

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского»
(ННГУ)

На правах рукописи

ПЛЕХОВИЧ СЕРГЕЙ ДМИТРИЕВИЧ

**МЕХАНИЗМ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ
НИТРОСОЕДИНЕНИЯМИ СУБСТРАТОВ РАЗЛИЧНОЙ
ПРИРОДЫ. ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель: Зав. каф.
Фотохимии и спектроскопии,
доктор химических наук, профессор
Зеленцов С.В.

Нижегород - 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. Литературный обзор	11
1.1 Фотохимические реакции органических нитросоединений	11
1.1.1 Особенности строения нитросоединений в основном и возбужденном состояниях	11
1.2 Основные фотохимические реакции нитросоединений	13
1.2.1 Реакция фотохимической диссоциации	13
1.2.2 Реакция фотовосстановления	16
1.2.3 Мультиплетность возбужденного состояния в реакции фотодегидрирования	23
1.2.4 Восстановление нитросоединений в присутствии аминов	27
1.3 Реакция изомеризации	29
1.3.1 Отрыв атома водорода	31
1.3.2 Нитро-нитритная перегруппировка	34
1.3.3 Переход нитросоединений в <i>аци</i> -форму	37
1.3.4 Переход в нитрозооксид	38
1.4 Инициирование фотополимеризации в присутствии добавок аминов	39
1.5 Образование комплексов с кислотами Льюиса	41
1.6 Реакции фотохимического замещения	41
1.6.1 Реакции внутримолекулярного радикального фотозамещения	42
1.6.2 Гетеролитическое фотохимическое замещение в ароматических соединениях	42
1.7 Реакции циклоприсоединения	44
1.8 Квантовая химия: методы поиска переходных состояний	46

1.8.1	методы линейного синхронного транзита (TS)	47
ГЛАВА 2. Методологическая часть		49
2.1	Обоснование выбора метода и базиса	49
2.2	Подбор метода для проведения расчета реакции изомеризации нитросоединения в нитрозооксиды	49
2.3	Подбор метода для реакции фотоокисления олефинов нитросоединениями на примере реакции пропилена с HNO_2	51
2.4	Подбор метода для расчета реакции взаимодействия нитрозосоединения с нитросоединением.	53
2.5	Подбор метода для расчета реакций окислов азота с серосодержащими соединениями.	54
ГЛАВА 3. Изучение реакции изомеризации нитрозооксидов в нитросоединения		55
3.1	Актуальность исследования изомеризации нитросоединений	55
3.2	Результаты и обсуждение изомеризации нитросоединений в нитрозооксиды	57
3.3	Механизм реакции изомеризации нитрометана	63
3.4	Механизм реакции изомеризации HNO_2	68
3.5	Механизм реакции изомеризации азотной кислоты	71
3.6	Изучение реакций изомеризации нитросоединений методом восстановления координат реакции (метод IRC).	75
3.7	Заключение (по главе 3)	76
ГЛАВА 4. Фотоокисление нитрозосоединений в присутствии нитросоединений		76
4.1	Схемы реакций	77

4.2	Результаты расчетов геометрических параметров и распределения электронной плотности участников реакции	78
4.3	Механизм реакции фотоокисления нитрозосоединений нитросоединениями	81
Глава 5. Изучение реакции взаимодействия нитросоединений в различных мультиплетных состояниях с молекулами олефинов		84
5.1	Актуальность исследования реакции взаимодействия нитросоединений в различных мультиплетных состояниях с олефинами	84
5.2	Общая схема реакции окисления нитросоединением олефинов	85
5.3	Механизм реакции фотоокисления олефинов нитросоединениями	90
5.4	Значения энергий исходных, переходных, конечных продуктов реакции	96
5.5	Энергетические диаграммы окисления олефинов нитросоединениями	100
5.6	Выводы по главе 5	101
ГЛАВА 6. Изучение фотохимического окисления серосодержащих веществ нитросоединениями		102
6.1	Механизм фотохимической реакции серо - и нитрозосодержащих веществ	102
6.2	Вывод по главе 6	107
ГЛАВА 7. Возможность образования нитрозооксидов в ходе реакции		108
7.1	Механизм образования нитрозооксидных фрагментов в исследуемых реакциях	108

7.2	Выводы по главе 7	115
ГЛАВА 8.	Возбужденные состояния реакции изомеризации	115
	нитросоединений в нитрозооксиды	
ВЫВОДЫ		120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		121

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Актуальной задачей современной химической науки является создание научных основ низкотемпературного окисления органических соединений, в том числе углеводородного сырья. Среди разрабатываемых в настоящее время методов окисления перспективными являются фотохимические методы.

Согласно литературным данным ароматические нитросоединения могут выступать в качестве фотохимических окислителей, переносящих атом кислорода на окисляемую молекулу. Однако механизмы таких процессов практически не исследованы. Таким образом, изучение механизма реакции переноса атома кислорода актуально.

Актуальным является изучение механизмов окисления предельных и непредельных углеводородов, серосодержащих соединений, нитрозосоединений молекулами нитросоединениями в основном и возбужденных состояниях различной мультиплетности, в частности, окисления олефинов – таких как пропилен и этилен нитрометаном, нитроэтаном и нитробензолом, окисления оксида серы (IV) и др.

Изучение роли нитрозооксидов, являющихся изомерами нитросоединений, в фотохимических реакциях нитросоединений является актуальной задачей из-за их малой изученности, поскольку на данный момент имеется лишь небольшой список работ, посвященных изучению их реакций экспериментальными и расчетными методами и лишь в синглетном состоянии. Реакции фотохимического окисления органических соединений с участием нитрозооксидов в триплетном состоянии и возбужденных синглетных изучены мало. Актуальность изучения таких взаимопревращений важна для корректного написания механизмов фотохимических реакций соединений, содержащих N-O - связи, в том числе – с участием нитросоединений.

Цель работы - квантово-химическое изучение механизмов реакций фотохимического окисления органических и неорганических субстратов

нитросоединениями, а также рассмотрение таких реакций с участием нитрооксидов в основных и возбужденных состояниях. Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Проверка гипотезы о возможном образовании нитрооксидов путем изомерных превращений нитросоединений, используя методы квантовой химии. Необходимо проведение расчетов активационных параметров реакций обратимой изомеризации $R-NO_2 \leftrightarrow R-NOO$ в синглетных основном (S_0) и первом возбужденном (S_1), а также в триплетных состояниях исходных и конечных продуктов, где $R = H, OH$ и CH_3 .
2. Моделирование фотоокисления пропилена и этилена посредством HNO_2 , нитрометана, нитроэтана и нитробензола квантово-химическим методом - uB3LYP/6-31g+(d) в синглетном и триплетном состояниях с образованием окиси пропилена и окиси этилена.
3. Изучение механизмов фотохимических реакций нитросоединений с серосодержащими соединениями, на примере реакций с SO_2 методом uB3LYP/6-31+g(d). Изучение механизмов реакций нитросоединений с серосодержащими соединениями на примере реакций $SO_2^* + RNO_2^{**} \rightleftharpoons SO_2^{**} + RNO_2^*$ и $SO_3 + RNO \rightleftharpoons SO_2 + RNOO \rightarrow SO_2 + RNO_2$ методом uB3LYP/6-31+G(d)*.
4. Проверка гипотезы о возможности образования нитрооксидных фрагментов в ходе фотохимических реакций нитросоединений с серосодержащими соединениями и в реакциях фотохимического окисления нитросоединений в присутствии нитросоединений в состояниях различной мультиплетности.
5. Определение энергетических параметров вышеуказанных реакций методами теории функционала плотности (DFT), CASSCF(6,6)/6-31g(d).
6. Построение и оптимизация геометрии исходных и конечных продуктов, а также переходных состояний молекул, определение зарядов на атомах, а также координат реакций методом внутренней координаты реакции(IRC).
7. Расчет инфракрасных спектров переходных состояний и частот колебаний не ниже уровня метода uB3LYP/ 6-31g+(d)

Научная новизна

1. На примере реакций $R\text{-NO}_2 \rightleftharpoons R\text{-NOO}$, в которых $R=\text{H}$, OH и CH_3 изучена возможность образования нитрозооксидов путем изомерных превращений нитросоединений в синглетных основном (S_0) и возбужденном первом (S_1) и триплетных состояниях исходных и конечных продуктов, используя методы компьютерного моделирования. Найдены структуры соответствующих переходных состояний, определены механизмы соответствующих реакций.
2. Проведено моделирование реакции фотоокисления пропилена и этилена посредством HNO_2 , нитрометана и нитробензола, различными квантово-химическими методами в синглетном и триплетном состояниях с образованием окиси пропилена. Показано, что механизм реакций включает переходные состояния, в виде пятичленной структуры, геометрия которой мало зависит от природы исходных реагентов.
3. Предложены механизмы фотохимических реакций нитросоединений с серосодержащими соединениями на примере реакций $\text{SO}_3^{**} + \text{HNO} \rightleftharpoons \text{SO}_2^* + \text{RNO}_2^*$ в синглетных и триплетных состояниях.
4. Показано, что в ходе фотохимической реакции нитросоединения с окисляемыми субстратами в синглетном и триплетном состояниях, наблюдается *in situ* образование нитрозооксидных фрагментов.

Теоретическая и практическая значимость

Нитросоединения являются основой взрывчатых веществ, утилизация которых на данный момент представляет собой на данный момент важную задачу. Нитросоединения являются сильными фотохимическими окислителями, однако механизм окисления с их участием изучен не до конца. Получение окисей пропилена и этилена путем фотохимического окисления пропена и этена нитросоединениями могут быть полезны для промышленности. Имеющиеся на данный момент способы получения эпоксисоединений приводят к высоким

выходам побочных продуктов, а способы, предлагаемые в диссертационном исследовании, свободны от указанного выше недостатка. Кроме того, представляет интерес получение нитрозооксидов в ходе фотохимической изомеризации нитросоединений или взаимодействия нитрозосоединений с нитросоединениями в триплетном или синглетном состояниях. Они обладают сильнейшими окислительными свойствами. Нитрозооксиды реагируют с C-H связями, присоединяются к двойным олефиновым связям, образуя эпоксиды, легко реагируют с нитрозосоединениями, окисляя их до нитросоединений, с сульфоксидами, окисляя их до сульфонов, с производными двухвалентной серы, окисляя их до сульфоксидов. Для фундаментальной науки значимым является возможный механизм окисления нитросоединениями, который включает промежуточное *in situ* образование нитрозооксидов. Он продемонстрирован на примере реакций нитросоединений с серосодержащими соединениями и реакций фотохимического окисления нитрозосоединений в присутствии нитросоединений в состояниях различной мультиплетности.

Достоверность результатов

Достоверность результатов подтверждается полным или частичным совпадением данных, полученных теоретическими методами с экспериментальными для каждой из рассмотренных реакций. А также использованием современных квантово-химических методов. Обнаружено полное или частичное совпадение результатов, полученных теоретическими методами с имеющимися экспериментальными данными и результатами расчетов других авторов.

Соответствие темы диссертации паспорту специальности

Тема диссертации соответствует пунктам 1 - экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ и 7 - макрокинетика, механизмы сложных химических

процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация паспорта специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Механизмы фотохимических реакций нитросоединений включают в себя образование *in situ* нитрозооксидных фрагментов в переходных состояниях при взаимодействии нитросоединений с серосодержащими соединениями, с нитрозосоединениями, в состояниях различной мультиплетности.
2. Результаты квантово-химических расчетов и механизм реакции обратимой фотохимической изомеризации нитросоединений в нитрозооксиды в основных синглетном и возбужденном триплетном (T_1 и T_2) и синглетном S_1 состояниях.
3. Механизм реакции получения окисей пропилена и этилена при фотохимическом окислении пропилена и этилена в присутствии HNO_2 , CH_3NO_2 и $PhNO_2$, а также структуры переходных состояний.
4. Результаты квантово-химических расчетов фотохимического окисления, а также структуры переходных состояний и механизмы реакций нитрозосодержащих соединений в присутствии нитросоединений, а также структуры переходных состояний.
5. Результаты квантово-химических расчетов фотохимических реакций оксидов серы(IV) в присутствии нитросоединений, а также структуры переходных состояний и механизмы этих реакций.

Апробация работы. По теме диссертационной работы сделаны доклады на международных, российских и региональных конференциях таких, как XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии 25-30 сентября, 2011, Волгоград, Россия; Всероссийская конференция «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем», ИОХ РАН, Москва, 2009; VI Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012», 3-6 апреля, 2012 года, Санкт-

Петербург; Proceedings of ECSOC-15, The Fifteenth International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry, <http://www.sciforum.net> & <http://www.usc.es/congresos/ecsoc/>, November 1-30, 2011; Proceedings of ECSOC-16, The Fourteenth International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry, <http://www.sciforum.net> & <http://www.usc.es/congresos/ecsoc/>, November 1-30, 2012; XVI конференция молодых ученых-химиков Нижегородской области, Нижний Новгород, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2013.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 133 страницах; состоит из Введения, 8 Глав основного текста, Выводов, Списка цитируемой литературы. Работа содержит 35 таблиц и 20 рисунков. Список литературы включает 129 ссылок на работы российских и зарубежных авторов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Фотохимические реакции органических нитросоединений

1.1.1 Особенности строения нитросоединений в основном и возбужденном состояниях

Наиболее важными экспериментальными данными по фотохимии нитросоединений (НС) являются следующие.

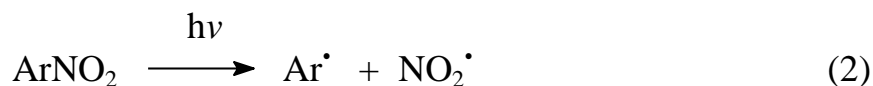
1. Времена жизни НС в синглетных состояниях близки к 10^{-12} с. За это время возбужденная молекула НС, либо переходит в триплетное состояние за счет интеркомбинационной конверсии (ИКК), либо изомеризуется до органического нитрита.



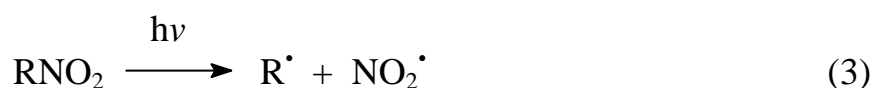
Эту перегруппировку можно осуществить как фотохимическим, так и термическим способом. Исследования последних лет показали, что, хотя энергии

активации разложения нитритосоединения и НС близки, но переход из одного в другое затруднен, так как энергия активации его равна 167.4-209.2 кДж/моль, и, следовательно, реакцию легче провести фотохимически [7].

2. Молекула НС может фотохимически диссоциировать с образованием ароматического радикала (Ar^\bullet) и нитрорадикала (NO_2^\bullet) [8].



Далее Ar^\bullet либо реагирует со средой, либо образует димер, а $\bullet NO_2$ образует HNO_3 .



3. Молекула НС может претерпевать ИКК. Продолжительность жизни НС в триплетном соединении составляет $10^{-9} - 10^{-6}$ с [8]. В течение этого времени молекула вступает в разнообразные химические реакции. Именно большое различие между временем жизни молекулы в триплетном и синглетном состоянии приводит к тому, что обычно наблюдаются реакции только триплетных НС [8]. Следует отметить, что ИКК для органических соединений является обычно запрещенным процессом и ее вероятность составляет $10^{-8} - 10^{-6}$. Однако, Гернер [8] установил, что в случае НС вероятность этого процесса доходит до 0.1-0.3. Объяснением снятия запрета на $S_1 \rightarrow T_1$ переход для НС является близость энергетических уровней S_1 , T_1 и T_2 . Так, например, согласно [9] разность T_1 и T_2 составляет 0.1 эВ, а в нитронафталине она не превосходит 0.25 эВ. Это характерно не для всех НС, в основном – для ароматических. Установленный Гернером факт наличия большой вероятности синглет – триплетных переходов позволил [10-12] показать, что триплетное состояние является основным интермедиатом в фотохимии НС. В результате этих работ установлена следующая схема фотохимических превращений [11].

Направление и реакционную способность НС, участвующего в фотохимической реакции, определяет природа его возбужденного состояния. НС

с низколежащими возбужденными состояниями в реакциях отрыва атома водорода малоактивны, и для них более типичны реакции фотохимического замещения. Два фактора определяют относительные энергии возбужденных состояний $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ - типа: природа заместителя в ароматическом кольце и природа растворителя. Электронно - донорные заместители, как правило, стабилизируют состояние $\pi\pi^*$ типа по сравнению с состоянием $n\pi^*$. В том же направлении действуют растворители, способные к образованию водородной связи.

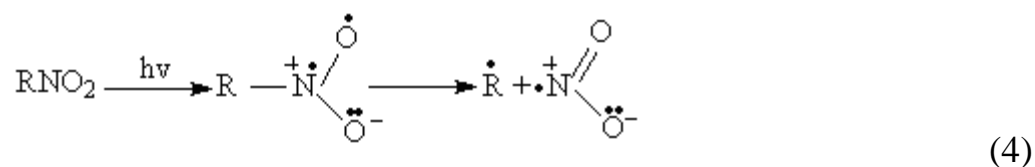
Общепризнанным является предположение о том, что промежуточные частицы и конечное состояние НС образуются благодаря конкуренции внутримолекулярного переноса заряда и ИКК. Кроме внедрения заместителей и изменения полярности растворителя, способом управления указанной конкуренцией является введение в реакционную систему добавок, способных образовывать с НС комплексы донорно-акцепторного типа, например, аминов или катализаторов ИКК. Одним из наиболее распространенных приёмов изучения роли ИКК в случае НС является введение в реакционную смесь соединений, содержащих тяжелый атом (C_2H_5Br , C_6H_5Br , ферроцен). В работе [7] показано, что эффективность фотополимеризации значительно увеличивается при введении атомов брома в состав анилинового производного или молекул реакционной среды. Аналогичное влияние оказывают триплетные фотосенсибилизаторы.

1.2 Основные фотохимические реакции нитросоединений

1.2.1 Реакция фотохимической диссоциации

Процесс, приводящий к распаду возбужденных состояний на простые фрагменты, которые могут быть малыми молекулами, атомами, ионами или радикалами называется фотохимической диссоциацией. Реакции такого типа имеют большое значение в газовой фазе.

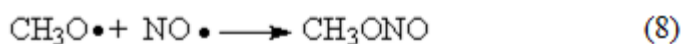
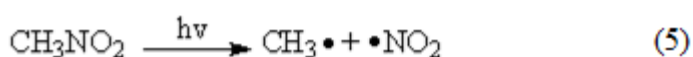
Фотодиссоциацию НС изображают при помощи схемы:



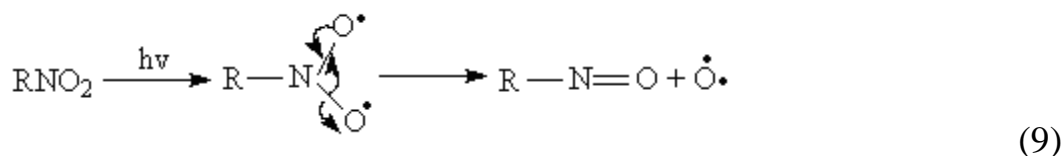
Изучение фотохимических реакций алифатических нитросоединений, в частности нитрометана, показывает, что первичным актом является разрыв связи C-N. Известно, что такая реакция происходит и при пиролизе этих соединений. Энергия диссоциации составляет около 57 ккал/моль [13]. Эта величина меньше 95 ккал/моль – энергии облучения светом длиной волны 313 нм. Можно предположить, что реакция фотодиссоциации происходит в синглетном состоянии.

Первоначально предполагалось, что происходит внутримолекулярная перегруппировка нитрометана в метилнитрит, а затем уже нитрит претерпевает дальнейшее разложение.

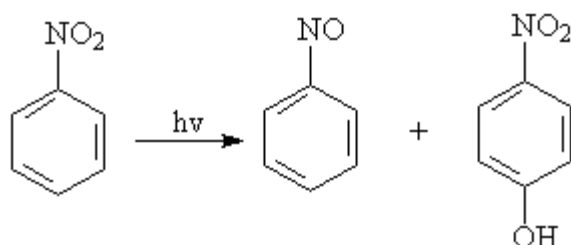
В качестве побочного продукта был выделен метан [14] (образующийся, вследствие захвата атома водорода метильным радикалом). Это подтверждает то, что фотодиссоциация является первичным актом. Метилнитрит может образовываться не только в результате перегруппировки. Роберт и Шлаг [15] обнаружили, что введение в систему ^{15}NO приводит к образованию $\text{CH}_3\text{O}^{15}\text{NO}$. Объясняется это следующим образом:



Кроме диссоциации связи C-N возможным первичным актом является разрыв связи N-O.



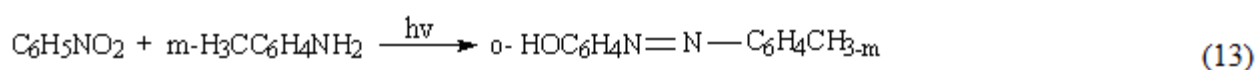
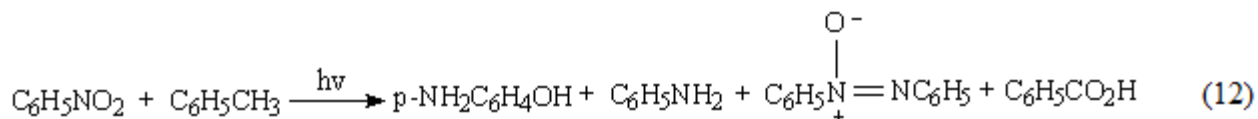
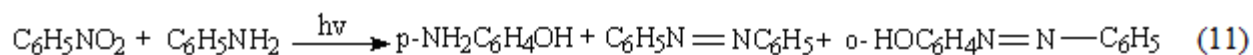
Согласно [16,17] двуокись азота при облучении светом с длиной волны 313 и 316 нм эффективно ($\phi=0,97$) диссоциирует на окись азота и атомарный кислород (энергия диссоциации 71-72 ккал/моль). Аналогичный процесс предложен для объяснения образования продуктов, выделенных при фотолизе нитробензола в газовой фазе [18]:



(10)

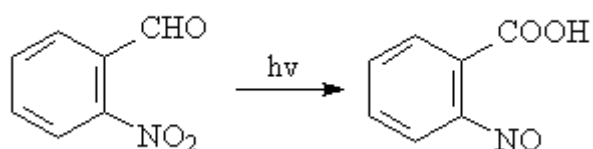
Разрыв связи N-O должен непосредственно приводить к нитробензолу и атомарному кислороду, а последний может окислять бензол в фенол [19].

Предположения о разрыве связи N-O в нитробензоле основано на исследовании проведенного Цициоли и сотрудниками [20] фотолизе нитробензола в жидкой фазе:



Можно предположить, что первичным актом в этих реакциях является отрыв атома водорода, а не образование атомарного кислорода. Нитробензол и фенилгидроксиламин могут перегруппировываться в *пара* - аминофенол; нитробензол и фенилгидроксиламин быстро конденсируются с образованием азоксибензола, который в свою очередь может перегруппировываться в *орто* - оксиазобензол.

Реакцией, которая может быть следствием разрыва связи N-O, является конверсия *орто* - нитробензальдегида в *орто* - нитробензойную кислоту [21].



(14)

Таким образом, под действием света нитросоединения способны диссоциировать с разрывом связей N-O или C-N.

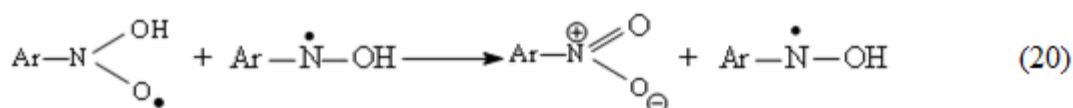
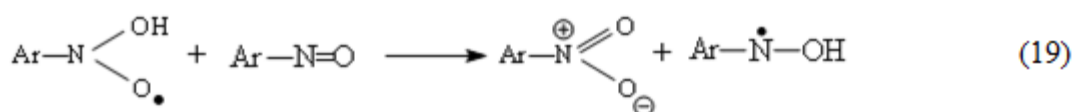
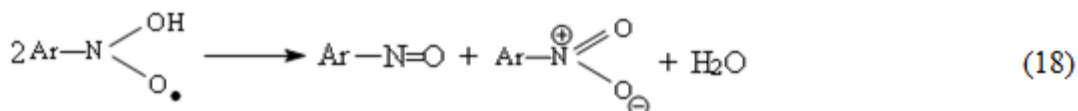
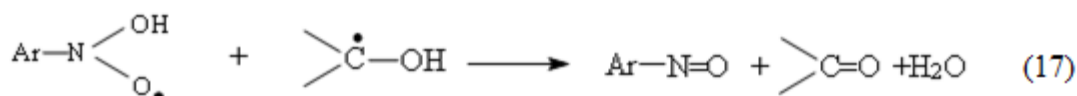
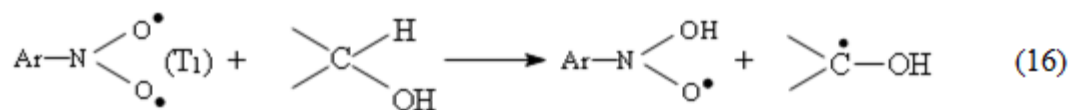
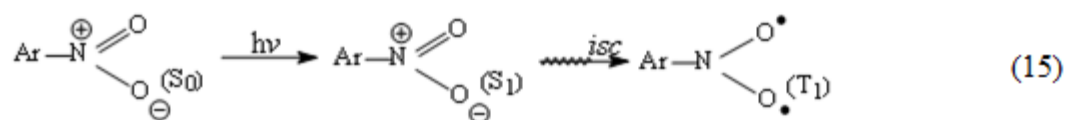
1.2.2 Реакция фотовосстановления

Фотовосстановление типично для ($n\pi^*$) - возбужденного состояния НС. Оно хорошо изучено в диэтиловом эфире и алифатических аминах [22]. Сообщается [23], что ароматические НС фотовосстанавливаются в диэтил- и триэтиламине более эффективно, чем в спирте или эфире. Преобладающими являются такие продукты фотовосстановления, такие как азо – и азокисоединения.

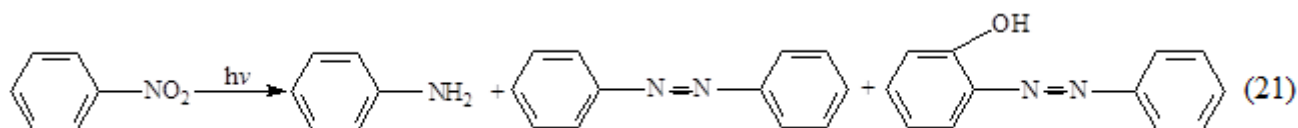
Хорошо установленным фактом является то, что в фотовосстановлении участвует триплетное состояние НС[24]. Подходящие триплетные сенсибилизаторы ($E_{\text{сенси(т)}} > E_{\text{ArNO}_2(\text{т})}$), например, нафталин и бензофенон, ускоряют реакцию, а триплетные тушители, например, перфторнафталин ($E_{\text{T}}=237\text{кДж/моль}$) - подавляют ее.

Наиболее легко восстанавливается молекулы в ($n\pi^*$)-триплетном состоянии. Ароматические НС, энергии триплетных состояний которых лежат в интервале 230-260 кДж/моль, при фотолизе в метиловом или изопропиловом спиртах дают в основном продукты восстановления. В связи с более низкими окислительными потенциалами алкоголят-анионов в щелочной среде выходы их увеличиваются.

В нейтральных средах фотовосстановление протекает по следующей схеме:



НС в триплетном состоянии отрывает атом водорода от растворителя. Образовавшийся радикал ($\text{ArNO}_2\cdot\text{H}$) можно обнаружить методом ЭПР[23]. Он распадается на ароматическое нитрозосоединение и гидроксильный радикал. Нитрозосоединение фотохимически или термически восстанавливается далее в арилгидроксиламин, который можно обнаружить в кислом растворе или при облучении светом с длиной волны более 300 нм. В последнем случае возможно и более глубокое восстановление в ариламин. В щелочном растворе преобладает конденсация ароматических нитрозосоединений. Они восстанавливаются либо в азопроизводные, либо фотохимически перегруппировываются в 2-оксазосоединения:



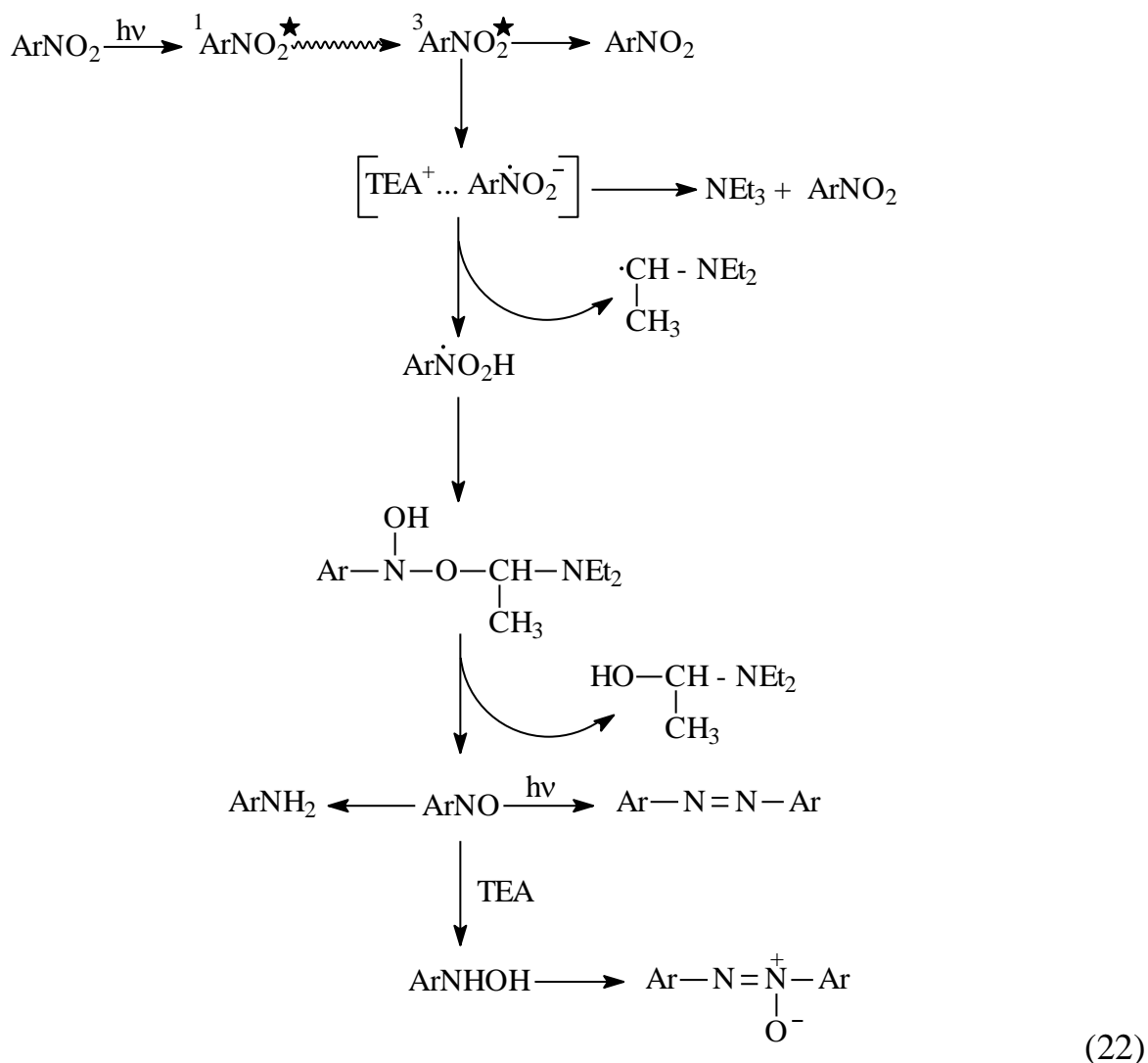
Квантовые выходы фотовосстановления ароматических НС относительно низки и составляют 0.001 – 0.2. Причиной тому является конкуренция фотофизической дезактивации возбужденного состояния молекул. Косвенным

подтверждением сделанных выводов является отсутствие флуоресценции или фосфоресценции триплетных состояний легко восстанавливаемых НС.

Ароматические НС под воздействием УФ-излучения фотовосстанавливаются [22-25]. В присутствии доноров атомов водорода образуется смесь продуктов, соотношение между выходами которых зависит от длины волны [26].

Ароматические НС имеют очень малые времена жизни синглетных состояний, равные примерно 10^{-12} с [27]. В химические реакции вступают в основном НС в триплетном состоянии (n, π^*)-типа, имеющие времена жизни 10^{-9} с [28]. Несмотря на малость, такие времена жизни достаточны, чтобы НС в триплетном состоянии участвовали в химических реакциях.

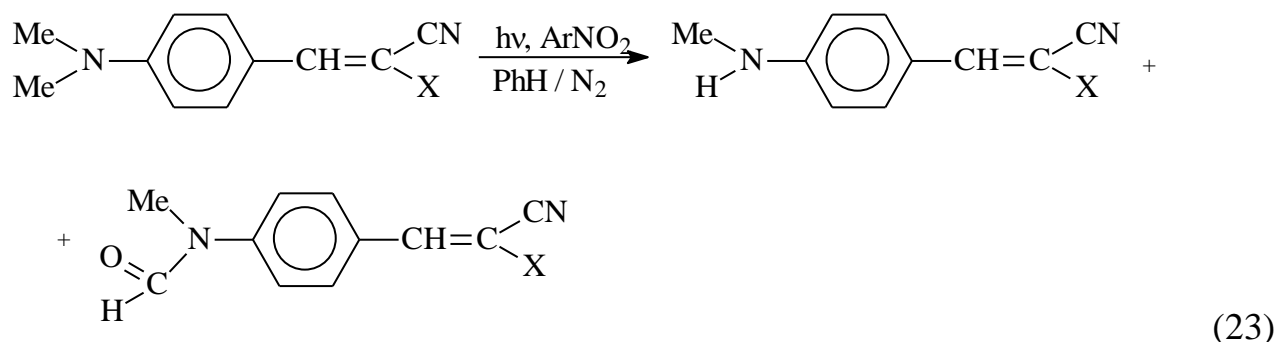
НС в щелочных растворах фотовосстанавливаются с образованием анилина или продуктов сочетания. Образование азо- и азоксисоединений можно было бы объяснить следующим образом. Согласно [29] молекула $^3\text{ArNO}_2$ может захватить один из электронов с образованием анион-радикала. Ион радикал взаимодействует с молекулой – донором протона водорода с образованием гидроксиариламинильной окиси. В частности, донором атома водорода может выступать третичный амин, например, триэтиламин. Описанный механизм иллюстрируется приведенной ниже схемой фотовосстановления малоновых нитробензилиденовых производных в присутствии триэтиламина [29].



Принимая во внимание малую стабильность $\text{ArN}^{\bullet}\text{O}_2\text{H}$, этот механизм можно дополнить реакцией ее термического разложения с образованием нитрозосоединения и гидроксильного радикала.

Наличие в приведенном механизме стадий с переносом заряда подтверждается тем, что ароматические НС фотовосстанавливаются в диэтил- и триэтиламине более эффективно, чем в спиртах и эфирах [29-31]. Последнее нашло применение в использовании нитробензолов и нитронафталинов в качестве антиоксидантов третичных аминов [32-34].

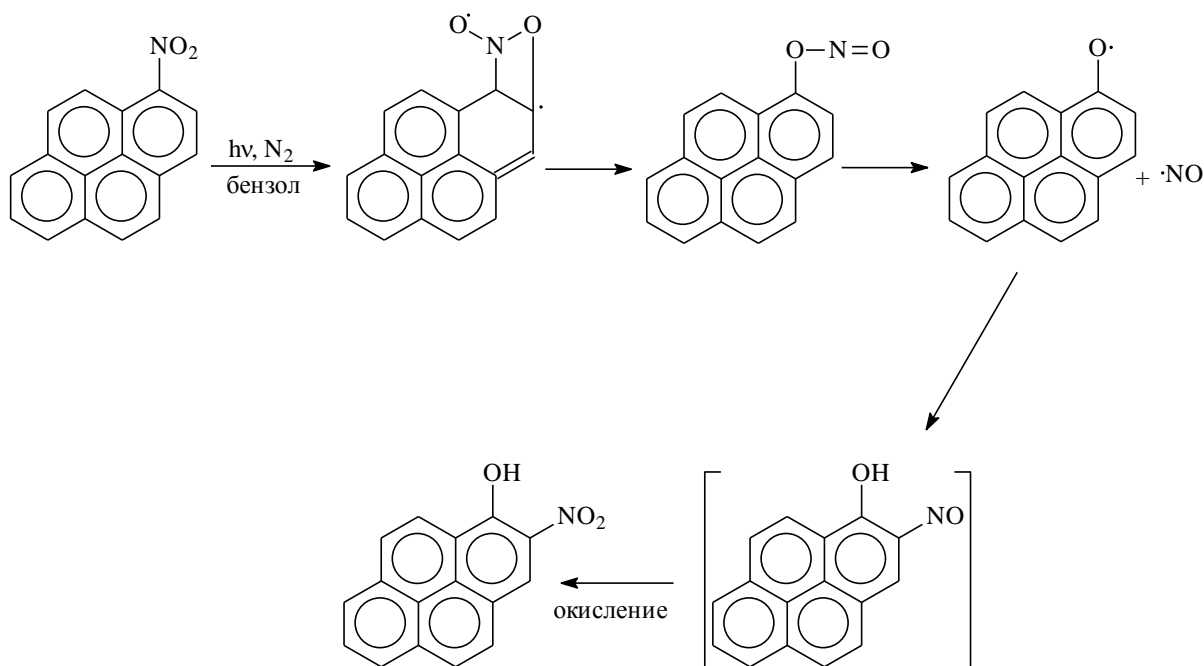
С эффективным фотовосстановлением НС тесно связано их деалкилирующее действие. Согласно [35-38] ароматические НС в возбужденном состоянии являются очень эффективными деалкилирующими агентами. В качестве примера описана следующая реакция [38].



Сообщалось [35], что при деалкилировании вначале происходит отрыв атома водорода от N-метильной группы фотовозбужденного ароматического соединения. Альтернативный механизм включает перенос электрона с последующим переносом протона (ступенчатый механизм) [25, 37, 39].

Следствием образования радикальных продуктов при фотовосстановлении НС в присутствии доноров водорода является инициирование реакции полимеризации [40]. Так в работе [40] сообщается о фотополимеризации метилметакрилата с использованием комплекса лактона кристаллического фиолетового с нитробензолом в качестве фотоинициатора. Использовались комплексы с соотношением компонентов 1:1, 1:2 и 1:3. По отдельности ни лактон кристаллического фиолетового, ни нитробензол к образованию полимера не приводили при облучении УФ-светом в течение 120 мин.

Очень часто при объяснении явлений, связанных с фотохимией НС привлекаются представления о нитро-нитритной перегруппировке, описанного в разделе о перегруппировках. Типичный пример реакций с ее участием описан в работе [41]. В этой работе показано, что при облучении в бензоле в отсутствие кислорода из 1-нитропирена образуется 1-аминопирен (88%) и 2-нитро-1-гидроксипирен (7%).



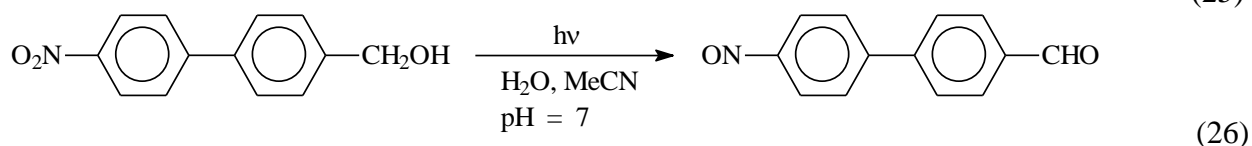
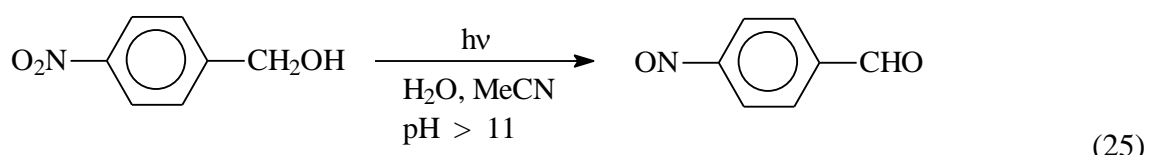
Похожая реакция описана в работе [42]. В ней сделано заключение, что фотолиз 9-нитроантрацена приводит к нитро-нитритной перегруппировке в высоковозбужденных триплетных состояниях (n, π^*) -типа с последующим разложением 9-антрилнитрита до 9-антрилоксильного радикала и NO. В результате этой реакции образуются 9-антрол и 9-антрон, 10,10'-биантрон и 9-нитрозоантрон при проведении реакции в этиловом спирте, и 10,10'-биантрон и 9-нитрозоантрон – в бензоле.

В работе [43] вопрос о вовлеченности нитро-нитратной перегруппировки в фотодиссоциацию нитробензола и изомеров нитротолуола исследован методами масс-спектрометрии продуктов этой реакции, инициированной импульсами лазерного излучения с длиной волны 375 нм длительностью 90 фс и 10 нс. Установлено, что диссоциация нитробензола протекает преимущественно из нитробензойной, а не фенилнитритной структуры.

Возбужденные состояния НС могут быть окислителями в соответствии с тремя различными механизмами. Они могут (а) фотовосстанавливаться за счет отрыва атома водорода от НС в триплетном состоянии с возможным образованием гидроксильного радикала; (б) окисляться атомарным триплетным кислородом, выделяющимся при их фоторазложении; (в) окисляться синглетным кислородом. Мир и др. [44] показали, что нитрофениловые эфиры, такие как 4-

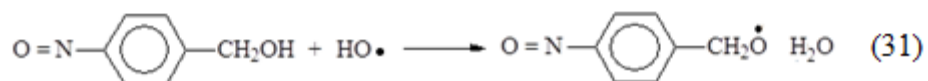
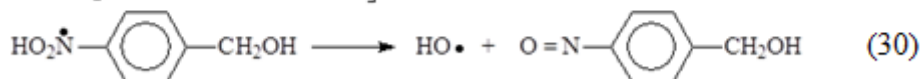
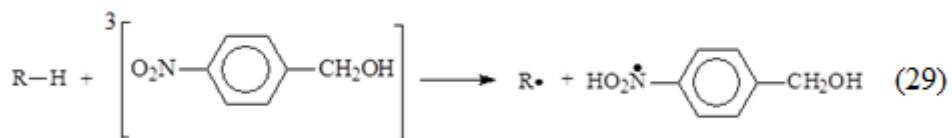
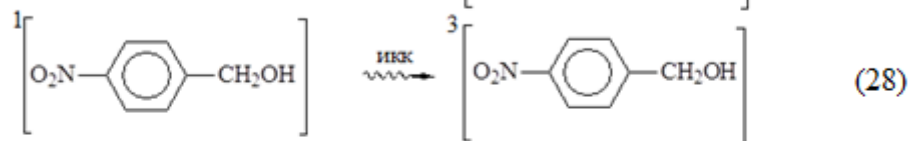
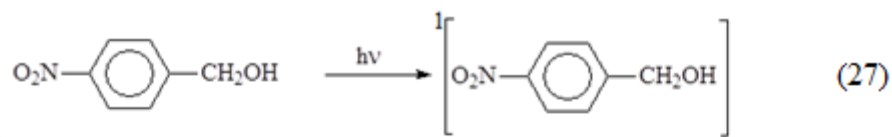
нитровератрол, 4-нитроанизол и 3-нитроанизол при облучении УФ-светом в ацетонитриле приводят к образованию синглетного кислорода, причем эффективность его образования сравнительно велика. Так, например, квантовый выход $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) равен 0.44 для 4-нитровератрола и 0.07 для 3-нитроанизола в ацетонитриле и 0.27 и 0.35 для 4-нитровератрола и 3-нитроанизола, соответственно, в D_2O .

Уан и др. [45-48] описали новый тип окислительно-восстановительных реакций, свойственных молекулам НС со значительным электронно-акцепторным эффектом нитрогрупп в *мета*- и *пара*-положениях в возбужденных триплетных состояниях.

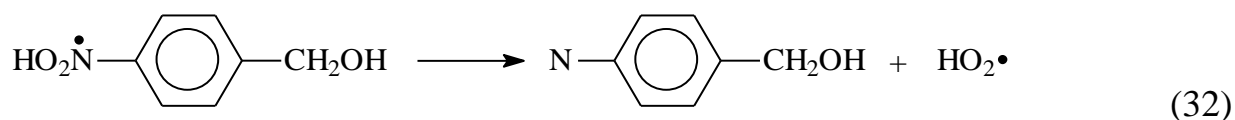


Квантовый выход этой реакции 0.1, причем выход основного продукта составляет 75%. Продуктом побочных реакций является, по-видимому, азосоединение. Оно, по мнению Уана и др., получается при частичном восстановлении нитроальдегида.

С нашей точки зрения возможен следующий механизм наблюдаемых явлений.



Образование азосоединений говорит, возможно, о том, что N-гидропероксидный радикал разлагается с образованием суперпероксидного радикала и нитрена.



Молекула нитрена реагирует, давая азосоединение.

1.2.3 Мультиплетность возбужденного состояния в реакции фотодегидрирования

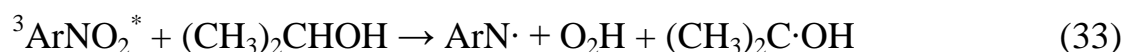
Особенностью НС является сравнительная легкость ИКК возбужденной молекулы из синглетного в триплетное состояние. Квантовый выход образования триплетов 0.6—0.8 [49-56], независимо от типа триплетного состояния $^3(n, \pi^*)$ или $^3(\pi, \pi^*)$. Учитывая большее время жизни триплетного состояния по сравнению с синглетным, можно предположить, что в фотовосстановлении участвуют НС в триплетном состоянии.

Этот вывод основан на сообщении [57]. Имеющиеся в настоящее время доказательства участия триплетного состояния в фотовосстановлении НС можно разделить на группы. Они основаны на:

- 1) информации о химической реакционной способности НС в триплетном состоянии по данным импульсного фотовозбуждения [58];
- 2) сопоставлении данных по сенсбилизации или ингибированию образования Т (по спектрам ЭПР [57] и фосфоресценции и реакции фотовосстановления; в ряде работ вывод об участии триплетных молекул в реакции основан на экспериментах по влиянию доноров и акцепторов энергии триплетного возбуждения на квантовый выход реакции [59- 61].

Нитрогруппа является наиболее сильным акцептором электронов. Ее акцепторная способность еще более возрастает при переходе в возбужденное состояние. Ее дипольный момент может возрасти до 5 раз.

Единой точки зрения на механизм фотовосстановления НС не существует. В основе реакционной схемы может лежать несколько реакций. Во-первых – отрыв атома водорода. Один из важных механизмов изображен ниже [62,63].

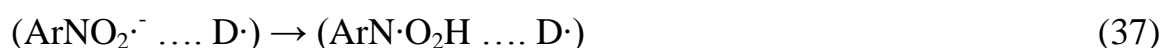
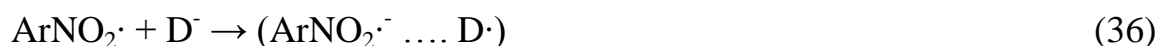


Такая схема будет идеально соответствовать фотовосстановлению ароматических НС, не содержащих электронно-донорных заместителей, для которых возбужденными являются $\pi\pi^*$ -состояния. В первой реакции этой схемы молекула ароматического НС в возбужденном состоянии отрывает атом водорода с образованием N-гидроксиламиноксильного радикала. Она является неустойчивым соединением, может погибнуть с выбросом ОН -радикала. С другой стороны, N-гидроксиламиноксильный радикал может отрывать второй атом водорода от растворителя с образованием протонированной формы НС, которая, в свою очередь, распадается на нитрозосоединение и воду.

Нитрозосоединения, а также продукты радикального отрыва атома водорода обнаруживаются в продуктах реакции фотовосстановления (химический анализ, метод *флеш*-фотолиза, метод низкотемпературных УФ - и ИК-спектроскопии).

Одним из недостатков этой схемы является неясность судьбы N-гидроксиламиноксильного радикала. С другой стороны, механизм, изображенный на приведенной ниже схеме, будет соответствовать фотовосстановлению ароматических НС, содержащих электронно-донорные заместители в протонных растворителях. В этом случае активным будет $\pi\pi^*$ возбужденное состояние.

Для успешного протекания реакции по этому пути в систему необходимо ввести восстановительные агенты, способные к переносу электрона [64].



На первой стадии происходит перенос электрона с донора D^- на акцептор, т.е. НС. В результате образуется анион-радикал – комплекс НС и радикала, образованного из доноров.

В кислой среде эта анион-радикальная пара распадается с образованием чисто радикальной пары. Радикалы в этой радикальной паре не могут рекомбинировать из-за спинового запрета. Возможны два типа реакции. С одной стороны, благодаря диффузии, радикалы из этой пары могут разойтись, а затем рекомбинировать с другими радикалами. С другой стороны, что чаще всего и наблюдается, происходит еще один акт отрыва атома водорода от молекулы реакционной среды [65]. Благодаря этому, получают N-гидроксиламинаксильный радикал, а также углеводородный радикал [66].

Было обнаружено [67], что добавка к реакционной смеси небольшого количества аминов приводит к значительному ускорению реакции фотовосстановления. Амин является отличным донором электронов и при отрыве электрона образует положительно заряженный катион-радикал.

Такие реакции фотовосстановления протекали лишь тогда, когда амин использовался в качестве растворителя. При использовании в качестве

растворителя смеси вода-амин в общем случае наблюдались лишь продукты фотовосстановления [62,68-71].

Однако, ускорение реакции в присутствии ароматического амина нельзя связать только с электронным переносом. Хорошо известно [72,73], что атом водорода, присоединенный к α -углероду в третичных и вторичных аминах, очень подвижен и легко отрывается НС в возбужденном триплетном состоянии. Это приводит к тому, что помимо переноса электронной плотности наблюдается перенос атома водорода.

Необъяснимым с точки зрения этих двух механизмов является то, что при фотолизе бензола иногда наблюдается образование *para*- и *ortho*- замещенных нитрофенолов. Трудно предположить механизм, по которому осуществляется эта реакция.

В работе [65] развивается представление, согласно которому реакция отрыва атома водорода НС в триплетном состоянии является основной и протекает всегда. Если молекулы среды способны к отрыву атома водорода, как уже отмечалось, эта реакция сопровождается переносом атома водорода и образованием гидроксил-радикала.

Следующим механизмом фотоокисления является так называемый фотокатализ на неорганических веществах, типа TiO_2 , ZnO и другие [74]. Эти вещества являются полупроводниками и легко отдают электроны из зоны проводимости на поверхность. При этом, адсорбированные на поверхности молекулы НС могут превратиться в анион-радикал и далее инициировать обычный путь реакции с переносом электронов. Такие реакции очень важны для очистки сточных вод от продуктов жизнедеятельности человека.

В работах китайских авторов показано, что, если TiO_2 нанесен в поры металлического Ni , то такой катализатор очень хорошо разлагает большинство органических веществ под действием света. Добавление НС в такую систему сильно активизирует реакцию фотолиза НС.

Наиболее важным является отрыв атома водорода с образованием N-гидроксиламиноксильного радикала и выбросом гидроксил-радикала [65].

Возможность протекания такой реакции установлена по появлению гидроксилсодержащих продуктов реакции, появлению нитрозосоединений в качестве продуктов реакций.

1.2.4 Восстановление нитросоединений в присутствии аминов

Прекрасной иллюстрацией таких реакций является фотолиз нитросоединений в присутствии аминов.

Когда растворы 4-х замещенных нитросоединений в ацетонитриле облучались светом с длиной волны 360 нм при 25 °С, в кювете для ЭПР были обнаружены радикальные центры. Однако, когда нитробензол облучался в присутствии триэтиламина, был обнаружен интенсивный спектр ЭПР, который наблюдался в течение 30 с. При облучении 4-нитроанизола в присутствии ТЭА, константа СТВ на азоте составляют $a_N = 11,8$ Гс, $a_H = 1,4$ Гс, $a_{2H} = 4,2$ Гс и $a_{3H} = 0,4$ Гс [75].

Таким образом, этот спектр приписан анион-радикалу нитробензола. ЭПР спектр, полученный при облучении 4-нитротолуола в присутствии ацетонитрила, также относится к анион-радикалу 4-нитротолуола. ЭПР спектр, полученный при облучении 4-нитровератрола в присутствии триэтиламина и пиперидина, также говорит о наличии соответствующего анион-радикала. С другой стороны, добавление нитрозобензола в раствор реакционной смеси не приводило к полному ингибированию процесса окисления.

Спектр ЭПР с g-фактором $= 2.0137 \pm 0.0002$, принадлежащий 4-нитроанизолу указывает на то, что константа СТВ включает взаимодействие с одним атомом водорода и двумя атомами азота, что является следствием образования комплекса между нитросоединением и ТЭА. Значения констант СТВ следующие: $a_N = 10,7$ Гс, $a_H = 14,4$ Гс, $a_{2H} = 1,1$ Гс и $a_{3H} = 3,85$ Гс. Этот спектр прекрасно согласуется с теоретическим спектром с шириной линии 0.7 Гс, и отнесен к α -аминоэтильному радикалу. Спектр ЭПР α -аминоэтильного радикала также наблюдался в присутствии спиновых ловушек, таких как 3,5-дибромо-4-

нитробензолсульфокислота, и 2-метил-2-нитрозопропан. Присутствие α -аминоалкильного радикала ранее обнаружено при фотолизе 4-нитроанилина в присутствии триэтиламина [75]. В этом случае, однако, наблюдается протонированный радикал нитробензола.

С другой стороны, когда нитробензольное кольцо в положении 4 содержало электронно-акцепторный заместитель, то в присутствии триэтиламина наблюдался спектр ЭПР анион-радикала 4-нитроанизола в ацетонитриле при 25 °С при:

- (а) электрохимическом восстановлении;
- (б) фотохимическом восстановлении в присутствии 0.1 М триэтиламина.

Под действием света был получен ЭПР-спектр, соответствующий анион-радикалу 4-нитроацетофенона. Он состоит из трех групп линии с константами СТВ: $a_N = 7,02$ Гс, $a_H = 2,95$ Гс, $a_{2H} = 0,88$ Гс и $a_{3H} = 0,66$ Гс.

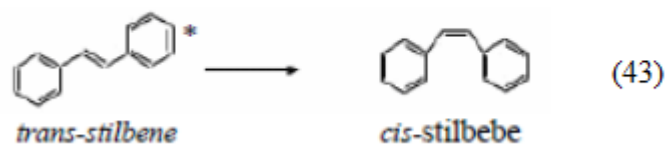
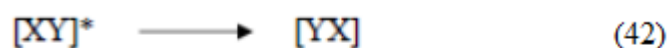
Хорошо установлено, что фотовосстановление нитросоединений ароматического ряда третичными аминами в органических средах происходит благодаря переносу электрона от амина к нитросоединению с образованием комплекса с переносом заряда между амином и нитросоединением в возбужденном состоянии [76-78]. Основные пути разложения этого промежуточного соединения - обратная электронная передача, распад на отделенные ион-радикалы, и перенос протона с образованием нейтральных радикалов.

Как показали разрешенные во времени спектроскопические исследования разложения нитронафталина и 4-нитровератрола в присутствии аминов, оно протекает через триплетное состояние [79-81]. Результаты ЭПР-спектроскопии, полученные в этой работе с нитробензолами, у которых есть электронно-донорные заместители в положении 4, согласуются с предложенным механизмом. ЭПР-спектроскопия показывает присутствие пар разделенных ион-радикалов. Протонный перенос в пределах радикальной пары доказан в экспериментах со спиновыми ловушками. Их результаты указывают на присутствие С-центрированных α -аминорадикалов. Авторы не смогли

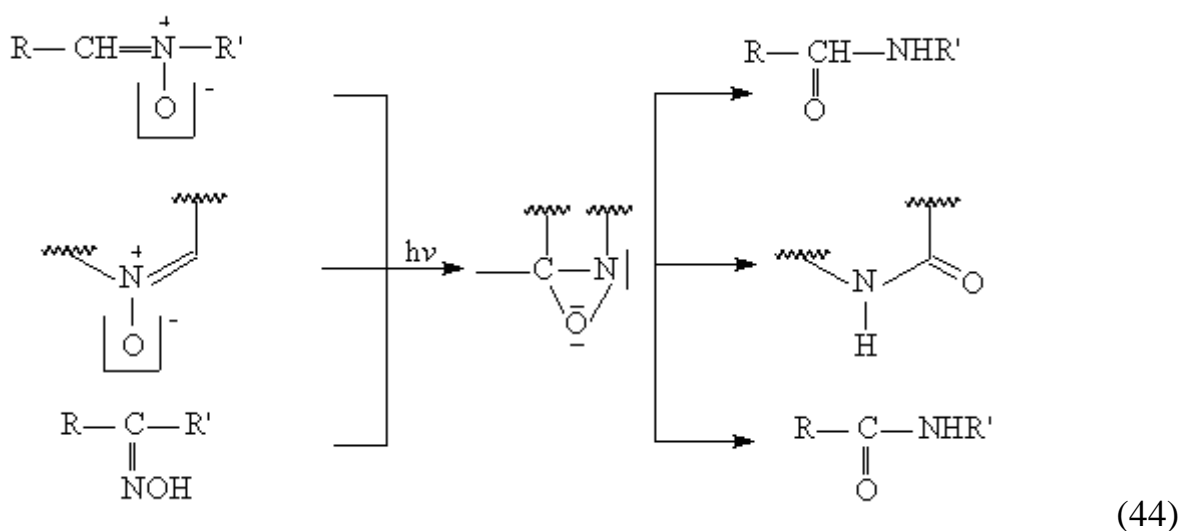
обнаружить ЭПР-сигнал нитробензольного нейтрального радикала. Это говорит о том, что этот радикал имеет более короткое время жизни, чем анион-радикал. По-видимому, быстрая радикал-радикальная рекомбинация является основной реакцией этих частиц. С другой стороны, эксперименты с нитробензолами, имеющими электронно-акцепторные заместители, не выявили наличие α -аминоалкильного радикала. Предпочтительный перенос протона в случае герминальной пары ионов в нитробензолах с электронно-донорными заместителями можно было бы объяснить увеличением электронной плотности на нитрогруппе. Ранее показано, что промежуточной частицей, наблюдаемой в экспериментах ЭПР, был протонированный радикал нитробензола [75]. Сильный электронно-донорный характер амина, замещенного в положении 4 бензольного кольца, мог бы привести к увеличению скорости переноса протонов. Сделано предположение об образовании протонированных нитробензольных радикалов при фотолизе ароматических нитросоединений в присутствии триэтиламина. Механизм сильно зависит от растворителя и природы нитросоединения. Образование протонированного нейтрального нитробензольного радикала является результатом фотовосстановления 1- и 2-нитронафталинов и 1-метокси-4-нитронафталина в присутствии триэтиламина в бензоле, и в ацетонитриле. Однако, в ацетонитриле установлено, что протонированный радикал образуется в реакции вторичного разложения. При фотолизе 4-нитровератрола в ацетонитриле, по-видимому, происходит образование протонированного радикала внутри первоначальной ионной пары [79].

1.3 Реакция изомеризации

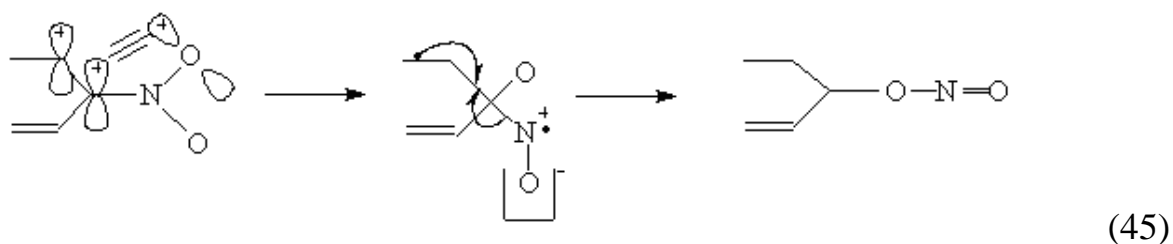
Фотохимически возбужденная частица может претерпевать превращение в свой изомер. Например, *транс*-стильбен может фотохимически возбудиться до состояния, в котором разрешены свободные вращения около алкеновой связи. Фотовозбужденная частица способна в любое время релаксировать обратно в основное состояние. Если это происходит, то возбужденный синглет находится в *цис*-конформации, и тогда основное состояние относится также к *цис*-форме.



НС (а также нитроны, гетероароматические N-окиси, оксимы) способны к фотохимическим перегруппировкам, протекающим через трехчленные циклические промежуточные продукты [82].



При нитро-нитритной перегруппировке в качестве промежуточных веществ предполагается образование оксазиридинов.

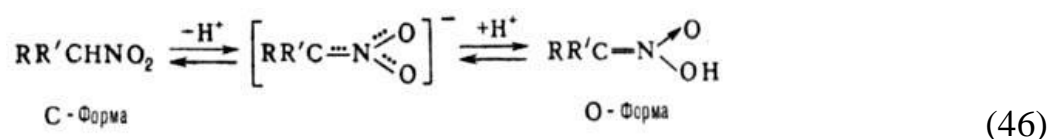


Последующие термические реакции оксазиридинов дают ароматические нитриты. Эти соединения редко бывают конечными продуктами фотолиза, т.к. сами изменяются при облучении. Нитро-нитритная перегруппировка наблюдается у многих нитроантраценов и 2,6-ди-трет-бутилпроизводных нитробензола.

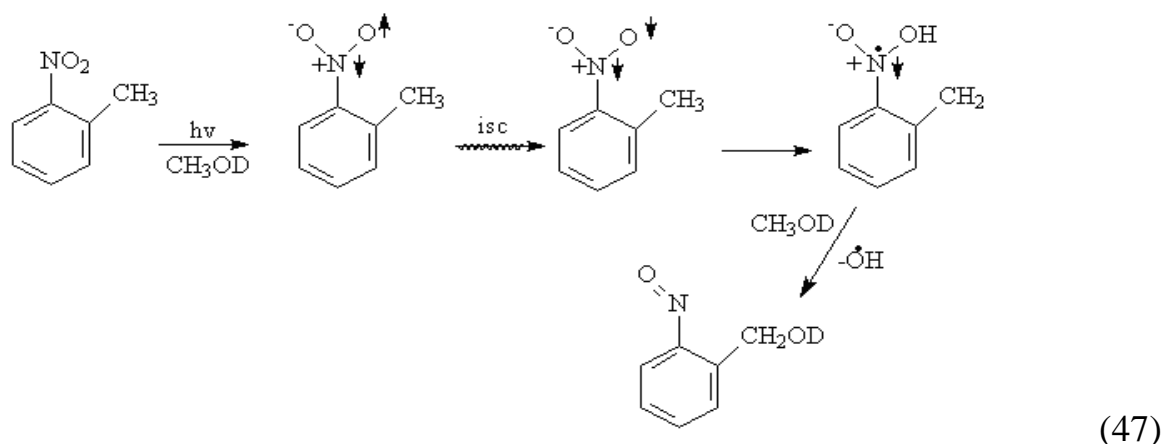
Другого типа перегруппировка встречается у *орто*-замещенных ароматических НС, если *орто*-заместитель содержит связь С – Н, при облучении, которое происходит окисление с образованием группы С – ОН. Кислород «поставляет» нитрогруппа, восстанавливаясь до нитрозогруппы. Перегруппировка протекает селективно с квантовым выходом 0.9.

1.3.1 Отрыв атома водорода

В 1962 г. Автор [83] показал, что *орто*-нитротолуол является фотохромным соединением, что, вероятно, обусловлено образованием промежуточного *аци*-нитросоединения. Нитросоединения, имеющие хотя бы один *а*-Н-атом, могут существовать в двух таутомерных формах с общим мезомерным анионом. О-форма называется *аци*-нитросоединением или нитроновой кислотой:

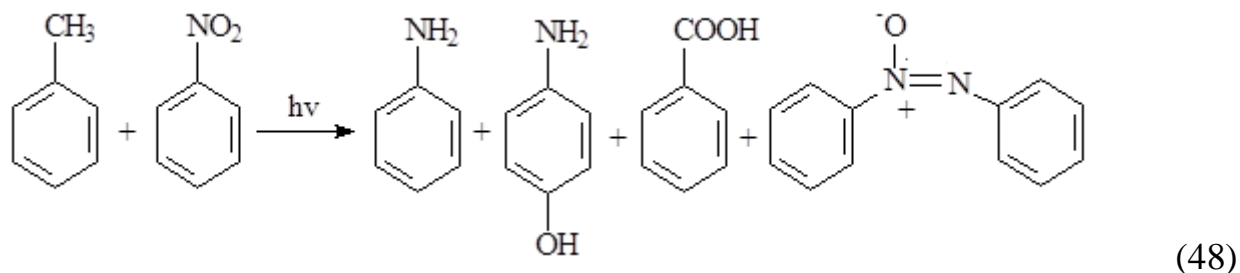


Облучение *орто*-нитротолуола в дейтерированном растворителе должно приводить к захвату дейтерия, и этот факт был действительно обнаружен [84]. Поскольку реакция происходит в две стадии, включая ИКК, то именно частица в триплетном состоянии ответственна за отрыв атома водорода:

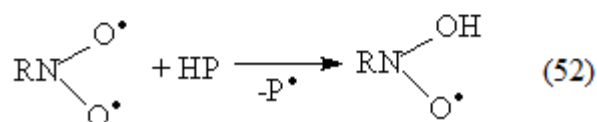
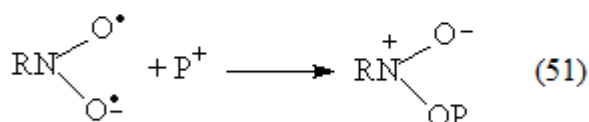
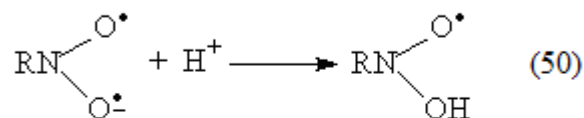
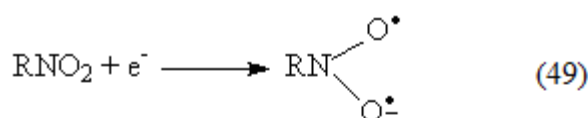


Способность нитробензола к фотоокислению доноров водорода можно проиллюстрировать следующим примером: при совместной экспозиции

нитробензола и толуола на солнечном свете, среди продуктов образуется бензойная кислота.



Интерес представляет то, как происходит перенос атома водорода [65]. Считается, что этот процесс состоит из двух стадий. На первой - нитрогруппа в возбужденном состоянии, отрывает электрон от донора (спирт, фенол, аминогруппа) с образованием анион-радикала. В неполярных, а также в кислых средах он отрывает протон и превращается в радикал.



Таким образом, реакция отрыва атома водорода от молекулы НС в возбужденном состоянии, является одной из наиболее характерных. Она протекает как в полярных, так и в неполярных средах. В случае полярной среды в качестве промежуточных частиц образуются анион-радикалы, в случае неполярной - радикалы.

Одной из особенностей ароматических НС является легкость, с которой они принимают дополнительный электрон с образованием анион-радикала. При этом электрон (допустим, аминов) переходят на один из атомов кислорода

нитрогруппы. Образующийся анион-радикал может вступать в несколько реакций. С одной стороны, он может разлагаться с выбросом, во-первых, анионной частицы, во-вторых, с выбросом сольватированного электрона, в-третьих, с присоединением протона.

Методом циклической вольтамперометрии показано, что наблюдаются 2 катодные волны при электрохимическом восстановлении НС. Первая волна относится к переносу заряда, приводящему, в конце концов, к образованию относительно устойчивого анион-радикала.

Имеется зависимость восстановительного потенциала НС от констант Гаммета. Эта зависимость является прямой линией с коэффициентом корреляции 0,998. Наклон графика, равный 0,39, говорит об относительной стабилизации анион-радикала за счет частичного переноса заряда от заместителей к радикальному центру. Это подтверждает ЭПР-спектроскопия, которая говорит о том, что анион-радикал является продуктом электрохимического восстановления и имеет радикальный центр на нитрогруппе[85].

Были изучены константы СТВ на азоте, a_N . Для соединений с низким потенциалом восстановления наблюдались более низкие величины a_N . Соединения с электронно-донорными заместителями обладают более высокими a_N , а электронно-акцепторные заместители приводили к уменьшению a_N . Это поведение объяснимо, если эффект замещающей группы на общее распределение электронной плотности отражено в распределении неспаренного электрона. Нитрогруппа становится более дефицитной по отношению к неспаренному электрону, когда заместитель в положении 4 становится более электронно-акцепторным. Это подтверждается тем, что величины a_N хорошо коррелирует с потенциалом восстановления (с коэффициентом корреляции 0,99), приводя к высокой отрицательной величине потенциала восстановления.

Необходимо указать на связь реакционной способности нитросоединений по отношению к аминам с энергией высшей занятой молекулярной орбитали амина и низшей свободной орбиталью нитросоединения.

Увеличение этих величин, как правило, облегчает реакцию восстановления.

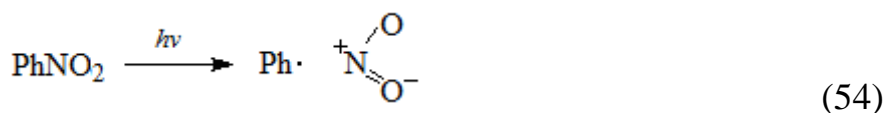
1.3.2. Нитро-нитритная перегруппировка

Под действием света нитросоединение, как правило, в возбужденном синглетном состоянии превращается в органический нитрит [85].



Эта реакция происходит в основном фотохимически, причем между нитросоединением и нитритом имеется большой потенциальный барьер, и сами по себе нитросоединения и нитрит являются достаточно стабильными.

Существует несколько механизмов этой реакции. Скорее всего, в результате фотохимического действия вначале происходит диссоциация нитросоединения - на фенильный радикал и двуокись азота, а затем рекомбинация со сменой атома, на котором локализуется неспаренный электрон.



Нитриты сами по себе являются фотохимически активными и диссоциируют под действием света или тепла на фенокси-радикал и окись азота:



Нитро-нитритная перегруппировка характерна для алифатических нитросоединений и для очень больших ароматических молекул. Такие нитросоединения могут выступать в качестве фотохимических источников окиси азота. Окись азота используется в фотохимической медицине.

В работе [86] проведены неэмпирические расчеты уровня MP2(FC) 6-31g(d) перегруппировки нитробензола в нитрит. Они показали, что фенилнитрит стабилен по отношению к диссоциации на фенокси радикалы и нитритные радикалы на 80.6 кДж мол⁻¹ и лежит лишь на 20.2 кДж моль⁻¹ выше глобального

минимума нитробензола. Барьер между этими двумя изомерами менее $108.9 \text{ кДж моль}^{-1}$.

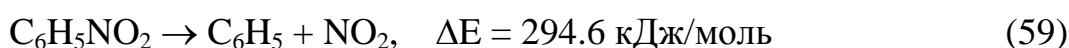
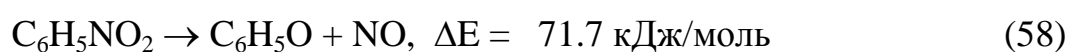
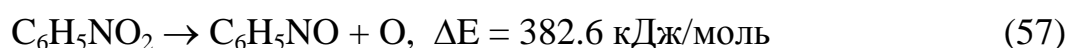
Фенилнитрит экспериментально не обнаружен и не изучался теоретическими методами.

Расчеты, проведенные в [86] показали, что путем образования фенилнитрита является перегруппировка нитрогруппы, соединенной с бензольным кольцом, до достижения на ППЭ другого минимума, лежащего на 20.2 кДж/моль выше энергии глобального минимума, соответствующего нитробензолу. Указанная перегруппировка приводит к образованию PhO^\bullet и NO^\bullet при термической диссоциации нитробензола в экспериментах в ударной трубе [87], а также по фотодиссоциации [88-92]. Последний механизм предложен по аналогии с хорошо изученными перегруппировками в ряду алифатических нитросоединений [93-95]. В [88,89] сделано предположение о том, что как образуются PhO^\bullet и NO^\bullet при фотодиссоциации нитробензола. Недавно Ледингем и сотр. Изучили многофотонную диссоциацию и ионизацию нитробензола при воздействии на него монохроматического УФ излучения [90-92]. Вначале авторы предположили, что NO образуется по двух стадийному механизму [90], в котором поглощение первого фотона приводит к диссоциации нитробензола на PhO^\bullet и NO_2 , которые, в свою очередь, поглощают второй фотон и разлагаются на NO и атом кислорода. Позднее [91,92] они нашли значительные различия в распределении NO^\bullet по различным состояниям при образовании из нитробензола и из чистой NO_2 и пришли к выводу о том, что при фотодиссоциации нитробензола NO^\bullet образуется в результате перегруппировки фенилнитрита.

Расчеты показали [86], что энергетический барьер реакции разложения фенилнитрита на PhO^\bullet и NO^\bullet составляет примерно 86.4 кДж/моль .

В [88,89] показано, что при фотодиссоциации нитробензола образуются радикалы PhO^\bullet и NO^\bullet [88,89]. Канал образования PhO^\bullet имеет наименьшую эндотермичность из всех возможных реакций, и он практически однозначно реализуется в процессе перегруппировки фенилнитрита. По аналогии с

результатами более ранних исследований алифатических нитросоединений [86], сделано предположение о том, что перегруппировка происходит на ППЭ основного состояния [93, 95]. Наиболее вероятным механизмом является УФ возбуждение электронно-возбужденного состояния нитробензола с последующей быстрой внутренней конверсией до основного электронного состояния, сопровождаемой перегруппировкой в конфигурацию фенилнитрита [86]. Даже в случае образования NO_2 радикалы могут иметь место при прямой диссоциации нитробензола, причем все три механизма представляются возможными



Они являются результатом разрыва связей $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON-O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O-NO}$ или $\text{C}_6\text{H}_5\text{-ONO}$ в колебательно возбужденной молекуле фенилнитрита. Вычисления при помощи методов квантовой химии реакции изомеризации, а также данные по диссоциации фенилнитрита могут служить объяснением, почему образование фенилнитрита не наблюдается экспериментально [86]. Из этих данных также следует, что механизм с участием фенилнитрита не включает образования нитробензола.

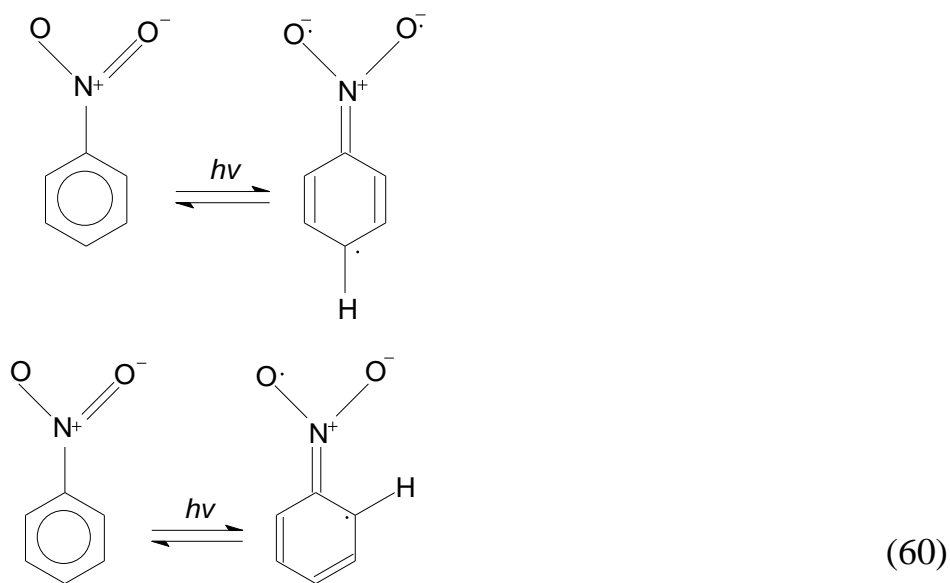
Квантово-химические расчеты показали [86], что наиболее важное влияние на искажение структуры нитробензола по направлению к переходному состоянию являются «качательные» движения NO_2 , сопряженные с внеплоскостным торсионным движением. Торсионное движение само по себе приводит к хорошо-известному скрученному состоянию нитробензола, которое, как и равновесная геометрия фенилнитрита, также лишь на 23.1 кДж/моль выше по энергии, но все еще отделено от фенилнитреновой структуры высоким энергетическим барьером. Сами по себе «качательные» движения NO_2 приводят к значительно более высокому барьеру для изомеризации.

Фотохимическая диссоциация нитробензола [88, 89] при 320-220 нм была изучена в работе Нагакуры с сотр. [96]. В ней наиболее длинноволновое поглощение приписывается трем различным полосам. Самое длинноволновое поглощение при 280 нм они приписали слабоинтенсивному переходу с

асимметричным переносом заряда. Следующее поглощение при 240 нм является очень интенсивным, и согласно предположению Нагакуры оно соответствует состоянию с симметричным переносом заряда, включающем электронный перенос от фенильного кольца к нитрогруппе. Третья полоса соответствует колебаниям бензольного кольца.

1.3.3. Переход нитросоединений в *аци*-форму

Аци-форма типична для щелочных растворов нитросоединений. Однако она может получиться и под действием УФ-света. Ее неоднократно обнаружили по характерному поглощению в УФ-спектре, при низких температурах – 10-12 К.[96] Эта реакция типична для *орто*- и *пара*-замещенных нитросоединений.



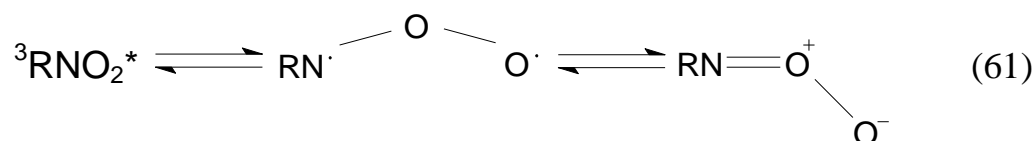
Хиноидная структура сильно окрашена. Эта реакция типична, если в *пара*-положении находится электронно-донорная группа типа аминогруппы. В этом случае не нужно затрачивать энергию на делокализацию спинного центра к *орто*- или *пара*-углероду в ароматическом кольце. Время жизни *аци*-формы обычно составляет 10^{-12} - 10^{-12} ст. в с.

Переход в *аци*-форму начал исследоваться сравнительно недавно. Причиной этого является малое время жизни *аци*-формы и то, что она дальше

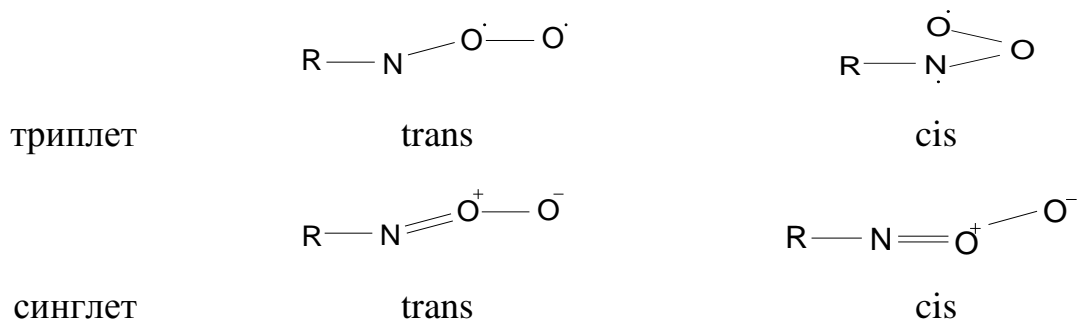
фотохимически превращается в продукты реакции. По-видимому, эта реакция характерна для синглетных состояний, однако однозначных данных о мультиплетности участвующих в ней частиц не имеется.

1.3.4 Переход в нитрозооксид

Эта реакция характерна для триплетных молекул. Нитрозооксиды являются изомерами нитросоединений. Они существуют в двух формах:



Нитрозооксиды могут иметь как *цис*-, так и *транс*-изомеры.



Нитрозооксиды являются в возбужденном состоянии изомерными нитросоединениям. Они обладают сильнейшими окислительными свойствами и способны окислять большинство органических соединений: они реагируют с С-Н связями, присоединяются к двойным олефиновым связям, иногда реагируют с образованием эпоксидов, легко реагируют с нитрозосоединениями, окисляя их до нитросоединений, с сульфоксидами, окисляя их до сульфонов, с производными двухвалентной серы, окисляя их до сульфоксидов [97].

Кроме указанных реакций нитрооксида могут распадаться по двум механизмам: с образованием нитрена и молекулярного кислорода в триплетном состоянии (с учетом правила сохранения спина), а также – на атомарный кислород и нитрозосоединение.[98]

Химия нитрозооксидов берет свое начало с работы [99]. Они легко обнаруживаются методом матричной изоляции в низкотемпературных матрицах, они живут сравнительно долго в инертных матрицах.

1.4. Иницирование фотополимеризации в присутствии добавок аминов

Изучение скоростей иницирования полимеризации метилметакрилата посредством фотохимической активации нитробензола в ацетонитриле проводилось при облучении его светом с длиной волны 360 нм [100]. Облучение нитробензола без добавок аминов и нитросоединений с электронно-акцепторными заместителями в 4 положении в присутствии аминов не приводило к полимеризации MMA. Однако, облучение нитробензола с электронно-донорными заместителями в присутствии ТЭА эффективно активировало полимеризацию MMA. Скорости полимеризации при нескольких концентрациях ТЭА, с применением 4-нитроанизола в качестве фотоинициатора были определены из начального наклона графика степени конверсии от времени. Во всех случаях конверсия была меньше 0,1 [100]. Показано, что скорость полимеризации увеличивается с увеличением концентрации амина, достигая максимальной величины при проведении реакции в амине. Подобное поведение наблюдалось для 4-нитротолуола, но максимальная скорость полимеризации была в 4 раза меньше, чем в случае 4-нитроанизола [100]. Предыдущие исследования 4-нитроанилина как фотоинициатора показали похожую зависимость скорости полимеризации от концентрации амина. Увеличение скорости полимеризации при увеличении концентрации амина согласуется с увеличением вклада триплетных состояний дезактивированных аминами.

Линейная зависимость $1/[\text{скорость полимеризации}]$ от величины $1/[\text{триэтиламин}]$ указывает то, что активные радикалы возникают благодаря взаимодействию триплетного состояния с амином. Концентрация амина, необходимая для достижения максимумов полимеризации MMA, близка той, которая необходима для разложения нитросоединений. Это указывает, что

фотореакция и образование радикалов, приводящие к полимеризации, происходят от общего предшественника - триплетного состояния нитросоединения [100].

Как известно, что нейтральные аминорадикалы образуются благодаря взаимодействию молекул в возбужденных триплетных состояниях с аминами через перенос электрона. Они являются частицами, ответственными за фотоиницирование полимеризации.

Таким образом, присутствие аминов приводит к увеличению эффективности фотополимеризации акриловых мономеров. По-видимому, это объясняется увеличением эффективности радикал-образования. Кроме того, обнаруживается промежуточное участие анион-радикалов.

Нитросоединения прекрасно образуют комплексы с водородными связями с молекулами, в которых атом водорода присоединяется к гетероатому (азот, кислород, сера). Однако, в случае нитросоединений, образуются водородные связи даже с атомом водорода, присоединенным к ароматическим кольцам. Энергия образующихся водородных связей часто значительна и составляет 5-7 ккал/моль. Более того, молекулы нитросоединений таких, как *para*-нитроанилин, могут образовывать межмолекулярные водородные связи типа «голова к хвосту» между водородами нитрогрупп и атомами кислорода нитрогруппы. Образование водородных связей проявляет себя в том, что они значительно короче обычных межатомных Ван-дер-ваальсовых связей (короче суммы Ван-дер-ваальсовых радиусов, составляющих связи этих атомов).

Анализ кристаллографических данных выявил наличие коротких связей N – H ... O – N в кристаллах паранитроанилина. К аналитическим выводам привели расчеты методом MP2.

Данные испанских исследователей показали, что в присутствии аминов нитросоединений легче отрывают атом водорода. Аналогичные результаты, полученные в работе [101]. По-видимому, образование водородных связей приводит к кратковременной фиксации реагентов (молекулы нитросоединений в

триплетном состоянии и водородосодержащие соединения), благодаря чему облегчаются реакции отрыва атома водорода.

1.5 Образование комплексов с кислотами Льюиса

Кислоты Льюиса являются прекрасными комплексообразователями с нитросоединениями. Хорошо известны комплексы нитробензола с AlCl_3 , AlBr_3 , ZnCl_2 , SbCl_3 и т.д. Известно также участие в комплексообразовании π -систем, таких как бензол и толуол.

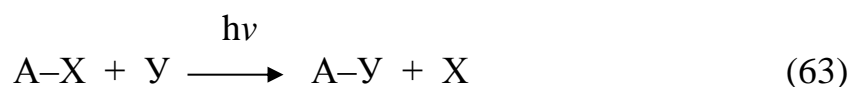
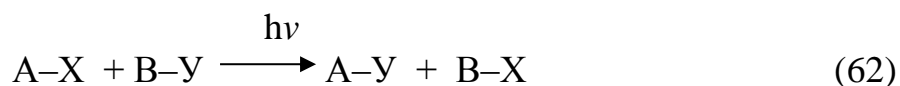
Широкое исследование фотолиза таких комплексов не проводилось. Однако, предварительные данные показали увеличение каталитической активности AlCl_3 и ZnCl_2 в присутствии нитросоединений в реакциях дегидрирования органических соединений. Комплексообразование в этом случае приводит к увеличению вероятности образования радикалов за счет переноса электронной плотности от донора к акцептору с последующей рекомбинацией ион-радикалов или обратным переносом электрона от акцептора к донору.

Для нитросоединений в возбужденном состоянии одной из наиболее типичных реакций является реакция перегруппировки. Они могут перегруппировываться как в синглетном, так и триплетном состояниях.

Наиболее типичными перегруппировками являются следующие.

1.6 Реакции фотохимического замещения

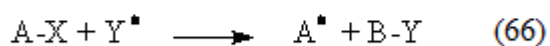
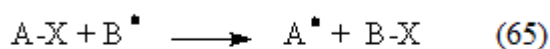
Реакциями фотохимического замещения называются бимолекулярные процессы типа:



Они могут быть нескольких типов:

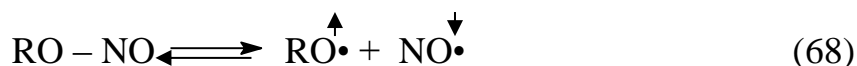
- (а) фотоиндуцированные радикальные и цепные радикальные реакции;
- (б) реакции внутримолекулярного фотозамещения;
- (в) радикальное фотозамещение в ароматическое кольцо;
- (г) гетеролитическое фотозамещение в ароматическом ядре (электрофильное фотозамещение в ароматическое кольцо; нуклеофильное фотозамещение в боковой цепи).

В индуцированных радикальных и цепных радикальных реакциях действие света сводится к гомолитическому расщеплению одного из реагентов, $B - Y$.



1.6.1 Реакции внутримолекулярного радикального фотозамещения

В синглетном возбужденном состоянии происходит гомолиз слабой связи $O - NO$.



За первичной фотохимической реакцией следует несколько термических стадий, приводящих к внутримолекулярному замещению [102].

1.6.2 Гетеролитическое фотохимическое замещение в ароматических соединениях

В ароматических соединениях фотохимическое замещение протекает как по радикальному, так и по гетеролитическому механизму [103].

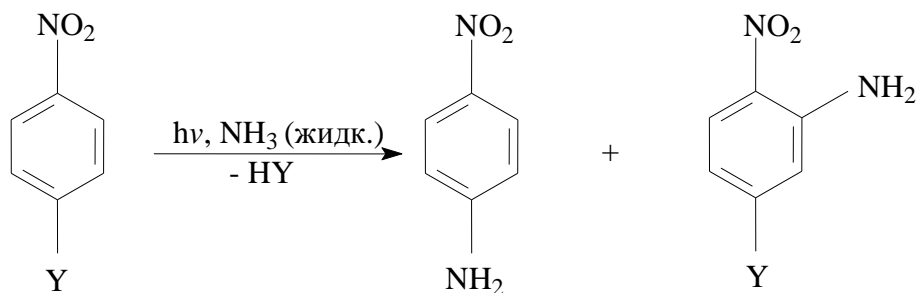
Фотохимическое гетеролитическое замещение в ароматическое кольцо можно представить следующим образом.

Ароматическое соединение в возбужденном состоянии, взаимодействуя с реагентом, образует σ – комплекс. Он может возникнуть как в возбужденном, так

и в основном состоянии. В дальнейшем он дезактивируется до молекулы замещенного ароматического соединения и иона.

Реакции нуклеофильного фотозамещения подразделяются на несколько групп.

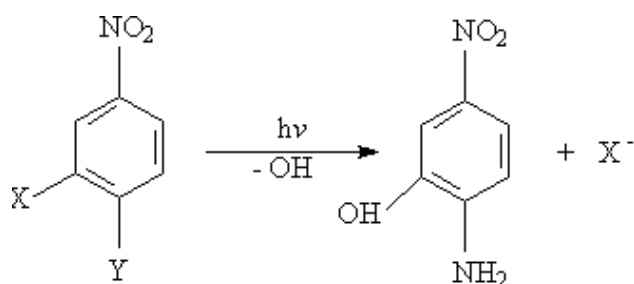
(а) Реакции, в которых электронно-акцепторный заместитель атакует *орто*- и *пара*- положения ароматического кольца.[103]



Y=H, Cl, OMe

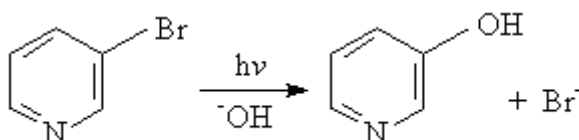
(69)

(б) Реакции, в которых электронно-акцепторный заместитель активирует нуклеофильное замещение алкоксигрупп, атомов галогена или водорода, находящихся к нему в *мета*- положении (в противоположность *орто*- и *пара*- ориентации, наблюдаемой в «темновой химии»).[103]



Y=OR, Cl, Br, H
Y=H, OCH₃

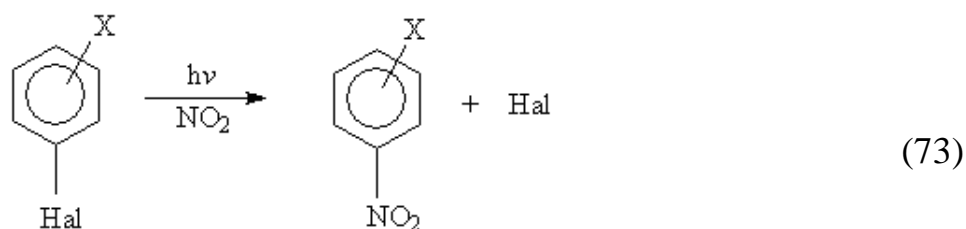
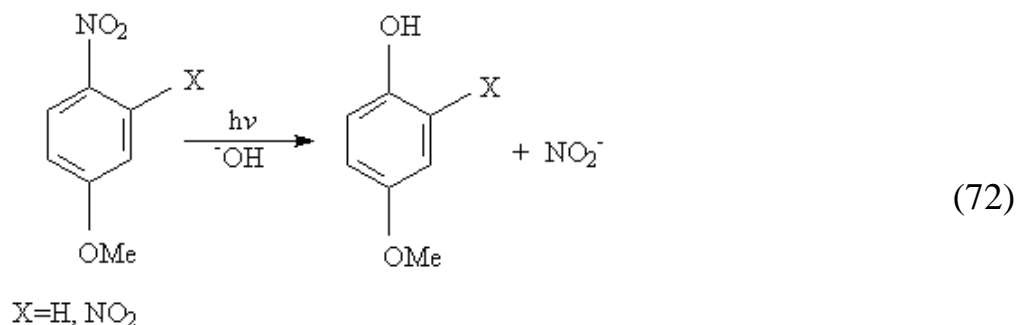
(70)



(71)

(в) Электронодонорные заместители позволяют легко вытеснить фотохимически атомы галогена, алкоксигруппу, нитрогруппу и др. из *орто*- и

para- положений ароматического ядра группами NH₂, CN, SCN, NO₂ и др. В этих случаях эффект заместителей при фотозамещении также противоположен по сравнению с «темновой химией». [103]



Таким образом, типичной реакцией нитросоединений является реакция фотозамещения, которая может протекать аналогично реакциям в «темновой химии», либо, в ряде случаев, противоположно ей [103].

1.7 Реакции циклоприсоединения

В работе авторов [104] исследован механизм взаимодействия нитрозооксидов (RNOO) с олефинами. Рассмотрены следующие направления реакции: (3+2) - циклоприсоединение, несогласованное бирадикальное присоединение нитрозооксида терминальным атомом кислорода и атомом азота к кратной связи C=C. Для олефинов с пониженной электронной плотностью на кратной связи, возможен существенный вклад одноцентрового механизма реакции с образованием бирадикальных интермедиатов.

В работах [105] методами теории функционала плотности локализованы минимумы на синглетной поверхности потенциальной энергии (ППЭ) систем нитрозооксид + этилен, фенилнитрозооксид + тетраметилэтилен, фенилнитрозооксид + гексен-1, фенилнитрозооксид + стирол" и на триплетной ППЭ систем "нитрозооксид + этилен, фенилнитрозооксид + гексен-1 показано, что энергетически выгодным является маршрут (3+2) -циклоприсоединения с образованием пятичленного гетероцикла, который распадается с синхронным разрывом С–С- и О–О-связей на нитрон и карбонильное соединение. Исследовано влияние *цис-транс*-изомерии нитрозооксидов на их реакционную способность по отношению к олефинам.

В работе [106] методами UB3LYP/6-311+g(d, p) и G3MP2B3 для широкого ряда ароматических нитрозооксидов исследована возможность внутримолекулярного взаимодействия нитрозооксидной группы с ароматическим кольцом. Установлено, что эта реакция приводит к образованию диоксазолового цикла, последующий распад которого приводит к раскрытию бензольного кольца и образованию нитрилоксидной и карбонильной функциональных групп; энтальпия активации трансформации фенилнитрозооксида составляет 75.1 кДж/моль. Показано, что наличие заместителей различной природы в *орто*-положении к нитрозооксидному фрагменту значительно снижает активационный барьер исследуемого превращения, в частности, для *o,n*-диметоксифенилнитрозооксида $\Delta H^\ddagger = 43.7$ кДж/моль. Сделан вывод, что в случае полиароматических нитрозооксидов – нитрозооксидов, для которых характерна внутримолекулярная циклизация ($\Delta H^\ddagger \sim 50$ кДж/моль), фактором, благоприятствующим протеканию атаки *орто*-углеродного атома, является стабилизация диенового остова продукта за счет включения его в полиароматическую систему. Установлено, что аддитивность действия обоих эффектов обуславливает низкий активационный барьер трансформации нитрозооксида, образующегося в условиях фотоокисления 2-азидо-1-метоксифеназина, $\Delta H^\ddagger = 19.0$ кДж/моль. Отмечено, что в связи с низкой энергией активации для некоторых нитрозооксидов внутримолекулярная циклизация может быть основным каналом их мономолекулярного расходования.

Исследование кинетики процесса показало [107], что молекулы RNOO гибнут по кинетическому закону первого порядка [108]. С другой стороны, существуют свидетельства о том, что реакция гибели RNOO бимолекулярна и протекает через образование циклических димеров тетраоксидазонанов [109]. RNOO характеризуются близостью синглетного (основного) и триплетного электронных уровней [110], и вероятно синглет-триплетное превращение нитрозооксидов [111]. Сделано предположение [107] о том, что образование димерной формы RNOO объясняется реакциями с участием электронно-возбужденных состояний RNOO. Лимитирующей стадией такого превращения, вероятно, является синглет-триплетная эволюция RNOO. Эта гипотеза позволяет согласовать экспериментальные факты о существовании димера RNOO и о кинетике расщепления RNOO по кинетическому закону первого порядка.

1.8. Квантовая химия: методы поиска переходных состояний

Переходное состояние - это седловая точка первого порядка на поверхности потенциальной энергии. Колебательный спектр переходного состояния характеризуется наличием одной мнимой частоты. Это означает, что в одном направлении пространства энергия имеет максимум (максимальна), в то время как во всех других (ортогональных) направлениях энергия минимальна. Для того чтобы проверить, правильность нахождения переходного состояния необходимо произвести расчет частоты, используя те же методы и базисы, в которых производилась оптимизация геометрических параметров молекулы по минимуму энергии.

Значение частоты соответствующее мнимой частоте в переходном состоянии, как правило, отражает изменение геометрии при переходе от реагентов к продуктам реакции. В программе Gaussian 03 [112] реализовано три метода для поиска переходного состояния: TS, QST2 и QST3.

Поиск переходных состояний и оценка реакционных барьеров может быть довольно сложной задачей. Первым ее шагом является формирование разумного

предположения о структуре переходного состояния, начальной геометрии, о выборе системы координат. Согласно работам [113,114] лучшей является избыточная система координат.

Однако, не всегда легко решить эту задачу, особенно, если переходных состояний несколько для данной реакции. Кроме того энергия переходов может быть близка к возбужденным состояниям, и это часто означает, что вычислительные методы, основанные на МО могут быть менее точными для переходных состояний, чем для минимумов на ППЭ. Довольно высокий уровень теории часто требуется, чтобы получить хорошую и качественную оценку реакционного барьера. Остановимся немного подробнее на самих методах, реализованных в программном комплексе Gaussian 03.

1.8.1 Методы линейного синхронного транзита (TS)

В методе линейного транзита компьютер автоматически генерирует исходную структуру для расчета переходного состояния по заданным структурам реагента и продукта. В исходной структуре переходного состояния каждому геометрическому параметру присваивается среднее значение между значениями параметров в реагенте и продукте реакции. Например, если связь в реагенте имела значение 150 пм, а в продукте – стала 190 пм, то в исходной структуре для поиска переходного состояния это значение будет 170 пм. После генерации исходной структуры, следующим шагом исследования этим методом является нахождение переходного состояния как максимума в сечении поверхности потенциальной энергии (ППЭ) по линии, соединяющей реагенты и продукты [115].

Методы квадратичного синхронного транзита(QST2 и QST3) подразделяются на два типа. Первый основан на методе линейного транзита, в котором сначала выполняют поиск максимума в сечении ППЭ по линии, соединяющей реагенты и продукты. Затем осуществляют нахождение переходного состояния, как минимума в сечении ППЭ по линии, перпендикулярной к линии, соединяющей реагенты и продукты. Она проходит через точку максимума, найденного на

первом шаге (в Gaussian – Quadratic Synchronous Transit Approach (QST2)). Во втором типе методов находят максимум в сечении поверхности потенциальной энергии по параболе, проведенной через три точки – реагенты, исходная структура переходного состояния, заданная исследователем, и продукты реакции. Затем осуществляют поиск седловой точки, в сечении ППЭ по линии, перпендикулярной касательной к параболе в точке максимума параболического сечения (в Gaussian – Quadratic Synchronous Transit Approach (QST3)) [115].

Рассмотрим метод прямого поиска переходного состояния – Transition State (TS) более подробно. Этот способ требует задания исходной структуры переходного состояния самостоятельно, например, на основании анализа энергетического эффекта реакции (постулат Хэммонда). Согласно этому постулату, если реакция эндотермическая, то структура переходного состояния должна быть близка к структуре продуктов реакции; если реакция экзотермическая – к структуре реагентов; если реакция теплонейтральная – то структура переходного состояния лежит примерно посередине между реагентами и продуктами [115].

Таким образом, можно подвести некоторый итог по процедуре поиска переходного состояния.

Процедура поиска переходного состояния может быть достаточно сложной, даже для простых систем. Переходное состояние характеризуется наличием именно одной отрицательной частоты (если быть точным: одним отрицательным собственным значением матрицы Гессе или матрицы второй производной). При этом следует обратить внимание на следующие положения:

1. Необходимо задать правильные начальные координаты для переходного состояния. В частности, требуется проверить длины связей активационных центров молекул. Рекомендуется увеличить длину связей у атомов, которые непосредственно будут участвовать в реакции на 15-20% [116].
2. В наилучшем способе построения предполагаемого переходного состояния (задания геометрических параметров) следует начинать, исходя из геометрии

реагентов или продуктов реакции. Переходное состояние, как правило, находится где-то посередине, что упрощает сам поиск [116].

3. Проверить соответствие в нумерации атомов у исходных и конечных структур при использовании метода QST2 и QST3.

4. После проведения расчета переходного состояния проверить наличие одной отрицательной частоты.

Глава 2. Методологическая часть

2.1 Обоснование выбора метода и базиса

Прежде чем производить квантово-химический расчет, необходимо выбрать метод и базис, с помощью которых он будет реализован. На данный момент существует огромное количество различных методов, например, таких как: молекулярная механика (MM+, AMBER, BIO), полуэмпирические методы MNDO, AM1, PM3, MP2; метод функционала плотности DFT, многоконфигурационный метод CASSCF и др. Также широк и выбор квантово-химических программ, с помощью которых могут быть реализованы задачи. Существуют Gaussian03, Gamess, Hyperchem и др. Для проведения диссертационного исследования мы остановились на Gaussian 03 для windows и unix версии.

При выборе метода необходимо учитывать не только то, насколько хорошо соответствие между рассчитанными параметрами исследуемых систем и экспериментальными данными, но и принимается во внимание время, которое затрачивается на проведение этого расчета. Подбор методов и базисов осуществлялся для каждой реакции и объекта в отдельности, рассмотрению которых посвящены последующие подглавы.

2.2 Подбор метода для проведения расчета реакции изомеризации нитросоединения в нитрозооксиды

Ниже приведены две таблицы с геометрическими параметрами нитрометана и нитрозооксида. Из таблицы 1 видно, что лучшая сходимость по

геометрии для изучаемого в диссертационной работе типа молекул получается при расчетах методом uHF/6-31g(d). Однако, метод Хартри-Фок не учитывает корреляцию электронов, что приводит к плохой воспроизводимости энергий связей, а значит и частот колебаний, что и прослеживается, исходя из таблицы 2. Вторым по точности является метод - B3LYP/6-311++g(3df,3pd). Но время расчета для оптимизации геометрии молекулы составляет 3565 с, что значительно больше, чем временные ресурсы, имеющиеся в нашем распоряжении. Тем более, что в дальнейшем наши расчеты включали расчет переходного состояния. Таким образом, в качестве оптимального метода для реакции изомеризации нитросоединений в нитрозооксиды использован метод uB3LYP/6-311+g(d).

Таблица 1. Сравнение методов расчетов на примере нитрометана

Метод расчета	r(O - O), нм	r(N - O), нм	r(N-O) -r(O-O), нм	Время расчета, с
uB3LYP/6-311g	0.2239	0.1261	0.0978	213
uB3LYP/6-311g+(d)	0.2171	0.1220	0.0951	269
uHF/6-31g(d)	0.2120	0.1192	0.0928	19
uMP2/6-31g(d)	0.2029	0.1241	0.0788	77
ub3lyp/cc-pvtz	0.2169	0.1213	0.0956	4178
Casscf(6,5)/6- 311g(d)	0.2150	0.1195	0.0955	534
uB3LYP/6- 311++g(3df,3pd)	0.2167	0.1217	0.0950	3565
Эксперимент*	0.2149	0.1226	0.0923	-

Таблица 2. Сравнение частот колебаний, полученных экспериментальными и теоретическими методами на примере *транс* – HNOO

методы	$\nu(\text{N-O}), \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{O-O}), \text{cm}^{-1}$
uB3LYP/6-311g+(d)	1215.12	1051.99
CCSD(T)	1187.00	1042.00
CASSCF(6,5)/6-31g	778.14	1164.25
uHF/6-311g	1812.45	313.28
Эксперимент*	1088.00	1029.10

*Согласно работе [117]

Исходя из таблицы 2 при сравнении значений частот колебаний нитрозооксида в синглетном состоянии видно, что наилучшая сходимость наблюдается при использовании метода uB3LYP/6-311g+(d).

Таким образом, на примере двух таблиц 1 и 2 заключено, что основными методами для реакции изомеризации нитросоединений в нитрозооксиды является uB3LYP/6-311g+(d).

2.3 Подбор метода для реакции фотоокисления олефинов нитросоединениями на примере реакции пропилена с HNO₂

В качестве модельных реакций для выбора метода расчета реакций фотоокисления пропилена (этилена) нитросоединениями рассмотрены реакции циклоприсоединения диазометана к бутену-1 и метилакрилату. Значения энергий активации взяты из работы [118].

Таблица 3. Энергии активации реакции циклоприсоединения диазометана (ДМ) к бутену-1(Bu) и метилакрилату (МА) [118] на примере различных методов с базисом 6-31g(d).

метод/6-31g(d)	ДМ+Bu	ДМ+МА
B3LYP	76.3	46.1
CCD	75.7	44.2
CISD	344.1	382.4
MP2	29.4	-2.7
MP4//MP2	48.1	17.2
CCSD(T)//CCD	62.5	35.3
QCISD(T)//CISD	66.9	40.8
CISD(scc)	103.1	85.2
Эксперимент	67.6	53.9

В таблице 3 приведены данные, полученные авторами работы [118] для различных методов с базисом 6-31g(d). Ими показано, что, начиная с базиса 6-31g(d), изменение значения энергии активации лежит в пределах, допустимых при погрешности эксперимента ~ 10 кДж·моль⁻¹. Поэтому все дальнейшие вычисления проводились с использованием этого базисного набора.

Величина активационного барьера сильно зависит от метода расчета. Наиболее хорошее соответствие между экспериментом и расчетом наблюдается для гибридных функционалов B3LYP и B3PW91. Таким образом, на основании работы

[118] для проведения исследования реакций окисления олефинов нитросоединениями следует использовать метод uB3LYP/6-31g(d).

2.4 Подбор метода для расчета реакции взаимодействия нитрозосоединения с нитросоединением

На примере HNO рассмотрено 8 методов расчета, среди которых присутствуют, как эмпирические, так и полуэмпирические. Для нитросоединения допустимым, исходя из таблицы 1, является использование метода uB3LYP/6-311g+(d). Осталось выбрать метод для нитрозосоединения. Исходя из таблицы 4, следует, что разница в значениях ($r(\text{N-O}) - r(\text{H-N})$), нм для метода uB3LYP/6-311g по сравнению с экспериментом составляет 0.0029 нм.

Таблица 4. Выбор метода расчета для HNO

HNO			
Методы	$r(\text{H-N})$, нм	$r(\text{N-O})$, нм	$r(\text{N-O}) - r(\text{H-N})$, нм
MNDO	0.1048	0.1161	0.0113
AM1	0.1042	0.1157	0.0115
PM3	0.0997	0.1175	0.0178
uHF/3-21G	0.1036	0.1217	0.0181
uMP2/6-31G(d,p)	0.1053	0.1237	0.0184
G2	0.1058	0.1236	0.0178
uB3LYP/6-311g	0.1064	0.1241	0.0177
uB3LYP/6-311g+(d)*	0.1062	0.1199	0.0137
эксперимент**	0.1063	0.1211	0.0148

* согласно нашей работе

** согласно работе [119]

r- межатомное расстояние (в нм)

Лучшие значения по сходимости с экспериментом показывает метод uB3LYP/6-311g+(d) – 0.0011 нм.

Таким образом, при помощи метода uB3LYP/6-311g+(d) можно добиться оптимальных результатов.

2.5 Подбор метода для расчета реакций окислов азота с серосодержащими соединениями.

Таблица 5. Выбор метода расчета по нитрозосодержащему объекту (HNO)

Методы	r (H-N), нм	r (N-O), нм	r (N-O) - r (H-N), нм
uB3LYP/6-31+g(d)	0.1064	0.1208	0.0143
UHF/3-21g	0.1036	0.1217	0.0181
PM3	0.0997	0.1175	0.0178
uB3LYP/6-311g	0.1064	0.1241	0.0177
uB3LYP/6-311g+(d)	0.1062	0.1199	0.0137
эксперимент**	0.1063	0.1211	0.0148

Основываясь на ранее проведенной подборке в таблице 4, приемлемым методом для расчета HNO является uB3LYP/6-311g+(d), но исходя из табл. 6 значения для вышеуказанного метода уступают значениям метода uB3LYP/6-31+g(d), который, исходя из табл. 6 дает лучшие значения для систем, содержащих серу, в триплетных состояниях и для анионов.

Таблица 6. Выбор метода расчета по серусодержащим объектам

Длины связей в нм	MP2/6-31+g(d)**	uB3LYP/6-31g+(d)*	uB3LYP/6-311g+(d)	Эксперимент
S \odot (триплет)	0.1524	0.1516	0.1670	0.1481
* C SO ₂	0.1482	0.1466	0.1458	0.1432
o Г SO ₃	0.1463	0.1454	0.1446	0.1430
Л SO ²⁻	0.1550	0.1548	0.1624	0.1523

*Согласно нашей работе

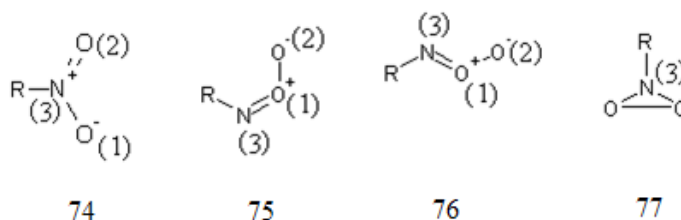
**Согласно работе [120]

Таким образом, в качестве эталонного для данных систем выбран метод uB3LYP/6-31+g(d).

Глава 3. Изучение реакции изомеризации нитрооксидов в нитросоединения

3.1 Актуальность исследования изомеризации нитросоединений

Исследования в области нитро- и нитрозосоединений представляют большой интерес. В последнее время появился интерес к изомерам нитросоединений (74) – нитрооксидам (75-77) [97, 104-107]. Они являются сильными окислителями, источниками



синглетного кислорода, легко отрывают атом водорода, а также могут служить источником атомарного кислорода.

Нитрозооксиды (RNOO) впервые обнаружены в низкотемпературных стеклюющихся матрицах [93]. Известно, что их гибель в отсутствие других реагентов приводит к нитро- и нитрозосоединениям [93,74]. Механизмы таких превращений практически не исследованы. Считается [93,74], что нитрозооксиды гибнут бимолекулярно через образование дипероксида. Так, при взаимодействии бензилоксинитрена PhCH_2ON с молекулярным кислородом образование бензилнитрата протекает через распад 1,2,4,5-тетраокса-3,6- диазинана [121], который, по мнению авторов, является продуктом рекомбинации нитрозооксидов RONOO . Однако, согласно кинетическим исследованиям, проведенными методом импульсного фотолиза, расхождение ароматических нитрозооксидов подчиняется кинетическому закону первого порядка и не согласуется с возможностью димеризации нитрозооксида [122,123]. Предположение о мономолекулярной изомеризации нитрозооксида в трехчленный цикл – диоксазирин не подтверждается, в связи с безуспешными попытками его выделения и высоким рассчитанным активационным барьером реакции циклизации ($\sim 150\text{--}170$ кДж/моль) [117]. С другой стороны, неоднократно выдвигалось предположение об изомеризации нитрозооксидов в нитросоединения [124].

3.2. Результаты и обсуждение изомеризации нитросоединений в нитрозооксидах

Исследование реакции получения нитрозооксидов путем изомеризации триплетных нитросоединений представляет большой интерес, так как к настоящему времени изучены лишь системы, находящиеся в синглетных состояниях [1,3-6,10,11,106].

В таблице 7 приведено геометрическое строение и электронная плотность рассчитанных нитрозооксидов в синглетном и триплетном состояниях.

Проанализируем распределение электронной плотности на атомах O в молекулах нитрозооксидов. Согласно приведенным в таблице 7 результатам в синглетном состоянии наблюдается появление отрицательного заряда на срединном (-0.19 до -0.141) атоме и отрицательного - на терминальном атоме кислорода (-0.19 до -0.263). Благодаря этому, в частности, появляется способность нитрозооксидов к димеризации с образованием дипероксидов. При переходе к триплетному состоянию уменьшается неоднородность в распределении электронной плотности.

Важным является распределение спиновой плотности. Согласно таблице 7 для CH_3NO_2 и HNO_2 в триплетном состоянии спиновая плотность близка к 1.0 на атоме O(1) и к 0.5 - атомах на N(3) и O(2). Для HNO_3 и PhNO_2 приблизительно по 0.76 на O(2) и O(3) и 0.49 на N(3). Для нитрозооксидов в триплетном состоянии максимальная спиновая плотность наблюдается на атоме N(3) и O(2), приблизительно равная 1.0. Таким образом, как нитросоединения, так и нитрозооксиды являются бирадикалами, способными к 1,3 - присоединению.

Таблица 7 Геометрические параметры и распределение электронной и спиновой плотности в исследованных соединениях

Вещество	M	$r(\text{O—O}), \text{нм}$	$r(\text{N—O}), \text{нм}$	Q(N)	Q(O ¹)	Q(O ²)	Q(C)	ρ
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Нитрометан								
RNO ₂	1	0.2239	0.1262	0.156	-0.255	-0.255	-0.331	0
	3	0.2198	0.1358	0.500	-0.183	-0.183	-0.324	O(1) 1.008 O(2) 0.501 N(3) 0.493
RNOO	1	0.1363	0.1314	0.042	-0.086	-0.190	-0.438	0
	3	0.1370	0.1530	-0.004	-0.167	-0.048	-0.447	O(1) 0.222 O(2) 0.827 N(3) 0.927

1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>транс-</i> RNOO-TS	1	0.1884	0.1252	0.063	-0.150	-0.206	-0.349	0
	3	0.2625	0.1242	0.711	-0.235	-0.040	-0.435	O(1) -0.085 O(2) 1.568 N(3) 0.479
<i>цис</i> -RNOO	1	0.1392	0.1306	0.049	-0.053	-0.231	-0.473	0
	3	0.1377	0.1514	0.013	-0.123	-0.112	-0.461	O(1) 0.155 O(2) 0.975 N(3) 0.854
<i>цис</i> -RNOO – TS	1	0.1543	0.1353	0.084	-0.129	-0.236	-0.408	0
	3	0.1350	0.1617	-0.006	-0.112	-0.093	-0.489	O(1) 0.153 O(2) 0.884 N(3) 0.923

1	2	3	4	5	6	7	8	9
HNO ₂								
RNO ₂	1	0.2254	0.1255	0.103	-0.219	-0.219	-	0
	3	0.2185	0.1339	0.002	-0.181	-0.182	-	O(1) 0.958 O(2) 0.646 N(3) 0.638
<i>транс-</i> RNOO	1	0.1375	0.1293	-0.040	-0.024	-0.207	-	0
	3	0.1389	0.1486	-0.070	-0.130	-0.065	-	O(1) 0.352 O(2) 0.879 N(3) 0.784
<i>транс-</i> RNOO - TS	1	0.1528	0.1354	-0.006	-0.098	-0.211	-	0
	3	0.2185	0.1341	0.002	-0.181	-0.182	-	O(1) 0.127 O (2) 1.360 N(3) 0.512

1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>цис</i> -RNOO	1	0.1375	0.1293	-0.04	-0.024	-0.207	-	0
	3	0.2324	0.1238	-0.021	-0.161	-0.09	-	O(1) 0.299 O(2) 1.132 N(3) 0.512
<i>цис</i> - RNOO - TS	1	0.1889	0.1347	-0.001	-0.141	-0.198	-	0
	3	0.1407	0.1471	-0.071	-0.131	-0.064	-	O(1) 0.228 O(2) 0.834 N(3) 0.981
Азотная кислота							q(O ⁴)	
RNO ₂	1	0.2251	0.1249	0.362	-0.222	-0.176	-0.360	0
	3	0.2252	0.1341	0.280	-0.119	-0.203	-0.364	O(1) 0.710 O(2) 0.760 N(3) 0.499

1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>транс</i> - RNOO	1	0.1939	0.1284	0.231	-0.078	-0.175	-0.379	0
	3	0.1357	0.1551	0.192	-0.112	-0.062	-0.432	O(1) 0.028 O(2) 1.134 N(3) 0.809
<i>транс</i> - RNOO - TS	1	0.1939	0.1280	0.231	-0.175	-0.078	-0.379	0
	3	Не обнаружено						
<i>цис</i> -RNOO	1	0.1386	0.1400	0.269	-0.075	-0.202	-0.406	0
	3	0.1341	0.1617	0.179	-0.111	-0.057	-0.430	O(1) 0.038 O(2) 0.931 N(3) 1.113
<i>цис</i> - RNOO - TS	1	0.1582	0.1401	0.280	-0.127	-0.222	-0.344	0
	3	0.1341	0.1616	0.179	-0.111	-0.057	-0.430	O(1) 0.237 O(2) 0.768 N(3) 0.838

*) - RNO₂ - нитросоединение, RNOO – нитрозооксид, RNOO – TS – ПС, M- мультиплетность, ρ – спиновая плотность, Q – заряды на атомах.

3.3 Механизм реакции изомеризации нитрометана

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

Полученные результаты представлены в таблицах 8-10.

Таблица 8. Нитрометан, соответствующий N-нитрозооксид и переходное состояние

Свойство ^{*)}	Конформация нитрозооксида	Нитросоединение	Нитрозооксид	Переходное состояние
Состояние S ₀				
E, а.е.	<i>Транс</i>	-244.99292906	-244.88245998	-244.84246741
μ, D		3.8728	4.3778	3.4525
E, а.е.	<i>Цис</i>	-244.99292906	-244.89397452	-244.82618329
μ, D		3.8728	3.0770	3.5466
Состояние T ₁				
E, а.е.	<i>Транс</i>	-244.91636965	-244.87264924	-244.86760358
μ, D		3.3542	3.2720	3.3721
E, а.е.	<i>Цис</i>	-244.91636965	-244.87302429	-244.86882649
μ, D		3.3542	3.0568	2.8889

^{*)} - E – электронная энергия молекулы (в атомных единицах), μ – ее дипольный момент (в дебаях).

В триплетном состоянии реакция может сравнительно легко протекать, как в прямом направлении – в сторону образования нитрозооксидов, так и в обратном направлениях – в сторону образования нитросоединений (соответствующие энергии активации равны 3.17 и 2.63 ккал/моль). В синглетном состоянии она происходит лишь при повышенных температурах, поскольку энергии активации для реакций в прямом и обратном направлениях равны 25.09 и 42.54 ккал/моль, соответственно. Исходя из полученных энергий активации, можно сделать вывод о том, что при изомеризации происходит исключительно переход нитрозооксида в нитросоединение [125].

Таблица 9. Энергии активации (E_a) изомеризации нитрометана в соответствующий N – нитрозооксид

Конформация нитрозооксида	E_a , ккал/моль	
	Прямая реакция	Обратная реакция
Состояние S_0		
<i>Транс</i>	94.41	25.09
<i>Цис</i>	56.60	42.54
Состояние T_1		
<i>Транс</i>	30.60	3.17
<i>Цис</i>	29.83	2.63

Для молекул в синглетных состояниях было обнаружено, что в реакции изомеризации нитросоединения в нитрозооксид, происходит увеличение длины связи O(1) – O(2) до 0.1884 нм в синглетном состоянии и до 0.2625 нм в триплетном для *транс* – конформаций. Кроме того, в триплетном состоянии происходит увеличение спиновой плотности на атоме O(2) до 1.568. Таким образом, механизм данной реакции заключается в отрыве атома O(2) от атома O(1), что подтверждается увеличением длины связи в переходном состоянии, а также в насыщении атома кислорода O(2) спиновой плотностью по величине соответствующему атому – радикалу, и в его дальнейшем присоединении к атому N(3), с образованием связи.

Рассмотрим механизм изомеризации нитрозооксида, находящегося в *цис*- конформации. Как видно из таблицы 7, по сравнению с *транс*-конформацией нитрозооксида механизм имеет несколько иной вид. Кардинального изменения длины связи O(1)-O(2) не наблюдается, как для участников, находящихся в синглетном состоянии, так и в триплетном. Однако, имеет место перераспределение связей: связь O(1)-O(2) разрывается, и тут же образуется новая связь N(3)-O(2). В синглетных состояниях при изомеризации происходит уменьшение электронной плотности на атомах кислорода и увеличение ее на атоме азота в нитрозооксиде, что приводит к увеличению реакционной способности в электрофильной атаке.

Согласно таблице 10 для молекулы *транс*-нитрометана в синглетном состоянии наблюдается симметричное деформационное колебание со значением мнимой частоты $1129i \text{ см}^{-1}$.

Таблица 10. Колебания, имеющие мнимые частоты

Нитрометан	
<i>Цис</i> – переходное состояние	
<i>Транс</i> - переходное состояние	
Синглет	
Триплет	
HNO ₂	
<i>Цис</i> – переходное состояние	
<i>Транс</i> - переходное состояние	
синглет	
триплет	

Азотная кислота		
<i>Цис</i> – переходное состояние		<i>Транс</i> - переходное состояние
Синглет		
Триплет		Не обнаружено

Здесь стрелками обозначены вектора смещения атомов в колебаниях, соответствующих мнимым частотам.

Для молекулы *транс*-нитрометана в триплетном состоянии наблюдается деформационное колебание с частотой $94i \text{ см}^{-1}$. Для *цис*-нитрометана в синглетном состоянии – деформационное колебание при частоте $817i \text{ см}^{-1}$ *транс*- нитрометана в триплетном состоянии маятниковое колебание с частотой $173i \text{ см}^{-1}$. В этих колебаниях участвуют в основном группа O(1)-O(2) и группа N(3)-O(2). Из приведенных рисунков следует, что критическими являются колебания в направлении переходного состояния. Кроме того, успешное восстановление координаты реакции свидетельствует о том, что найденные переходные состояния связаны с исходными веществами и продуктами реакционной непрерывной траекторией.

3.4 Механизм реакции изомеризации HNO_2

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

Полученные результаты представлены в таблицах 7,11,12.

Таблица 11. HNO_2 , соответствующий N – нитрозооксид и переходное состояние

Свойство ^{*)}	Конформация нитрозооксида	Нитросоединение	Нитрозооксид	Переходное состояние
Состояние S_0				
E, а.е.	<i>Транс</i>	-205.67454075	-205.56782832	-205.50930842
μ, D		2.8569	1.9596	2.2077
E, а.е.	<i>Цис</i>	-205.67454075	-205.56783091	-205.51948152
μ, D		3.1928	1.9612	2.7576
Состояние T_1				
E, а.е.	<i>Транс</i>	-205.58761728	-205.54922321	-
μ, D		3.1928	1.8162	-
E, а.е.	<i>Цис</i>	-205.58761728	-205.54916448	-205.54922108
μ, D		3.1928	1.7364	1.8128

^{*)} - E – электронная энергия молекулы (в атомных единицах), μ – ее дипольный момент (в дебаях).

Изомеризация *транс* и *цис* – конформаций в синглетном и триплетном состояниях протекают в сторону получения нитросоединений из нитрозооксидов, а именно ${}^1\text{HNOO} \rightarrow {}^1\text{HNO}_2$ и ${}^3\text{HNOO} \rightarrow {}^3\text{HNO}_2$. Согласно таблице 11 энергии активации в синглетных состояниях составили 36.72 и 30.34 ккал/моль. Изомеризация *транс* и *цис*– конформаций нитрозооксидов в нитросоединения в триплетном состоянии является безактивационной.

Таблица 12. Энергия активации (E_a) изомеризации HNO_2 в N-нитрозооксид

Конформация нитрозооксида	E_a , ккал/моль	
	Прямая реакция	Обратная реакция
Состояние S_0		
<i>Транс</i>	103.68	36.72
<i>Цис</i>	42.76	30.34
Состояние T_1		
<i>Транс</i>	24.00	0
<i>Цис</i>	24.09	0

Это связано с тем, что, молекула HNOO – нитрозооксид имеет, по-видимому, диссоциативное триплетное состояние при оптимизации система «разваливается» на два радикала. Реакция протекает в сторону образования нитросоединения с нулевой энергией активации. Из таблицы 10 видно, что происходит не изомеризация нитрозооксида, а его распад на O и HNO. O

возможности образования атомарного кислорода при фотохимических превращениях нитросоединений сообщалось ранее в работе[5].

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

Рассмотрим детальный механизм реакции изомеризации HNO_2 в соответствующий нитрозооксид для участников, находящихся в триплетном и синглетном состояниях.

При рассмотрении реакции для молекул в синглетных состояниях обнаружено, что при рассмотрении реакции нитросоединения в нитрозооксид, происходит увеличение длины связи $\text{O}(1) - \text{O}(2)$ до 0.1528 нм в синглетном состоянии и до 0.2185 нм в триплетном для *транс* – конформации. Кроме того, в триплетном состоянии происходит увеличение спиновой плотности на атоме $\text{O}(2)$ до 1.360. Таким образом, механизм данной реакции, как и в случае изомеризации нитрометана, заключается в отрыве атома $\text{O}(2)$ от атома $\text{O}(1)$. Это подтверждается увеличением длины связи в переходном состоянии, а также в насыщении атома кислорода $\text{O}(2)$ спиновой плотностью до значения соответствующего атому – радикалу, и в его дальнейшем присоединении к атому $\text{N}(3)$ с образованием связи.

Рассмотрим механизм изомеризации нитросоединения в нитрозооксид, находящийся в *цис*- конформации. Как видно из таблицы 7, механизм имеет несколько иной вид по сравнению с *транс*-конформацией нитрозооксида. Кардинального изменения длины связи $\text{O}(1)$ - $\text{O}(2)$ не наблюдается, как для участников, находящихся в синглетном состоянии, так и - в триплетном.

Однако, имеет место перераспределение связей: связь O(1)-O(2) разрывается, и тут же образуется новая связь N(3)-O(2). Для изомеризации в синглетных состояниях происходит уменьшение электронной плотности на атомах кислорода и увеличение ее на атоме азота в нитрозооксиде, что приводит к увеличению реакционной способности в реакциях электрофильных атак.

Таким образом, легко заметить, что при изомеризации в HNO_2 также происходит увеличение длин связей и насыщение электронной плотности на атоме азота в нитрозооксиде по сравнению с нитросоединением.

Из таблицы 10 следует, что для молекулы в *транс*-конформации в синглетном состоянии наблюдается маятниковое колебание со значением мнимой частоты $846i \text{ см}^{-1}$. Для триплетной молекулы в *транс*-конформации наблюдается плоскостное деформационное колебание с мнимой частотой $230i \text{ см}^{-1}$. Для *цис*-конформации в синглетном состоянии – маятниковое со значением мнимой частоты $1209i \text{ см}^{-1}$, для *транс*-конформации в триплетном состоянии - плоскостное деформационное $68i \text{ см}^{-1}$.

В таблицах 11 и 12 приведены результаты квантово-химических расчетов изомеризации нитросоединения HNO_2 в нитрозооксид HNOO по методу uB3LYP/6-311G .

В таблице 12 представлены энергии активации перехода HNO_2 из нитросоединений в N-нитрозооксиды в состояниях различной мультиплетности.

3.5 Механизм реакции изомеризации азотной кислоты

В таблицах 7, 13 и 14 просуммированы результаты расчетов исходных веществ, продуктов реакции и переходных состояний.

Таблица 13. Азотная кислота, соответствующий N – нитрозооксид и переходное состояние

Свойство ^{*)}	Конформация нитрозооксида	Нитросоединение	Нитрозооксид	Переходное состояние
Состояние S ₀				
E, а.е.	<i>Транс</i>	-280.85638286	-280.75055999	-280.70285875
μ, D		2.4566	4.2404	2.9577
E, а.е.	<i>Цис</i>	-280.85638286	-280.76005173	-280.70032363
μ, D		2.4566	4.0286	4.1401
Состояние T ₁				
E, а.е.	<i>Транс</i>	-280.74583972	-280.74556952	-280.74556947
μ, D		2.7105	3.3943	2.7093
E, а.е.	<i>Цис</i>	-280.74583972	-280.74116671	-280.74116684
μ, D		2.7105	3.3422	3.3402

^{*)} - E – электронная энергия молекулы (в атомных единицах), μ – ее дипольный момент (в дебаях).

По аналогии с предыдущими реакциями изомеризация протекает в сторону образования нитросоединений из нитрозооксидов с энергиями активации 29.93 для *транс* – конформации и 37.48 ккал/моль для *цис* – конформации. Изомеризация *транс*- и *цис* – конформаций в триплетных состояниях протекает безактивационно.

Это связано с тем, что, молекула нитрозооксид имеет, по- видимому, диссоциативное триплетное состояние, и при оптимизации система «разваливается» на два радикала , т.е. реакция идет в обратном направлении – превращение нитрозооксида в нитросоединение является радикальной реакцией, протекающей безактивационно.

Таблица 14. Энергия активации (E_a) изомеризации азотной кислоты в соответствующий N- нитрозооксид

Конформация нитрозооксида	E_a , ккал/моль	
	Прямая реакция	Обратная реакция
Состояние S_0		
<i>Транс</i>	96.34	29.93
<i>Цис</i>	97.93	37.48
Состояние T_1		
<i>Транс</i>	0.17	0
<i>Цис</i>	2.93	0

При детальном рассмотрении реакции, для молекул в синглетных состояниях обнаружено, что в реакции изомеризации нитросоединения в нитрозооксид, происходит увеличение длины связи O(1) – O(2) до 0.1939 нм в синглетном состоянии для *транс* – конформации. Для синглетных состояний участников при изомеризации происходит уменьшение

электронной плотности на атомах кислорода и увеличение ее на атоме азота в нитрозооксиде, что приводит к увеличению реакционной способности в реакциях электрофильных атак. Для реакции изомеризации нитрозооксида в нитросоединение в триплетном состоянии переходное состояние обнаружить не удалось.

Рассмотрим механизм изомеризации нитросоединения в нитрозооксид, находящийся в *цис*-конформации. Как видно из таблицы 7, механизм имеет несколько иной вид по сравнению с *транс*-конформацией нитрозооксида. Кардинального изменения длины связи O(1)-O(2) не наблюдается, как в синглетном состоянии, так и в триплетном. Однако, наблюдается перераспределение связей: связь O(1)-O(2) разрывается, и тут же образуется новая связь N(3)-O(2).

Таким образом, при протекании реакции изомеризации в HNO_3 происходит также увеличение длин связей и насыщение электронной плотности на атоме азота в нитрозооксиде по сравнению нитросоединением.

По данным таблицы 10 для синглетной молекулы в *транс*-конформации наблюдается деформационное колебание с мнимой частотой $944i$, а в *цис*-конформации – валентное колебание при $778i \text{ см}^{-1}$, для *транс*-конформации в триплетном состоянии деформационное со значением мнимой частоты $178i \text{ см}^{-1}$. В таблице 14 приведены результаты определения энергий активации изомеризации азотной кислоты в соответствующие нитрозооксиды в состояниях различной мультиплетности.

3.6 Изучение реакций изомеризации нитросоединений методом восстановления координат реакции (метод IRC).

На примере реакций ${}^1\text{CH}_3\text{-NO}_2 \leftrightarrow {}^1\text{CH}_3\text{-NOO}$ и ${}^3\text{CH}_3\text{-NO}_2 \leftrightarrow {}^3\text{CH}_3\text{-NOO}$ рассмотрим изменения, которые претерпевают исходные молекулы по мере протекания реакции через переходное состояние в долину продуктов.

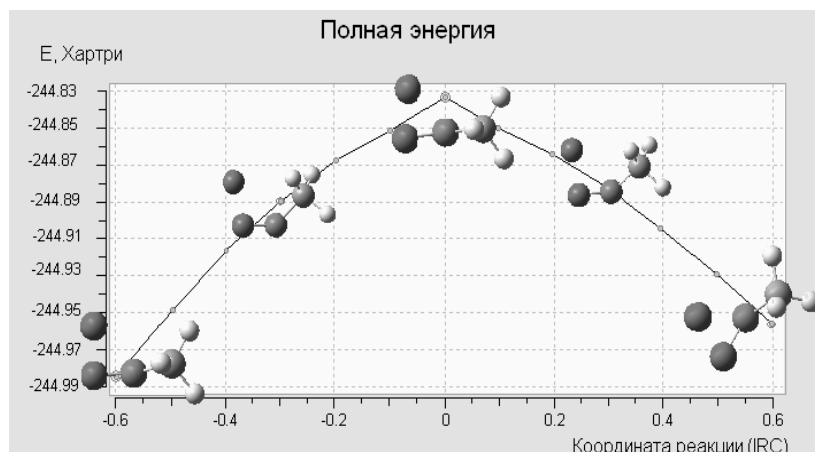


Рис. 1 Восстановление координаты реакции ${}^1\text{CH}_3\text{-NO}_2 \leftrightarrow {}^1\text{CH}_3\text{-NOO}$

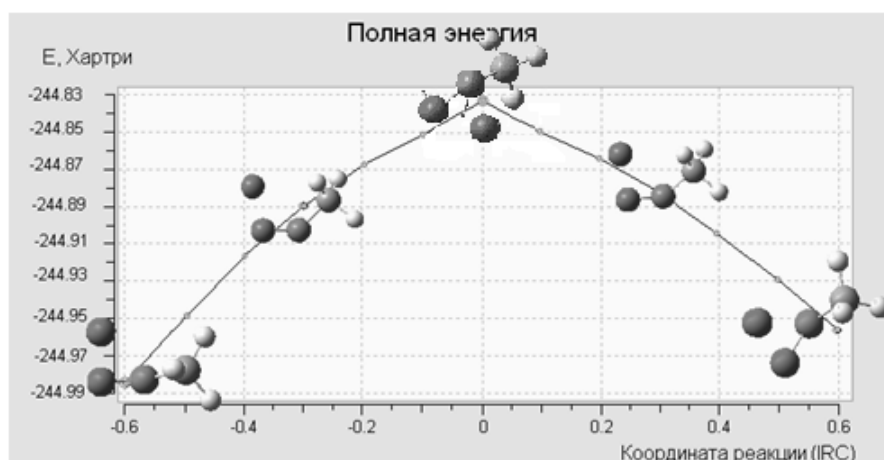


Рис. 2 Восстановление координаты реакции ${}^3\text{CH}_3\text{-NO}_2 \leftrightarrow {}^3\text{CH}_3\text{-NOO}$

На двух верхних Рис. 1 и 2 представлено восстановление координаты реакции, в первом случае происходит разрыв связей N=O и образование связи O-O, во втором случае происходит перераспределение связей групп атомов O-O и N-O.

3.7 Заключение (по главе 3)

На основании полученных результатов сделаны следующие выводы:

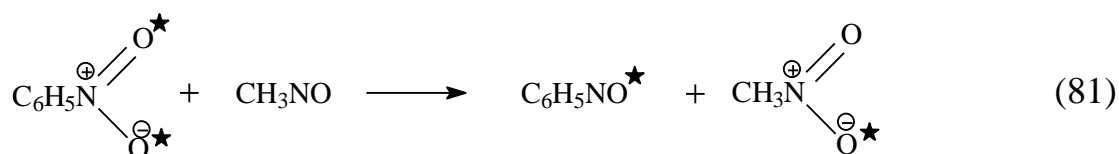
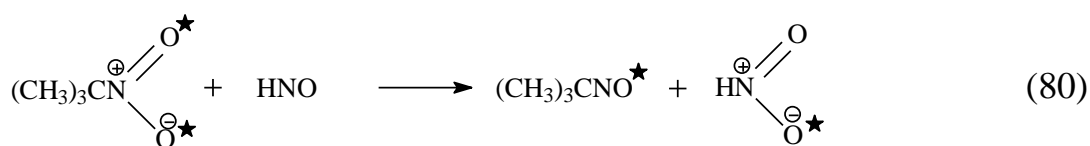
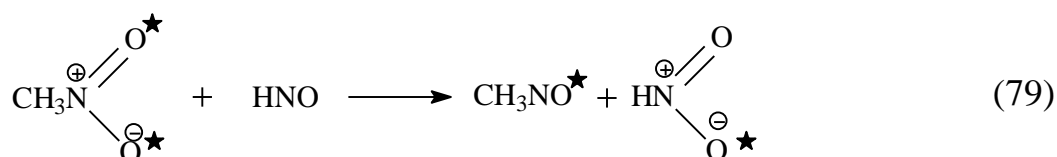
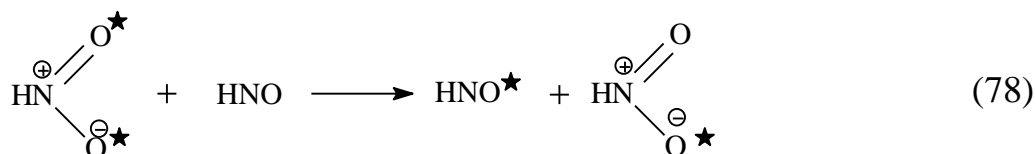
1) Реакция изомеризации нитрозооксидов в нитросоединения протекает, как в синглетных, так и триплетных состояниях в сторону образования нитросоединений;

2) Механизм реакции изомеризации нитрозооксидов в нитросоединения заключается для *транс*- конформаций в отрыве атома кислорода, а для *цис*-конформаций - в перераспределении связей.

Глава 4. Фотоокисление нитросоединений в присутствии нитросоединений

Исследование фотохимического окисления нитросоединений в присутствии нитросоединений в синглетном и триплетном состояниях при помощи методов компьютерного моделирования актуально.

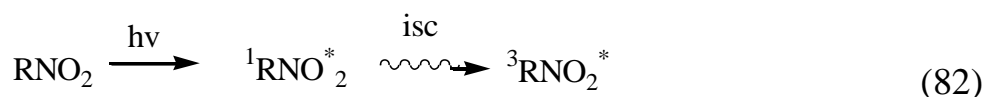
В качестве исследуемых реакций нами выбраны:



Звездочкой «★» обозначен атом кислорода перемещающийся из нитро- в нитрозогруппу. Все исходные нитросоединения находятся в возбужденных состояниях.

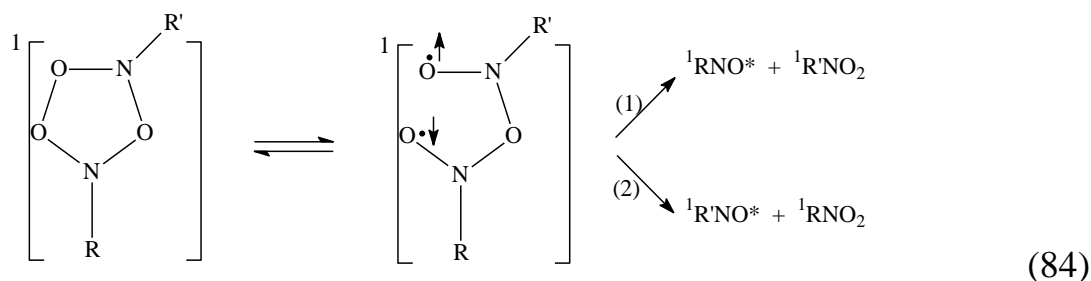
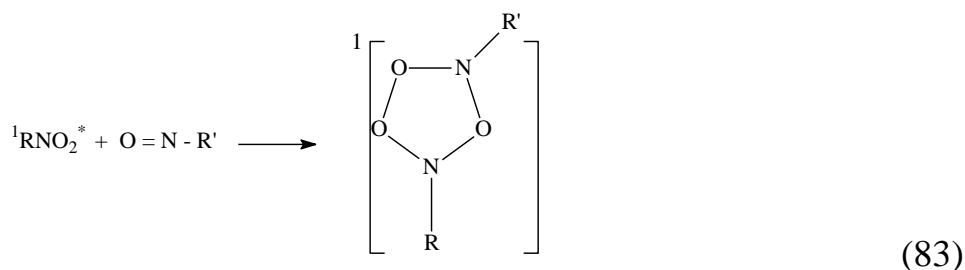
4.1. Схемы реакций

Представленные выше реакции можно объяснить при помощи следующей схемы окисления молекул нитрозосоединений молекулами нитросоединений в синглетном и триплетном состояниях. Вначале происходит возбуждение молекулы нитросоединения в одно из возбужденных синглетных состояний с последующей интеркомбинационной конверсией в триплетное состояние

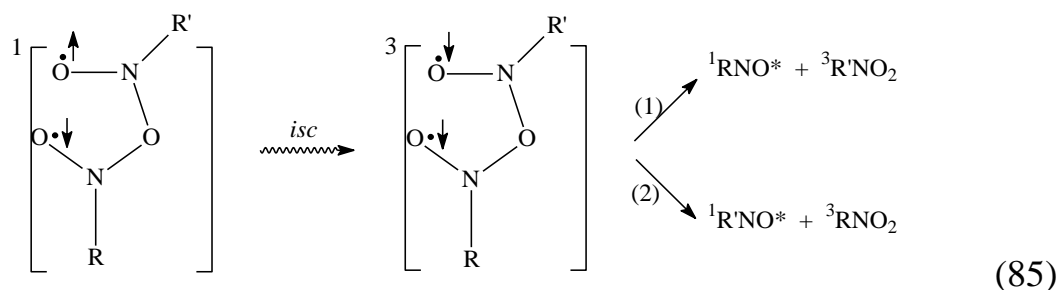


В дальнейшем возможны два пути:

синглетный



и триплетный



Направления распада ПС (реакциям 84 и 85) определяются относительными стабильностями связей N-O.

5.2 Результаты расчетов геометрических параметров и распределения электронной плотности участников реакции

Первой нашей задачей была оптимизация геометрических параметров исходных веществ и продуктов реакции методом uB3LYP/6-311+g(d).

В таблице 15 представлены расчеты энергий исходных, конечных и переходных состояний, молекулярных комплексов $\{R'NO_2 + RNO\}$ и $\{R'NO^* + RNO_2^{**}\}$ в синглетном и триплетном состояниях.

Таблица 15. Результаты расчетов энергии (в а.е.), оптимизированных молекулярных комплексов $\{R'NO_2^* + RNO^{**}\}$ и $\{R'NO^* + RNO_2^{**}\}$ в синглетном и триплетном состояниях с учетом энергии нулевых колебаний.

Состояние	$HNO_2 + HNO$	ПС	$HNO^* + HNO_2^{**}$
S_0	- 336.242767	- 336.104934	- 336.242767
T_1	- 336.185966	- 336.183313	- 336.185966
Состояние	$CH_3NO + t-BuNO_2$	ПС	$CH_3NO_2 + t-BuNO$
S_0	- 532.727582	- 532.590800	- 532.727717
T_1	- 532.710702	- 532.712102	- 532.712275
Состояние	$HNO + CH_3NO_2$	ПС	$HNO_2 + CH_3NO$
S_0	- 375.534336	- 375.405004	- 375.543093
T_1	- 375.402589	- 375.291828	- 375.517361
Состояние	$CH_3NO + PhNO_2$	ПС	$CH_3NO_2 + PhNO$
S_0	- 606.569644	- 606.427523	- 606.576287
T_1	- 606.545857	-	- 606.552878

В таблице 16 приведено распределение спиновой плотности по атомам в переходном состоянии реакции $\text{HNO}_2^{**} + \text{HNO} \leftrightarrow \text{HNO}^* + \text{HNO}_2^*$ в триплетном состоянии. Основной вклад в спиновую плотность дают атомы азота и кислорода. На основании данных рассматриваемые соединения являются бирадикалами.

Таблица 16. Распределение зарядов и спиновой плотности на атомах в переходном состоянии реакции $\text{HNO}_2^{**} + \text{HNO} \leftrightarrow \text{HNO}^* + \text{HNO}_2^*$ в триплетном состоянии.

номер атома	атом	значение зарядов	значение спиновой плотности
1	N	-0.5478	-0.0130
2	H	0.4199	-0.0012
3	O	0.0865	0.5355
4	O	0.0374	-0.0029
5	O	0.0533	0.4216
6	N	-0.4460	0.9902
7	H	0.3968	0.0698

Таблица 17. Распределение зарядов и спиновой плотности на атомах в переходном состоянии реакции $\text{HNO} + \text{CH}_3\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{HNO}_2 + \text{CH}_3\text{NO}$ в триплетном состоянии.

номер атома	атом	значение зарядов	значение спиновой плотности
1	N	-0.3349	-0.0207
2	O	0.1397	0.5307
3	O	0.0955	-0.0105
4	O	0.0728	0.4336
5	N	-0.4461	0.9977
6	H	0.3944	0.0695
7	C	-0.7430	0.0008
8	H	0.2821	-0.0017
9	H	0.2710	-0.0014
10	H	0.2686	0.0020

В таблице 17 приведено распределение зарядов и спиновой плотности по атомам в переходном состоянии реакции $\text{HNO} + \text{CH}_3\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{HNO}_2 + \text{CH}_3\text{NO}$ в триплетном состоянии. Основной заряд спиновой плотности сосредоточен

на атомах азота и кислорода. На основании данных рассматриваемые соединения являются бирадикалами.

Таблица 18. Распределение зарядов и спиновой плотности на атомах в переходном состоянии реакции $\text{CH}_3\text{NO} + t\text{-BuNO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2 + t\text{-BuNO}$ в триплетном состоянии.

№ атома	атом	значение зарядов	значение спиновой плотности
1	N	-0.2946	0.0230
2	O	0.1118	0.4541
3	O	0.1275	0.0086
4	O	0.0556	0.4299
5	N	0.2632	1.0246
6	C	-0.7404	0.0057
7	H	0.2777	-0.0016
8	H	0.2650	-0.0011
9	H	0.2617	0.0041
10	C	-0.6831	-0.0736
11	C	-0.6759	0.0345
12	C	-0.7305	0.0233
13	C	-0.6658	0.0489
14	H	0.2821	-0.0006
15	H	0.2678	-0.0006
16	H	0.2569	0.0080
17	H	0.2793	0.0007
18	H	0.2574	0.0035
19	H	0.2745	0.0007
20	H	0.2586	0.0114
21	H	0.2735	-0.0017
22	H	0.2777	-0.0015

В таблице 18 приведено распределение зарядов и спиновой плотности по атомам в переходном состоянии реакции $\text{CH}_3\text{NO} + t\text{-BuNO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2 + t\text{-BuNO}$ в триплетном состоянии. На основании данных рассматриваемые соединения являются бирадикалами. Основной заряд спиновой плотности локализован на двух атомах кислорода и атоме азота, причем неэквивалентно.

4.3 Механизм реакции фотоокисления нитрозосоединений нитросоединениями

Для уточнения механизма окисления мы провели квантово-химические расчеты ПС в реакциях нитрозосоединения с нитрозосоединениями в триплетном и синглетном состояниях. На рис. 3 приведено строение рассчитанных ПС для указанных выше реакций.

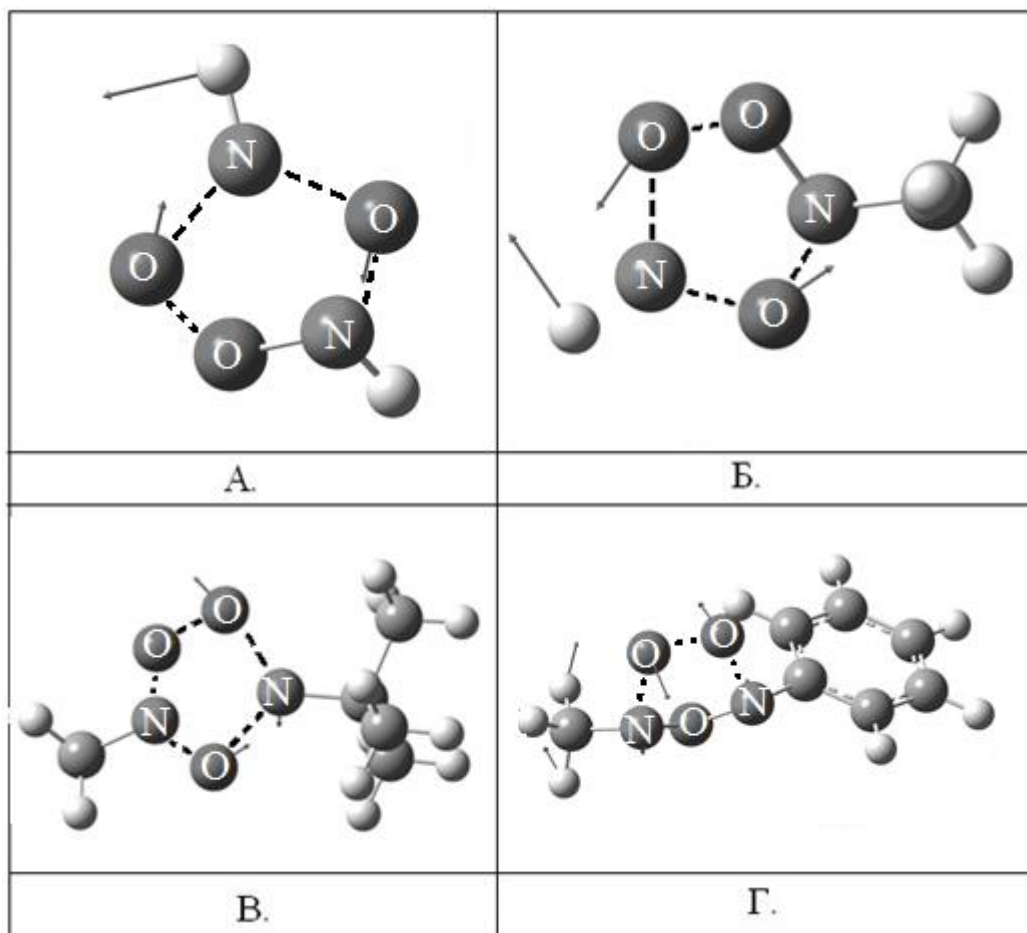


Рис. 3 переходные состояния реакций нитрозосоединений с нитрозосоединениями

После получения переходных состояний, был проведен расчет IRC, результаты которого приведены на Рис. 4. При детальном рассмотрении Рис. 4, видно, что при спуске по координате реакции в обоих направлениях на определенном этапе при перемещении атома кислорода в ПС возникают

фрагменты, похожие на нитрозооксиды, которые, в конечном счете, переходят в нитросоединения.

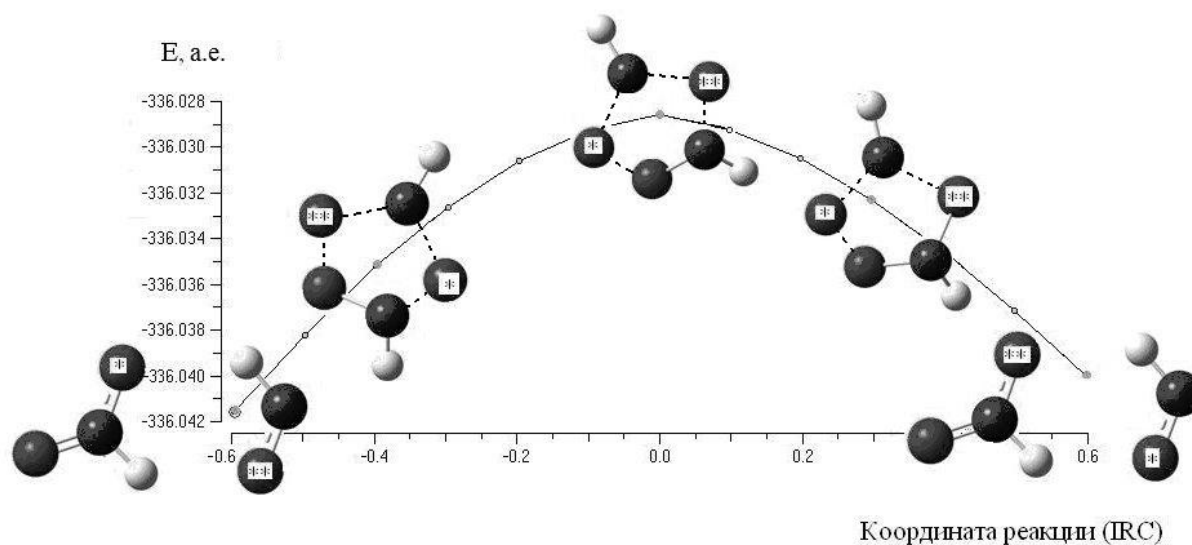


Рис. 4 Координата реакции нитросоединения с нитрозосоединением

При сравнении нитрозооксидных фрагментов (а), получаемых в ПС и в изолированном нитрозооксиде (б), геометрические параметры которого оптимизированы методом uB3LYP/6-311+g(d), обнаруживаются следующие закономерности. Так, расстояние между атомами O_3-O_4 в нитрозооксидном фрагменте ПС 0.143, а в нитрозооксиде 0.131; между атомами N_2-O_3 0.142 и 0.146 нм, соответственно. Угол $N_2O_3O_4$ изменяется от 105.63° до 108.89° соответственно. При сравнении рассчитанных частот колебаний нитрозооксидного фрагмента и нитрозооксида оказалось, что они практически совпадают. Наибольшее совпадение прослеживается для групп атомов со значением частоты деформационных антисимметричных колебаний 534 (а) и 525 см^{-1} (б) для нитрозооксидного фрагмента и нитрозооксида, и валентных антисимметричных колебаний 776 и 748 см^{-1} соответственно. Основываясь на вышеперечисленных значениях, можно

утверждать, что нитрозооксидные фрагменты, полученные в ходе протекания нашей реакции, являются нитрозооксидами. Геометрии нитрозооксидного фрагмента и изолированного нитрозооксида представлены на Рис. 5

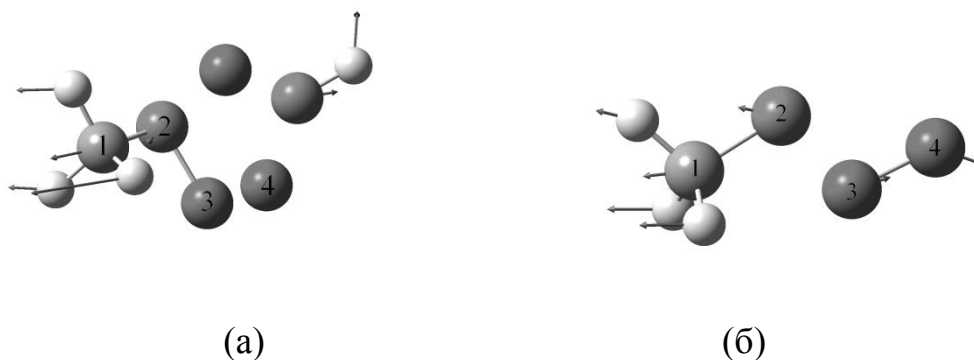


Рис. 5 Структура переходного состояния и изолированного нитрозооксида

Таким образом, можно предположить, что в ходе реакции окисления происходит образование нитрозооксидов *in situ*.

В таблице 19 показаны энергии активации для изученных нами модельных реакций. Как хорошо видно, реакции протекают преимущественно для систем, находящихся в триплетном состоянии. Об этом свидетельствуют полученные энергии активации. Судя по представленным величинам энергии активаций, реакция обмена кислородом может легко протекать даже при комнатных температурах.

Таблица 19. Энергии активации исследованных реакций

Реакция	E _a , ккал/моль	
	S ₀	T ₁
$\text{HN}^{\oplus}=\text{O}^{\star} + \text{HNO} \longrightarrow \text{HNO}^{\star} + \text{HN}^{\oplus}=\text{O}^{\ominus\star}$	86.40	1.66
$\text{CH}_3\text{N}^{\oplus}=\text{O}^{\star} + \text{HNO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{NO}^{\star} + \text{HN}^{\oplus}=\text{O}^{\ominus\star}$	81.10	2.52
$(\text{CH}_3)_3\text{CN}^{\oplus}=\text{O}^{\star} + \text{HNO} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CNO}^{\star} + \text{HN}^{\oplus}=\text{O}^{\ominus\star}$	85.68	0.11
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^{\oplus}=\text{O}^{\star} + \text{CH}_3\text{NO} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}^{\star} + \text{CH}_3\text{N}^{\oplus}=\text{O}^{\ominus\star}$	89.12	0.00

Глава 5. Изучение реакции взаимодействия нитросоединений в различных мультиплетных состояниях с молекулами олефинов

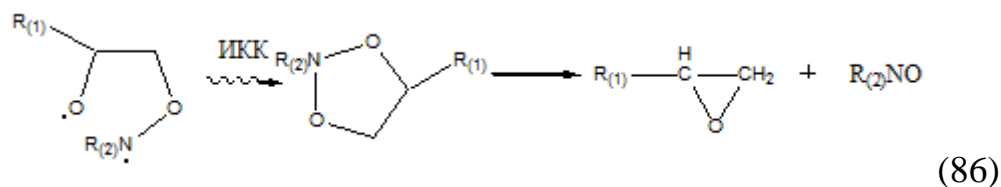
5.1 Актуальность исследования реакции взаимодействия нитросоединений в различных мультиплетных состояниях с олефинами

Исследования области окисления олефинов до кислородсодержащих соединений являются актуальными. Особенно важна разработка новых низкотемпературных методов окисления. Интересную разновидность фотохимических окислителей олефинов представляют собой нитросоединения.

5.2 Общая схема реакции окисления нитросоединением олефинов

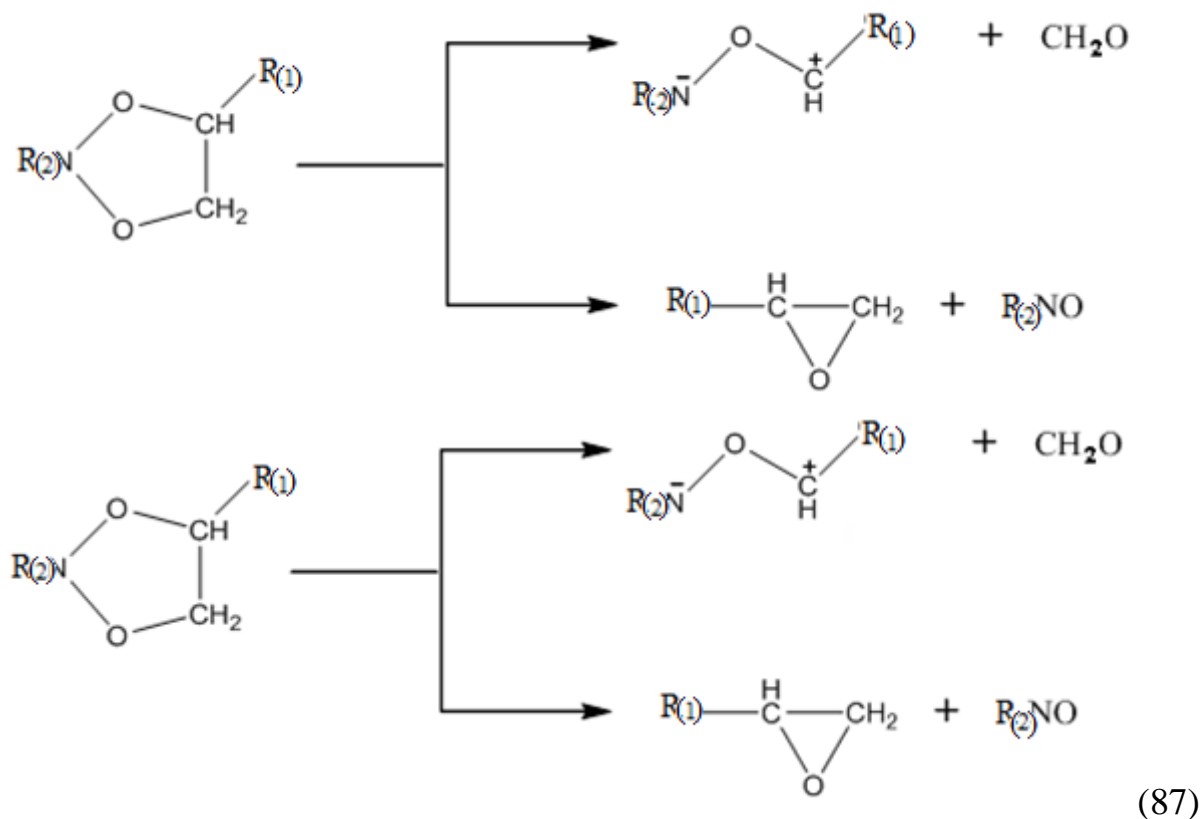
Известно [126], что нитросоединения в возбужденном состоянии способны легко присоединяться к олефинам. Наиболее интересным является изучение эпексидирования олефинов соединениями, способными отдавать атом кислорода. В качестве объектов выбраны реакции нитрометана с пропиленом, нитробензола с пропиленом, нитробензола с этиленом.

Можно предположить, что в триплетном состоянии циклический продукт не будет адекватно отображать протекание реакции. Реакция в синглетном состоянии – в частности, присоединение, протекает одностадийно с образованием конечного продукта реакции. В триплетном состоянии она должна включать, по крайней мере, две стадии, каждая из которых соответствует насыщению двух реакционных центров.

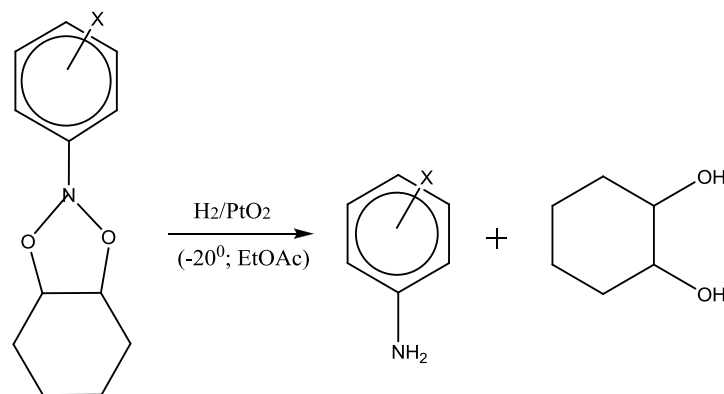


где $\text{R}_1\text{-CH}_3$, а $\text{R}_2\text{-CH}_3, \text{Ph}$

Принимая во внимание выше сказанное, можно записать реакцию возбужденного нитросоединения с олефином следующим образом:



где R_1 -CH₃, а R_2 -CH₃,Ph

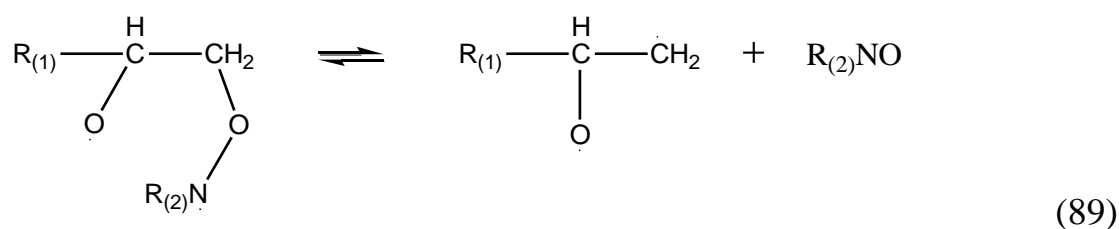


Здесь X=H или атом хлора в *мета* - или *пара* - положении.

Согласно [127] из промежуточного соединения в вышеуказанной реакции образуется анилин и диолы за счет возможного восстановления эпoxideв до спиртов. В случае нитросоединений они легко могут переходить из возбужденного синглетного в триплетное состояние. Квантовый выход такого перехода необычайно высок и достигает 0.3-0.6 [128]. Благодаря возможности ИКК необходимо рассматривать реакции триплетного нитросоединения с двойной связью. Можно предположить, что

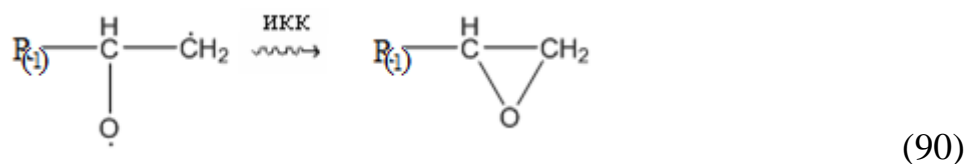
на первой стадии будет протекать реакция присоединения по двойной связи с образованием бирадикального аддукта. Рекомбинация радикальных центров в этом аддукте запрещена: по правилу Вингнера для протекания этой реакции необходим переход бирадикала в синглетное состояние. Результатом этого перехода будет наблюдаться образование циклического аддукта.

Другим возможным вариантом является распад бирадикала с выбросом нитроксила и образованием бирадикала:



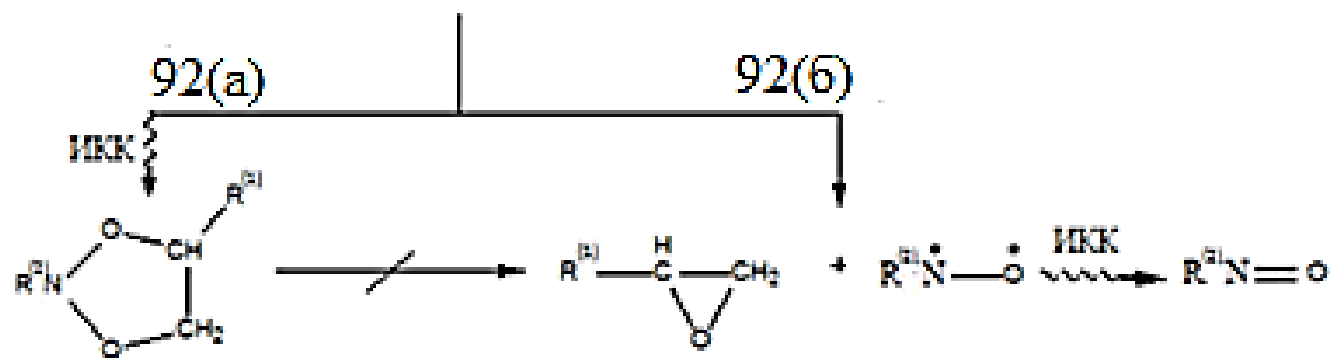
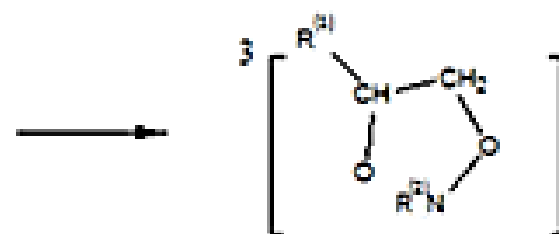
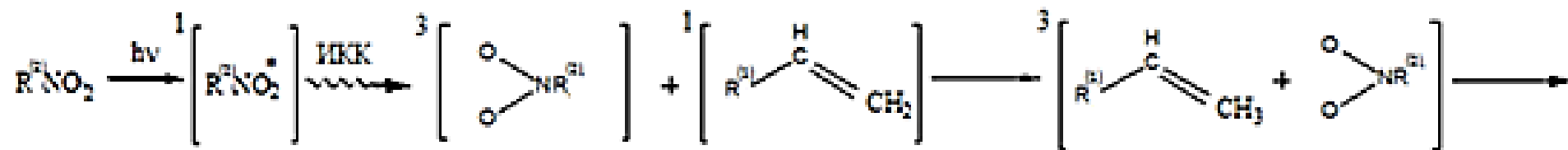
где R_1-CH_3 , а $\text{R}_2-\text{CH}_3, \text{Ph}$

В дальнейшем продукт этой реакции может претерпевать ИКК превращение в окись пропилена:



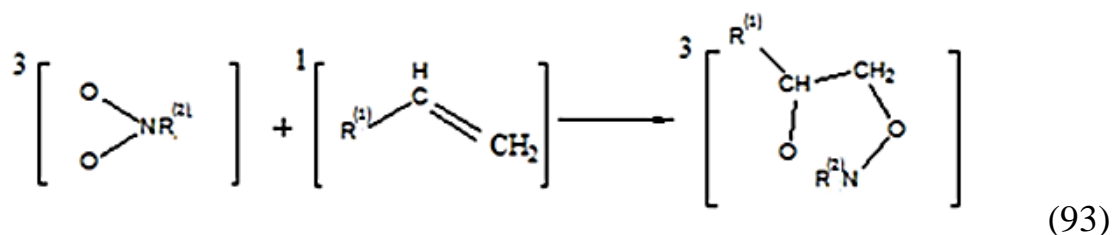
где $\text{R}_{(1)}-\text{CH}_3$

Рассмотрим общую схему окисления более подробно, когда исходные вещества и продукты реакции находятся в триплетном и синглетном состояниях.



(91)

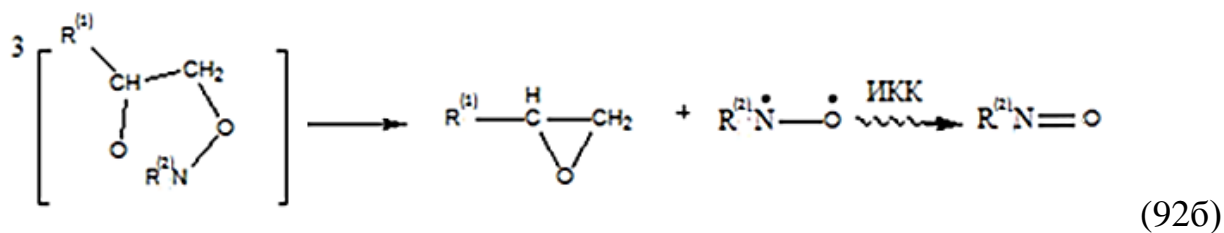
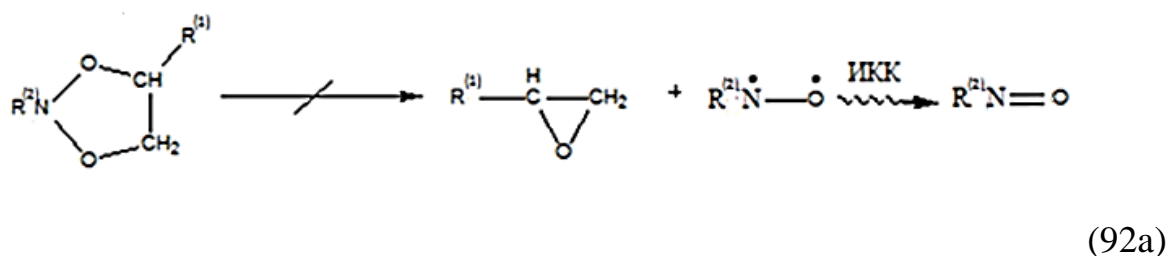
Данная схема состоит из двух основных реакций: Реакция 93 – непосредственное окисление пропилена или этилена HNO_2 , PhNO_2 , в триплетном состоянии:



где $\text{R}_{(1)}-\text{CH}_3$, а $\text{R}_{(2)}-\text{CH}_3, \text{Ph}$

В продукте присоединения по реакции (93) спиновый момент равен 1, и поэтому перед образованием конечных бирадикалов должна иметь место интеркомбинационная конверсия (ИКК). Существует, по крайней мере, две возможности. Если ИКК произойдет до распада продукта присоединения, то наблюдается замыкание оксазолидинового кольца, и дальнейшее превращение в конечные производные аналогично синглетному случаю.

Реакция 94 является дальнейшим превращением продукта реакции 93 в окись пропилена (этилена) и нитрозосодержащее вещество. Продукты и исходные вещества могут находиться как в синглетном (реакция 92а), так и в триплетном (реакция 92б) состоянии.



5.3 Механизм реакции фотоокисления олефинов нитросоединениями

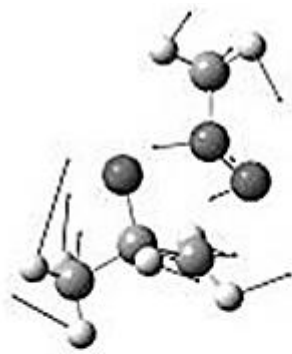
В Таблице 20 и на Рис. 7, 8 показано распределение спиновой плотности в исходных веществах, переходном состоянии и конечном продукте для всех исследуемых реакций.

Таблица 20 Значения спиновых плотностей для участников реакции 91(а)

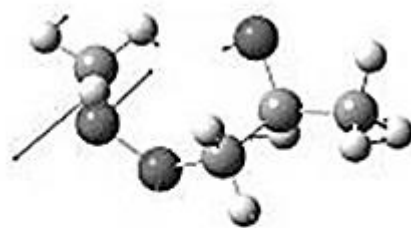
Атомы	Исходные компоненты		ПС	Продукты реакции
	$C_3H_6(S)$	$CH_3NO_2(T)$		
	$C_3H_6(S)$	$CH_3NO_2(T)$		$C_4H_9NO_2(T)$
(1)C	-		-0.0873	-0.0564
(2)C	-		0.6729	0.0010
(3)N	-	0.4680	0.6634	0.8423
(4)O	-	0.7560	0.5111	0.9333
(5)O	-	0.7560	0.1755	0.1395
	$C_3H_6(S)$	$PhNO_2(T)$		$C_9H_{11}O_2(T)$
(1)C	-		-0.0819	0.0013
(2)C	-		0.7315	0.0121
(3)N	-	0.4241	0.5686	0.9147
(4)O	-	0.7232	0.4689	0.7254
(5)O	-	0.7103	0.1684	0.2425
	$C_2H_4(S)$	$PhNO_2(T)$		$C_8H_9O_2(T)$
(1)C	-			-0.0526
(2)C	-			0.0096
(3)N	-	0.4241		0.6386
(4)O	-	0.7232		0.9220
(5)O	-	0.7103		0.1022

По мере протекания реакции нитросоединение, представляющее собой бирадикал со спиновой плотностью локализованной главным образом на атомах кислорода, испытывает 1,2- присоединение по двойной связи пропилена или этилена с возникновением фрагмента $C_8H_9O_2$, если в качестве исходных веществ берутся этилен и нитробензол, и $C_4H_9O_2$ – если в качестве реагентов использованы пропилен и нитрометан, и $C_9H_{11}O_2$ – при взаимодействии пропилена и нитробензола. Образующееся вещество $C_3H_7O_2$ представляет из себя бирадикал в триплетном состоянии. Значения спиновых плотностей для реакции 93 приведены в таблице 20.

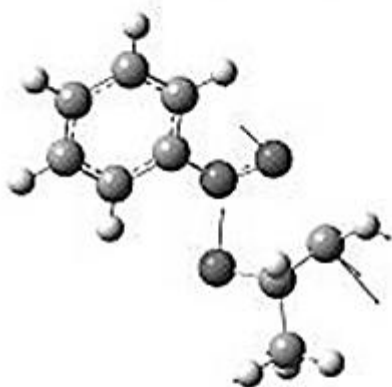
Значения энергий активации данных реакций представлены в таблицах 23а и 23б. Геометрические параметры переходных состояний показаны на рис. 6.



Реакция 93 $527i \text{ cm}^{-1}$



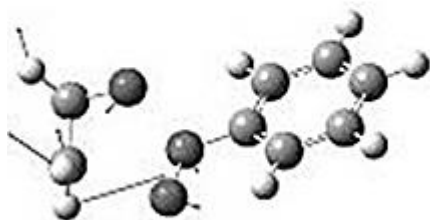
Реакция 92(6) $209i \text{ cm}^{-1}$



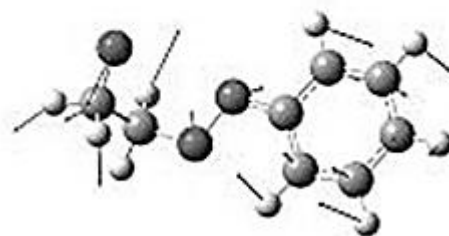
Реакция 93 $494i \text{ cm}^{-1}$



Реакция 92(6) $452i \text{ cm}^{-1}$



Реакция 93 $588i \text{ cm}^{-1}$



Реакция 92(6) $56i \text{ cm}^{-1}$

Рис. 6 Геометрия переходных состояний. Значения мнимых частот колебаний

Таблица 21(а) Энергии активации исследуемых реакций

$C_3H_6 + CH_3NO_2$	
Реакция 93	Еа, ккал/моль
T ₁	21.99
Реакция 92(б)	
S ₀	52.03
T ₁	2.26
$C_3H_6 + PhNO_2$	
Реакция 93	Еа, ккал/моль
T ₁	24.28
Реакция 92(б)	
S ₀	10.49
T ₁	40.63
$C_2H_4 + PhNO_2$	
Реакция 93	Еа, ккал/моль
T ₁	0.06
Реакция 92(б)	
S ₀	47.50
T ₁	2.02

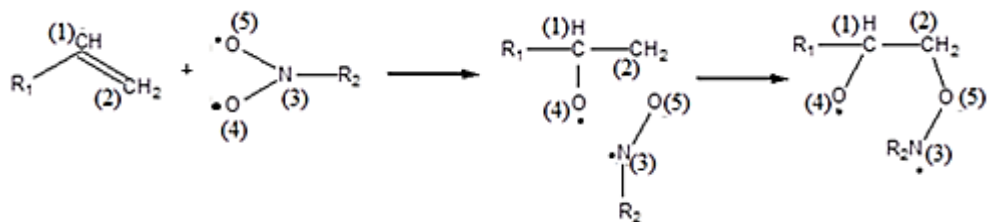


Рис. 7 Распределение спиновой плотности для реакции 93. Точками обозначены максимальные значения спиновой плотности

При рассмотрении реакции можно сделать следующие замечания 92(б).

а) Исходные и конечные вещества в синглетном состоянии:

Для молекул, находящихся в синглетном состоянии, реакция 92(б) протекает в сторону образования циклических соединений. Это происходит из-за того, что более низкими по энергии (устойчивыми) по сравнению с окисями пропилена и этилена и нитрозосодержащими веществами являются циклические соединения. Энергии активации данных реакций представлены в таблице 21(а). Геометрические параметры и частоты мнимых колебаний переходных состояний показаны на рис. 6.

б) Исходные и конечные вещества в триплетном состоянии:

Для участников, находящихся в триплетном состоянии, реакция протекает в сторону образования окисей пропилена или этилена и нитрозосодержащих веществ. Энергии активации приведены в таблице 21, а геометрии переходных состояний - на Рис. 5, распределение спиновой плотности значения – в Таблице 22 и на Рис.8

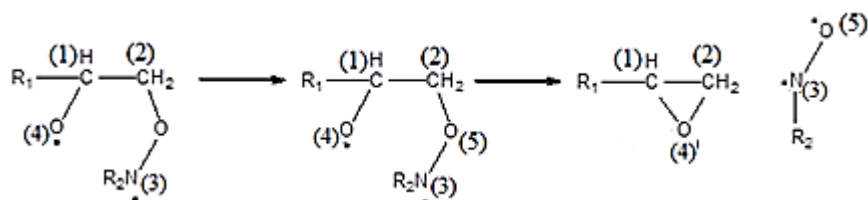


Рис. 8 Распределение спиновой плотности для реакции 92(б). Точками помечены максимумы спиновой плотности

Таблица 22. Значения спиновых плотностей реакции 92б

Атом	Исходные компоненты	Переходное состояние	Продукты реакции
	$C_4H_9O_2$ (триплет)		CH_3NO (триплет)
(1)C	-0.0564	-0.0494	
(2)C	0.0010	0.0043	
(3)N	0.8423	0.8359	1.0739
(4)O	0.9333	0.9230	
(5)O	0.1395	0.1425	0.8088
	$C_9H_{11}O_2$ (триплет)		PhNO (триплет)
(1)C	0.0013	-0.0113	
(2)C	0.0121	-0.3047	
(3)N	0.9147	0.7938	0.9288
(4)O	0.2425	0.6895	
(5)O	0.4735	0.5884	0.8175
	$C_8H_9O_2$ (триплет)		PhNO (триплет)
(1)C	-0.0526	-0.0280	
(2)C	0.0096	0.0854	
(3)N	0.6386	0.6214	0.9446
(4)O	0.9220	0.8652	
(5)O	0.1022	0.1098	0.7688

5.4 Значения энергий исходных, переходных, конечных продуктов реакции 1 и 2

В таблицах 23-26 показаны значения энергий исходных компонентов, переходных состояний и продуктов реакции, рассчитанных методом DFT/uB3LYP/6-31g+(d).

Таблица 23. Значения энергий исходных компонентов, переходных состояний и продуктов реакции

Состояние T ₁			
Свойство ^{*)}	C ₃ H ₆ + HNO ₂	C ₃ H ₇ O ₂	Переходное состояние
Е, а.е.	-323.338465	-323.353857	-323.290686
Свойство ^{*)}	C ₃ H ₆ O + HNO	C ₃ H ₇ O ₂ N	Переходное состояние
Состояние S ₀			
Е, а.е.	-323.369362	-323.395634	-323.299868
Состояние T ₁			
Е, а.е.	-323.366793	-323.353857	-323.3631036

^{*)} - E – полная электронная энергия молекулы (в атомных единицах); μ – ее дипольный момент (в дебаях).

Таблица 24. Значения энергий исходных компонентов, переходных состояний и продуктов реакции

Состояние T ₁			
Свойство ^{*)}	C ₃ H ₆ + CH ₃ NO ₂	C ₄ H ₉ O ₂ N	Переходное состояние
Е, а.е.	-362.618426	-362.635731	-362.583346
Свойство ^{*)}	C ₃ H ₆ O + CH ₃ NO	C ₄ H ₉ O ₂ N	Переходное состояние
Состояние S ₀			
Е, а.е.	-362.652474	-362.677853	-362.569510
Состояние T ₁			
Е, а.е.	-362.638334	-362.635731	-362.619466

^{*)} - E – полная электронная энергия молекулы (в атомных единицах); μ – ее дипольный момент (в дебаях).

Таблица 25. Значения энергий исходных компонентов, переходных состояний и продуктов реакции

Состояние T ₁			
Свойство ^{*)}	C ₂ H ₄ + PhNO ₂	C ₇ H ₉ O ₂ N	Переходное состояние
Е, а.е.	-515.282548	-515.291312	-515.291213
Свойство ^{*)}	C ₂ H ₄ O + PhNO	C ₇ H ₉ O ₂ N	Переходное состояние
Состояние S ₀			
Е, а.е.	-515.308044	-515.310691	-515.219002
Состояние T ₁			
Е, а.е.	-515.43990561	-515.291312	-515.282085

^{*)} - E – полная электронная энергия молекулы (в атомных единицах); μ – ее дипольный момент (в дебаях).

Таблица 26. Значения энергий исходных компонентов, переходных состояний и продуктов реакции

Состояние T ₁			
Свойство ^{*)}	C ₃ H ₆ + PhNO ₂	C ₉ H ₁₁ O ₂ N	Переходное состояние
Е, а.е.	-554.269452	-554.289178	-554.230880
Свойство ^{*)}	C ₃ H ₆ O + PhNO	C ₉ H ₁₁ O ₂ N	Переходное состояние
Состояние S ₀			
Е, а.е.	-554.299755	-554.316479	-554.316097
Состояние T ₁			
Е, а.е.	-554.290981	-554.290177	-554.225372

^{*)} - E – полная электронная энергия молекулы (в атомных единицах); μ – ее дипольный момент (в дебаях).

5.5 Энергетические диаграммы окисления олефинов нитросоединениями

На диаграмме (Рис. 9) наглядно представлена энергетическая диаграмма реакции окисления пропилена нитрометаном в триплетном состоянии.

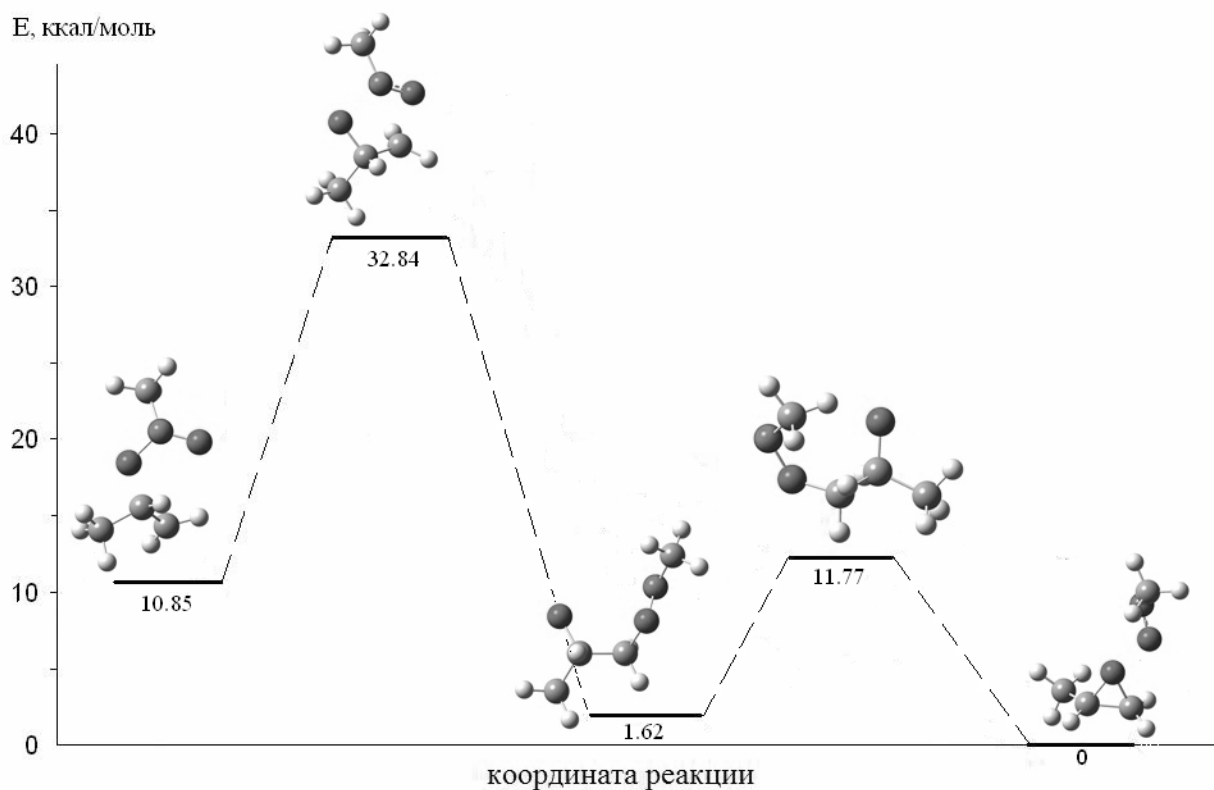


Рис. 9 Энергетическая диаграмма окисления пропилена нитрометаном в триплетном состоянии

Можно видеть, что самым большим энергетическим барьером, который составляет 32.84 ккал/моль, обладает первая стадия реакции, а именно - взаимодействие триплетного нитросоединения с пропиленом с последующим образованием $C_4H_6O_2N$. На следующей стадии происходит превращение $C_4H_6O_2N$ в окись пропилена с энергией активации 11.77 ккал/моль. Для реакции в синглетном состоянии вторая часть реакции не реализуется: т.е., если в триплетном состоянии происходило образование оксида пропилена и нитрозосоединения, то в случае синглетного состояния образуется циклическое соединение $C_4H_6O_2N$.

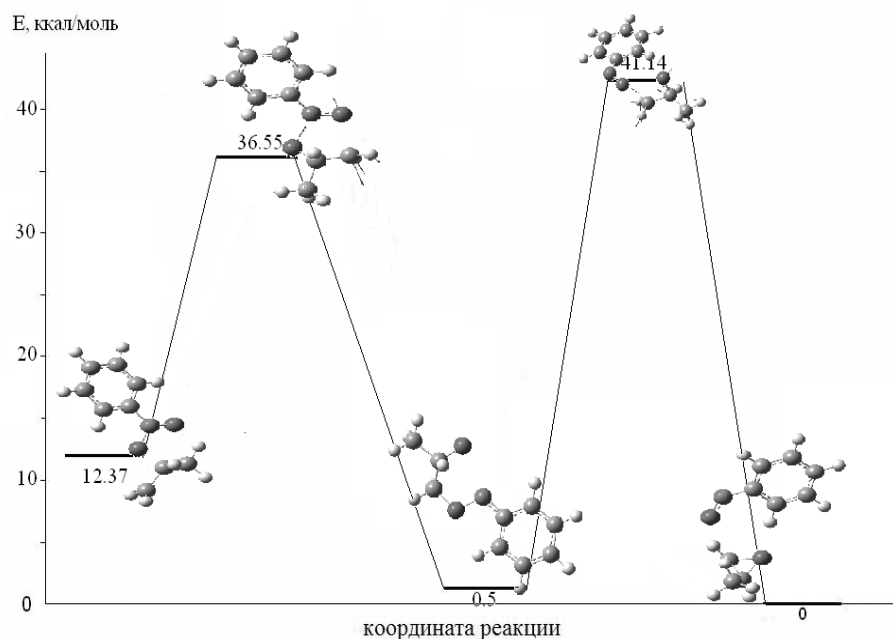


Рис. 10 Энергетическая диаграмма окисления пропилена нитробензолом в триплетном состоянии

На рис. 10, как и в предыдущих случаях, наглядно представлена энергетическая характеристика реакции окисления пропилена нитробензолом в триплетном состоянии. Можно видеть, что самым большим энергетическим барьером, 41.14 ккал/моль, обладает вторая стадия реакции, а именно - превращение продукта реакции 93 в окись пропилена. Для реакции в синглетном состоянии вторая часть реакции, как и в предыдущих случаях не реализуется: т.е., если в триплетном состоянии происходило образование оксида пропилена и нитрозосоединения, то в случае синглетного состояния образуется циклическое соединение.

5.6 Выводы по главе 5

Методом UB3Lyp/6-31g+(d) проведено моделирование реакции окисления пропилена и этилена нитрометаном и нитробензолом. Получены геометрические структуры переходных состояний реакций окисления исследуемых веществ. Установлено, что фотоокисление протекает в два этапа:

- а) Образование бирадикального комплекса;
- б) Распад комплекса до эпокси и нитрозосоединений.

Выявлено, что механизмы для всех трех исследуемых реакций однотипны. Установлено, что для молекул, находящихся в синглетном состоянии реакция в сторону образования оксопропилена и оксоэтилена не протекает.

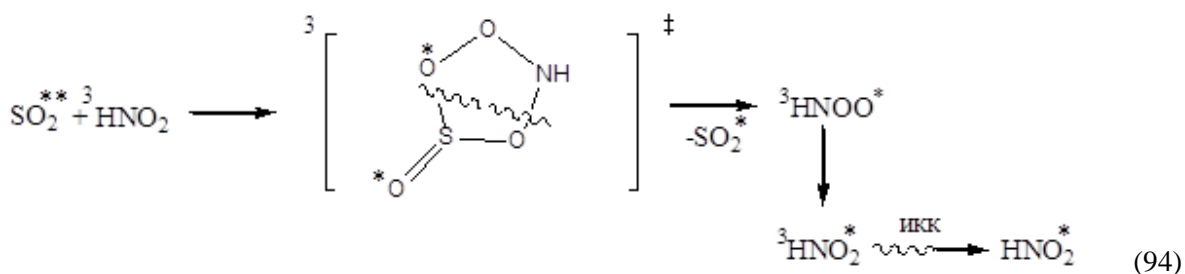
Для каждого этапа превращения получены энергии активации. Результаты нахождения подтверждены наличием одной мнимой частоты, а также в проведении процедуры восстановления координаты реакции методом IRC. Для молекул, находящихся в синглетном состоянии, реакция в сторону образования оксопропилена и нитрозосоединения не протекает.

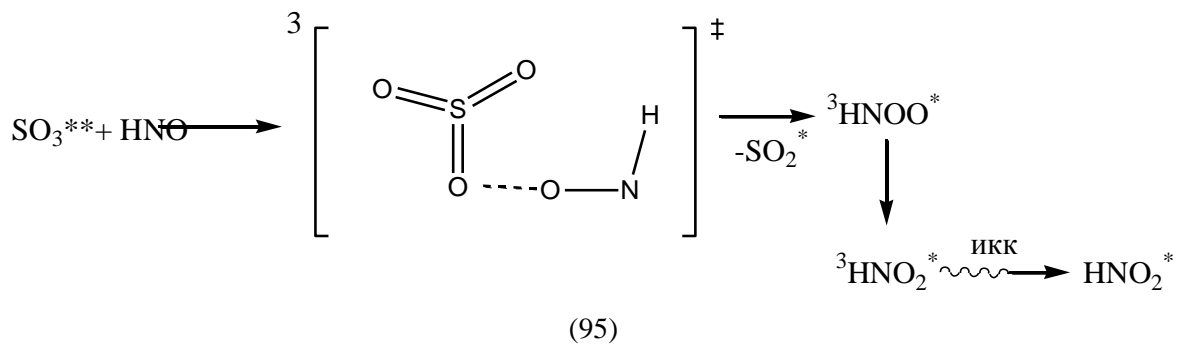
ГЛАВА 6. Изучение фотохимического окисления серосодержащих веществ нитросоединениями

Исследование фотохимического окисления серосодержащих соединений и нитрозосоединений в присутствии нитросоединений в синглетном и триплетном состояниях при помощи методов компьютерного моделирования актуально.

6.1 Механизм фотохимической реакции серо - и нитрозосодержащих веществ

Рассмотрим схемы исследуемых модельных реакций.





икк – интеркомбинационная конверсия

Реакция 94 – фотоокисление оксида серы (IV) нитросоединением. По мере протекания реакции происходит отрыв атома кислорода и образование нитрозооксида, который затем превращается обратно в нитросоединение. Данное превращение и механизм его были изучены в главе 3 данной диссертации.

Таблица №27. Энергетика реакции

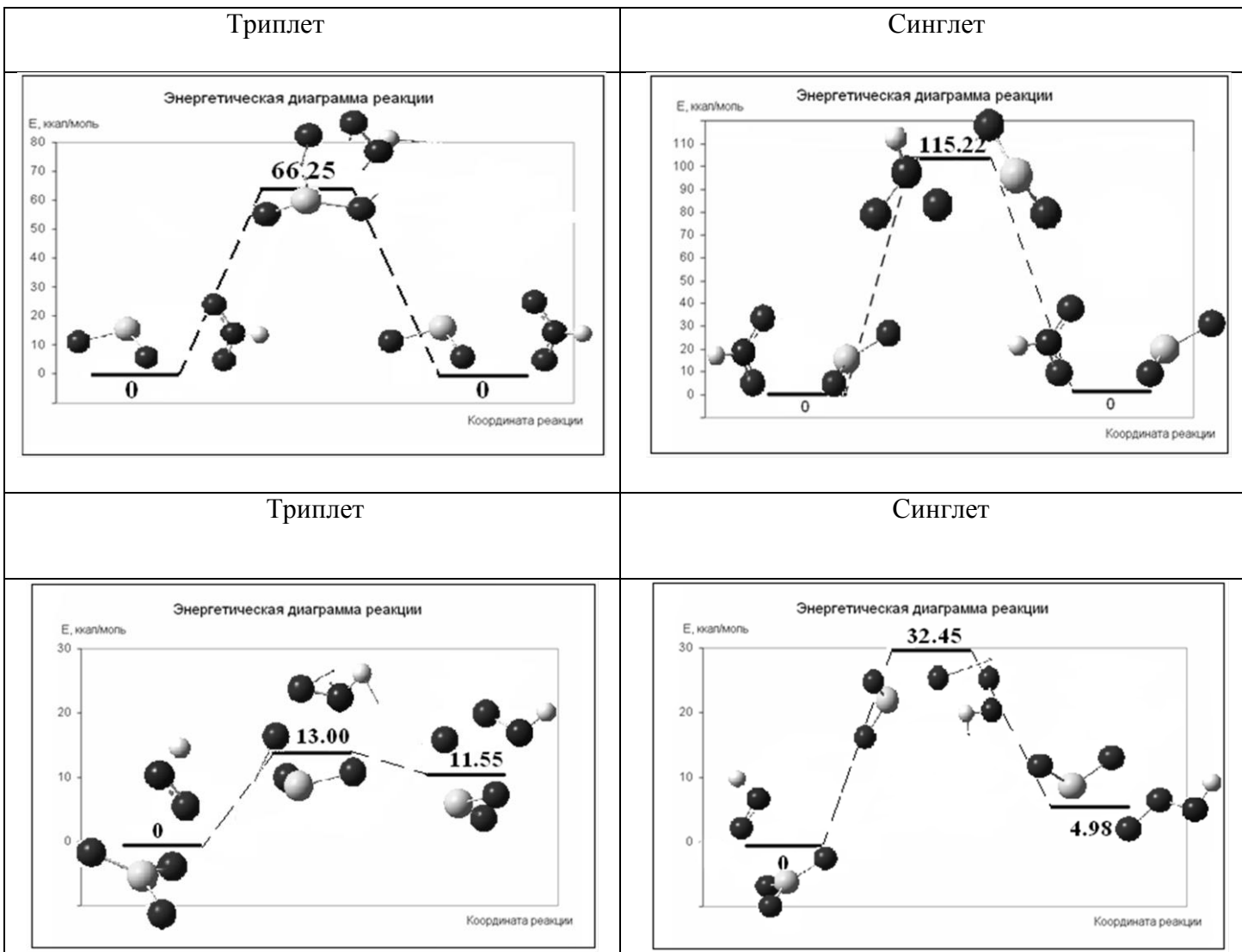
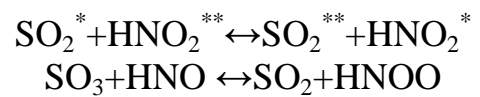
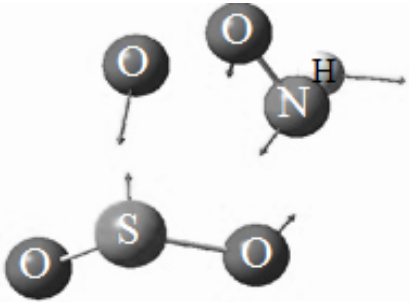
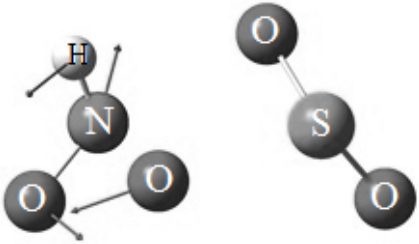


Таблица 28. Переходные состояния рассматриваемых реакций

<p>Синглетное переходное состояние, мнимая частота $227i \text{ см}^{-1} (S_0)$</p> 	Состояние молекулы	E_a , ккал/моль	<p>Триплетное переходное состояние, мнимая частота $879i \text{ см}^{-1} (T_1)$</p> 
	S_0	115.22	
	T_1	66.25	
	Синглетное переходное состояние, мнимая частота $537i \text{ см}^{-1} (S_0)$	Состояние молекулы	E_a , ккал/моль
	S_0	27.47	
	T_1	1.45	

Реакция 95 - происходит также как и в предыдущем случае – сначала происходит отрыв атома кислорода, а затем - образование нитрозооксида с его последующей изомеризацией в нитросоединение. Следует отметить, что как в реакции 94, так и в реакции 95 в структуре переходных состояний можно заметить нитрозооксидные фрагменты, аналогичные изолированному нитрозооксиду. Более детальное обнаружение нитрозооксидных фрагментов произведено в главе 7 данной диссертации.

Таблица 29. Энергетика реакции

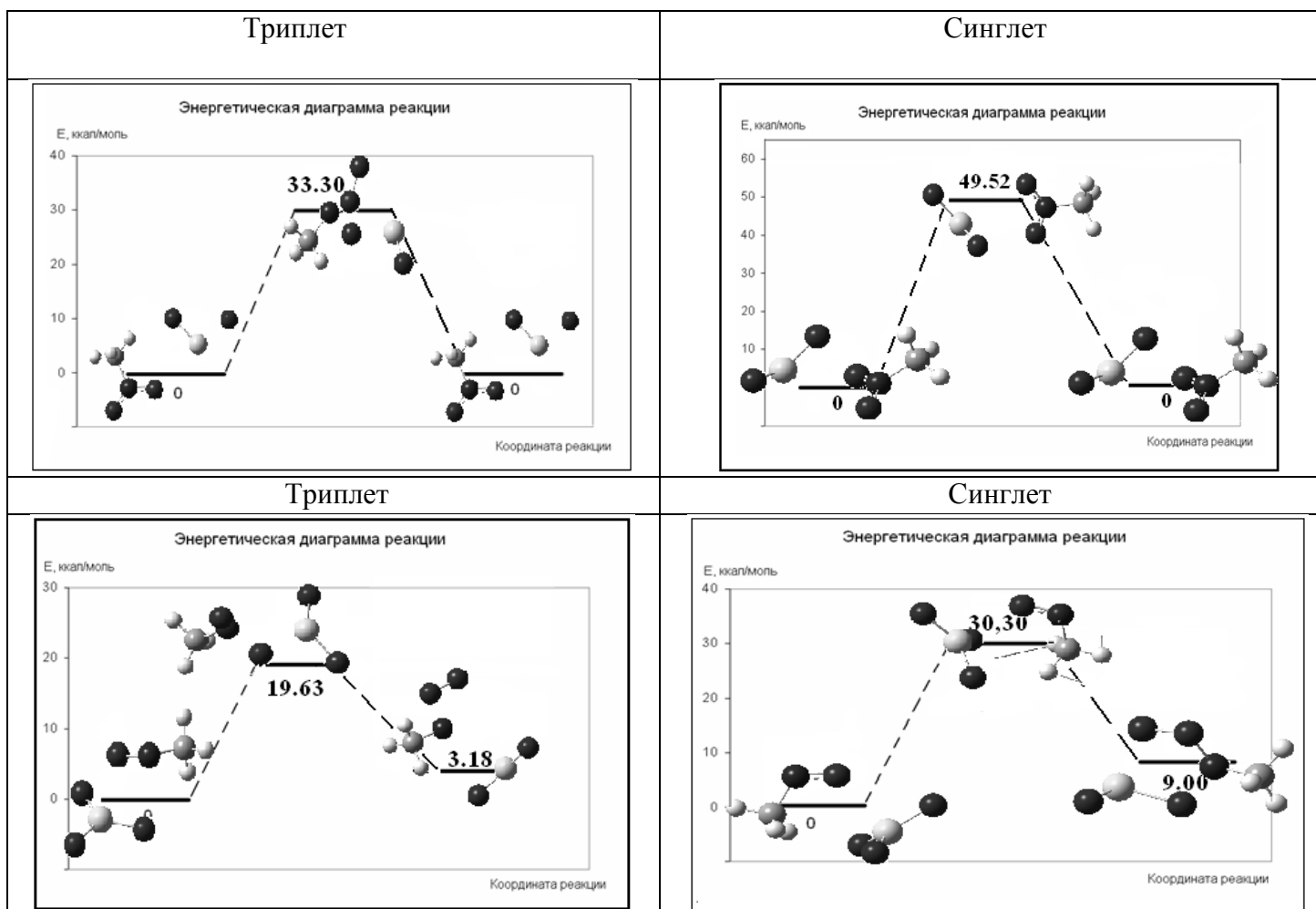
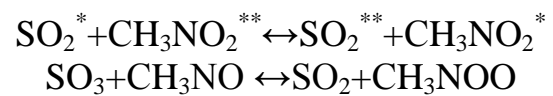
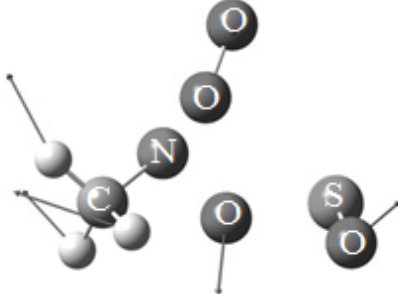
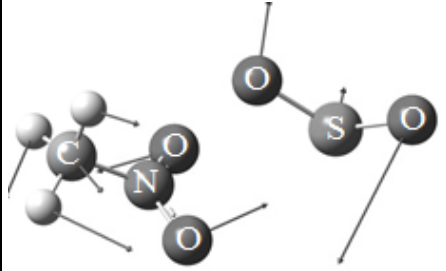
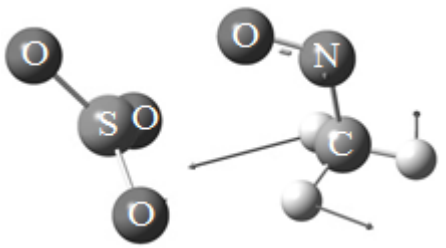
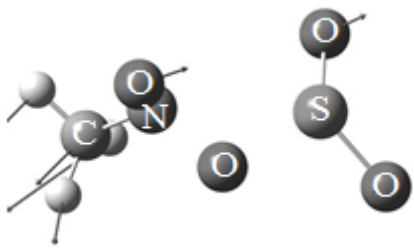


Таблица 30. Переходные состояния рассматриваемых реакций

<p>Синглетное переходное состояние, мнимая частота $111i \text{ см}^{-1} (S_0)$</p> 	Состояние молекулы	E_a , ккал/моль	<p>Триплетное переходное состояние, мнимая частота $44i \text{ см}^{-1} (T_1)$</p> 
	S_0	49.52	
	T_1	33.31	
	Состояние молекулы	E_a , ккал/моль	<p>Триплетное переходное состояние, мнимая частота $96i \text{ см}^{-1} (T_1)$</p> 
S_0	21.30		
<p>Синглетное переходное состояние, мнимая частота $208i \text{ см}^{-1} (S_0)$</p> 	T_1	16.45	

6.2 Вывод по главе 6

Изучены механизмы реакций нитросоединений с серосодержащими соединениями на примере реакций $SO_2^* + RNO_2^{**} \leftrightarrow SO_2^{**} + RNO_2^*$ и $SO_3 + RNO \leftrightarrow SO_2 + RNOO \rightarrow SO_2 + RNO_2$ методом uB3LYP/6-31+G(d)*. Установлено, что реакции протекают в триплетном состоянии. Общей чертой механизмов изученных реакций является перенос атома кислорода.

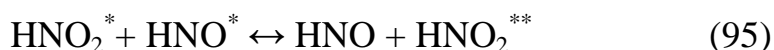
Глава 7. Возможность образования нитрозооксидов в ходе реакции

Нитрозооксиды являются сильными окислителями, источниками синглетного кислорода, легко отрывают атом водорода, могут служить источниками атомарного кислорода. Изучение реакций с нитрозооксидами и самих нитрозооксидов важно для корректного написания механизмов фотохимического окисления большого числа N-O - содержащих соединений, в том числе различных фотохимических реакций нитросоединений.

При выполнении диссертационной работы нами было обнаружено, что в большинстве переходных состояний, изученных нами реакций, можно выделить фрагменты, соответствующие по геометрии изолированным нитрозооксидам. Можно говорить об участии нитрозооксидов в окислительных реакциях в режиме *in situ* в данной главе мы конкретизируем это предположение для реакций фотоокисления нитросоединений и двуокиси серы.

7.1 Механизм образования нитрозооксидов в исследуемых реакциях

Рассмотрим возможность образования нитрозооксидов на примере реакции взаимодействия нитросоединения с нитросоединением и двуокиси серы с нитросоединением.



При моделировании указанных реакций нами было замечено, что в переходном состоянии образуется соединение по геометрии схожее с нитрозооксидом. При дальнейшем изучении геометрии, а также ИК-спектров переходных состояний были выявлены элементы сходства в строении и в наборе колебаний групп атомов в соответствующих соединениях.

Геометрические параметры нитрозооксидных фрагментов в переходных состояниях сравнивали с геометрией изолированных нитрозооксидов. Параметры изолированных нитрозооксидов показаны в таблице 31 и на рис. 11.



Рис. 11 Нитрозооксиды в синглетном и триплетном состояниях

Таблица 31. Таблица геометрических параметров изолированных нитрозооксидов в синглетном и триплетном состояниях

Метод расчета	O-O, нм	N-O, нм	$\nu(\text{N-O}), \text{см}^{-1}$	$\nu(\text{O-O}), \text{см}^{-1}$	$\Delta(\text{N-O})-(\text{O-O}), \text{см}^{-1}$
uB3LYP/6-311g+(d) (S)	0.1293	0.1275	1279	1115	163
uB3LYP/6-311g+(d) (T)	0.1328	0.1427	829	1061	152

Рассмотрим реакцию 95, описывающую взаимодействие нитросоединения с нитрозосоединением в триплетном состоянии. О возможности протекания данной реакции можно судить по ее энергии активации, которая составляет для триплетного состояния участников 1.66 и 86.40 ккал/моль для синглетного. Таким образом, наблюдается кинетический запрет на протекание реакции в синглетном состоянии. На Рис. 12 показано само переходное состояние, на котором легко просматривается нитрозооксидный фрагмент. Сравнение нитрозооксидного фрагмента с

нитрозооксидом, оптимизированным по минимуму энергии приведено в таблице 32

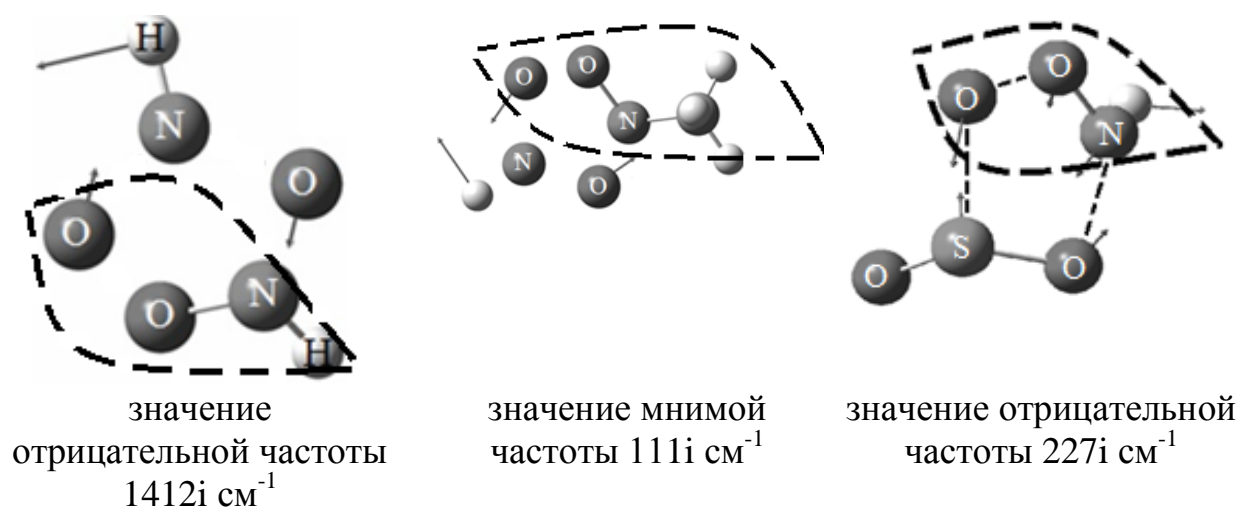


Рис. 12 Переходные состояния. Стрелками указаны вектора смещения атомов.

В таблице 32 представлено сравнение геометрических параметров и частот колебаний групп нитрозооксида в переходном состоянии с оптимизированным по минимуму энергии в триплетном состояниях.

Исходя из приведенной таблицы 32, геометрия нитрозооксида для реакции 96 практически совпадает с геометрией нитрозооксидного фрагмента. Так же имеет совпадение в частотах колебаний групп атомов N-O 829 и 893 см^{-1} соответственно. Для групп атомов O-O совпадение колебаний не наблюдается. Это связано, по всей видимости, с тем, что на нитрозооксидный фрагмент оказывает влияние вторая молекула реакционной системы. ИК – спектры приведены на рисунках 13-14.

Таблица 32. Сравнение геометрических параметров и частот колебаний групп нитрозооксида в переходном состоянии с оптимизированной геометрией по минимуму энергии в триплетном состояниях

	HNOO (в ПС)	HNOO (изол.)
O-O, нм	0.1436	0.1368
N-O, нм	0.1421	0.1369
$\nu(\text{N-O}), \text{см}^{-1}$	893	829
$\nu(\text{O-O}), \text{см}^{-1}$	789	1061
	CH ₃ NOO(в ПС)	CH ₃ NOO (изол.)
O-O, нм	0.1438	0.1322
N-O, нм	0.1429	0.1463
$\nu(\text{N-O}), \text{см}^{-1}$	776	748
$\nu(\text{O-O}), \text{см}^{-1}$	882	1112
	HNOO (в ПС)	HNOO (изол.)
O-O, нм	0.1633	0.1368
N-O, нм	0.1306	0.1369
$\nu(\text{N-O}), \text{нм}$	730	711
$\nu(\text{O-O}), \text{нм}$	849	919

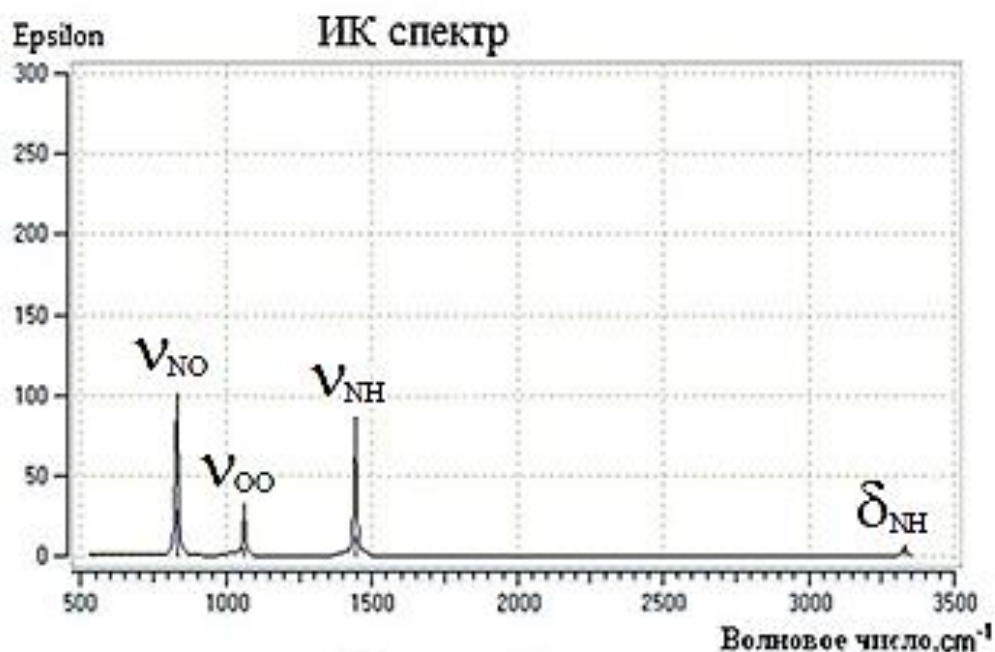


Рис. 13 Рассчитанный ИК-спектр молекулы нитрозооксида $\text{HNOO}(\text{T}_1)$

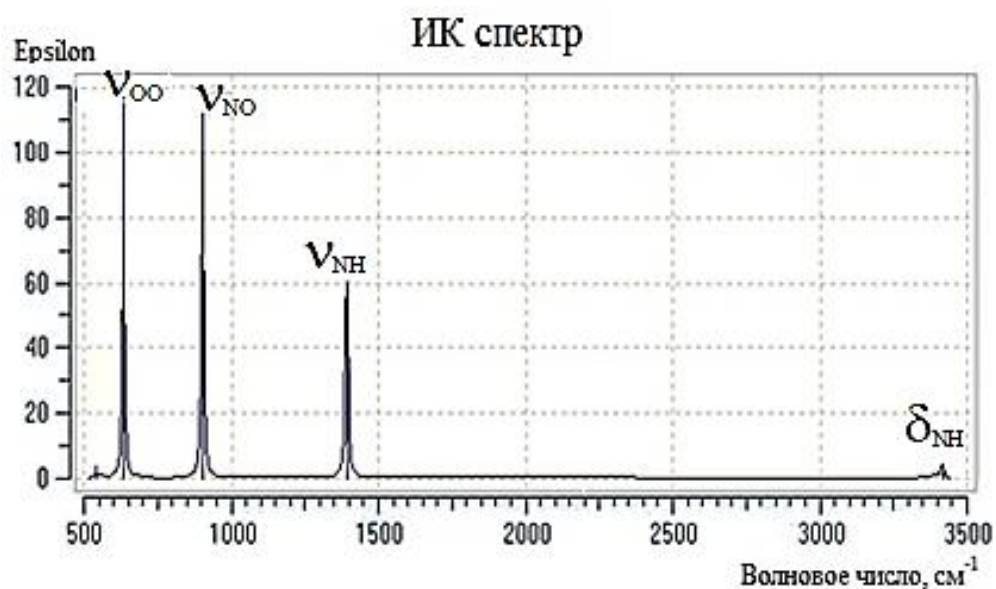


Рис. 14 Рассчитанный ИК-спектр переходного состояния $\text{HNOO}(\text{T}_1)$

Исходя из приведенной таблицы 32, можно сделать вывод о том, что геометрия нитрозооксида для реакции 96 практически совпадает с геометрией нитрозооксидного фрагмента. Кроме того, имеет место совпадение в частотах колебаний групп атомов 748 N-O и 776 cm^{-1} соответственно. Для групп атомов O-O совпадение колебаний, как и в предыдущем случае не наблюдается. Это связано также, с тем, что на

нитрозооксидный фрагмент оказывает влияние вторая молекула реакционной системы. Рассчитанные ИК – спектры приведены на рисунках 15,16.

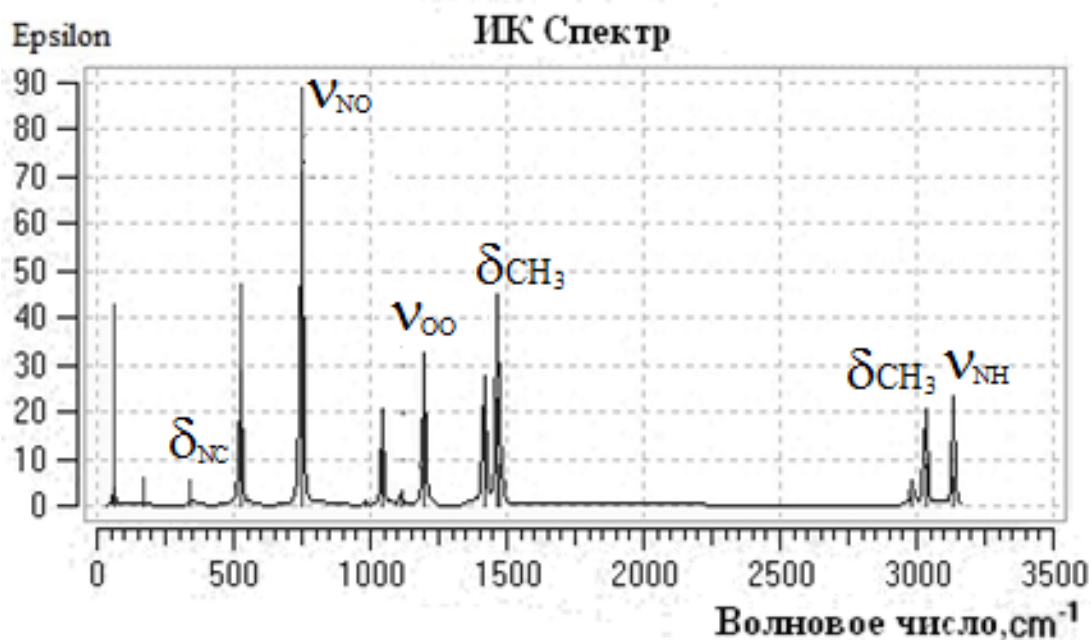


Рис. 15 Рассчитанный ИК-спектр молекулы нитрозооксида CH₃NOO(T)

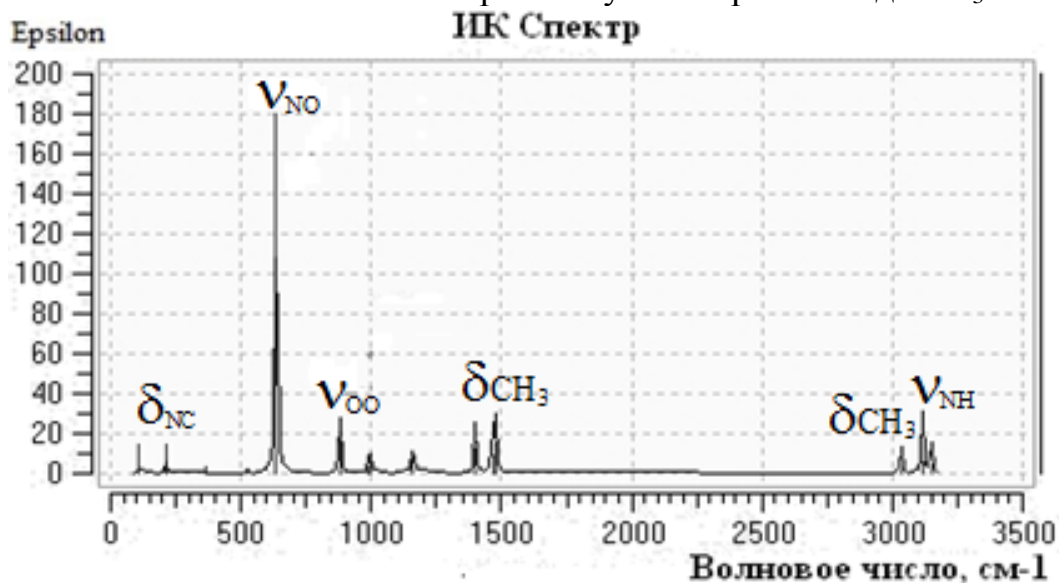


Рис. 16 Рассчитанный ИК-спектр молекулы нитрозооксида CH₃NOO(T)

Рассмотрим возможность образования нитрозооксидов на примере реакции взаимодействия HNO₂ с оксидом серы (IV). Исходя из приведенной таблицы 32, геометрия нитрозооксида для реакции 97 практически совпадает

с геометрией нитрозооксидного фрагмента. Также имеет совпадение в частотах колебаний групп атомов N-O 730 и 711 см^{-1} соответственно. Для групп атомов O-O совпадение колебаний, как и в предыдущем случае не наблюдается. Это происходит в связи с изменением порядка связи в переходном состоянии. Длина связи увеличивается, уменьшается ее энергия, а, следовательно, и частоты в колебательных спектрах. Рассчитанные ИК – спектры приведены на рисунках 17,18.

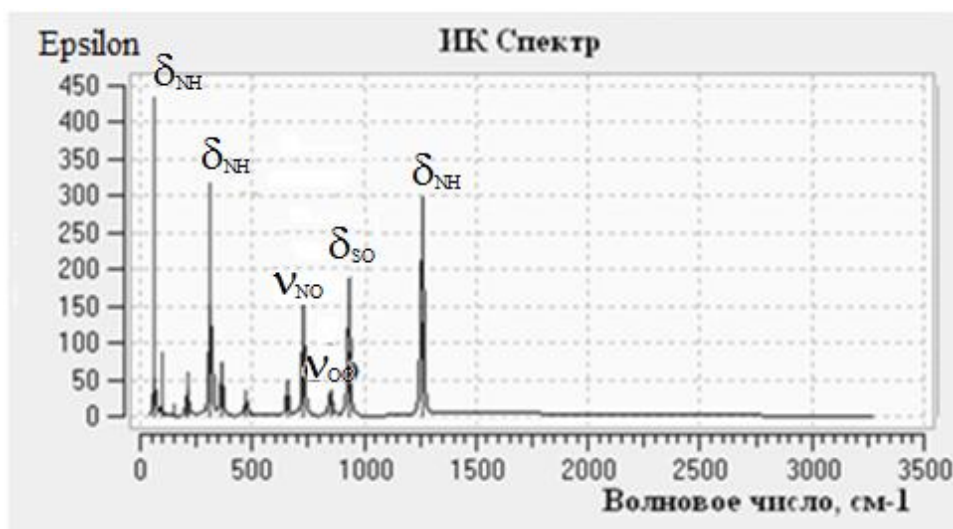


Рис. 17 Рассчитанный ИК-спектр переходного состояния HNOO(T)

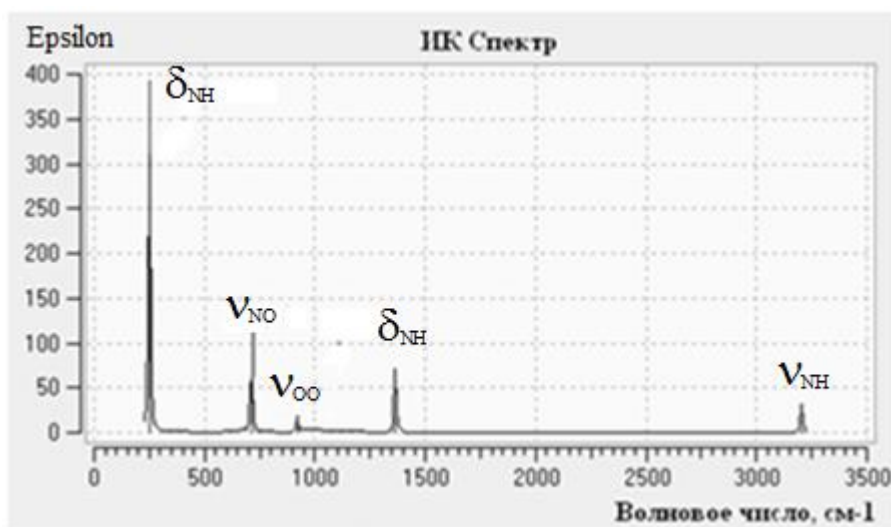


Рис. 18 Рассчитанный ИК-спектр молекулы нитрозооксида HNOO(T)

7.2 Выводы по главе

Таким образом, можно прийти к следующим заключениям:

- 1) На основании рассчитанных энергий активаций, сделан вывод о том, что реакции протекают в триплетном состояниях с переносом атома кислорода.
- 2) Реакции протекают через образование *in situ* нитрозооксидного фрагмента в триплетном состоянии.
- 3) Геометрия нитрозооксидных фрагментов в переходном состоянии близка к геометрии изолированного нитрозооксида, геометрия которого оптимизирована по минимуму энергии.
- 4) Структуры переходных состояний практически не зависят от заместителей.

Глава 8. Возбужденные состояния реакции изомеризации нитросоединений в нитрозооксиды

Рассмотрим возможность протекания реакций изомеризации возбужденных состояниях S_1 , T_1 и T_2 и сравнение ее с возможностью протекания в основных состояниях. Исходя из таблицы 33, реакция изомеризации имеет меньший активационный барьер для участников, находящихся в основном S_0 по сравнению с возбужденными S_1 , T_1 и T_2 .

Таблица 33. Результаты расчетов реакций изомеризации нитросоединений в нитрозооксиды, протекающих в возбужденных состояниях

состояние	E_a , ккал/моль	Мнимая частота, см^{-1}
S_0	2.90	$847i$
S_1	57.51	$252i$
T_1	6.85	$1014i$
T_2	33.05	$1016i$
S_0	35.87	$1191i$
S_1	61.28	$2484i$
T_1	3.75	$1114i$
T_2	9.44	$543i$

Исходя из таблицы 35, энергии активации для реакций, протекающих в основном S_0 и T_1 состояниях, имеют меньший активационный барьер по сравнению с реакциями, протекающими в S_1 и T_2 состояниях.

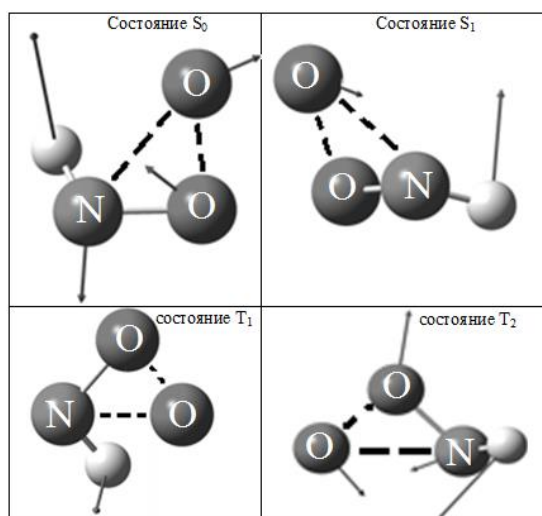


Рис. 19. Иллюстрация переходных состояний для реакций изомеризации нитросоединений в нитрозооксиды в основных и возбужденных состояниях.

На рис. 19 показаны геометрии переходных состояний реакций изомеризации нитросоединений в нитрозооксиды. Как хорошо видно из рис. 19, механизм превращения основан на отрыве атома кислорода и его дальнейшего присоединения к азоту – в случае реакции образования нитросоединения из нитрозооксида и полностью аналогичен механизму, рассмотренному в главе 3.

Нами были проведены расчеты, позволившие нам построить диаграммы энергетических уровней в нитросоединениях и нитрозооксидах. Они приведены на рис. 19 и 20 и в таблице 35.

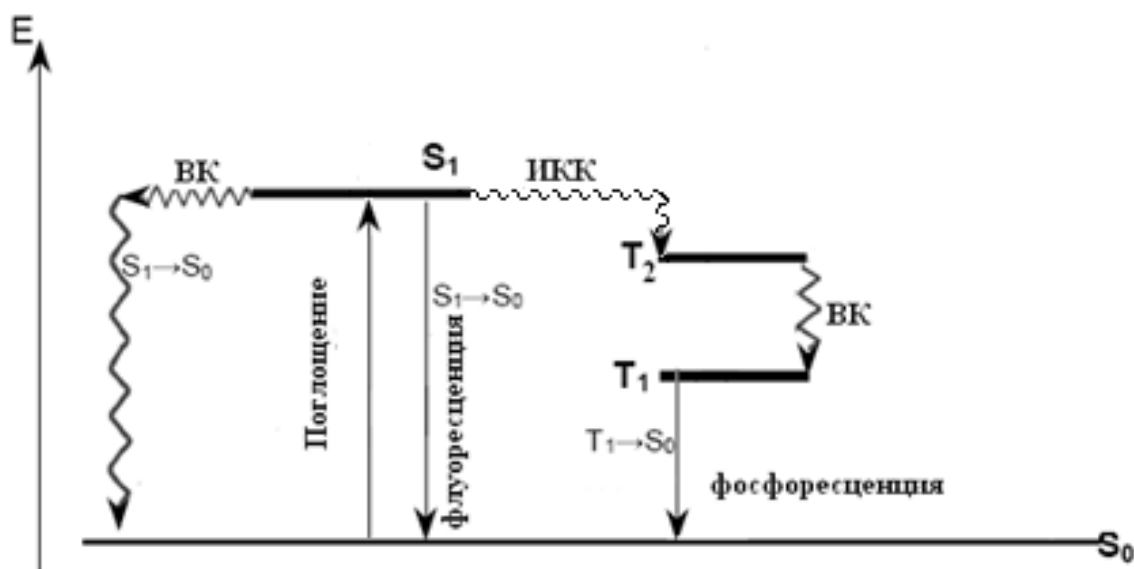


Рис. 19 Диаграмма энергетических уровней для HNO₂.

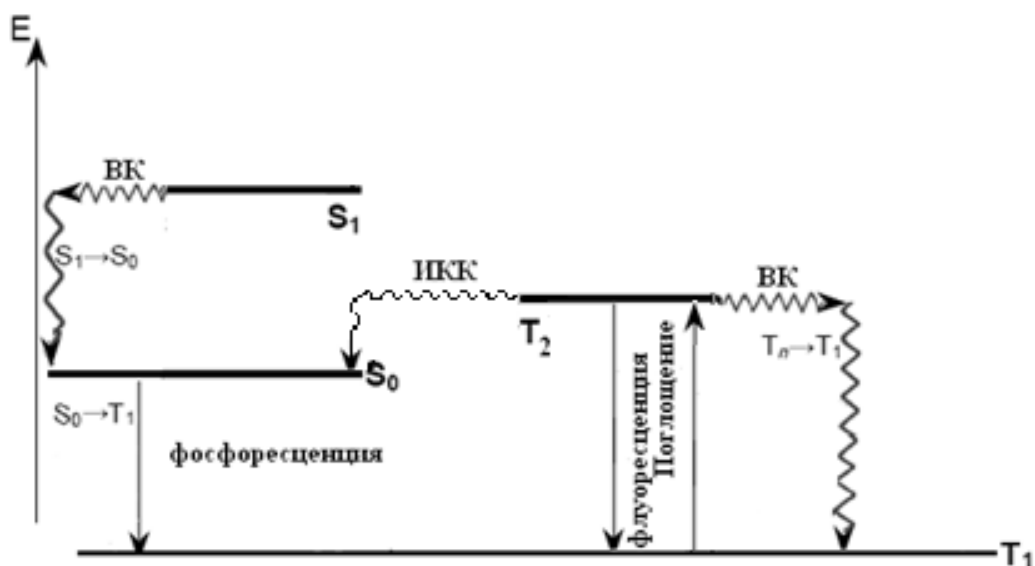


Рис. 20 Диаграмма энергетических уровней для HNOO.

Таблица 35 Энергии основных и возбужденных состояний

уровень	HNO ₂	HNOO(trans)
	Энергия уровней, ккал	
S ₀	0	27.42
T ₁	44.99	0
T ₂	82.33	32.63
S ₁	110.56	116.77

Обсудим полученные результаты. Исходя из рисунков 19 и 20 и таблицы 35, энергетические уровни нитросоединения и нитрозооксида

располагаются в следующем порядке $S_0 < T_1 < T_2 < S_1$ и $T_1 < S_0 < T_2 < S_1$ соответственно. Хорошо известно, что возможность протекания процесса ИКК облегчается за счет близости энергетических уровней между которыми происходит переход [129]. Гернер [8] установил, что в случае НС вероятность этого процесса доходит до 0.1-0.3. Объяснением снятия запрета на синглет-триплетный переход для НС является близость уровней S_1 и T_2 в молекулах нитросоединений, и поэтому такой процесс протекает сравнительно легко. Поскольку нитрозооксиды являются изомерами нитросоединений, остается открытым вопрос о расположении энергетических уровней в нитрозооксидах. Исходя из расчетов (см. таблицу 35), разница в энергии между уровнями S_0 и T_2 составляет 5 ккал/моль, что говорит о возможности протекания ИКК в нитрозооксидах.

Выводы

1. Установлено, что обратимая изомеризация $R\text{-NO}_2 \leftrightarrow R\text{-NOO}$ в синглетных основном (S_0), первом возбужденном (S_1) и триплетных состояниях протекает в сторону образования нитросоединений. Механизм данной реакции для *транс* – конформации нитрозооксида заключается в отрыве атома кислорода от связи O-O с его последующим присоединением к атому N. Для *цис*- конформации нитрозооксида – в перераспределение связей O-O и N-O.

2. Изучен механизм фотоокисления пропилена и этилена до эпоксисоединений нитросоединениями в синглетном и триплетном состояниях. Установлено, что окисление происходит в два этапа:

а) Образование бирадикального комплекса;

б) Распад комплекса до эпокси- и нитрозосоединений.

Показано, что механизмы для всех трех исследуемых реакций однотипны. Установлено, что для молекул, находящихся в синглетном состоянии реакция в сторону образования оксопропилена и оксоэтилена не протекает.

3. Изучены механизмы реакций нитросоединений с серосодержащими соединениями на примере реакций $\text{SO}_2 + \text{RNO}_2^{**} \leftrightarrow \text{SO}_2^* + \text{RNO}_2^*$ и $\text{SO}_3 + \text{RNO} \leftrightarrow \text{SO}_2 + \text{RNOO} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{RNO}_2$ методом uB3LYP/6-31+G(d). Установлено, что реакции протекают в триплетном состоянии.

4. Общей чертой механизмов, изученных реакций – является перенос атома кислорода от нитросоединения к окисляемому веществу.

5. Показана близость расположения энергетических уровней триплетных и синглетных состояний в нитросоединениях и нитрозооксидах. Сделан вывод об уменьшении запрета перехода между уровнями различной мультиплетности в нитросоединениях и нитрозооксидах.

6. Сделано предположение об образовании *in situ* нитрозооксидных фрагментов в переходных состояниях в реакциях фотохимического окисления нитрозосоединений и серосодержащих соединений в присутствии нитросоединений.

Список литературы

1. Талипов М. Р., Хурсан С. Л., Сафиуллин Р. Л. Квантовохимическое моделирование реакции нитрозооксидов с олефинами // Химическая физика. - 2009. -Т.- 28. -№7. - С. 17-25.
2. Sawaki Y., Ishikawa S., Iwamura H. Reactivity of Nitroso Oxides. Oxygen Transfer as an Electrophilic Peroxy Radical // J. Am. Chem. Soc. 1987.- V. 109. - P. 584–586.
3. Чайникова Е. М., Хурсан С. Л., Сафиуллин Р. Л. Фенилнитрозооксид: кинетика образования и гибели // Доклады Академии наук. 2003. -Т. 390. -С. 796–798.
4. Чайникова Е. М., Хурсан С. Л., Сафиуллин Р. Л. Сильное влияние растворителя на реакционную способность полярных интермедиатов Х-О-О: изомеризация 4-(N,N-диметиламино)-фенилнитрозооксида // Доклады Академии наук. 2004. -Т. 396. -С. 793–795.
5. Зеленцов С. В., Щепалов А. А. Механизм фотоокисления органических азидов. Роль триплетного аддукта нитрена с кислородом // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. Серия Химия. 2001.- № 1. -С. 120–129.
6. С.В. Зеленцов, Н.В. Зеленцова, А.Б. Жезлов, А.В. Олейник, Фотоокисление органических азидов // Химия высоких энергий. 2000. -Т. 34. - №3. -С. 201-208.
7. Harder T, wessig P., Bendig J., Stosser R. Photochemical Reactions of Nitroso Oxides at Low Temperatures: The First Experimental Evidence for Dioxaziridines // J. Am. Chem. Soc., 1999. -Т.121. -С.6580-6588.
8. Gorner H. Photoreduction of 9,10-Anthraquinone Derivatives: Transient Spectroscopy and Effects of Alcohols and Amines on Reactivity in Solution // J. Phys. Chem. A 2002, -V.106, -P.5989-5998

9. Sawaki Y., Ishikawa S., Iwamura H. Reactivity of Nitroso Oxides. Oxygen transfer as an electrophilic peroxy radical // J. Am. Chem. Soc. 1987. -V. 109. -P. 584–586.
10. Чайникова Е. М., Фенилнитрозооксид: кинетика образования и гибели // Доклады Академии наук. - 2003. - Т. 390, N 6. - С. 796-798 .
11. Чайникова Е. М., Хурсан, С. Л. Сафиуллин Р. Л. Сильное влияние растворителя на реакционную способность полярных интермедиатов X-O-O: изомеризация 4- (N, N-диметиламино) фенилнитрозооксида // Доклады Академии наук. - 2004. -Т. 396. -N 6. -С. 793-795
12. Ishiguro K., Sawaki. Y. Structure and Reactivity of Amphoteric Oxygen Species // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 2000. -V. 73. -P. 535-552
13. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е., Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм) // Наука, М., 1974.
14. Назаров А. М., Чайникова Е. М., Крупин П. В., Хурсан С. Л. и Комиссаров В. Д.. Кинетика, продукты и механизм взаимодействия дифенилкарбонилоксида с сульфоксидами // Изв. АН. Сер. Хим. -2000. -№9. - С. 1504-1509.
15. Michael A. M., Dewar J. S., Ritchie J. P., Ground states of molecules. 65. Thermolysis of molecules containing NO₂ groups // J. Org. Chem. -1985.-Vol. 50. -No. 7,
16. С.В. Зеленцов, Н.В. Зеленцова, А.Б. Жезлов, А.В. Олейник, Фотоокисление органических азидов // Химия высоких энергий. -2000. -Т. 34. -№3. -С. 201-208.
17. Дж. Робертс, М. Касерио. Основы органической химии. Т. 2. М., Мир, 1978.
18. J. S. Brinen и B. Singh.. Electron Spin Resonance and Luminescence Studies of the reaction of Photochemically Generated Nitrenes with Oxygen. phosphorescence of nitrobenzenes // J. Am. Chem. Soc. - 1971. - Т. 93. - С. 6623-6629.

19. Ishikawa S., Nojima T., Sawaki Y., Reactivity of Nitrosodioxides: Effect of Polar Substituents and Reaction Mechanism // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1996. -No.1. -C. 127-132.
20. Ciccioli, P.; Cecinato, A.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M.; Zacchei, P.; Miguel, A. H.; Vasconcelos, P. de C. J. Geophys. Res. -1996, -V.101, -P. 19567.
21. Charlton J.L., Liao C.C., de Mayo P. Photochemical synthesis. XXXV. Addition of aromatic nitro compounds to alkenes // J.Am.Chem.Soc. 1971.-V.93.-P.2363.
22. Norambuena E., Olea-Azar, C. Rufsc A. M., Encinas M. V. Photoreduction of 4-substituted nitrobenzenes by amines // Phys. Chem ,2004. -V.6, -P. 1230–1235.
23. Charlton J. C., de Mayo P. Photochemical synthesis.19. The flash photolysis of unsaturated sultones // Can. J. Chem. 1968. –V. 46. –P. 1041-1042.
24. Depp D., Reaction of aromatics nitrocompounds via excitedtriplet states // Top.Curr.Chem.-1975.-V.55.-P.51-85.
25. Cohen S.G., Parola A., Parsons,Jr. G.H., Photoreduction by amines.// Chem.Rev.,-1973.-V.73.-No.2.-P.141-161.
26. Dopp D., Structure-Reactivity Correlation of Photochemical Reactions in Organic Crystals: Intramolecular Hydrogen Abstraction in an Aromatic Nitro Compound// j. chem. soc. perkin trans. II 1987. -p.1153-1158.
27. Wabbels G.G., Halverson A.K., Oxman J.D., van de Bruyn H., J.Org.Chem.-1985. -V.60.-P.3814.
28. Yip R.W., Sharma D.K., Giasson R., Gravel D., Photochemistry of the Re o-nitrobenzyl system in solution. Evidence for singlet state hydrogen abstraction // J.Phys.Chem.-1984.-V.88.-P.5770.
29. Add F.M. Latif El, Barsy M.A., Rady E.A., Hassan M.E., Maghraby M.E., Photochemical behaviour of 2-halogenoanilines in aqueous solution // Y.Photochem.and Photobiol. A: Chem.-1999.-V.121.-P.111-117.

30. D.Dopp, Photochemical reactivity of the nitro group in organic photochemistry and photobiology, W.H.Horspool (Ed.). Ch.81.CRS Press. Boca Raton. Pilsen Song.-1995.-Vol.81.-P.1019.
31. Ельцов А.В., Кузнецова Н.А., Фролова А.Н., Межмолекулярное фотовосстановление ароматических нитросоединений // ЖОХ.-1971.-Т.7.-С.817.
32. Bunce N.J., Barltrop J.A., Thomas A., J.Chem.Soc., Organic photochemistry. Part IV. Photonucleophilic substitution reactions of monosubstituted benzenes // 1967. -P.1147.
33. Barltrop J.A., Bunce N.J., Organic photochemistry. Part VIII. The photochemical reduction of nitro-compounds // J.Chem.Soc.C.-1968. P.1467-1474.
34. Dopp D., Reactions of aromatic nitro compounds *via* excited triplet states // Chem.Ber. Top. Curr. Chem.,- 1975,-V. 55,-P. 49–85
35. Takami M., Matsuura T., Saito I., Photochemical reaction of aromatic nitro compounds with aromatic amines // Tetrahedron Lett.-1974.-V. 8.-P.661-662.
37. Dopp D., Heufer J., N-Demethylation of N,N-dimethylanilines by photoexcited 3-nitrochlorobenzene // Tetrahedron Lett.-1982.-V.23.-P.1553-1556.
38. Fawi M., Abd F.M. Latif El, Solar and ultraviolet N-dealkylation of N,N-dimethylaminobenzylidene malonic acid derivatives viz photoexcited polycyclic nitroaromatic compounds, J.Photochem.Photobiol.A // Chemistry.-2001.-V.141.-P.241-245.
39. Dopp D., Photochemical reactivity of the nitro group, in CRC // Tetrahedron Lett.-1974.-V.24.-P.2137
40. Ashok K.N., Photopolymerization of methyl methacrylate using crystal violet lactone – nitrobenzene complex as initiator // Indian J.Chem.Sect.A.: Inorg., Bionorg., Phys., Theor., Anal. Chem. -1994. -V.33.-No.7.-P.658-660.

41. Leersum van A.M., Tindel C., Zelfde van't M., Lugtenburg J. // Recl.Trav.Chim.Pay-Bas. -1987.-V.106.-P.120.
42. Hamanone Kumao, Nakayama Toshihiro, Kajiwara Kanji, Yamanaka Shigenobu, Ushida Kiminori, Photophysics and photochemistry of nitroanthracenes. Part 2. Primary process in the photochemical reaction of 9-nitroanthracene studied by steady state photolysis and laser photolysis // J.Chem.Soc., Faraday Trans.-1992.-V.88.-No.21.-P.3142-3152.
43. Kosmidis C., Ledingham K.W.D., Kilic H.C., CannyT.Mc, Singal R.P., Langley A.J., Shaikh W., On the fragmentation of nitrobenzene and nitrotoluenes induced by a femtosecond laser at 375 nm // J.Phys.Chem.A.-1997.-V.101.-No.12.-P.2264-2270.
44. Meer, N., Polany,M// z. physik. -1932. -chem. –V.19b, -P.171
45. Wan P., Yates K., Photoredox chemistry of nitrobenzylalcohols in aqueous solution. Acid and base catalysis of reaction // Can.J.Chem.-1986.-V.64.-P.2076.
46. Wan P., Muralidharan S., ESR studies of photogenerated nitrobenzyl carbanions in aqueous solution // J.Am.Chem.Soc. -1988.-V.110. -P.4336.
47. P.Wan, M.J.Davis, Photoaddition of water and alcohols to 3-nitrostyrenes. Structure reactivity and solvent effects // J.Org.Chem. -1989.-V.54. -P.1354.
48. Morrison J., Osthoff H., Wan P., Enhanced photoreactivity of the nitrophenyl chromophore // Photochem.Photobiol.Sci.-2002.-V.1.-P.22-23.
49. Hurley R., Testa A.C., Triplet-state yield of aromatic nitro compounds // J. Am. Chem. Soc.,-1949.- V. 90, P.1929.
50. Rusakowicz R., Testa A.C., Phosphorescence study of nitronaphthalenes // Spectrochim. -1971. -V. 27A, -P.787 .
51. Capellos C., Porter G. // J. Chem. Soc, Faraday Trans. II. 1974.-V. 70 -P.1159 .

52. Hurley R., Testa A. Triplet-state yield of aromatic nitro compounds // J. Am. Chem. Soc. -1966. -V.55.- P. 4330.
53. Obi K., Bottenheim J., Tanaka I., The photoreduction of 2-nitronaphthalene in 2-propanol // Bull. Chem. Soc. Japan. -1973. -V.46, -P.1060.
54. Barltrop L., Bunce N., The photochemical reduction of nitro-compounds // J. Chem. Soc., -1968. - P. 1467.
55. Zelentsov S.V., Zelentsova N.V., Shchepalov A.A. The substrate – oxygen adducts in the organic azides photooxidation // ICP-XX Conference. Moscow, Russian, -2001. -P. 591 – 592.
56. Charlton J.L., Liao C.C., de Mayo P. Photochemical synthesis. The addition of aromatic nitro compounds to alkenes // J.Am.Chem.Soc. -1971. -V. 93. -No. 10. - P. 2463 – 2471.
57. Dopp D. Reaction of aromatic nitro compounds via excited triplet states // Top.Cur.Chem. -1975. -V. 55. -P. 49 – 85.
58. Cohen S.G., Parola A., Parsons G.H. Photoreduction by amines // Chem.Revs. -1973. -V. 73. -No. 2. -P. 141 – 161.
59. F. Plaza-Medina, William Rodríguez-C_ordoba, Rodrigo Morales-Cueto,† and Jorge Peon// J. Phys. Chem. A 2011, 115, 577–585
60. Duling D.R. Simulation of multiple isotropic spin-trap ESR spectra // J.Magn.Reson.B. -1994. -V.104. -P. 105 – 110.
61. Briner J.S., Singh B. Electron spin resonance and luminescence studies of the reaction of photochemically regenerated nitrenes with oxygen. Phosphorescence of nitrobenzenes // J.Am.Chem.Soc. -1971. -V. 93. -No. 24. -P. 6623 – 6629.
62. Barltrop J.A., Bunce N.J., Organic photochemistry. Part 8. The photochemical reduction of nitro-compounds // J.Chem.Soc. -1968.-P.1467-1474.
63. Levy. N., Cohen M.D // J.C.S. Perkin Trans. -1979,-V.2.-P.553.
64. Cu A., Testa A.C. Evidence for electron transfer in the photoreduction of aromatic nitro compounds // J. Am. Chem. Soc.-1974.-V.9.-P.6698
65. Trotter W., Testa A.C. Photoreduction of aromatic nitro compounds by tri-n-butylstannane // J.Am.Chem.Soc.-1968.-V.90.-P.7044.

66. Testa A. C., Reinmuth W. H. Mechanism of o-Nitrophenol Reduction by Chronopotentiometry // *J. Am. Chem. Soc.*, -1961, -V.83(4). -P. 784–786
67. Dopp D., Reactions of aromatic nitrocompounds via excited triplet states // *Top.Curr. Chem.* -1975. -V.55. -P.51-85.
68. Cantos A., Marquet J., Moreno-Mailas M., Castella A. // *Tetrahedron.*-1988.-V.44.-P. 2607.
69. Cantos A., Marquet J., Moreno-Mailas M., Gonzalez-Lafont A., Lluch J.M, Bertrim J // *J. Org. Chem.* -1990, -V.55, -P.3303.
70. Van Eijk A.M.J., Huizer A.H., Varma C.A., Marquet J // *J. Am. Chem. Soc.*-1989,-V.111. -P.88.
71. Pleixats R., Marquet J., The photosubstitution of 2-fluoro-4-nitroanisole with n-hexylamine. Evidence of two different triplet excited states in a dual mechanistic pathway // *Tetrahedron.* -1990. -V.46, -P.1343.
72. Dopp D., Muller D., Photochemistry of aromatic nitrocompounds.XIII. Photoreduction of sterically hindered nitrobenzenes in aliphatic amines // *Recl.Trav.Chim.Pays-Bas.* - 1979,-V.98, P. 297-302.
73. Sundarajan K., Ramakrishnan V., Kuriakose J.C. // *Indian J. Chem., Sect. B,* -1983, -V. 22B, -P. 257.
74. Ming Ge, Changsheng Guo, Xingwang Zhu, Lili Ma, Zhenan Han, Wei Hu, Yuqiu Wang., photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO/TiO₂ composites // *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China* September. - 2009, -V. 3, -Iss. 3, -P. 271-280
75. Лобачев В.Л., Рудаков Е.С, Кинетика, субстратная селективность и механизмы взаимодействия алканов и алкилбензолов с пероксиазотистой кислотой в газовой фазе и растворе // *Кинетика и катализ.* -2000. -Т.41. -№ 2.-С.208-217.
76. Dopp D., Photochemical reactivity of the nitro group in organic // *J. Photochemistry and photobiology* - 1995.-Vol.81.-P.1019.
77. Yip R.W., Sharma D.K., Giasson R., Gravel D., The reactive state in the photorearrangement of o-nitrobenzaldehyde // *Res. Chem. Intermed.* -1989. -V. 11.

-P.109-116.

78. Ishikawa S., Nojima T., Sawaki Y., Chem J. Soc., Perkin Trans.2.-1996.-No.1.-P.127-132.

79. Takami M, Matsuura T., Saito I., Photochemical reaction of aromatic nitro compounds with aromatic amines // Tetrahedron Lett.-1974.-V. 8. -P. 661-662.

80. DeKock R.L., McGuire M.J., Piecuch W.D. et al // J. Phys. Chem. A.-2004.-V. 108. -P. 2893 – 2903.

81. Talipov M.R.; Ryzhkov A.B.; Khursan, S.L.;Safiulin,R.L.; et.all. Theoretical investigation of the electronic spectra of aromatic nitrosooxides with allowance for solvent effects // J. Struct. Chem.- 2006. -V 47(6). - P.1062-1069.

82. Gravel D., Giasson R., Blanchet D., Yip R.W., Sharma D.K. Photochemistry of the *o*-nitrobenzyl system in solution: effects of O...H distance and geometrical constraint on the hydrogen transfer mechanism in the excited state // Canadian Journal of Chemistry, -1991, -V.69(8).,-P. 1193-1200

83. Wettermark G., Hadjoudis E., Tsoka A. // J. Photochem. -1978, -V.8,-P. 233-238.

84. Previtali C.M.. Triplet-state properties of *N,N*-dimethylaniline: laser flash photolysis study // Journal of Photochemistry. - 1985. -V. 31, -Iss. 2–3, -P. 233–238

85. Joseph J. Belbruno, Gari Siuzdak, simon north, multiphotone induced chemistry of phenol in hexane at 266nm // Laser chem. -1990. –V. 10-P.177-184.

86. Glenewinkel-Meyer T., Crim F.F., The isomerization of nitrobenzene to phenylnitrite //J.Mol.Struct. -1995. -V.337. -P.209-224.

87. Tsang W., Robaugh D., Mallard W.G., Single-pulse shock-tube studies on C-NO₂ bond cleavage during the decomposition of some nitro aromatic compounds // J.Phys.Chem.- 1986.-V. 90.-P.5968.

88. Galloway D.B., Bartz J.A., Huey L.G., Crim F.F., Pathways and Kinetic Energy Disposal in the Photodissociation of Nitrobenzene // J.Chem.Phys. -1993. - V. 98. -P. 2107.

89. Galloway D.B., Glenewinkel-Meyer T., Bartz J.A., Huey L.G., Crim. F.F., The Kinetic and Internal Energy of NO from the Photodissociation of Nitrobenzene // J.Chem.Phys. -1994. - V. 100. -P. 1946.
90. Marshall A., Clark A., Jennings R., Ledingham K.W.D., Sander J., Singhal R.P., Laser-induced dissociation, ionization and fragmentation processes in nitroaromatic molecules // Int.J.Mass Spectrom. Ion Processes. 1992.- V.116.- P.143.
91. Marshall A., Clark A., Ledingham K.W.D., Sander J., Singhal R.P., Laser ionisation studies of nitroaromatic and NO_x(x = 1 or 2) molecules in the region 224–238 nm // Int.J.Mass Spectrom. Ion Processes. -1993. -V.125.-P. R21-R26.
92. Kosmidis C., Ledingham K.W.D., Clark A., Marshall A., Jennings R., Sander J., Singhal R.P., On the dissociation pathways of nitrobenzene // Int.J.Mass Spectrom. Ion Processes, -1994.-V. 135.-P. 229.
93. Wodtke A.M., Hintscha E.J., Lee Y.T., Infrared multiphoton dissociation of three nitroalkanes // J.Phys.Chem. - 1986. - V.90. - P.3549.
94. Veken B.J., Maas R., Gurgis G.A., Stidham H.D., Sheehan T.G., Durig J.R. Infrared spectrum, ab initio calculations, barriers to internal rotation and structural parameters for methyl nitrite // J.Phys.Chem. - 1990. - V. 94. - P.4029.
95. Saxon R.P., Yoshimine M., Theoretical study of nitro–nitrite rearrangement of CH₃NO₂ // Can. J. Chem. -1992.- V.70. -P.572.
96. Nagakura S., Kojima M., Maruyama Y. Electronic spectra and electronic structures of nitrobenzene and nitromesitylene // J.Mol.Spectrosc. -1964. -V.13.- P.174.
97. Talipov M. R., Khursan S. L., Safiullin R.A., A new intramolecular transformation of aromatic nitroso oxides // Russian Journal of Physical Chemistry A. -V.86.-N.2.-P.235-243
98. Щепалов А.А. Зеленцов С.В. Игнатов С.К. Разуваев А.Г. Квантово-химическое изучение свойств радикальных N-гидроперекисей RNOOH //

Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. -2000. -№ 1.-
С. 103–115.

99. Brinen S., Singh B., ESR and phosphorescence spectra of the triplet states of phenyl s-triazines and phenyl benzenes // J. Am. Chem. Soc. - 1971. -V. 93. -P. 6623-6629.

100. Davies M., Spiers N. A. An infrared study of the methylhydroxylamines // J. Chem. Soc. -1953. -P. 3971-3988.

101. Norambuena, E. Olea-Azar, C. Rufs A. M., Encinas M. V. Photoreduction of 4-substituted nitrobenzenes by amines // Phys. Chem. - 2004,-V. 6, -P. 1230-1235

102. Вацуро К. В. // Л., -1976, -с. 200-204;

103. Witold D., Bieńkowski T., Kozłowska D., Zimnicka M. Aromatic nucleophilic substitution (S_NAr) Reactions of 1,2- and 1,4-halonitrobenzenes and 1,4-dinitrobenzene with carbanions in the gas phase // Journal of the American Society for Mass Spectrometry. - 2007. -V. 18. -Iss. 8. -P. 1351–1363

104. Norambuena E., Olea-Azar C., Rufs A. M., Encinas M. V. Photoreduction of 4-substituted nitrobenzenes by amines // Phys. Chem. -2004. –V.6. –P. 1230-1235

105. Талипов. М. Р., Хурсан С. Л., Сафиуллин Р. Л. Квантовохимическое моделирование реакции нитрозооксидов с олефинами // Химическая физика. - 2009. -Т. 28, -№ 7. - С. 17-25.

106. Талипов М.Р., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Новая внутримолекулярная трансформация ароматических нитрозооксидов // Журнал физической химии. - 2012. -Т. 86. -№ 2. -С. 292-301

107. Птицына А.А., Талипов М.Р., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Роль триплетной формы молекул в реакциях рекомбинации нитрозооксидов // Всероссийская научная конференция «Химическая кинетика окислительных процессов. Окисление и антиокислительная стабилизация». XII

Всероссийская научная конференция по химии органических и элементоорганических пероксидов «Пероксиды-2009». Уфа 2009.

108. Сафиуллин, Р.Л., Хурсан, С.Л., Чайникова, Е.М., Данилов, В.Т., Влияние строения реагентов на константы скорости реакции ароматических нитрозооксидов с олефинами // Кинетика и катализ.- 2004.-Т.45. -№4. -С. 680-688.

109. Srinivasan A., Kebede N., J.E. Saavedra // J. Am. Chem. Soc. -2001. - V.123. - P.5465-5472.

110. Liu, J., Hadad, M.C. and Platz S. The Reaction of Triplet Nitrenes with Oxygen: A Computational Study // Organic Letters. -2005. - Т.7, - № 4. - С. 549-552.

111. Зеленцов, С.В., Щепалов, А.А. Механизм фотоокисления органических азидов. Роль триплетного аддукта нитрена с кислородом // Вестник Нижегородского университета им. Н.И.Лобачевского. Серия Химия. -2001. - Т. 1. - С. 120-129.

112. 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.
113. Peng C., Ayala P. Y., Schlegel H.B., Frisch M.J. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states // J. Comp. Chem. – 1996. -V. 17. -P. 49
114. Peng C., Schlegel H.B. Combining synchronous transit and quasi-newton methods for finding transition states // Israel J. Chem. -1994. -V. 33. -P. 449
115. Lab Gaussian transition states . Transition states.// [Электронный ресурс], URL: <http://scienide2.uwaterloo.ca/~nooijen/Chem-440-computational/>
116. Николаева Е.В., Храпковский Г.М., Шамов А.Г. способы задания геометрии химических соединений для программы gaussian // Учебное пособие, Казань, Изд-во КНИТУ. - 2013
117. Laursen S. L, Grace J. E., DeKock R. L., Spronk S. A. Reaction of NH (X) with Oxygen in a Solid Xenon Matrix: Formation and Infrared Spectrum of Imine Peroxide, HNOO // J. Am. Chem. Soc. - 1998. - V. 120. - P. 12583-12594.
118. «Самаркина А.Б. Катализируемое основаниями Льюиса 1,3 – диполярное циклоприсоединение диазосоединений к С=С связи. Теоретическое изучение // Автореферат. -2010.
119. Huber K.P., Herzberg G., Molecular spectra and molecular structure // IV. Constants of Diatomic Molecules. -1979. -V. 4.
120. Chase, M. W., Jr.; Davies, C. A.; Downey, J. R., Jr.; Frurip, D. J.; McDonald, R. A.; Syverud, A. N. J. Phys. Chem. Ref. Data 1985, 14, Suppl. 1; JANAF Thermochemical Tables // J. Phys. Chem. - 1986, -V. 90, -P. 2574.
121. Srinivasan A., N. Kebede, J. E. Saavedra, A.V. Nikolaitchik, D.A. Brady, E. Yourd, K. M. Davies, L. K. Keefer, J.P. Toscano. Chemistry of the Diazeniumdiolates. 3. Photoreactivity // J. Am. Chem. Soc.- 2001. - V. 123. - P. 5465–5472.
122. Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Фенилнитрозооксид: кинетика образования и гибели // Доклады АН. - 2003. - Т.390. - №6. - С. 796-798.

123. Safiullin R.L., Khursan S.L., Chainikova E.M. Peroxide intermediates of olefin ozonolysis – carbonyl oxides: kinetics of reactions // In: Peroxides at the Beginning of the Third Millenium. Ed. V.L. Antonovsky, et al. Nova Sci. Publ., Inc. - 2004. – P.. 221-237.
124. Ishikawa S., Nojima T., Sawaki Y., Reactivity of Nitrosodioxides: Effect of Polar Substituents and Reaction Mechanism // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. - 1996. -No.1. -P. 127-132.
125. Зеленцов С.В., Зеленцова Н.В., Жезлов А.Б., Олейник А.В., Фотоокисление органических азидов // Химия высоких энергий. -2000. -Т. 34. - №3. - С. 201-208.
126. Charlton J. L., De Mayo P. Photochemical synthesis.19. The flash photolysis of unsaturated sultones // Canadian Journal of Chemistry. -1968,-V.46(1). -P.55-60
127. Charlton J.L., Liao C.C., de Mayo P. Photochemical synthesis. XXXV. Addition of aromatic nitro compounds to alkenes // Journal of the American Chemical. -1971. –iss. 10. -P. 2463-2471.
128. Harley R., Tesla A.C. Triplet-state yield of aromatic nitro compounds // JACS, -1949. -V. 90.- P.1949-1952
129. Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. – М.: Мир, -1978.