

УДК 541.143/144.8+541.17

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В ТРИПЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ

© 2013 г.

С.Д. Плехович, С.В. Зеленцов, А.Д. Плехович

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

zelentsov@chem.unn.ru

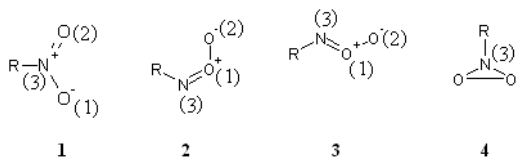
Поступила в редакцию 24.01.2013

Методами современной квантовой химии изучены реакции изомеризации нитросоединений в нитрозооксидах в триплетном и синглетном состояниях. Получены значения энергий активации перегруппировок.

Ключевые слова: изомеризация, триплетное состояние, квантово-химическое моделирование, энергия активации, uB3LYP.

Введение

В последнее время появился интерес к изомерам нитросоединений (**1**) – нитрозооксидам (**2–4**) [1–8].



Данные соединения являются сильными окислителями, источниками синглетного кислорода, легко отрывают атом водорода, могут служить источниками атомарного кислорода.

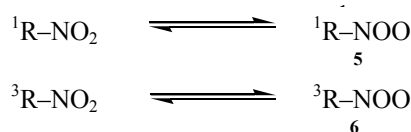
Предположение о существовании нитрозооксидов (RNOO) впервые сделано в работе [1] при изучении реакции арилнитренов с молекулярным кислородом в низкотемпературных стеклюющихся матрицах. Их гибель приводит к нитро- и нитрозосоединениям [1, 2]. Механизмы таких превращений практически не изучены. Считается [1, 2], что нитрозооксиды гибнут бимолекулярно через образование дипероксидов. Так, при взаимодействии бензилоксинитрена PhCH₂ON с молекулярным кислородом образование бензилнитрата протекает через распад 1,2,4,5-тетраокса-3,6-дiazинана [3], который, по мнению авторов, является продуктом рекомбинации нитрозооксидов RONO. Однако, согласно кинетическим исследованиям, проведенным методом импульсного фотолиза, расхождение ароматических нитрозооксидов подчиняется кинетическому закону первого порядка и не согласуется с возможностью димеризации нитрозооксидов [4, 5]. Предположение о мономолекулярной изомеризации нитрозоокси-

да в трехчленный цикл – диоксазирин не подтверждается в связи с безуспешными попытками его выделения и высоким (около 150–170 кДж/моль) рассчитанным активационным барьером реакции циклизации [6]. С другой стороны, неоднократно выдвигалось предположение об изомеризации нитрозооксидов в нитросоединения [7].

Нитрозооксиды характеризуются близким расположением синглетного (основного) и триплетного электронных уровней, благодаря чему при определенных условиях происходит интеркомбинационная конверсия в синглетных и триплетных состояниях нитрозооксидов [8]. Это связано с частичным снятием запрета на переходы с изменением спинового состояния.

На данный момент имеется лишь небольшой список работ, посвященных изучению этих реакций экспериментальными и расчетными методами [4, 5, 7–9] в синглетном состоянии. Реакции изомеризации нитросоединений в нитрозооксиды и нитрозооксидов в нитросоединения в триплетном состоянии практически не изучались. Это связано со сложностью в нахождении переходных состояний данных систем. Актуальность изучения таких взаимопревращений важна для корректного написания механизмов фотохимических реакций большого числа N–O-содержащих соединений.

Цель данной работы – изучение методами квантовой химии обратимой изомеризации нитросоединений в нитрозооксиды. Для достижения указанной цели мы изучили реакции



Методологическая часть

Нами проведено квантово-химическое моделирование изомеризации нитросоединений в N-нитрозооксиды в рамках метода uB3LYP/6-311G. Для проведения расчетов использован программный комплекс *Gaussian-03* [10]. Возможность использования метода функционала плотности для корректного описания систем, обладающих многоконфигурационным характером, показана Д. Кремером на примере изоэлектронных аналогов нитрозооксидов – карбонилосидов [11]. Кроме того, согласно работам [12, 13], имеет место хорошее соответствие экспериментальных и теоретических (полученных методом B3LYP) частот в ИК-спектрах RNOO. Определены геометрические параметры молекул нитросоединений и их изомеров – N-нитрозооксидов в состояниях S_0 и T_1 в *цис*- и *транс*-изомерных формах. Они практически совпадают с результатами работ [14–21].

В табл. 1 приведены результаты расчетов молекул *транс*-HNOO различными методами с использованием различных базисов. Среди перечисленных методов наиболее близко соотносится с экспериментальными результатами метод uB3LYP/6-311(g). Как ясно видно из таблицы, добавление поляризационных и диффузионных функций приводит лишь к ухудшению соответствия результатов расчета экспериментальным данным. Разница в положениях колебаний групп $\nu(\text{N-O})$, см^{-1} и $\nu(\text{O-O})$, см^{-1} при использовании метода uB3LYP с базисом 6-311(g) составляет 134 см^{-1} , при добавлении поляризационных и диффузионных орбиталей разница сдвигов достигает 160 см^{-1} . Таким образом, мы остановились на использовании метода uB3LYP с базисом 6-311g. Использование методов более высокого уровня приводило к неоправданно высокому времени расчетов.

Поиск геометрического строения переходных состояний проведен при помощи процедур QST2

и QST3 из программного комплекса *Gaussian-03* [10]. Критерием корректности результатов расчета служило наличие только одной мнимой частоты для соответствующей молекулярной системы. Правильность нахождения пути реакции определяли при помощи восстановления координаты реакции в рамках метода IRC [10].

Результаты и их обсуждение

Как отмечено во введении, исследование изомеризации триплетных нитросоединений в нитрозооксиды представляет большой интерес, так как к настоящему времени изучены лишь системы, находящиеся в синглетных состояниях, а для систем в триплетном состоянии имеется лишь небольшой объем работ. Применение для этой цели квантово-химических расчетов является одним из наиболее приемлемых подходов.

Изучение взаимной изомеризации нитросоединений и нитрозосоединений предполагает решение нескольких задач. Прежде всего, необходимо убедиться в адекватности выбранной стратегии и метода исследования. Во-вторых, необходимо найти геометрическое строение нитросоединения и изомерного ему нитрозооксида в основном и возбужденных состояниях. В-третьих, требуется найти геометрическую структуру переходного состояния для изомеризации. И, наконец, нужно восстановить координату реакции для того, чтобы убедиться в корректности найденной структуры переходного состояния. Остановимся на каждой из сформулированных проблем по отдельности.

Насколько известно авторам, для нитрозооксидов проводились расчеты лишь в основном синглетном состоянии, для триплетного же состояния на данный момент выполнен лишь небольшой объем работ. Проведение расчетов для нитрозооксидов в триплетном состоянии актуально.

Перейдем к рассмотрению реакций изомеризаций отдельных нитрозооксидов.

Таблица 1

Сравнение методов расчетов на примере молекулы *транс*-HNOO

Метод расчета	$r(\text{O-O})$, нм	$r(\text{N-O})$, нм	$\nu(\text{N-O})$, см^{-1}	$\nu(\text{O-O})$, см^{-1}	$\nu(\text{N-O}) - \nu(\text{O-O})$
rB3LYP/6-31G(d) ***	0.1290	0.1282	1273	1144	129
uB3LYP/6-31G(d)***	0.1299	0.1311	1147	985	162
CASSCF(8,7)/aug-cc-pVDZ ***	0.1300	0.1310	-	-	-
CASPT2(8,7)/aug-cc-pVDZ ***	0.1303	0.1319	-	-	-
uB3LYP/6-311G*	0.1348	0.1314	1073	939	134
uB3LYP/6-311G(d)**	0.1284	0.1274	1259	1114	145
uB3LYP/6-311G+(d)**	0.1286	0.1269	1264	1097	167
uB3LYP/6-311++G(d)**	0.1286	0.1269	1215	1055	160
Эксперимент [22]	-	-	1092	1055	37

* Согласно нашей работе, ** по данным работы [13], *** по данным работы [20].

Таблица 2

Геометрические параметры, мнимые частоты в переходных состояниях и энергии активации (E_{a^*} , ккал/моль) реакций изомеризации нитросоединений в нитрозооксиды. Стрелками показаны вектора смещений для соответствующих колебаний

Нитрометан		
Спиновое состояние	<i>цис</i> -переходное состояние	<i>транс</i> -переходное состояние
Синглетное, S_0		
	E_{a^*} прямая реакция: 56.60 E_{a^*} обратная реакция: 42.54	E_{a^*} прямая реакция: 94.41 E_{a^*} обратная реакция: 25.09
Триплет, T_1		
	E_{a^*} прямая реакция: 29.83 E_{a^*} обратная реакция: 2.63	E_{a^*} прямая реакция: 30.60 E_{a^*} обратная реакция: 3.17

1. Изомеризация нитрометана

Нами проведено квантово-химическое моделирование изомеризации нитрометана в N-нитрозооксид в синглетном и триплетном состояниях.

При рассмотрении реакции для молекул в синглетных состояниях обнаружено, что происходит увеличение длины связи N–O от 0.1261 до 0.1314 нм для *транс*-конформации и от 0.1261 до 0.1300 нм – для *цис*-конформации. Для молекул в триплетных состояниях – от 0.1358 до 0.1530 нм для *транс*-конформации и от 0.1358 до 0.1514 нм – для *цис*-конформации. При изомеризации в нитрозооксиде происходит уменьшение электронной плотности на атомах кислорода и увеличение ее на атоме азота. Такое поведение прослеживается для молекул, находящихся как в синглетном, так и в триплетном состояниях в *цис*- и *транс*-конформациях, что приводит к увеличению реакционной способности при электрофильной атаке.

Для молекулы *транс*-нитрометана в синглетном состоянии наблюдается симметричное деформационное колебание со значением мнимой частоты $1129.10i$ см⁻¹. Для молекулы *транс*-нитрометана в триплетном состоянии наблюдается деформационное колебание с частотой $93.69i$ см⁻¹. Для *цис*-нитрометана в синглетном состоянии – деформационное колебание при частоте $817.00i$ см⁻¹, *транс*-нитрометана в триплетном состоянии – маятниковое колеба-

ние с частотой $173.00i$ см⁻¹. В эти колебания вовлечены в основном метильная группа и группа NO. Во всех случаях вектора смещения атомов в переходном состоянии направлены в сторону образования продуктов реакции. Кроме того, успешное восстановление координаты реакции свидетельствует о том, что найденные переходные состояния связаны с исходными веществами и продуктами непрерывной реакционной траекторией.

Из табл. 2 видно, что для триплетных молекул реакция как в прямом, так и в обратном направлениях (соответствующие энергии активации равны 3.17 и 2.63 ккал/моль) протекает сравнительно легко, тогда как для синглетных молекул реакция происходит лишь при повышенных температурах (соответствующие энергии активации равны 25.09 и 42.54 ккал/моль). Иначе говоря, при изомеризации происходит исключительно переход нитрозооксида в нитросоединение [8].

2. Изомеризация азотистой кислоты

Рассмотрим изомеризацию азотистой кислоты в соответствующий нитрозооксид в триплетном и синглетном состояниях.

Для синглетных молекул в *транс*-конформации обнаружено увеличение длины связи N–O от 0.1196 до 0.1201 нм, а в *цис*-конформации – от 0.1196 до 0.1293 нм. Для молекул в триплетных состояниях соответствующие величины изменяются от 0.1330 до 0.1472 нм в *транс*-

Таблица 3

Геометрические параметры, мнимые частоты в переходных состояниях и энергии активации (E_a , ккал/моль) реакций изомеризации нитросоединений в нитрозооксиды. Стрелками показаны вектора смещений для соответствующих колебаний

Азотистая кислота		
Спиновое состояние	<i>цис</i> -переходное состояние	<i>транс</i> -переходное состояние
Синглет, S_0		
	E_a , прямая реакция: 42.76 E_a , обратная реакция: 30.34	E_a , прямая реакция: 103.68 E_a , обратная реакция: 36.72
Триплет, T_1		
	E_a , прямая реакция: 24.09 E_a , обратная реакция: 0.00	E_a , прямая реакция: 24.00 E_a , обратная реакция: 0.00

конформации и от 0.1339 до 0.1238 нм – в *цис*-конформации. При протекании этой реакции происходит уменьшение электронной плотности на атомах кислорода и увеличение ее на атоме азота. Изменения электронной плотности аналогичны для обеих пространственных конформаций HNO_2 как в синглетном, так и в триплетном состояниях.

Таким образом, как и в предыдущем случае, при протекании реакции изомеризации в азотистой кислоте происходит увеличение длин связей и насыщение электронной плотности на атоме азота в нитрозооксиде по сравнению с нитросоединением.

Для молекулы в *транс*-конформации в синглетном состоянии наблюдается маятниковое колебание со значением мнимой частоты $846.72i \text{ см}^{-1}$. Для молекулы, находящейся в *транс*-конформации в триплетном состоянии, наблюдается плоскостное деформационное колебание со значением мнимой частоты $230.38i \text{ см}^{-1}$. Для *цис*-конформации в синглетном состоянии – маятниковое со значением мнимой частоты $1209.77i \text{ см}^{-1}$, для *транс*-конформации в триплетном состоянии – плоскостное деформационное со значением мнимой частоты $68.63i \text{ см}^{-1}$.

В табл. 3 приведены результаты квантово-химических расчетов изомеризации HNO_2 в нитрозооксид HNOO по методу uB3LYP/6-311G . В ней же представлены энергии активации перехода HNO_2 из нитросоединений в

нитрозооксиды в состояниях различной мультиплетности.

Проанализируем распределение электронной плотности на атомах O в молекулах нитрозооксидов. В синглетном состоянии наблюдается появление отрицательного заряда на срединном (от -0.19 до -0.141) и терминальном (от -0.19 до -0.263) атомах кислорода. Благодаря этому возникает, в частности, способность нитрозооксидов к димеризации с образованием дипероксидов. При переходе к триплетному состоянию неоднородность в распределении электронной плотности уменьшается. Важным фактором становится распределение спиновой плотности. Для нитрометана и азотистой кислоты в триплетном состоянии спиновая плотность близка к 1.0 на атоме O(1) и к 0.5 – на атомах N(3) и O(2). Для азотной кислоты и нитробензола приблизительно 0.76 на атомах O(2) и O(3) и 0.49 на атоме N(3). Для нитрозооксидов в триплетном состоянии максимальная спиновая плотность на атомах N(3) и O(2) приблизительно равна 1.0. Таким образом, нитрозооксиды являются бирадикалами, способными к 1,3-присоединению.

Для *транс*- и *цис*-конформаций в синглетном и триплетном состояниях реакции изомеризации протекают в сторону образования нитросоединений, а именно по реакциям $^1\text{HNOO} \rightarrow ^1\text{HNO}_2$ и $^3\text{HNOO} \rightarrow ^3\text{HNO}_2$. Энергии активации в синглетных состояниях составили 36.72 и

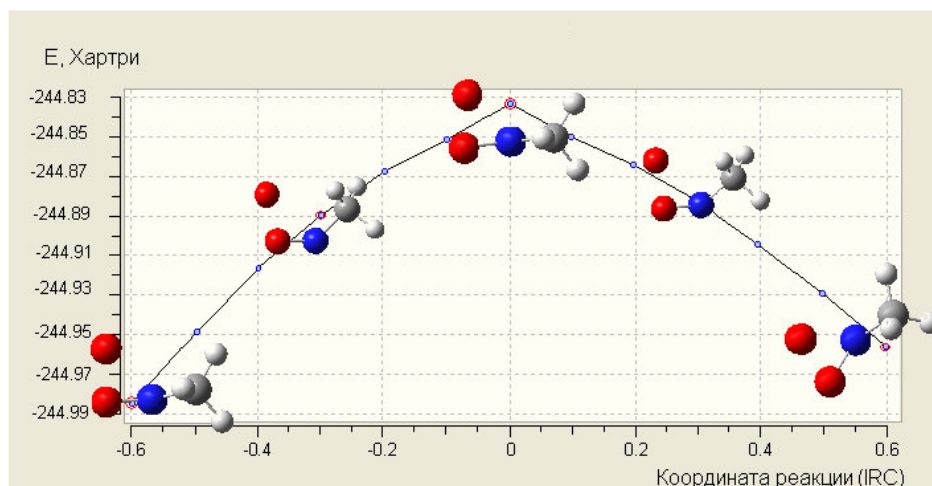


Рис. Координата реакции изомеризации нитрометана в соответствующий *транс*-нитрозооксид в триплетном состоянии (Е – полная энергия)

30.34 ккал/моль. Изомеризация *транс*- и *цис*-конформаций нитрозооксидов в нитросоединения в триплетном состоянии является безактивационной. Это связано с тем, что молекула HNOO – нитрозооксид в триплетном состоянии – при оптимизации распадается на два радикала, то есть реакция протекает в обратном направлении. Превращение нитрозооксида в нитросоединение является радикальной реакцией, которая протекает при нулевой энергии активации. Из табл. 2 хорошо видно, что происходит не изомеризация нитрозооксида, а его распад до O и HNO. О возможности образования атомарного кислорода при фотохимических превращениях нитросоединений сообщалось ранее в работе [21].

Следует отметить, что реакция молекул в триплетном состоянии также, как и в предыдущем случае, протекает с меньшей энергией активации.

Таким образом, при протекании реакции изомеризации из нитросоединения в нитрозооксид происходит увеличение длин связей и электронной плотности на азоте.

Для большей конкретизации и визуализации механизма реакции мы воспользовались методом восстановления координат реакции (методом IRC).

Координата реакции изомеризации нитрометана в нитрозооксид изображена на рисунке.

При превращении нитрозооксида в нитросоединение на первом этапе происходит разрыв связи O–O, увеличение расстояния между атомами кислорода и образование связи N=O. Реакционная траектория имеет непрерывный характер.

Заключение

Методом uB3LYP/6-311G нами проведено моделирование реакции изомеризации нитро-

зооксидов в нитросоединения и обратно. Показано, что как в синглетных, так и в триплетных состояниях молекул изомеризация идет в сторону образования нитросоединения. В триплетных состояниях молекул RNOO (R = H) реакция идет в сторону образования нитросоединений без затраты энергии.

Список литературы

1. Brinen J.S., Singh B. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 6623–6629.
2. Abramovitch R.A., Challand S.R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. P. 964–965.
3. Srinivasan A., Kebede N., Saavedra J.E. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 5465–5472.
4. Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин П.Л. // ДАН. 2003. Т. 390. С. 796–798.
5. Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин П.Л. // ДАН. 2004. Т. 396. С. 793–795.
6. Sawwan N., Greer A. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 3247–3285.
7. Ishikawa S., Nojima T., Sawaki Y. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1996. № 1. P. 127–132.
8. Зеленцов С.В., Зеленцова Н.В., Жезлов А.Б., Олейник А.В. // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34. № 3. С. 201–208.
9. Harder T., Wessig P., Bendig J., Stosser R. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 6580–6588.
10. Gaussian 03, Revision B.03, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr. Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gompert R.S., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick

- D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003.
11. Cremer D., Kraka E., Szalay P.G. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 292. P. 97–109.
12. Laursen S.L., Grace J.E., Jr., DeKock R.L., Spronk S.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 120.
13. DeKock R.L., McGuire M.J., Piecuch W.D. et al. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 2893–2903.
14. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785–789.
15. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098–3100.
16. Miehlich B., Savin A., Stoll H., Preuss H. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 157. P. 200.
17. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648–5652.
18. Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 2. P. 724–728.
19. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 5. P. 2257–2261.
20. Talipov M.R., Ryzhkov A.B., Khursan, S.L. et al. // J. Struct. Chem. 2006. V. 47. № 6. P. 1062–1069.
21. Зеленцов С.В., Щепалов А.А. // Вестник Нижегородского ун-та. Сер. Химия. 2001. Вып. 1. С. 120–129.
22. DeKock R.L., McGuire M.J., Piecuch P. et al. // The electronic structure and vibrational spectrum of *trans*-HNOO // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 2893–2903.

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF ISOMERIZATION OF NITRO COMPOUNDS IN THE TRIPLET STATE

S.D. Plekhovitch, S.V. Zelentsov, A.D. Plekhovitch

Isomerization reactions of nitro compounds into nitroso oxides in triplet and singlet states have been studied by the methods of modern quantum chemistry. Rearrangement activation energy values have been obtained.

Keywords: isomerization, triplet state, quantum-chemical simulation, activation energy, uB3LYP.