

Введение Квантово-химическое моделирование структуры моносодиевого комплекса диоксидинитробензофуросана NaHDODNBF по известным рентгеноструктурным данным [1], а также тестовые оптимизации геометрии NaHDODNBF с использованием различных приближений (BLYP, PBE, PBEhPBE), представленные в первой части данной статьи, позволили сделать вывод о наиболее приемлемом приближении для расчетов структур со связями N-O (нитрогруппы, фуросановый цикл). Динатриевая соль диоксидинитробензофуросана Na_2DODNBF является солью нитроновой кислоты. Одним из ее основных свойств, играющих немаловажную роль при комплексообразовании, является способность к диссоциации в водных растворах с образованием моноили дианионов [2]. Согласно спектральным данным (ИК, электронная спектроскопия) Na_2DODNBF относится к комплексам, у которых в координирование вовлекается один атом кислорода одной нитрогруппы (b-центр) и наблюдается смещение полосы поглощения валентных колебаний одной нитрогруппы в сторону низких частот. Также наблюдается комплексообразование по d-центру или оксигруппе (рис. 1) [1]. Как показано в [3] в комплексах катиона бария с $[\text{DODNBF}]_2$ -ионом в комплексообразование вовлекаются два мостиковых атома кислорода одной нитрогруппы (си b-центры) с образованием хелата. В комплексах катиона стронция или кальция с $[\text{DODNBF}]_2$ -ионом комплексообразование осуществляется также путем образования хелатной структуры и в координацию вовлекаются атом кислорода нитрогруппы и атом азота фуросанового цикла (аи b-центры) [1]. Для более полного изучения структуры $\text{Na}_2\text{HDODNBF}$ были проведены исследования методами квантово-химического 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]. 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) [7]. Результаты и обсуждение $[\text{DODNBF}]_2$ имеет восемь потенциальных координационных центров (рис. 1) в отличие от $[\text{HDODNBF}]^-$, в котором только семь координационных центров. Рис. 1 – Координационные центры $[\text{DODNBF}]_2$ -иона Рис. 2 – Наиболее энергетически стабильная структура изомера Na_2DODNBF в водной среде Были рассмотрены все возможные варианты координации катионов натрия по указанным центрам и получены структуры восьми изомеров Na_2DODNBF .

Основной их особенностью является комплексообразование ионов натрия соседними функциональными группами. Рассчитаны также изомеры, в которых один из катионов натрия хелатируется кислородными атомами нитрогруппы. Однако такой способ координации является крайней невыгодной. На рисунках 2-4 приведены структуры некоторых изомеров. После оптимизации геометрии для каждой структуры рассчитаны термодинамические характеристики. Наиболее энергетически выгодной является структура, где координация одного иона натрия происходит по с/d-центрам, другого по f/g-центрам (рис. 3). Рис. 3 – Изомер Na₂DODNBF в вод-ной среде: один из катионов натрия хе-латируется атома-ми кислорода нитро-группы Рис. 4 – Один из изомеров Na₂DODNBF в водной среде

Закключение Таким образом, методом квантово-химического моделирования определена наиболее стабильная структура Na₂DODNBF в растворе. Это позволит использовать эти данные для дальнейших расчетов при определении взаимодействия Na₂DODNBF с другими соединениями. Авторы выражают благодарность д.х.н. проф. Л.М. Юсуповой за предоставление для работы динатриевой соли диоксидинитробензофуросана.