

2. Выдвинутая гипотеза о возможности образования неупорядоченных флюоритоподобных фаз в результате статистической замены кластеров – фрагментов упорядоченной фазы на кластеры – фрагменты базовой флюоритовой структуры реализуется в структуре «кольской» разновидности минерала твейтита (Y).

Список литературы

1. Голубев А.М., Симонов В.И. Сверхструктуры на базе флюорита // – Кристаллография. – 1986. – Т. 31, № 3. – С. 478-487.
 2. Голубев А.М., Отрошенко Л.П., Молчанов В.Н., Соболев Б.П. Смещения в катионном мотиве нестехиометрических флюоритовых фаз Ba_{1-x}RxF_{2+x} как результат образования кластеров {Ba₈R₆F₆₈₋₆₉}. 1. Кристаллы Ba_{0.78}Tm_{0.22}F_{2.22} // – Кристаллография. – 2008. – Т. 53, № 6. – С. 986-993.
 3. Якубович О.В., Масса В., Пеков И.В., Гавриленко П.Г. Кристаллическая структура твейтита-(Y): фракционирование редкоземельных элементов между позициями и разнотипность дефектов // – Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 1. – С. 73-81.
 4. Голубев А.М. Флюоритоподобные сверхструктуры, построенные из кластеров M₈R₆F₆₈₋₆₉. Анализ известных и вывод новых структурных типов. // – Неорганические материалы. – 1994. – Т. 30, № 9. – С. 1142-1147.
 5. Голубев А.М. Корреляции состав-строение для флюоритоподобных фторидов, содержащих кластеры M₈R₆F₆₈₋₆₉. // Журнал неорганической химии. – 1996. – Т. 41, № 3. – С. 505-510.

РЕАКЦИИ ОБМЕНА ЛИГАНДОВ ЛЕТУЧИХ β-ДИКЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ IN SITU С МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫМ АНАЛИЗОМ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

¹Камкин Н.Н., ¹Ярышев Н.Г., ¹Медведев Ю.Н., ²Алиханян А.С.

¹Московский педагогический государственный университет, Москва;
²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,
 e-mail: yurij.n.medvedev@gmail.com

Реакции обмена лигандов β-дикетонатов металлов изучены методом *in situ* с масс-спектральным анализом газовой фазы. Рассчитаны энтальпии обменного взаимодействия. В результате получены значения средней энергии связи М-О изученных β-дикетонатов. Полученные значения находятся в хорошем согласии с литературными данными, что подтверждает корректность применяемой методики.

Несмотря на значительное количество фактического материала, представленного в литературе по β-дикетонатам металлов, эта область исследований остаётся актуальной. В последнее десятилетие больше внимания уделяется исследованиям с применением эффузионного метода Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы.

Термодинамические характеристики реакций (1-4)

№ п/п	<i>lnK</i>	$\Delta_r H_{298}^0$, кДж/моль (эксп)	$\Delta_r H_{298}^0$, кДж/моль (лит)
1	-11,8 ± 0,5 (T = 336K)	33,0 ± 2,2	53,5 ± 25,4
2	-17,5 ± 0,5 (T = 357K)	52,0 ± 2,5	49 ± 23,2
3	-9,8 ± 0,5 (T = 347K)	28,3 ± 2,0	16,3 ± 19,0
4	-7,8 ± 0,5 (T = 356K)	23,1 ± 3,0	71,8 ± 23,0

Нами предлагается методика определения стандартных энтальпий образования β-дикетонатов металлов, основанная на обменных реакциях, протекающих в эффузионной камере Кнудсена при совместной сублимации двух различных комплексов. Подробно описание методики представлено в работах [1-2]. Все эксперименты по совместной сублимации выполнены на квадрупольном масс-спектрометре с системой прямого ввода с испарением из микротигля – аналога эффузионной камеры.

Были исследованы процессы совместного испарения четырёх систем состава [Mn(thd)₃ – M(pd)_n], где M = Al(III), Cr(III), Cu(II) и Pb(II), thd = дипивалоилметанат (2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дион), pd = ацетилацетонат (пентан-2,4-дион). Анализ масс-спектров показал, что в газовой фазе над всеми изученными системами, кроме молекул исходных компонентов, присутствуют молекулы, образованные за счёт частичного [Al(pd)₂(thd), Al(pd)(thd)₂, Cr(pd)₂(thd), Cr(pd)(thd)₂, Cu(pd)(thd), Pb(pd)(thd), Mn(thd)₂(pd), Mn(thd)(pd)₂] и полного обмена лигандами [Al(thd)₃, Pb(thd)₂, Cu(thd)₂, Cr(thd)₃, Mn(pd)₃]. Также было установлено, что максимальное общее давление насыщенного пара над системами наблюдается в интервале температур 333–403 К во всех случаях. Реакции обменных взаимодействий при полном обмене лигандами могут быть представлены в следующем виде:

Обменные реакции при совместном испарении систем [Mn(thd)₃ – M(pd)_n]

№ п/п	Реакция
1	3Cu(pd) ₂ + 2Mn(thd) ₃ = 3Cu(thd) ₂ + 2Mn(pd) ₃
2	3Pb(pd) ₂ + 2Mn(thd) ₃ = 3Pb(thd) ₂ + 2Mn(pd) ₃
3	Al(pd) ₃ + Mn(thd) ₃ = Al(thd) ₃ + Mn(pd) ₃
4	Cr(pd) ₃ + Mn(thd) ₃ = Cr(thd) ₃ + Mn(pd) ₃

Подобное представление обменных реакций даёт возможность по значениям их энтальпий рассчитывать энтальпии образования $\Delta_r H^0$ β-дикетонатов, если значение стандартной энтальпии образования какого-либо компонента равновесия (1-4) неизвестно, или требует проверки. В нашей работе величины стандартных энтальпий реакций типа (1-4) были использованы для анализа известных литературных данных. Значения констант равновесий (1-4) находили по полным расшифрованным ионным токам и сечениям ионизации соответствующих молекул, рассчитанных по известным атомным сечениям³ и аддитивной схеме⁴.

Из данных $\Delta_r H^0_{298}$ рассчитаны энергии связи $\langle DH_R \rangle$ (M-O), с учетом $\langle DH_R \rangle$ (O-H, pd, енол, газ) = -368 кДж/моль⁵.

Энтальпии гомолитического разрыва связи $\langle DH_R \rangle$ (M-O).

Соединение	Cu(thd) ₂	Pb(thd) ₂	Al(thd) ₃	Cr(thd) ₃
$\langle DH_R \rangle$ (M-O) кДж/моль	145 ± 10	113 ± 10	218 ± 10	191 ± 13

В заключении отметим, что преимуществом предложенного нами способа является непосредственное определение $\Delta_r H^0$ в газовой фазе – тем самым снимаются неопределенности в значениях энтальпий сублимации.

Список литературы

1. Камкин Н.Н., Дементьев А.И., Ярышев Н.Г., Алиханян А.С., Харченко А.В. // Неорг. Матер. – 2010. Т. 47, №3. – С. 375
2. Камкин Н.Н., Ярышев Н.Г., Алиханян А.С. // Неорг. Хим. – 2010. – Т. 55, №9. – С. 1529/
3. Otvos J.W., Stevenson D.P. // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – Vol. 78, № 3. – P. 546.
4. Mann J.B. // J. Chem. Phys. – 1967. – Vol. 46, № 5. – P. 1646.
5. Carbal P. do Couto, Costa Carbal B.J., Martinho Simoes J.A. // Chem. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 419. – P. 486.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБНОСТИ БИС-ИЗОНИТРИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ [RHCL(PH₃)(CNME)₂] И [RHCL₃(PH₃)(CNME)₂] К ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЮ НИТРОНОВ

¹Новиков А.С., ¹Медведев Ю.Н., ²Кузнецов М.Л.

¹Московский педагогический государственный университет, Москва,
e-mail: yurij.n.medvedev@gmail.com;

²Centro de Química Estrutural, Complexo I, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais, Lisbon, Portugal

Теоретическими методами квантовой химии изучены свойства комплексов [RhCl(PH₃)(CNMe)₂] и [RhCl₃(PH₃)(CNMe)₂]. Проведён анализ состава и энергий граничных молекулярных орбиталей комплексов, а также распределения зарядов на атомах углерода и азота C≡N группы изонитрильного лиганда. На основании этих данных сделаны прогнозы относительно реакционной способности данных соединений в реакциях 1,3-дипольного циклоприсоединения с нитронами. Координация C≡NMe должна способствовать циклоприсоединению нитрона, процесс должен быть более асинхронным, чем аналогичная реакция со свободным изонитрилом, и связь C–O должна возникать раньше, чем связь N–C.

В настоящее время реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения нитронов к изонитрилам

широко применяются в синтетической химии для получения разнообразных пятичленных гетероциклических систем, которые находят широкое применение в медицине. Оксадиазолины и их производные проявляют высокую физиологическую активность, например, противоопухолевую, противоаллергическую, противовоспалительную, сосудорасширяющую [1–5].

В данной работе представлен анализ состава и энергий молекулярных орбиталей бис-изонитрильных комплексов [RhCl(PH₃)(CNMe)₂] (1) и [RhCl₃(PH₃)(CNMe)₂] (2), а также рассмотрено распределение зарядов на атомах углерода и азота C≡N группы изонитрильного лиганда. Опираясь на эти данные, можно сделать прогнозы относительно реакционной способности изучаемых соединений в реакциях циклоприсоединения нитронов, с помощью которых можно синтезировать оксадиазолины и их производные.

Расчёты были выполнены с помощью программного комплекса Gaussian-03 [6] методом функционала плотности (DFT). Был использован трёхпараметрический гибридный обменный функционал Беке в сочетании с корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра [7–8] (B3LYP). Ограничения по симметрии не вводились во всех случаях. С целью учёта релаксационных эффектов при рассмотрении электронной структуры комплексов родия для атомов Rh были использованы штутгартовы квази-релятивистские псевдопотенциалы, аппроксимирующие 28 электронов внутренних оболочек [9]. Для других атомов применялся валентно-расщеплённый набор стандартных базисных гауссовых функций 6-31G(d), включающий поляризационные d-функции на атомах элементов второго и третьего периодов с экспонентами 0,8 для атомов углерода, кислорода и азота и 0,75 для атомов хлора.

ВЗМО комплексов 1 и 2, также как и некоторые другие высоко лежащие занятые МО, локализованы в основном на атоме металла (в случае соединений Rh(I)) и атомах хлора (в случае соединений Rh(III)) без существенного вовлечения молекулярных орбиталей лигандов C≡NMe. Таким образом, ВЗМО комплексов не могут участвовать в реакциях ЦП нитрона по связи C≡N. Первая занятая МО, имеющая π(CN) орбитали, способные по соображениям симметрии взаимодействовать с граничными МО нитронов – это ВЗМО-8, ВЗМО-9 (1) и ВЗМО-13, ВЗМО-14 (2). Первая незанятая МО, содержащая π*(CN) орбитали на изонитрильном лиганде – это HСМО (1) и HСМО + 3 (2). Расчёты показали, что реакция между нитроном CH₂=N(Me)O и свободным изонитрилом C≡NMe относится к I группе по классификации Сузмана [10], энергетический зазор между ВЗМО_{нитрон} – HСМО_{изонитрил} (6,94 эВ) на 1,62 эВ меньше, чем энергетический зазор между ВЗМО_{изонитрил} – HСМО_{нитрон} (8,56 эВ).