

На правах рукописи



ПЛЕХОВИЧ СЕРГЕЙ ДМИТРИЕВИЧ

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

02.00.04 – физическая химия
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2014

Работа выполнена на кафедре фотохимии и спектроскопии
Федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И.
Лобачевского» (ННГУ)

Научный руководитель: доктор химических наук, заведующий
кафедрой фотохимии и спектроскопии
ФГБОУ ВПО «Нижегородский
государственный университет им. Н.И.
Лобачевского»
Зеленцов Сергей Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
кафедры технологии электрохимических
производств и химии органических веществ
ФГБОУ ВПО «Нижегородский
государственный технический университет
им. Р.Е. Алексеева»
Гринвальд Иосиф Исаевич

доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник ФГБУН
«Институт металлоорганической химии им.
Г. А. Разуваева» РАН, Нижний Новгород
Кетков Сергей Юльевич

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный
архитектурно-строительный университет»

Защита состоится _____ г. в _____ ч на заседании
диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при ФГАОУ ВО
«Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по
адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2, Зал научных
демонстраций.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке
Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского.

Автореферат разослан _____ г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. Изучение механизма реакции переноса атома кислорода актуально.

Актуальным является изучение механизмов окисления предельных и непредельных углеводородов, серусодержащих 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 нитрозооксидов в основных и возбужденных состояниях. Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Проверка гипотезы о возможном образовании нитрозооксидов 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 $R = H, OH, Ph$ 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 серусодержащими соединениями, на примере реакций с SO_2 методом uB3LYP/6-31+g(d). Изучение механизмов реакций нитросоединений с серусодержащими 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 нитрозооксидных фрагментов в ходе фотохимических реакций нитросоединений с серусодержащими 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 серусодержащими 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 из себя 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 эпокси соединений 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 С-Н 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 серусодержащими 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 и Приложения. Работа содержит 35 таблиц и 20 рисунков. Список литературы включает 129 ссылок на работы российских и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационной работы, дается ее краткая характеристика, формулируются цели и задачи исследования, а также основные положения, выносимые на защиту.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Первая глава посвящена краткому литературному обзору экспериментальных и теоретических данных по тематике диссертационной работы. Рассмотрены особенности строения и реакционная способность нитросоединений в основных и возбужденных состояниях. Подробно проанализировано современное состояние исследований в области фотоокисления органических соединений в присутствии нитросоединений. Описаны реакции изомеризации, отрыва атома водорода, нитро-нитритная перегруппировка, переход нитросоединений в *аци*-форму. Рассмотрены работы, посвященные фотохимическим реакциям нитросоединений и нитрозооксидов с субстратами различной химической природы. Имеется раздел, посвященный квантово-химическим методам исследования. Изложена суть методов поиска переходных состояний, таких как TS, QST2 и QST3.

Глава 2. МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Вторая глава диссертационной работы посвящена методологии проведения квантово-химических расчетов, в том числе азот-содержащих соединений. В ней описан выбор базисных наборов функций в разложении МО ЛКАО для квантово-химического исследования объектов и реакций, относящихся к тематике диссертационной работы. Критерием выбора метода является наилучшее соответствие расчетных геометрических параметров исследуемых объектов реакции с экспериментальными данными. Однако, при выборе метода необходимо учитывать не только точность расчета, но и время,

которое затрачивается на его проведение (Таблица 1). Из таблицы 1 видно, что лучшая сходимость расчетных геометрических параметров с экспериментальными для данного типа молекул получается при расчетах методом uHF/6-31g(d). Однако, метод Хартри-Фока не учитывает корреляцию электронов и при увеличении их количества возникают существенные отклонения теории от эксперимента. Не менее важным обстоятельством является то, что применение метода uHF/6-31g(d) приводит к большой ошибке в определении частот колебаний, а значит и в определении величин потенциального барьера для химических реакций. Вторым по точности является метод - B3LYP/6-311++g(3df,3pd). Но время расчета для оптимизации геометрии молекулы составляет 3565 с, что достаточно много, если планируется производить расчет переходного состояния. В качестве основного метода для реакции изомеризации нитросоединений в нитрозооксиды использован метод uB3LYP/6-311+g(d); для фотоокисления олефинов нитросоединениями - uB3LYP/6-31+g(d); для фотоокисления серосодержащих веществ нитросоединениями - uB3LYP/6-31+g(d), для уточненного расчета возбужденных состояний - Casscf(6,5)/6-31g(d) и Casscf(6,6)/6-31g(d).

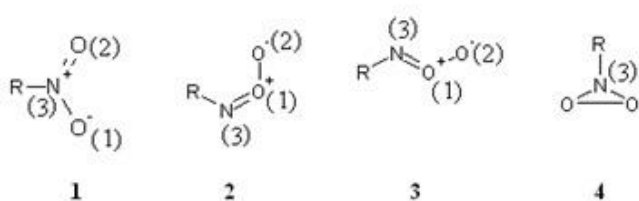
Таблица 1. Сравнение методов расчетов для нитрометана

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
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	0.1224	0.0925	-

*- r(O-O) , нм и r(N - O),нм – длины связей O-O и N-O, соответственно;**- На компьютере Intel Core 2 Duo 2.33GHz/4GB

Поиск геометрического строения переходных состояний проведен при помощи процедур QST2 и QST3 из программного комплекса Gaussian03. Критерием корректности результатов расчета переходных состояний служило наличие только одной мнимой частоты для соответствующей молекулярной системы. Правильность нахождения пути реакции определяли при помощи восстановления координаты реакции в рамках метода IRC.

Глава 3. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ НИТРОЗОКСИДОВ В НИТРОСОЕДИНЕНИЯ



Третья глава посвящена исследованию реакций изомеризации нитросоединений (1) в нитрозооксиды (2-4).

Таблица 2. Результаты расчета изомеризации нитрометана в соответствующий нитрозооксид и переходное состояние методом uB3LYP/6-311g+(d)

Свойство ^{*)}	Конфор-я	Нитросоединение	Нитрозооксид	ПС
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
чμ, D		3.3542	3.0568	2.8889

- E – электронная энергия молекулы (в атомных единицах), μ – ее дипольный момент (в дебаях)

В качестве модельных объектов использованы нитрометан, HNO_2 , азотная кислота. В таблице 2 приведены результаты расчета реакции изомеризации нитрометана в соответствующий нитрозооксид в синглетном и триплетном состояниях.

Для молекул нитросоединения и нитрозооксида обнаружено, что в реакции изомеризации нитросоединения в нитрозооксид, происходит увеличение длины связи $\text{O}(1) - \text{O}(2)$ до

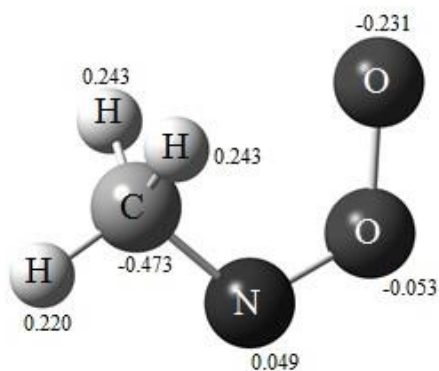


Рис. 16 Распределение электронной плотности в нитрозооксиде(S_0)

0.1884 нм в синглетном состоянии и до 0.2625 нм в триплетном для *транс* – конформации.

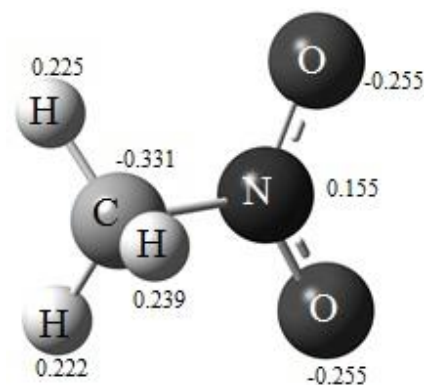


Рис. 1а Распределение электронной плотности в нитросоединении(S_0)

Кроме того, в триплетном состоянии происходит увеличение спиновой плотности на атоме $\text{O}(2)$ до

1.568. Таким образом, механизм данной реакции

заключается в отрыве атома $\text{O}(2)$ от атома $\text{O}(1)$, что подтверждается увеличением длины связи в

переходном состоянии, а также в насыщении атома кислорода $\text{O}(2)$ спиновой

плотностью по величине соответствующей атому в дублетном состоянии, и в

его дальнейшем присоединении к атому $\text{N}(3)$, с образованием связи $\text{N}(3) - \text{O}(2)$.

Изомеризация нитрозооксида, находящегося в *цис*- конформации по сравнению

с *транс*-конформацией имеет другой механизм. Значительного изменения

длины связи $\text{O}(1) - \text{O}(2)$ не наблюдается, как для участников, находящихся в

синглетном, так и в триплетном состояниях. Однако, имеет место

перераспределение связей: связь $\text{O}(1) - \text{O}(2)$ разрывается, и тут же образуется

новая связь $\text{N}(3) - \text{O}(2)$. 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. 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.

Из таблицы 3 видно, что реакция в триплетном состоянии может протекать сравнительно легко, как в прямом, так и в обратном направлениях. В синглетном состоянии она протекает лишь при повышенных температурах. На основании полученных результатов сделаны следующие выводы: 1) Реакции, как в синглетных, так и триплетных состояниях исходных и конечных продуктов идут преимущественно в сторону образования нитросоединений; 2) Реакция изомеризации легче протекает в триплетных состояниях исходных и конечных продуктов; 3) В триплетных состояниях молекул (с R= H, OH) реакция изомеризации идет в сторону образования нитросоединений самопроизвольно.

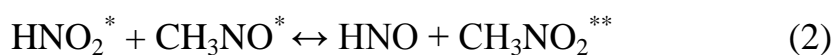
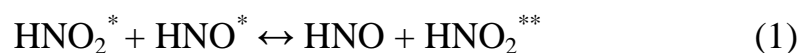
Таблица 3. Энергии активации (E_a) изомеризации нитрометана в соответствующий N – нитрозооксид

Конформация нитрозооксида	E_a , ккал/моль		Мнимая частота, см^{-1}
	Прямая реакция	Обратная реакция	
Состояние S_0			
<i>Транс</i>	94.41	25.09	1129
<i>Цис</i>	56.60	42.54	817
Состояние T_1			
<i>Транс</i>	30.60	3.17	93.69
<i>Цис</i>	29.83	2.63	173

Последний вывод нашел экспериментальное подтверждение в работе [1].

Глава 4. Фотоокисление нитрозосоединений в присутствии нитросоединений

Четвертая глава посвящена изучению механизма фотохимического окисления нитрозосоединений нитросоединениями в синглетном и триплетном состояниях методом компьютерного моделирования. Реакцию можно изобразить при помощи следующих схем:



Звездочкой «*» обозначен атом кислорода перемещающийся из нитро- в нитрозогруппу

На Рис. 2 изображено переходное состояние, полученное для реакции (1). В

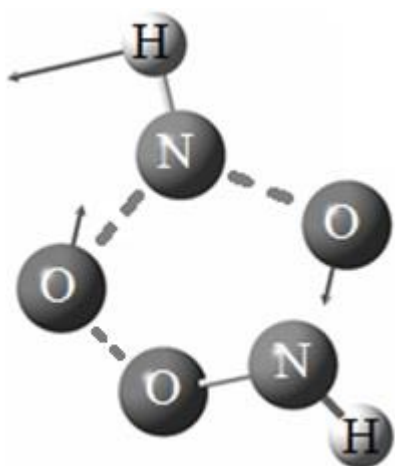


Рис 2. Переходное состояние реакции 1

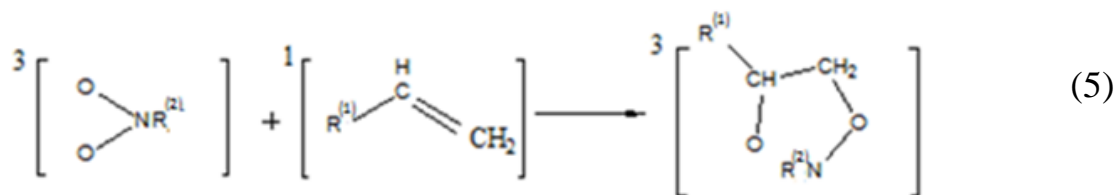
триплетном состоянии значение мнимой частоты $1412i \text{ см}^{-1}$. Согласно векторам смещения атомов механизм заключается в переносе атома кислорода от нитросоединения к нитрозосоединению, причем энергия активации данной реакции в триплетном состоянии составляет 1.66 ккал/моль. В синглетном состоянии она равна 86.40 ккал/моль. Кроме того, следует отметить тот факт, что в переходном состоянии наблюдается образование нитрозооксидного фрагмента.

Таким образом, исходя из энергий активации реакций фотохимического окисления нитрозоединений в присутствии нитросоединений, можно сделать вывод о том, что результаты расчета имеется большая вероятность триплетного пути, и одним из возможных механизмов реакции является преимущественный разрыв одной из N-O групп, т.е. перераспределение связей N-O. Также важно отметить, что реакция протекает через образование нитрозооксидов.

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

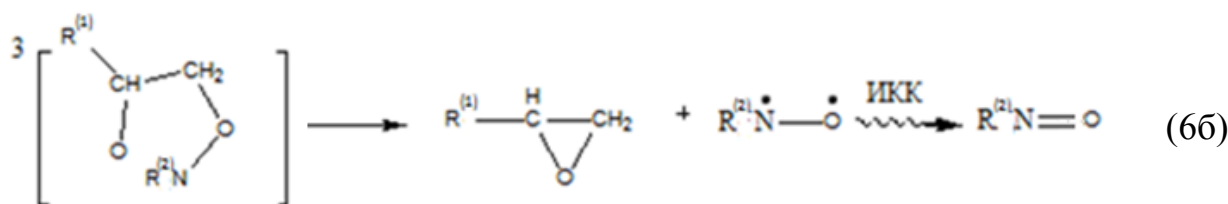
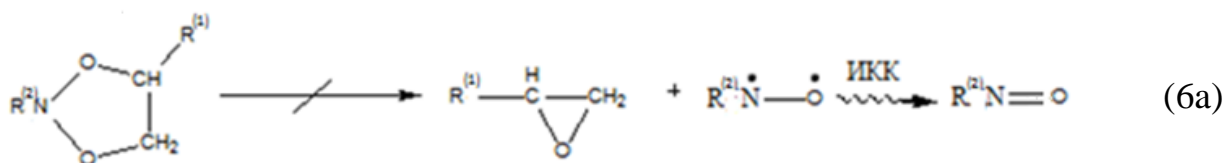
Пятая глава посвящена изучению механизма фотоокисления олефинов до эпокисоединений. Проведено квантово-химическое моделирование фотоокисления олефинов на примере взаимодействия пропилена с CH_3NO_2 и PhNO_2 , а также этилена с PhNO_2 в рамках метода uB3LYP/6-31g+(d) . Рассмотрим схему окисления пропилена нитрометаном, когда исходные вещества и продукты реакции находятся в триплетном состоянии. Реакция протекает в две стадии.

На первой стадии происходит присоединение CH_3NO_2 или PhNO_2 к пропилену или этилену в триплетном состоянии:



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

Вторая стадия является дальнейшим превращением продукта первой стадии в эпокисоединение и нитрозопроизводное. Продукты и исходные вещества могут находиться как в синглетном (6а), так и в триплетном (6б) состоянии.

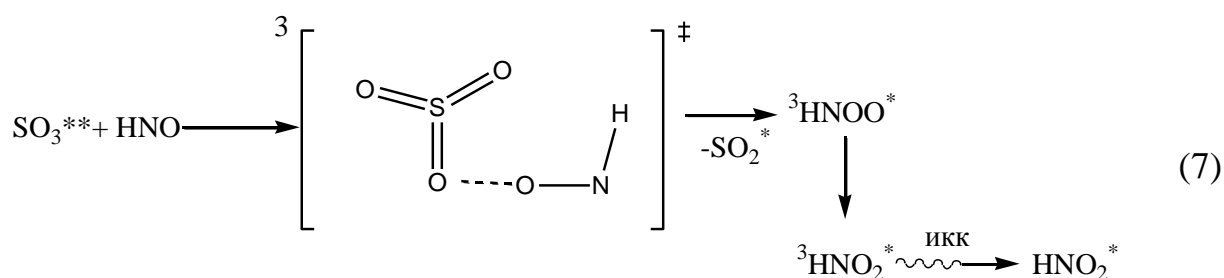


Реакция 6а, в которой исходные вещества и продукты находятся в синглетном состоянии, в сторону образования окисей не протекает. Это связано, по-видимому, с тем, что циклическое состояние более выгодно по энергии, чем окись пропилена или этилена. В триплетном же состоянии циклическое соединение не образуется, и выгодными по энергии становятся искомые продукты реакции - эпокисоединения. Значения энергии активации для стадии 1 в триплетном состоянии 21.99 ккал/моль. Для реакции 6а $E_a=$

52.03 ккал/моль, а для реакции 6б $E_a=2.26$ ккал/моль. Таким образом, образование окисей этилена или пропилена происходит лишь для участников, находящихся в триплетном состоянии.

Глава 6. Изучение фотохимического окисления серосодержащих веществ нитросоединениями

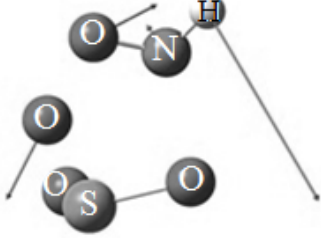
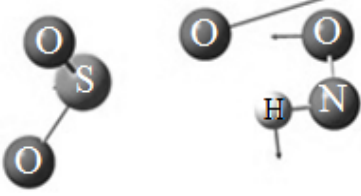
Шестая глава посвящена изучению окислению оксида серы (IV) нитросоединениями. Для объяснения полученных нами расчетных данных предложена реакционная схема (7).



икк – интеркомбинационная конверсия

Реакция 7 является отрывом атома кислорода от триплетного триоксида серы и перенос его к молекуле нитрозосоединения. В ходе ее возможно также образование нитрозооксида в триплетном состоянии с последующей перегруппировкой в нитросоединение. Иначе говоря, реакция SO_2 с HNO_2 не приводит к образованию SO_3 и HNO . В таблице 6 приведены характеристики переходных состояний и энергетические характеристики соответствующих реакций в синглетном и триплетном состояниях.

Таблица 6. Переходные состояния в рассматриваемых реакциях

Синглетное переходное состояние, мнимая частота $537i \text{ см}^{-1}(S_0)$	Состояние молекулы	E_a , ккал/моль	Триплетное переходное состояние, мнимая частота $462i \text{ см}^{-1}(T_1)$
	S_0	27.47	
	T_1	1.45	

Стрелками указаны вектора смещений атомов. При рассмотрении направлений смещения атомов можно легко видеть, что атомы смещаются в сторону образования продуктов реакции. Кроме того, в таблице 6 указаны частоты мнимых колебаний и энергии активации. Реакция протекает преимущественно в триплетном состоянии.

Глава 7. Возможность образования нитрозооксидов в ходе реакции

Седьмая глава посвящена рассмотрению механизма образования нитрозооксидов на примере реакции взаимодействия нитросоединения с нитрозосоединением.



При моделировании вышеуказанной реакции, а также однотипных ей, можно отметить, что в переходном состоянии образуется соединение, имеющее геометрию, сходную с нитрозооксидом.



Рис 3а. Нитрозооксид (S_0)

Оптимальная геометрия нитрозооксидов, соответствующая минимуму энергии, показана на Рис. 3а и Рис. 3б.

б. При дальнейшем изучении геометрии, а также рассчитанных ИК- спектров переходных состояний выявлены сходство в строении и колебаниях групп атомов нитрозооксидного

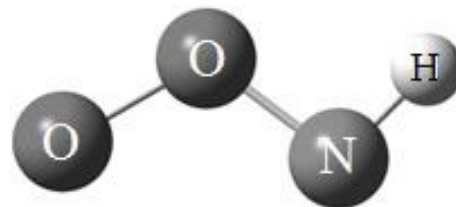


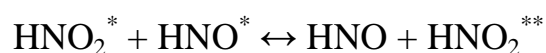
Рис 3б. Нитрозооксид (T_1)

фрагмента в переходном состоянии и изолированного нитрозооксида. Расчет проводили методом uB3LYP/6-311+g(d)*. Результаты показаны в таблице 7.

Таблица 7. Таблица геометрических параметров нитрозооксидов в S₀ и T₁

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) (синглет)	0.1293	0.1275	1279	1116	164
uB3LYP/6-311g+(d) (триплет)	0.1328	0.1427	829	1061	152

Остановимся подробнее на взаимодействии нитросоединения с нитрозосоединением в триплетном состоянии.



Возможность протекания данной реакции описана в Гл. 4. На Рис. 2 показано переходное состояние, в котором легко просматривается нитрозооксидный фрагмент. Сравнение его геометрических параметров с рассчитанными для изолированной молекулы нитрозооксида приведено в таблице 8.

Таблица 8. Сравнение геометрии и колебаний в переходном состоянии с изолированным нитрозооксидом

	HNOO(в TS)	HNOO (теор.)
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

*экспериментальные данные взяты из работы [3]

Исходя из таблицы 8, можно отметить, что геометрия изолированного нитрозооксида практически совпадает с геометрией нитрозооксидного фрагмента в рассчитанных переходных состояниях. Такое же совпадение наблюдается для частот колебаний групп атомов в N-O при 829.42 и 893.16 cm^{-1} соответственно. Для групп атомов O-O совпадение колебаний не наблюдается. Сдвиг в более длинноволновую область длин волн в переходном состоянии по отношению к изолированному нитрозооксиду связан с увеличением порядка связи. Рассчитанные ИК – спектры приведены на рис. 4 и 5.

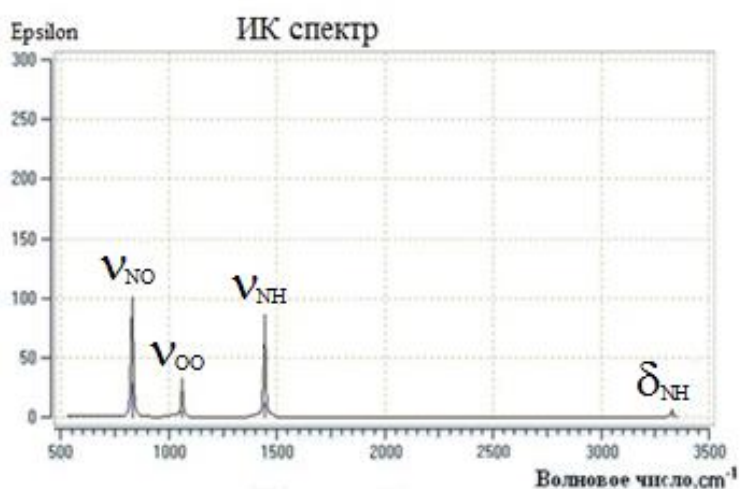


Рис. 4 Рассчитанный ИК-спектр молекулы нитрозооксида HNOO в T_1

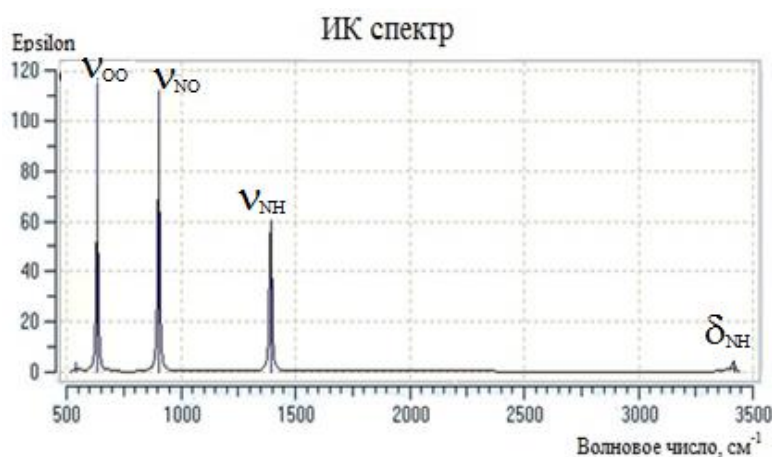


Рис. 5 Рассчитанный ИК-спектр переходного состояния реакции в T_1

Таким образом, при моделировании реакций взаимодействия $R_1NO_2^* + R_2NO^* \rightleftharpoons R_1NO + R_2NO_2^{**}$, в которых $R_1=H, CH_3, t-Bu$, $R_2=H, CH_3, Ph$, а также в реакциях $SO_2 + HNO_2^{**} \rightleftharpoons SO_2^* + HNO_2^*$, $SO_3^{**} + HNO \rightleftharpoons SO_2^* + RNO_2^*$ замечено, что в переходном состоянии образуется соединение, имеющее геометрию сходную с нитрозооксидом.

Глава 8. Возбужденные состояния в реакции изомеризации нитрозооксидов в нитросоединения

Восьмая глава посвящена изучению реакций изомеризации нитросоединений в нитрозооксиды в состояниях S_1 и T_2 . Исходя из значений энергий активации, показанных в таблице 9, изомеризации в возбужденных состояниях S_1 и T_2 протекают с большей энергией активации, чем в основном S_0 и первом возбужденном T_1 состояниях.

Таблица 9 Энергия активации и значения мнимых частот реакций изомеризации нитросоединений в нитрозооксиды в состояниях различной мультиплетности. Метод CASSCF(6,6)/6-31g(d).

Изученные реакции: $HNO_2(S_0) \leftrightarrow HNOO(S_0)$ (trans)		
$HNO_2(T_1) \leftrightarrow HNOO(T_1)$ (trans)		
состояние	E_a , ккал/моль	мнимая частота, cm^{-1}
S_0	2.90	847 <i>i</i>
S_1	57.51	252 <i>i</i>
T_1	6.85	1014 <i>i</i>
T_2	33.05	1016 <i>i</i>

Из литературных данных следует, что для нитросоединения наблюдается близость расположения S_1 и T_2 уровней, что облегчает протекание ИКК. Как показали расчеты для нитрозооксида, изомера нитросоединения, протекание ИКК становится также возможным исходя из разницы в 5 ккал/моль между уровнями T_2 и S_0 .

Таким образом, реакция, как в синглетном основном, так и возбужденном S_1 и триплетных T_1 и T_2 состояниях исходных и конечных продуктов идет преимущественно в сторону образования нитросоединения; по энергии легче протекает реакция изомеризации в T_1 и S_0 состояниях исходных и конечных продуктов.

Выводы

1. Установлено, что обратимая изомеризация $R-NO_2 \leftrightarrow R-NOO$ 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 цитированной литературы

1. Макареева Е. Н. , Лозовская Е. Л. и Зеленцов С. В. Хемилюминесценция, сопровождающая фотоокисление 4,4"- диазидодифенила молекулярным кислородом // Химия высоких энергий. - 2001. - V. 35. - №3. - P. 204-207.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1) Плехович С.Д., Зеленцов С.В., Плехович А.Д., Квантово-химическое изучение окисления олефинов нитросоединениями в синглетном и триплетном состояниях // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. -2011. -№ 6 (1). - С. 121–126
- 2) Плехович С.Д., Зеленцов С.В., Рябчиков М.Л., Тарасов А.И., Кузнецов М.В., Окисление 2-метил-2-нитропропана при фотохимическом восстановлении нитросоединений и окислении азидов // Химия высоких энергий.- 2013.- Т. 47, №4.- С. 280-286.
- 3) Плехович С.Д., Зеленцов С.В., Плехович А.Д., Квантово-химическое изучение изомеризации нитросоединений в триплетном состоянии // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. - 2013.- № 6 (1). - С. 113–118
- 4) Плехович С.Д., Квантово-химическое изучение механизмов реакций окислов азота с серусодержащими и нитрозосодержащими соединениями // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 1;URL: www.science-education.ru/107-8365.
- 5) Плехович С.Д., Зеленцов С.В., Плехович А.Д. Квантово-химическое исследование изомеризации нитросоединений в нитрозооксиды // Всероссийская конференция «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем», ИОХ РАН. - Москва. - 2009.
- 6) Плехович С.Д., Зеленцов С.В., Плехович А.Д. Роль триплетных нитросоединений в фотохимическом окислении углеводов, олефинов и нитрозосоединений // [XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии](#) 25-30 сентября, 2011 года, Волгоград, Россия.
- 7) Plehovich S.D., Zelentsov S.V., Plehovich A.D. Quantum chemistry study of the triplet nitrocompounds isomerization // Proceedings of ECSOC-14, The Fourteenth International Electronic Conference on Synthetic Organic

- Chemistry, <http://www.sciforum.net> & <http://www.usc.es/congresos/ecsoc/>, November 1-30, 2010.
- 8) Plehovich S.D., Zelentsov S.V., Plehovich A.D. Quantum chemical studies of olefin oxidation in the singlet and triplet states // Proceedings of ECSOC-15, The Fourteenth International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry, <http://www.sciforum.net> & <http://www.usc.es/congresos/ecsoc/>, November 1-30, 2011.
- 9) Plehovich S.D., Zelentsov S.V., Plehovich A.D. Quantum-chemical Study of Mechanism of reaction between nitrogen oxides with S- and N-containing compounds // 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.
- 10) Зеленцов С.В., Плехович А.Д., Тарасов А.И. Роль нитрозооксидов в реакциях фотохимического окисления с участием нитросоединений // VI Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012»
- 11) Плехович С.Д., Зеленцов С.В., Плехович А.Д. Квантово-химическое изучение изомеризации нитросоединений в возбужденных состояниях // XVI конференция молодых ученых-химиков Нижегородской области. Сборник тезисов докладов. – Нижний Новгород. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. - 2013. - С. 80-81.
- 12) Плехович С.Д., Плехович А.Д., Тарасов А.И. Квантово-химическое изучение фотоокисления нитросоединений в присутствии нитросоединений в синглетном и триплетном состояниях // XIV конференция молодых ученых-химиков Нижегородской области. Сборник тезисов докладов. – Нижний Новгород. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. - 2011. - С. 83-84.