

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/моль<sup>5</sup>.

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

Соединение	Cu(thd) <sub>2</sub>	Pb(thd) <sub>2</sub>	Al(thd) <sub>3</sub>	Cr(thd) <sub>3</sub>
$\langle DH_R \rangle$ (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(PH<sub>3</sub>)(CNMe)<sub>2</sub>] И [RhCl<sub>3</sub>(PH<sub>3</sub>)(CNMe)<sub>2</sub>] К ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЮ НИТРОНОВ

<sup>1</sup>Новиков А.С., <sup>1</sup>Медведев Ю.Н., <sup>2</sup>Кузнецов М.Л.

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

<sup>2</sup>Centro 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(PH<sub>3</sub>)(CNMe)<sub>2</sub>] и [RhCl<sub>3</sub>(PH<sub>3</sub>)(CNMe)<sub>2</sub>]. 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(PH<sub>3</sub>)(CNMe)<sub>2</sub>] (1) и [RhCl<sub>3</sub>(PH<sub>3</sub>)(CNMe)<sub>2</sub>] (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 релятивистских 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 CH<sub>2</sub>=N(Me)O и свободным изонитрилом C≡NMe относится к I группе по классификации Сузмана [10], энергетический зазор между ВЗМО<sub>нитрон</sub> – HСМО<sub>изонитрил</sub> (6,94 эВ) на 1,62 эВ меньше, чем энергетический зазор между ВЗМО<sub>изонитрил</sub> – HСМО<sub>нитрон</sub> (8,56 эВ).

При координации  $C\equiv NMe$  к металлу энергия  $HCMO_{\text{изонитрил}}$  понижается, что приводит к уменьшению энергетического зазора между  $VZMO_{\text{нитрон}}$  –  $HCMO_{\text{изонитрил}}$  до 5,15–5,25 эВ (в случае 1) и 5,25–5,49 эВ (в случае 2). Таким образом, анализ состава и энергии МО реагентов позволяет сказать, что координация  $C\equiv NMe$  должна способствовать процессу ЦП нитрона.

Другой важный фактор, отвечающий за реакционную способность изонитрилов в процессах ЦП – это распределение зарядов на реагирующих атомах, в первую очередь на атомах C и N группы  $C\equiv N$ . Расчёты показали, что положительный NBO заряд на атоме углерода возрастает при координации с 0,28 в свободном изонитриле до 0,37–0,40 (1) и 0,43–0,44 (2). Таким образом, с электростатической точки зрения, координация  $C\equiv NMe$  должна способствовать нуклеофильной атаке по атому углерода этого лиганда. Отрицательный заряд на атоме азота уменьшается с (–0,54) в свободном  $C\equiv NMe$  до (–0,43) – (–0,46) (1) и (–0,39) – (–0,40) (2). Следовательно, координация  $C\equiv NMe$  должна также ингибировать электрофильную атаку по атому N. Другими словами, приведённые результаты позволяют сказать, что ЦП нитрона  $CH_2 = N(Me)O$  к координированному изонитрилу  $C\equiv NMe$  должно быть более асинхронным, чем аналогичная реакция со свободным изонитрилом, и связь C–O должна возникать раньше, чем связь N–C.

#### Список литературы

1. Coley H.M., Sarju J., Wagner G., *Med J. Chem.* – 2008. – №51. – P. 135.
2. Hannon M.J., *Pure Appl. Chem.* – 2007. – №79. – 2243.
3. Kukushkin V.Yu., Pombeiro A.J.L. *Chem. Rev.* – 2002. – №102. – P. 1771.
4. Liu Y., Pacifico C., Natile G., Sletten E., *Angew. Chem.* – 2001. – Int. Ed. Engl. 40. – P. 1226.
5. R.A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, *Coord. Chem. Rev.* – 1996. – №147. – P. 299.
6. Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc. – Wallingford CT, 2004.
7. Becke A.D., *J. Chem. Phys.* – 1993. – №98. – P. 5648.
8. Lee C., Yang W., Parr R.G., *Phys. Rev. B37.* – 1988. – P. 785.
9. Dolg M., Wedig U., Stoll H., Preuss H., *J. Chem. Phys.* – 1987. – №86. – P. 866.
10. Sustmann R., *Tetrahedron Lett.* – 1971. – P. 2717.

### ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ПОЛНОГО ФАКТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Пимнева Л.А., Голянская С.А.

*Тюменский государственный архитектурно-строительный университет, Тюмень,  
e-mail: l.pimneva@mail.ru*

В настоящее время получено и исследовано большое количество сложных оксидов, обладающих свойствами сверхпроводников. Внимание исследователей сосредоточено на отдельных и основных классах металлооксидных химиче-

ских соединений. Это купраты лантана и стронция, купраты иттрия и бария, сложные висмут – и таллий содержащие оксиды.

К настоящему времени испытан и отработан целый ряд методов синтеза порошков сверхпроводящих (СП) материалов. Наиболее часто применяется синтез по твердофазной технологии из смеси оксидов или солей меди, бария и редкоземельных элементов при температурах 973–1223 К [2, 3, 6]. Метод достаточно прост и безотходен, однако, требует оптимизации температурно-временных параметров технологического режима применительно к конкретному сырью и оборудованию.

Технология керамического синтеза включает следующие операции: смешивание исходных веществ, термическая обработка полученной смеси, формование и спекание. Иногда смесь порошков брикетируют перед термообработкой, затем спекают и измельчают. Последние две операции, в большинстве случаев, повторяют многократно. В качестве исходных веществ чаще всего используют  $BaCO_3$ ,  $Y_2O_3$  и  $CuO$ .

Недостатками керамической технологии являются: многоступенчатость процесса, высокая температура синтеза, длительное время спекания с промежуточной гомогенизацией (помолы), значительная карбонизация исходного продукта, даже при замене  $BaCO_3$  на  $BaO$  [4, 5, 7, 8].

Весьма перспективным методом получения ВТСП материалов является ионообменный. Использование данного метода позволяет добиться весьма существенного перехода в сверхпроводящее состояние путем частичного замещения кислорода на фтор, хлор, фосфор и серу. Это достигается предварительной обработкой ионита соответствующими солями аммония и на последующей после сорбции стадии пиролиза ионита.

В настоящее время одним из самых перспективных ВТСП является купрат иттрия и бария  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ . Поэтому чрезвычайно актуальна задача поиска оптимального технологического режима синтеза этого соединения с минимальным содержанием примесей в конечном продукте.

При совместной сорбции ионов металлов на ионитах существует множество взаимосвязанных факторов (тип и форма ионита, состав элюента, температура). В связи с этим, для оптимизации условий сорбции возможно использование модельных представлений о процессах, протекающих в системе ионит – сорбированные ионы. Для исследования сорбционных процессов перспективным является применение методов математического планирования, основанных на активных экспериментах. Одним из таких методов является полный факторный эксперимент (ПФЭ) [1]. При планировании эксперимента по схеме ПФЭ обеспечивается возможность варьирования одновременно всех факторов и получение количественной оценки основных эффектов и эффектов их взаимодействия.