2O)_2Cl_8]$ составляет -32 кДж/моль: $2[Pt(H_2O)_2Cl_4] + Na_2DODNBF = [Pt_2(Na_2DODNBF_{x,y})(H_2O)_2Cl_8] + 2H_2O$. (10) Для изомера $[Pt_2(Na_2DODNBF_{a,f})(H_2O)_2Cl_8]$ 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 $[Pt_2(Na_2DODNBF_{c,f})(H_2O)_2Cl_8]$ Таким образом, наиболее термодинамически устойчивые формы комплексов в системе « $Na_2DODNBF-[Pt(H_2O)_2Cl_4]-H_2O$ » 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: $\Delta G_{reak} = RT \ln K_f$. (11) Таблица 1 Свободные энергии образования термодинамически устойчивых форм комплексов из исходных соединений и константы равновесия соответствующих реакций

Форма комплекса	ΔG_{reak} , кДж/моль	K_f
$[Pt(Na_2DODNBF_a)(H_2O)Cl_4]$	$-30,618 \cdot 10^5$	
$[Pt(Na_2DODNBF_b)(H_2O)Cl_4]$	$-31,334 \cdot 10^5$	
$[Pt(Na_2DODNBF_c)(H_2O)Cl_4]$	$-33,146 \cdot 10^5$	
$[Pt(Na_2DODNBF_c)_2Cl_4]$	$-34,911 \cdot 10^5$	
$[Pt_2(Na_2DODNBF_{c,f})(H_2O)_2Cl_8]$	$-32,406 \cdot 10^5$	
$[Pt_2(Na_2DODNBF_{a,f})(H_2O)_2Cl_8]$	$-27,540 \cdot 10^4$	

По данным квантовохимического моделирования преимущественным продуктом в растворах состава $M:L = 1:1$ будет билигандный изомер $Pt(Na_2DODNBF_c)_2Cl_4$, как наиболее устойчивый ($K_f = 9,11 \cdot 10^5$). Его концентрация будет увеличиваться с увеличением концентрации $Na_2DODNBF$. Увеличение концентрации $[Pt(H_2O)_2Cl_4]$ 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.