

Л. Р. Галимзянова, Е. В. Гусева, Т. Т. Зинкичева,
А. М. Сайфутдинов, Р. Р. Назмутдинов

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ РОДИЕВОГО КОМПЛЕКСА ДИОКСИДИНИТРОБЕНЗОФУРОКСАНА ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ. ЧАСТЬ 1. КОМПЛЕКС РОДИЯ С ДИОКСИДИНИТРОБЕНЗОФУРОКСАНОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ; МОНОДЕНТАТНАЯ ФОРМА

Ключевые слова: родиевый комплекс диоксидинитробензофуроксана, комплексообразование, квантово-химическое моделирование.

Изучено строение родиевых комплексов диоксидинитробензофуроксана в водной среде на основе методов квантово-химического моделирования.

Keywords: rhodium dioxynitrobenzofuroxane complex, complexation, quantum chemical modeling.

The structure of rhodium dioxynitrobenzofuroxane complexes in aqueous medium is studied by DFT calculations.

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 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 ($3s3p4d5s5p$) описывалась дважды расщепленным (DZ) базисным набором; эффект внутренних электронов учитывался посредством релятивистского псевдопотенциала Хэ-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).

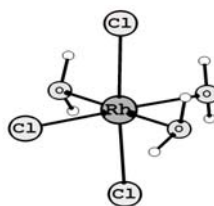


Рис. 1 – «Т-образная» координация хлорид-иона в $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

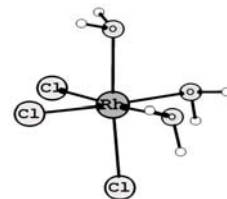


Рис. 2 – «Пирамидальная» координация хлорид-иона $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Для монодентатного положения лиганда рассматривалась координация по (a)-(h) центрам (рис.3). Оптимизированная структура энергетически выгодного изомера комплекса представлена на рисунке 4.

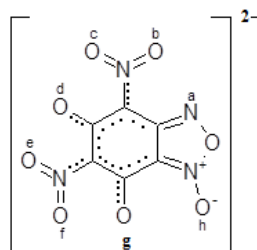


Рис. 3 – Координационные центры $[\text{DODNBF}]^{2-}$ -иона

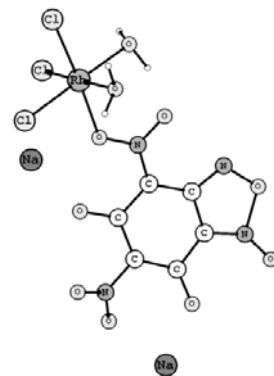
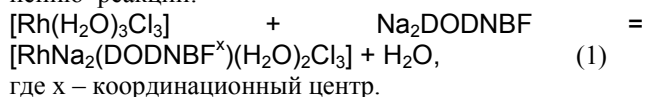


Рис. 4 – Энергетически стабильная форма изомера комплекса в водной среде (координация по c-центру)

Изменение свободной энергии (ΔF) образования изомера комплекса рассчитывалось согласно уравнению реакции:



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⁻¹. Самым термодинамически устойчивым и реакционноспособным является комплекс, связанный с координационным (c)-центром Na₂DODNBF. Координация по (h)-центру наиболее термодинамически невыгодна.

Литература

1. Л.Р. Галимзянова, Е.В. Гусева, *Вестник Каз. Технолог. Ун-та*, 10, 16-20 (2013)
2. 1. Л.Р. Галимзянова, Е.В. Гусева, *Вестник Каз. Технолог. Ун-та*, 10, 21-24 (2013)
3. 1. Л.Р. Галимзянова, Е.В. Гусева, *Вестник Каз. Технолог. Ун-та*, 10, 25-28 (2013)
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).

© Л. Р. Галимзянова – асп. каф. неорганической химии КНИТУ, lgalimzynova@list.ru; Е. В. Гусева - канд. хим. наук, доцент каф. неорганической химии КНИТУ, leylaha@mail.ru; Т. Т. Зинкичева - канд. хим. наук, доцент каф. неорганической химии КНИТУ, zatochka@list.ru; А. М. Сайфутдинов - канд. хим. наук, асс. каф. неорганической химии КНИТУ, alex.saufutdinov@gmail.com; Р. Р. Назмутдинов – д-р хим. наук, проф. каф. неорганической химии КНИТУ, nazmutdi@mail.ru.