

УДК 544.431+544.18

**ИНТЕРМЕДИАТЫ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА(II)  
НА СИНГЛЕТНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ**

© 2009 г.

**О.Б. Гаджиев, С.К. Игнатов, А.Г. Разуваев**

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

Q\_1\_chem@mail.ru

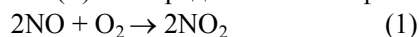
Поступила в редакцию 09.02.2009

Методом функционала плотности (B3LYP/6-311+G(2d) и TPSS/6-311+G(2d)) исследованы структура, энергия, колебательные частоты и термодинамические параметры синглетных интермедиатов термической реакции окисления оксида азота(II) в газовой фазе. На гиперповерхности потенциальной энергии обнаружены локальные минимумы, соответствующие различным изомерам  $N_2O_4$  (*cis-cis*-, *cis-trans*-, *trans-trans*-ONOONO, *cis*- и *trans*-ONONO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>) и шестичленному интермедиату коуповского типа. Изучены переходные состояния между отдельными локальными минимумами. Путь минимальной энергии реакции включает стадии:  $2NO + O_2 \rightarrow cis-cis-ONOONO \rightarrow NO_2-O_2N \rightarrow cis-ONONO_2 \rightarrow trans-ONONO_2 \rightarrow O_2NNO_2$ . На данном пути реакции обнаружена точка бифуркации типа вилки. Найденные величины энергетических барьеров приводят к выводу об отрицательной температурной зависимости константы скорости, что согласуется с экспериментальными результатами.

**Ключевые слова:** механизм реакции, окисление, оксид азота, энергия активации, бифуркация, поверхность потенциальной энергии.

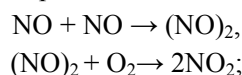
**Введение**

Известно [1], что термическая реакция окисления оксида азота(II) кислородом в газовой фазе

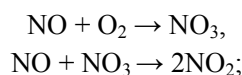


в интервале температур  $T = 273-600$  К имеет третий кинетический порядок и характеризуется отрицательной энергией активации, которая становится положительной при  $T > 650$  К. В указанном температурном интервале получены различные зависимости константы скорости [1–6], среди которых наиболее достоверным представляется выражение  $k(\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}) = 1.2 \times 10^3 e^{530/T}$  [1]. Механизм реакции (1) остаётся дискуссионным [1–6]. На основе экспериментальных измерений [1–6] предложено несколько кинетических схем для объяснения отрицательной температурной зависимости константы скорости реакции (1). Механизмами, рассмотренными ранее, являются

1) двухстадийный механизм [2–4, 6, 7] с образованием димера NO:



2) двухстадийный механизм [5, 8–11] с участием NO<sub>3</sub>:



3) синхронная тримолекулярная реакция



Ни одна из представленных схем не нашла полного подтверждения [1, 13–17].

На основе квантовохимического моделирования МакКи [18] предложил рассматривать пероксид ONOONO как ключевой интермедиат, а не как переходное состояние, соответствующее последней схеме. Энтальпия активации реакции  $2NO + O_2 \rightarrow ONOONO$ , рассчитанная в приближении QCISD(T)/6-31+G(2df)/MP2/6-31G(d) + DFT/ZPC, отрицательна. Показано [19, 20], что существуют несколько конформеров – *s-cis-cis*-ONOONO (далее обозначается СС в соответствии с [21]), *s-cis-trans*-ONOONO (СТ), *s-trans-trans*-ONOONO (ТТ) (структуры интермедиатов соответствуют представленным на рисунке).

Позднее [21] этот механизм был модифицирован и дополнен. На гиперповерхности потенциальной энергии (ГППЭ) исследуемой системы были изучены два новых канала реакции (1) – изомеризации СС и СТ (см. рисунок). Основным оказался канал, включающий изомеризацию СС в плоский циклический гексагональный изомер  $N_2O_4$ , содержащий две O–O-связи (обозначаемый далее СС-INT), который перегруппировывается в *cis*-ONONO<sub>2</sub>. Однако *cis*-ONONO<sub>2</sub> не является продуктом реакции. Несмотря на уточнение топологии поверхности потенциальной энергии [21], полное построение главного канала реакции не было выполнено. Схема превращений СТ исследована в меньшей степени. Она включает изомеризацию СТ в

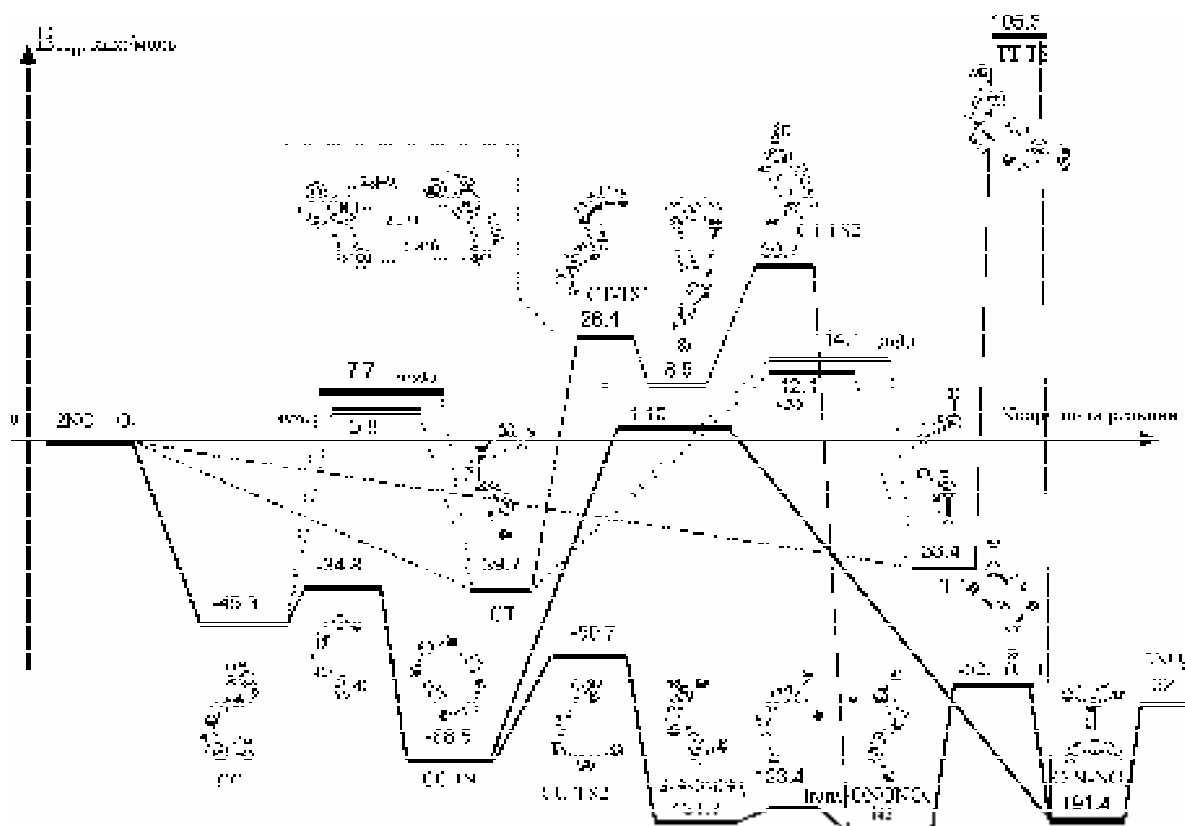


Рис. Профиль синглетной ГППЭ термической реакции  $2\text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ , построенный на уровне B3LYP/6-311+G(2d)

СТ-INT, путь минимальной энергии реакции (ПМЭР) которой не был исследован.

Недавно в работе [22] была предпринята попытка уточнить полученные значения энергии с использованием теории более высокого уровня (G2M(CC)//G96LYP/6-31+G(d)). Однако авторы [22] не привели геометрии переходного состояния (ПС) и интермедиатов, что не позволяет сделать выводы о корректности предлагаемого механизма.

Таким образом, предложенный механизм [21] не может считаться обоснованным, поскольку на неисследованных участках ГППЭ, соответствующих реакции  $\text{ONONO}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ , могут возникать высокие активационные барьеры, превышающие уровень исходных реагентов ( $2\text{NO} + \text{O}_2$ ). В настоящей работе нами исследуются молекулярная структура, энергетические характеристики, колебательные частоты, термодинамические параметры интермедиатов в системе  $\text{NO} + \text{O}_2$ , соответствующие механизму, предложенному в [21], а также переходные состояния перегруппировок между ними с целью уточнить предложенный МакКи механизм [18] и оценить, насколько он согласуется с экспериментальными данными об отрицательной температурной зависимости константы скорости

реакции (1). В данной работе мы ограничиваемся исследованием только синглетной потенциальной поверхности с использованием метода функционала плотности (ТФП).

#### Методика расчетов

Выбор функционалов для изучения синглетной ГППЭ исследуемой системы определялся установленными в [23] средними абсолютными отклонениями вычисленных параметров от значений термодинамических величин, собранных в базах данных G2/97, G3/99, G3/05. Среди функционалов различного типа наименьшими отклонениями характеризуются функционалы гибридного типа GGA (B3LYP) и неэмпирического типа *meta*-GGA (TPSS). Расчеты проводились с базисным набором 6-311+G(2d).

Все расчёты были выполнены с помощью программы Gaussian03 [24]. Для анализа результатов использовались программы Moltran [25], GaussView03 [26].

#### Результаты и обсуждение

Структуры интермедиатов, полученные оптимизацией геометрических параметров на синглетной ГППЭ в приближениях B3LYP/6-

Таблица 1

Энергии и энтальпии реакций  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{X}$  при 0 К, вычисленные различными квантовохимическими методами

Система (X)	B3LYP 6-311+G(2d)		TPSS 6-311+G(2d)	
	$E_{\text{отн}}$	$\Delta_r H^\circ$ (0 К)	$E_{\text{отн}}$	$\Delta_r H^\circ$ (0 К)
$2\text{NO}_2$	-132.2	-119.7	-179.2	-167.1
<i>trans-trans</i> -ONOONO(TT)	-33.5	-17.1	-101.9	-86.8
TT-TS	105.7	117.3	27.7	37.4
$\text{O}_2\text{NNO}_2$	-191.4	-163.8	-255.8	-230.1
<i>cis-trans</i> -ONOONO(CT)	-39.7	-23.1	-111.6	-96.1
CT-TS1	26.5	39.2	-66.6	-55.1
CT-INT	8.6	23.5	—*	—*
CT-TS2	30.7	49.1	-55.1	-37.2
<i>trans</i> -ONONO <sub>2</sub>	-143.2	-121.2	-199.7	-178.9
<i>cis-cis</i> -ONOONO(CC)	-46.3	-29.5	-123.3	-106.9
CC-TS1	-34.8	-20.5	-103.9	-91.1
CC-INT	-88.5	-69.7	-187.1	-168.4
CC-TS2	-50.7	-33.6	-146.7	-129.9
<i>cis,90</i> -ONONO <sub>2</sub>	-131.7	-110.8	-203.0	-182.3
CC-CT - TS1 (exo)	3.9	17.9	-69.2	-56.0
CC-CT - TS2 (endo)	7.7	21.7	-64.9	-51.8
CT-TT - TS1 (exo)	12.7	26.6	-54.5	-42.1
CT-TT - TS2 (endo)	14.1	28.1	-53.6	-41.1
TS-cc-iTS2	1.1	15.1	-103.6	-90.3
TS- <i>cis-trans</i> -ONONO <sub>2</sub>	-123.5	-101.9	-179.0	-165.7
TS- $\text{O}_2\text{NNO}_2$ - <i>i-trans</i> -ONONO <sub>2</sub>	-52.1	-32.1	(-143.9)**	(-124.2)**
TS-CC- <i>i</i> -CT	15.4	31.6	-67.1	-51.2

\* Структура на данном уровне нестабильна;

\*\* оптимизация была прервана по причине изменения энергии на  $1 \mu\text{E}_h$  при числе шагов оптимизации, превосходящем 150.

311+G(2d) и TPSS/6-311+G(2d), в целом соответствовали найденным в [21]. Геометрические параметры стационарных точек ППЭ приведены на рисунке. В табл. 1 представлены относительные энергии  $\Delta E$  и энтальпии реакций  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{X}$  при  $T = 0 \text{ K}$   $\Delta_r H^\circ(0 \text{ K}, 2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{X})$ , где X – стационарная точка.

В данной работе были обнаружены новые переходные состояния (для обозначения ПС указываются два соседних локальных минимума): **CC-INT**  $\leftrightarrow \text{O}_2\text{NNO}_2$  ( $D_{2h}$ ); *cis,90*-ONONO<sub>2</sub>  $\leftrightarrow$   $\leftrightarrow$  *trans*-ONONO<sub>2</sub>; *trans*-ONONO<sub>2</sub>  $\leftrightarrow \text{O}_2\text{NNO}_2$  ( $D_{2h}$ ); **CT-INT**  $\leftrightarrow$  *trans*-ONONO<sub>2</sub>; в минорном канале – *s-cis-cis*-ONOONO  $\rightarrow$  *i*-TS  $\rightarrow$  *s-cis-trans*-ONOONO; а также ПС для вырожденных изомеризаций **CC-INT**  $\leftrightarrow$  **CC-INT** и между энантиомерами *cis,90*-ONONO<sub>2</sub>(+)  $\leftrightarrow$  *cis,90*-ONONO<sub>2</sub>(-). Их геометрические параметры приведены на рисунке (расчет на уровне B3LYP/6-311+G(2d)).

Расчетом IRC установлены непрерывные пути реакции на синглетной ППЭ (рисунок) между

всеми обнаруженными стационарными точками (за исключением стационарных точек, между которыми обнаружена бифуркация ПМЭР, см. далее).

Для верификации правильности энергетических характеристик, полученных при расчетах методами ТФП, сопоставим вычисленные в гармоническом приближении и экспериментальные колебательные частоты (табл. 2), а также энтальпии  $\Delta_r H^\circ(0 \text{ K}, 2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2)$  и  $\Delta_r H^\circ(0 \text{ K}, 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4)$  реакций  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  и  $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$  при  $T = 0 \text{ K}$  (табл. 3). Из сравнения данных, приведённых в табл. 2 и 3, можно заключить, что величины, вычисленные на основе квантовохимических расчётов на уровнях B3LYP/6-311+G(2d), TPSS/6-311+G(2d), удовлетворительно согласуются с соответствующими экспериментальными величинами. Особенно отметим небольшое различие между вычисленной и экспериментальной энтальпиями реакции  $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$  для отмеченных выше функционалов B3LYP и TPSS (табл. 3), что позволяет

выбрать их для количественно правильного расчёта энергии и энтальпий активации. Согласно с экспериментальной величиной  $\Delta_r H^\circ(0\text{ K})$  реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  хуже, чем в случае реакции димеризации  $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ . Следовательно необходимо выполнить эмпирическую коррекцию *всех* вычисленных энтальпий реакций  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{X}$ , где X – стационарная точка на синглетной ГППЭ, на аддитивную величину  $\Delta$ , которая определяется как разность между экспериментальной и вычисленной величиной энтальпии  $\Delta_r H^\circ(0\text{ K}, 2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2)$ . Далее все величины приводятся для расчёта на уровне B3LYP/6-311+G(2d), если не указано обратное.

Безактивационный синтез *cis-cis*-ONOONO ( $\Delta_r H^\circ(0\text{ K}, 2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ONOONO}) = -10.1$  кДж/моль) является первой стадией главного канала реакции (1). Далее этот интермедиат изомеризуется с небольшой (10.4 кДж/моль) энергией активации в плоскую циклическую структуру **CC-INT** (точечная группа  $D_{2h}$ ). Интермедиат **CC-INT** на синглетной ГППЭ может претерпевать кроме гомолиза **CC-INT**  $\rightarrow 2\text{NO}_2$  два мономолекулярных превращения **CC-INT**  $\rightarrow \text{O}_2\text{NNO}_2$  и **CC-INT**  $\rightarrow \text{cis-ONONO}_2$  через высокоэнергетическое ПС **CC-iTS2** ( $E_a = 87.8$  кДж/моль) и низкоэнергетическое ПС **CC-TS2** ( $E_a = 37.0$  кДж/моль). Этот высокоэнергетический канал реакции (1) ранее не рассматривался.

Несмотря на усилия по поиску ПМЭР реакции *cis-ONONO*<sub>2</sub>  $\rightarrow \text{O}_2\text{NNO}_2$ , седловая точка на синглетной поверхности не была обнаружена. По-видимому данная реакция не может протекать одностадийно. Элементарные реакции *cis-ONONO*<sub>2</sub>  $\rightarrow \text{trans-ONONO}_2$  и *trans-ONONO*<sub>2</sub>  $\rightarrow \text{O}_2\text{NNO}_2$  дополняют механизм, предложенный в [21]. Отсутствие на этих стадиях барьеров, которые превышают уровень исходных ( $2\text{NO} + \text{O}_2$ ) реагентов, свидетельствует в пользу этого механизма.

Канал реакции (1), включающий перегруппировки **CT**  $\rightarrow \text{CT-INT}$ , далее **CT-INT**  $\rightarrow \text{trans-ONONO}_2$  и *trans-ONONO*<sub>2</sub>  $\rightarrow \text{O}_2\text{NNO}_2$ , полностью установлен в представленной работе: найдены переходные состояния и пути минимальной энергии соответствующих элементарных реакций. Однако энергия активации реакции (1) в таком случае составляет 30.7 кДж/моль, что не соответствует установленной экспериментально отрицательной температурной зависимости. Канал реакции, включающий изомеризацию **CT**, является побочным.

Анализ энергетического профиля реакции (1) (рисунок) позволяет заключить, что энергия наивысшего ПС в главном канале реакции относительно реагентов отрицательна и составля-

ет  $-34.5$  кДж/моль. Соответствующая энтальпия  $\Delta_r H^\ddagger(0\text{ K}, 2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CC-TS1})$  составляет  $-20.2$  кДж/моль. Однако после рассмотренной выше эмпирической коррекции вычисленных энтальпий реакций  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{X}$ , где X – ста-

Таблица 2

Колебательные частоты NO, O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, вычисленные на различных уровнях теории, в сравнении с экспериментальными данными

Симметрия	B3LYP, см <sup>-1</sup>	TPSS, см <sup>-1</sup>	Эксперимент, см <sup>-1</sup>
	6-311+G(2d)		
	NO		
Σ	1955	1872	1904
	6-311+G(2d)		
	O <sub>2</sub>		
Σ <sub>g</sub>	1629	1544	1580
	6-311+G(2d)		
	NO <sub>2</sub>		
A <sub>1</sub>	761	736	750
A <sub>1</sub>	1381	1317	1318
B <sub>2</sub>	1672	1599	1618
	6-311+G(2d)		
	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
A <sub>u</sub>	87	83	82
B <sub>2u</sub>	227	178	265
A <sub>g</sub>	293	258	265
B <sub>3u</sub>	443	391	425
B <sub>3g</sub>	497	450	480
B <sub>2g</sub>	704	636	657
B <sub>1u</sub>	758	721	755
A <sub>g</sub>	843	814	807
B <sub>1u</sub>	1298	1242	1261
A <sub>g</sub>	1437	1392	1383
B <sub>3g</sub>	1765	1699	1718
B <sub>2u</sub>	1798	1729	1757

Таблица 3

Энтальпии реакций (1) и (2) (кДж/моль), оцененные на основе энергий, частот и геометрических параметров, полученных на различных уровнях ТФП, в сравнении с экспериментальными данными

Реакция	B3LYP	TPSS	Эксперимент
	6-311+G(2d)		
2NO + O <sub>2</sub> $\rightarrow$ 2NO <sub>2</sub>	-119.70	-167.12	-105.55
2NO <sub>2</sub> $\rightarrow$ N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-44.09	-62.96	-53.60

ционная точка на синглетной ГППЭ, на аддитивную величину  $\Delta$ , энтальпия активации реакции (1) составляет  $\Delta H^\ddagger = -6.5$  кДж/моль. Эта величина согласуется с экспериментальной (аррениусовской) энергией активации ( $-4.5$  кДж/моль) в температурном интервале  $T = 298-600\text{ K}$  [1].

Для изучения топологии ГППЭ были выполнены расчеты внутренней координаты реакции

(IRC) с дополнительным подбором параметров, влияющих на ход сканирования ГППЭ. Построение кривой IRC из **CC-TS2** в сторону, противоположную *cis*-ONONO<sub>2</sub> (долина реагентов), привело к новой седловой точке, которая была идентифицирована как ПС изомеризации **CC-INT** (вращение двух фрагментов ONO относительно оси *N-N'*), с сохранением плоскости симметрии *C<sub>s</sub>*. Ранее [21, 22] о наличии указанного ПС, обозначаемого далее как **CC-TS2a**, не сообщалось.

Обнаруженный факт – спуск из переходного состояния не к локальному минимуму, а к другому переходному состоянию – является следствием [27] появления на ГППЭ точки бифуркации [28] (*valley-ridge inflection point*, VRI) – превращения долины в ребро. Такой тип поверхностей потенциальной энергии соответствует механизму, который отличается от стадийного и согласованного и может быть назван [29] двухстадийным механизмом без интермедиата.

При изменении системы координат от масс-взвешенных внутренних к декартовым координатам построение кривой IRC из **CC-TS2** в сторону, противоположную *cis*-ONONO<sub>2</sub> (долина реагентов), приводило к интермедиату **CC-INT**. Кривая IRC в этом случае отличается от кривой в масс-взвешенных внутренних координатах. Этот факт не влияет на существование обнаруженной точки VRI, так как бифуркация на ПМЭР является физически наблюдаемым свойством ГППЭ [27, 29–34].

### Выводы

1. На основе расчета методом функционала плотности (B3LYP/6-311+G(2d) и TPSS/6-311+G(2d)) можно заключить, что главный канал реакции (1) включает элементарные реакции, протекающие через различные изомеры N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: *cis-cis*-ONONO, *cis*- и *trans*-ONONO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>, квазиароматический шестичленный интермедиат коуповского типа.

2. На ПМЭР элементарной реакции **CC-INT** → *cis*-ONONO<sub>2</sub> обнаружена точка бифуркации. Установлен её тип – точка деления на два идентичных реакционных потока – *valley-pitchfork* VRI (*vp*-VRI). На этой стадии механизм может быть отнесён к двухстадийным механизмам без интермедиата.

3. Энтальпия активации реакции (1) при *T* = 0 К  $\Delta H^\ddagger(0)$ , оцененная на уровнях B3LYP/6-311 + G(2d) после коррекции по экспериментальному значению энтальпии реакции 2NO + O<sub>2</sub> → 2NO<sub>2</sub>, составляет –6.5 кДж/моль, что согласуется с экспериментальным значением *E<sub>a</sub>* ≈

≈ –4.5 кДж/моль при *T* = 298–600 К и *E* ≈ 0 кДж/моль при *T* ≈ 650 К.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-03-00390).*

### Список литературы

1. Tsukahara H., Ishida T., Mayumi M. // Nitric oxide: Biology and Chemistry. 1999. V. 3. P. 191–198.
2. Olbregts J. // Int. J. Chem. Kinet. 1985. V. 17. P. 835–848.
3. Cox R.A., Coker G.B. // J. Atmos. Chem. 1983. V. 1. P. 53–63.
4. Solc M. // Nature. 1966. V. 209. P. 706–716.
5. Treacy J.C., Daniels F. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 2033–2036.
6. Hisatsune I.C., Zafonte L. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 2980–2989.
7. Hasche R.L., Patrick W.A. // J. Am. Chem. Soc. 1925. V. 47. P. 1207–1215.
8. Bhatia S.C., Hall J.J.H. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 3255–3259.
9. Brown F.B., Crist R.H. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 840–846.
10. Ashmore P.G., Burnett M.G., Tyler B.J. // Trans. Faraday Soc. 1962. V. 58. P. 685–691.
11. Morris V.R., Bhatia S.C., Hall J.J.H. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 7418–7423.
12. Gershinowitz H., Eyring H. // J. Am. Chem. Soc. 1935. V. 57. P. 985–991.
13. Siegbahn P.E.M. // J. Comp. Chem. 1985. V. 6. P. 182–188.
14. Eisfeld W., Morokuma K. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 5587–5597.
15. Eisfeld W., Morokuma K. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 9430–9440.
16. Eisfeld W., Morokuma K. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 4682–4688.
17. Lee E.P.F., Wright T.G. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 347. P. 429–435.
18. McKee M.L. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 1629–1637.
19. Wang X., Qin Q.-Z., Fan K. // J. Molecular Structure (Theochem). 1998. V. 432. P. 55–62.
20. Wang X., Qin Q.-Z. // Int. J. Quant. Chem. 2000. V. 76. P. 77–82.
21. Olson L.P., Kuwata K.T., Bartberger M.D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 9469–9475.
22. Choi Y.M., Lin M. C. Ab initio study on the termolecular reaction of 2NO + O<sub>2</sub> and the complex self-reaction of NO<sub>2</sub>. 6-th International Conference on Chemical Kinetics. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 2005.
23. Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C. et al. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 124107–124111.

24. Frisch M.J., Schlegel H.B., Scuseria G.E. et al. Gaussian03, Revision D.02. 2004.
25. Ignatov S.K. Moltran – Program for molecular visualization and thermodynamic calculations v.2.5 ed.; University of Nizhny Novgorod, <http://ichem.unn.ru/Moltran>, 2004.
26. Dennington II R., Keith T., Millam J. et al. GaussView; 3.09 ed.; Semichem, Inc.: Shawnee Mission, KS, 2003.
27. Ess D.H., Wheeler S.E., Iafe R.G. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2008. V. 47. P. 7592–7601.
28. Valtazanos P., Ruedenberg K. // *Theor. Chim. Acta.* 1986. V. 69. P. 281–307.
29. Singleton D.A., Hang C., Szymanski M.J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 1319–1328.
30. Gonzalez-Lafont A., Moreno M., Lluch J.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 13089–13094.
31. Lasome B., Dive G., Lauvergnat D., Desoutter-Lecomte M. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. P. 5831–5840.
32. Leach A. G., Houk K. N. // *Chem. Comm.* 2002. V. 12. P. 1243–1255.
33. Castaño O. P.R., Frutos L. M., Luisandrés J. // *J. Comp. Chem.* 2002. V. 23. P. 732–736.
34. Singleton D.A., Hang C., Szymanski M.J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 1176–1177.

### INTERMEDIATES OF NITRIC OXIDE OXIDATION ON THE SINGLET POTENTIAL ENERGY SURFACE

*O.B. Gadzhiev, S.K. Ignatov, A.G. Razuvaev*

The structure, energy, vibrational frequencies and thermodynamic parameters of singlet intermediates of the nitrogen oxide (II) thermal gas-phase oxidation have been studied by the DFT methods (B3LYP/6-311+G(2d) and TPSS/6-311+G(2d)). Local minima of PES corresponding to various N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> isomers (*cis-cis*-, *cis-trans*-, *trans-trans*-ONOONO, *cis*- and *trans*-ONONO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>) and Cope-type six-membered intermediate have been found and the transition states between some local minima have been investigated. The minimum energy path includes the stages 2NO+O<sub>2</sub> → *cis-cis*-ONOONO → NO<sub>2</sub>•O<sub>2</sub>N → *cis*-ONONO<sub>2</sub> → *trans*-ONONO<sub>2</sub> → O<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>. A valley-pitchfork bifurcation point has been found on the reaction pathway. The barrier heights found suggest negative temperature dependence of the rate constant that agrees with the available experimental results.

*Keywords:* reaction mechanism, oxidation, nitric oxide, activation energy, bifurcation, potential energy surface.