

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

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

На правах рукописи

Овсянников Дмитрий Вадимович

**Механизм фотохимического переноса атома водорода
в системе «амин–нитросоединение»**

Специальность 02.00.04 —
«Физическая химия»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Зеленцов Сергей Васильевич

Нижний Новгород — 2020

Оглавление

| | |
|--|-----------|
| | Стр. |
| Введение | 4 |
| Глава 1. Фотофизические и фотохимические свойства нитросоединений (Литературный обзор) | 8 |
| 1.1 Фотофизические свойства нитросоединений | 8 |
| 1.2 Фотохимические свойства нитросоединений | 10 |
| 1.3 Фотокаталитические реакции | 16 |
| 1.4 Применение квантовой химии для изучения фотохимии нитросоединений | 18 |
| 1.5 Теория атомов в молекулах | 28 |
| Глава 2. Методологическая часть | 32 |
| 2.1 Критерии выбора метода вычислений | 32 |
| 2.2 Используемое программное обеспечение | 33 |
| 2.3 Выбор метода вычислений | 34 |
| Глава 3. Результаты и их обсуждение | 41 |
| 3.1 Реакционная схема реакции фотохимического переноса атома водорода от амина к нитросоединению | 41 |
| 3.2 Структура триплетного нитросоединения | 43 |
| 3.3 Перенос атома водорода от аминогруппы амина | 45 |
| 3.3.1 Система диоксоазиридин — аммиак | 46 |
| 3.3.2 Система диоксоазиридин — метиламин | 50 |
| 3.3.3 Система диоксоазиридин — диметиламин | 52 |
| 3.3.4 Система нитрометан — аммиак | 56 |
| 3.3.5 Система нитрометан — метиламин | 60 |
| 3.3.6 Система нитрометан — диметиламин | 62 |
| 3.3.7 Система нитробензол — аммиак | 65 |
| 3.3.8 Система нитробензол — метиламин | 69 |
| 3.3.9 Система нитробензол — диметиламин | 71 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3.10 Энергетические барьеры реакции переноса атома водорода от аминогруппы | 75 |
| 3.4 Перенос атома водорода от метильной группы | 82 |
| 3.5 Перенос атома водорода от фосфина и арсина | 89 |
| Заключение | 93 |
| Список сокращений и условных обозначений | 95 |
| Список литературы | 96 |

Введение

Нитросоединения широко распространены в природе и используются в химической промышленности, являются объектами изучения не только органической химии и экологии, но и фотохимии. Нитросоединения отличаются сложным электронным строением нитрогруппы, благодаря которому квантовые выходы триплетных состояний высокие. Важным фактором является короткое время синглет-триплетных переходов в течение пикосекунд. Время жизни триплетного состояния достаточно, чтобы нитросоединение прореагировало. Одной из возможных реакций является фотохимический перенос атома водорода. Механизмы этих реакций изучены недостаточно. Несмотря на высокий квантовый выход триплетного состояния, выход реакции фотовосстановления низкий (0.053 для реакции пара-нитроанилина с диметиламином). Остается недостаточно изученным влияние аминов на реакционную способность триплетных нитросоединений. Известно, что присутствие аминов в реакционной смеси способно ускорить реакцию, но при большой их концентрации, наоборот, снизить скорость. Существуют исследования, показывающие, что механизм взаимодействия триплетного нитросоединения с амином носит ионный характер. Однако, известны и противоречащие этому экспериментальные факты, говорящие в силу радикального механизма реакции. В частности, известно, что реакция фотополимеризации протекает в гексане. Экспериментальное исследование механизма фотохимической реакции осложнено тем, что процессы протекают быстро. Применение методов современной квантовой химии для изучения этой проблемы является оправданным. С ее помощью можно предсказать энергетические и структурные характеристики молекул нитросоединений в триплетном состоянии, их реакционную способность. Кроме чисто фундаментальной задачи, это исследование имеет большое практическое значение.

Нитросоединения способны инициировать фотополимеризацию и отщеплять фрагменты молекул, что находит свое применение в генной инженерии и разработке безопасных носителей биологически активных молекул. Активно развиваются методики фотокаталитического разложения некоторых нитросоединений, являющихся опасными ядовитыми веществами.

ми, к примеру, *пара*-нитрофенола. Изучение механизмов фотохимических реакций нитросоединений актуально как с точки зрения химической науки в целом, так и технологии и экологии, в частности.

Принимая во внимание актуальность тематики и известные из литературы результаты, были сформулированы следующие цель работы и задачи.

Работа ставит целью установить возможность осуществления радикального механизма в реакции фотохимического переноса атома водорода в системе «нитросоединение – амин».

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Выбрать метод квантово-химических вычислений, подходящий для решения задач, поставленных перед работой. Провести сравнение данных, полученных выбранным методом с целью верификации.
2. Вычислить структурные параметры реагирующих молекул: индивидуальных молекул, *пред*-реакционных комплексов, переходных состояний, *пост*-реакционных комплексов в реакциях переноса атомов водорода от водород-содержащих субстратов к нитросоединениям в триплетном состоянии.
3. Рассчитать кинетические и термодинамические параметры элементарной стадии реакции – переноса атома водорода между различными представителями триплетных нитросоединений и синглетных субстратов.
4. Провести анализ электронной плотности в рамках теории атомов в молекулах Бейдера для всех изучаемых структур с целью выявления возможного дополнительного связывания.
5. Уточнить реакционные схемы переноса атома водорода между триплетными нитросоединениями и аминами.

Научная новизна:

1. Впервые методами квантовой химии было установлено, что механизм реакции переноса атома водорода от аминов к нитросоединениям может носить не только ионный, но и радикальный характер.
2. Впервые методами квантовой химии получены геометрические структуры переходных состояний для реакций аминов с нитросоединениями в триплетном состоянии, включающих в качестве

лимитирующей стадии перенос атома водорода от молекулы амина к одному из атомов кислорода нитросоединения.

3. Впервые методами квантовой химии найдены значения барьеров активаций реакций переноса атома водорода от амина к нитросоединению, причем энергетические барьеры имеют низкие значения.
4. Установлено существование *пред*-реакционного комплекса в триплетном электронном состоянии с низкой значениями энергией образования. Продемонстрировано, что связи между молекулами в этом комплексе обусловлены сложным невалентным взаимодействием, которое существенно влияет на энергетические характеристики процесса.
5. Впервые показано, что наилучшим для описания данного класса реакций является метод OMP2 с базисным набором cc-pVDZ. Впервые показано, что изучение реакций данного класса методом функционала плотности не приводит к физически корректным результатам.
6. Впервые для описания реакций нитросоединений с аминами в триплетных состояниях использовалась теория атомов в молекулах Бейдера.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Предложен радикальный механизм реакции окисления аминов нитросоединениями в триплетном состоянии, включающий в качестве лимитирующей стадии перенос атома водорода от молекулы амина к одному из атомов кислорода молекулы нитросоединения.
2. Установлено, что переходные состояния для реакций триплетных нитросоединений с аминами различной химической природы, такими как аммиак, метиламин и диметиламин, имеют близкие геометрические параметры.
3. Доказано, что стадия переноса атома водорода является элементарной и что процесс сопровождается переносом заряда.
4. Показано, что механизм переноса атома водорода справедлив для переноса атома водорода от гидридов фосфора и мышьяка к молекулам нитросоединений в триплетном состоянии.
5. Обнаружено наличие невалентных межмолекулярных взаимодействий в реакционных комплексах аминов с триплетными нитросоединениями.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на: The 19th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (онлайн-конференция, 2016 г.), The 20th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (онлайн-конференция, 2017 г.), The 21th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (онлайн-конференция, 2018 г.), The Virtual Winter School on Computational Chemistry (онлайн-конференция, 2017 г.), Всероссийская конференция по квантовой и математической химии (г. Уфа, 2017 г.), VII всероссийская молодежная школа-конференция «квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (г. Иваново, 2015 г.), VIII всероссийская молодежная школа-конференция «квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (г. Иваново, 2017 г.).

Личный вклад. Диссидентом проведён анализ литературных данных, выполнены все квантово-химические вычисления, представленные в работе, обработаны и интерпретированы результаты. Постановка задач и оформление научных публикаций проводились совместно с научным руководителем. **Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 11 изданиях, 3 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 8 – в тезисах докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трёх глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 111 страниц, включая 33 рисунка и 13 таблиц. Список литературы содержит 141 наименование.

Глава 1. Фотофизические и фотохимические свойства нитросоединений (Литературный обзор)

1.1 Фотофизические свойства нитросоединений

Фотофизические свойства нитросоединений (НС) обусловлены наличием пяти неподелённых пар электронов, локализованных на нитрогруппе. Благодаря этому, НС легко возбуждаются видимым или УФ-светом [1]. Общей особенностью НС является наличие близко расположенных электронных синглетных и триплетных уровней, благодаря чему квантовые выходы триплетных молекул оказываются достаточно высокими. К примеру, 1-нитронафталин и 9-нитроантрацен имеют уровни T_1, T_2, T_3 расположенные очень близко к уровню S_1 [1]. Аналогично, нитробензол (НБ) имеет близкое расположение уровней T_1, T_2, T_3 к S_1 , что приводит к переходу из возбуждённого синглетного в триплетное состояние с высоким квантовым выходом – до 0.67 [2]. Исследования методом CASPT2 подтверждают экспериментальные данные о близости энергетических уровней [3]. Также отмечается, что для НБ в триплетном состоянии наблюдается искажение плоской структуры [4] и разрыв по связи C-N [3].

Нитрометан (НМ), как представитель алифатических НС, также способен к синглет-триплетным переходам. УФ-спектр НМ имеет две широкие полосы поглощения при 198 и 270 нм [5]. Возбуждение светом с длиной волны 193 нм переводит НМ на уровень S_3 [6]. Исследования методом время–пролётной спектроскопии в молекулярном пучке показывают, что разница между уровнями S_0 и S_3 составляет 148 ккал·моль⁻¹ [7]. Недавние исследования показывают [8], что при возбуждении газообразного НМ вакуумным УФ-излучением происходит внутренняя конверсия в течение 28 фс. Особенno интересен процесс разложения НМ по связи C-N, который проходит с квантовым выходом 0.29 только с S_1 -уровня (π, π^*)–характера. Этот процесс является очень быстрым: время наступления диссоциации составляет всего 50 фс после воздействия УФ-излучения. Кроме того, структура поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) первых трёх возбуждённых синглетных уровней очень сложна. Имеется два конических пересечения:

между ППЭ для S_1 и S_2 уровнями и между S_2 и между ППЭ для S_3 уровнями [9].

Приближение Франка-Кондона о вертикальных переходах (т.е. с сохранением геометрических параметров молекулярной системы в невозбужденном и возбужденном состояниях) между уровнями не всегда справедливо, поэтому прибегают к более сложной теории конических пересечений ППЭ. Коническими пересечениями называются особые точки на ППЭ, в которых они пересекаются, т.е. два электронных уровня совпадают. Пионерские исследования в этой области принадлежат Теллеру [10] в 1937 году. Предпосылкой к данному исследованию стали работы Ландау по непересечению уровней. Результатом работы стало известное эмпирическое уравнение Ландау-Зенера [11], которое можно сформулировать следующим образом. Если происходит сближение уровней с энергиями E_1 и E_2 , то скорость движения между ними можно приближенно записать

$$v = \frac{\frac{\partial}{\partial t}|E_2 - E_1|}{\frac{\partial}{\partial q}|E_2 - E_1|} \approx \frac{dq}{dt},$$

где q — постоянная возмущения. Чем выше скорость — тем выше вероятность перехода между уровнями. О конических пересечениях в применении к химии стали говорить значительно позже. Препятствием к широкому использованию этой теории является сложность методов, привлекаемых для расчёта структур таких пересечений [12]. К примеру, метод TDDFT не способен к предсказанию структур конических пересечений [13], поскольку в нём используется разложение по собственным волновым функциям гамильтониана молекулы в основном состоянии (которые либо изначально ортогональны, либо могут быть ортогонализированы). В данном случае рекомендуется применение методов CASSCF или CASPT2 [13; 14]. Однако, сложность таких вычислений возрастает с увеличением числа электронов очень быстро.

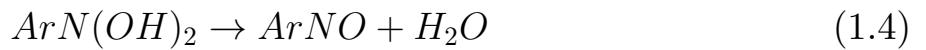
Таким образом, исследования фотофизических свойств НС показывают, что они обладают сложной структурой электронных уровней, а также близким расположением синглетных и триплетных уровней. Это выражается в достаточно высоких квантовых выходах триплетного состояния. Фотохимические свойства НС требуют отдельного обсуждения.

1.2 Фотохимические свойства нитросоединений

Фотохимические свойства НС изучаются достаточно давно – с 60-х годов прошлого века [15–19]. Среди результатов этих исследований стала классификация реакций с участием алифатических и ароматических НС. Для ароматических НС типичны следующие фотохимические реакции:

- Диссоциация по связи $C - NO_2$
- Нитро-нитритная перегруппировка
- Присоединение по π -связи
- Отрыв водорода с последующим фотовосстановлением
- Нуклеофильное фотозамещение в кольце

НБ и 2-нитронафталин способны к фотовосстановлению в среде изопропанола с низкими квантовыми выходами (0.011 и 0.037, соответственно) [2]. Схема такой реакции предполагает следующие процессы:



Замещённый НБ в среде изопропанола восстанавливается до соответствующего замещённого анилина с квантовым выходом 0.12–0.45 при наличии электроно-акцепторных заместителей [19]. В случае электроно-донорных заместителей квантовый выход снижается до 0.02–0.03. Японским исследователем Хашимото было показано, что квантовые выходы фотовосстановления НБ линейно коррелируют с σ -константой Гаммета заместителя [18; 19].

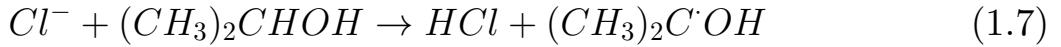
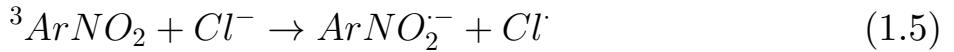
Исследования фосфоресценции НБ показывают, что реакция фотовосстановления должна протекать в наинизшем триплетном состоянии [2]. Интересным также является исследование [20] реакционной способности ряда ароматических НС в зависимости от типа электронного уровня, до которого возбуждается молекула. Показано, что для триплетного (n,π^*)-уровня характерны реакции переноса водорода или электрона. Для (π,π^*)-возбуждений характерны реакции нуклеофильного фотозамещения.

Было показано, что скорости реакции переноса водорода от пропанола-2 к возбуждённому НБ достаточно высоки [16]. Константа скорости достигает $10^6 \text{ моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. 1- и 2-нитронафталин в среде пропанола-2 реагирует значительно медленнее ($1 - 5 \times 10^4 \text{ моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$) [21–23]. Установлено, что максимум поглощения триплетного 4-нитро-N,N-диметилнафталина приходится на длину волны 500–510 нм в УФ-спектре [24]. Константа скорости фотовосстановления этого НС в среде пропанола-2 равна $4 \times 10^7 \text{ моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. Особенностью всех этих процессов является тот факт, что при большом выходе триплетного состояния и высокой скорости реакции наблюдается достаточно низкий квантовый выход фотовосстановления [16; 25].

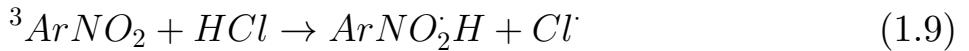
Нитробензол под действием УФ-света в присутствии пероксида водорода восстанавливается до анилина [26]. Длина волны, на которой работала УФ-лампа составляет 172 нм. Изучалось совместное действие пероксида водорода и реактива Фентона, УФ-излучения и ультразвука на НБ [27]. При действии только реактива Фентона установлен псевдо-первый порядок реакции и константа скорости $3.37 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, при действии реактива Фентона под УФ-излучением наблюдается тот же порядок с константой скорости $3.81 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ и при действии ультразвука — $5.10 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. При воздействии ультразвука на реакционную смесь быстрее происходит массообмен, что ускоряет реакцию.

В растворе хлороводорода замещённый НБ способен к фотозамещению с образованием треххлорзамещённых производных анилина [18; 28; 29]. Скорость реакции фотовосстановления при этом возрастает. Фотолиз 5-нитрохинолина при 313 нм в растворе 50 %-го изопропанола в присутствии хлороводорода приводит к образованию 5-амино-6,8-дихлорхинолина [30]. Аналогичное исследование проводилось методом флаш-фотолиза 5-нитрохинолина в 50 %-ном растворе изопропанола в присутствии хлороводорода [31]. Максимум поглощения триплетного состояния имеет длину волны 550 нм, время жизни 5 мс. Второй максимум поглощения наблюдается при длине волны 410 нм с временем жизни 1 мс. Данная полоса отнесена к образованию протонированного радикала НС [31]. Отмечается повышение квантового выхода с увеличением концентрации хлороводорода. Причём, в присутствии серной кислоты увеличения квантового выхода не наблюдается. Это может говорить о том, что реакция

протекает через образование анион-радикала НС на первой стадии. Схема реакций предлагается следующая:



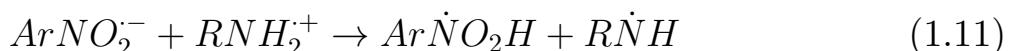
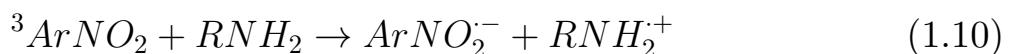
Тем не менее, можно предложить следующую схему для реакций 1.5–1.6:



В этом случае будет реализовываться радикальный механизм, аналогичный показанному на схеме 1.2–1.4.

Сравнивая механизмы реакций фотовосстановления НС в кислой и нейтральной среде, можно заметить, что они мало отличаются друг от друга. В конечном итоге, они приходят к одинаковым продуктам. Экспериментальное исследование в этом случае требует применения достаточно сложных методов, таких как ЭПР.

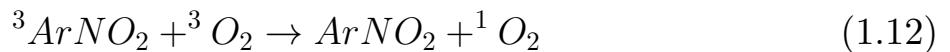
В обзоре [32] упоминается, что амины способны создавать основную среду, что подтверждается в обзоре отечественных авторов [33]. Однако, амины — слабые основания, особенно в неполярных растворителях и не должны создавать сильно основную среду. Сообщается, что реакция ароматических НС в присутствии диэтил- и триэтиламина протекает более «гладко», чем в нейтральной среде [34]. По аналогии с реакциями фотовосстановления кетонов в присутствии алифатических аминов предполагается аналогичный механизм для фотовосстановления НС. В обзоре отечественных авторов [33] полагается, что на первой стадии реакции в основной среде должен образовываться анион-радикал. Затем, анион-радикал НС отрывает протон от катион-радикала амина. Предложена следующая реакционная схема:



Дёпп в своей работе предложил альтернативный механизм, в котором стадии 1.10 и 1.11 происходят одновременно с участием возбуждённого

реакционного комплекса [35] без участия ион-радикалов. Данная стадия подразумевается элементарной и лимитирующей скорость процесса фотовосстановления. Возникает дискуссионный вопрос о постадийном или совместном механизме фотовосстановления НС в присутствии аминов.

В работах Гёрнера [36; 37] приведены экспериментальные данные, полученные при помощи УФ- и ИК-спектроскопии, а также методом ЭПР. Автор утверждает, что реакция происходит в две стадии, как показано на схемах 1.10-1.11. Особо отмечается влияние кислорода на ход реакции. В работе [36] исследуются 1- и 2-нитронафталин в присутствии триэтиламина. Время жизни триплетного состояния очень велико – до 10 мкс для 1-нитронафталина в ацетонитриле. Взаимодействие триплетного НС с кислородом даёт синглетный кислород. Квантовый выход синглетного кислорода достигает 0.45 на воздухе и 0.42 в аргоне. Образование синглетного кислорода происходит по следующей схеме [36]:



Пик в УФ-спектре в области 400-410 нм автор относит к анион-радикалу ArNO_2^- . Максимум поглощения в области 380 нм сопоставлен с частицей ArNO_2H .

В работах Латифа [38; 39] изучался аналогичный вопрос о реакционной способности НС в триплетном состоянии. Авторы приходят к выводу, что перенос электрона должен сопровождаться переносом протона в *пред*-реакционном комплексе. Аналогичные сведения предоставляют работы [34; 40]. Авторы отмечают, что перенос водорода должен предшествовать переносу заряда, но не исключают и постадийный механизм. В статье [34] подчёркивается, что продукты реакции фотовосстановления зависят от длины волны УФ-света. Так, при облучении светом с длиной волны 215 нм среди продуктов доминируют анилины, а при 290 нм основным продуктом является азо-комpleксы. Особенно интересна реакция мета-нитробензонитрила с диэтиламином, которая приводит к четырём разным продуктам [34]: 3-аминобензонитрилу, окиси бис(3-цианофенил)диазена, 2-гидрокси-3,3'-дицианазобензолу и 3,3'-дицианазобензолу. Авторы относят триплетное состояние НС к π,π^* -типу. Этот экспериментальный факт подтверждается Латифом и коллегами [38]. Взаимодействие замещённого ароматического НС с триэтиламином приводит к комплексу, связанному по

заместителю. При релаксации образуется химическая связь с заместителем. В разных растворителях образуются разные продукты. Радикальный процесс обосновывается [38] тем, что реакция протекает в бензоле. При смене растворителя на метанол наблюдается сильный гипсохромный сдвиг в УФ-спектре. Аналогичные результаты были получены Гёрнером для системы «2-нитронафталин – триэтиламин» [36] в пропаноле.

В серии работ [25; 41–44] исследуется фотополимеризация, инициированная различными производными НС. Например, в работе [43] НС используется как фотосенсибилизатор радикальной полимеризации. Установлен замечательный экспериментальный факт: в присутствии НС эффективность активации процесса полимеризации возрастает в 5 раз, причём, на каждую восстановленную молекулу НС приходится до 87 молекул амина. Эта особенность системы «амин – нитросоединение» изучена слабо и требует дальнейших исследований.

Реакции с участием алифатических НС изучены гораздо меньше, чем с ароматическими. Это обусловлено низкими квантовыми выходами молекул в триплетном состоянии. Выше упоминалось, что квантовый выход фоторазложения НМ по связи С–N достигает 0.29 [8]. Методом ЭПР подтверждено наличие \dot{NO}_2 -частиц при фотолизе НМ [45]. Реакция разложения алифатических НС по связи С–N под действием света считается основной. К примеру, для НМ она происходит при длине волны 193 нм и изучена достаточно подробно в ряде экспериментальных и теоретических работ [4; 5; 7; 9; 46]. В системе «НМ – амин» может происходить разрыв связи С – N с достаточно высокой энергией активации при ориентации амина к метильной группе [47] и без действия света. Расчёты, проведённые методом MP4 предсказывают значение энергии активации 50.0 ккал · моль^{−1}. Также НМ способен к образованию водородных связей в растворах, например, с первичными спиртами: этанолом, пропанолом-1, бутанолом-1 [48]. Аналогично, алифатические НС образуют связи с кислотами [49] и ионами [50]. Теоретически исследования показывают также образование димеров и тримеров НМ [51].

В некоторых теоретических работах указывается наличие конических пересечений на ППЭ в НМ [6]. Коническое пересечение было обнаружено при помощи теоретического метода CASPT2. В работах того же автора упоминается о том, что структура НМ в триплетном состоянии отличается от

структуре в синглетном состоянии [4]. В синглетном состоянии НМ имеет группу симметрии C_s , атом углерода лежит в плоскости нитрогруппы. В триплетном состоянии происходит искажение структуры: азот выходит из плоскости «нитрогруппа – заместитель».

Исследования последних лет указывают на более сложную структуру ППЭ триплетного НМ. Кроме разложения по связи С–N возможна нитронитритная перегруппировка. Она осуществляется по механизму, который получил название roaming («блуждающий») [52]. Аналогичный механизм наблюдается и для НБ [53]. Механизм roaming с точки зрения кинетики и динамики подробно описан в работах [54; 55]. Ещё особенностью является очень ровный профиль ППЭ, благодаря которому реакция может протекать по очень большому числу путей. Зачастую, этот процесс «блуждания» по ППЭ предваряется очень высоким барьером. Особенно это характерно для фотохимических реакций, в ходе которых происходят высокоэнергетические электронные переходы [54]. Из-за отсутствия узкого канала реакции константу скорости химической реакции вычислить при помощи классической теории переходного состояния невозможно.

В работе 2019 года [56] была предпринята попытка опровергнуть неклассический механизм изомеризации НБ. В итоге, методом CCSD(T)/CBS был подтверждён механизм roaming для переноса кислорода. Подобные механизмы наблюдаются не только в реакциях переноса кислорода, но и водорода. К примеру, в формальдегиде [57] и диолах [58]. Построение ППЭ для подобной реакции осложнено тем, что кривизна её профиля очень мала. Это вызывает

Реакции переноса водорода не всегда подчиняются классической теории переходного состояния и иногда показывают отрицательные величины энергии активации. Подобные явления описаны Бенсоном и Мозуркевичем в серии статей [59–61], а также в работе [62]. Это подтверждается экспериментально, например, в работах [63; 64]. Теоретические исследования показывают, что отрицательные энергии активации – это ситуация, характерная для случая анти-аррениусского поведения при низких температурах [65]. В работе [66] исследовался перенос атома водорода от N-фенил- α -нафтиламина методами квантовой химии. Отмечены отрицательные величины энергий активации. Аналогично, в реакции отрыва

атома водорода от бутанола-2 наблюдаются отрицательные энергии активации [67].

1.3 Фотокатализитические реакции

Теория фотокатализитических реакций разработана достаточно давно [68]. К примеру, фотосенсибилизация на частицах TiO_2 и ZnO была описана уже в 1938 году [69]. Ранние работы сообщают, что НБ в водной дисперсии TiO_2 [70] разлагается под действием видимого света с достаточно высоким выходом.

Фотокатализ на полупроводниковых материалах был описан сравнительно давно [71]. Его предлагается использовать при подготовке воды для центрального водоснабжения. Кроме того, существует проблема очистки сточных вод, в которых нитросоединения являются одними из самых опасных загрязнителей [72]. Реализация процесса фотокатализитической очистки кажется очень привлекательным, так как для запуска реакции достаточно солнечного света [71]. Особенно активно эта тема развивается в Китайской Народной Республике, так как очистка стоков от токсичных веществ является проблемой национального масштаба. Ожидается, что будет найден способ очистки не просто сточных вод, а бассейнов рек от НС. Для этого требуется разработать экологичную добавку, которая станет работать селективно на загрязнители. В противном случае, любая утечка фотокатализаторов приведёт к существенным проблемам со здоровьем населения.

Выход фотокатализитической реакции оказывается высоким. Например, TiO_2 допированный в полианилиновую матрицу разлагает 4-нитрофенол на 92 % [73]. Добавка к раствору $NaBH_4$ сокращает энергозатраты процесса до $80 \text{ кВт} \cdot \text{м}^{-3}$ [74]. Нанотрубки из TiO_2 , инкапсулированные в матрицу из графена, содержащую наночастицы палладия, разлагают 4-нитрофенол под действием видимого света на 100 % [75]. Кинетическое исследование подобных реакций показывает, что фотовосстановление происходит за счёт взаимодействия пара-нитрофенола с OH^- -радикалом [76]. Известна энергия активации этого фотокатализитического процесса – $12 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Важной особенностью фотокатализа является то, что реакция возможна при длине

новолновом излучении, в частности, в видимой области. Как было отмечено ранее, электронные переходы n,π^* и π,π^* в НС лежат в коротковолновой области и требуют УФ-света.

Наночастицы TiO_2 могут синтезировать НС. К примеру, под действием УФ-света различные оксиды азота превращаются в диоксоазиридин с селективностью до 90 % [77]. Актуальность этого исследования состоит в том, что окислы азота различного состава — одни из загрязнителей воздуха. Найти источник загрязнителей представляется разумным, так как можно будет предложить методы борьбы с ним.

TiO_2 — не единственный фотосенсибилизатор. В этой роли может выступить CdS , который в растворе Na_2SO_3 эффективно разлагает 4-нитрофенол под действием видимого света [78]. Таким образом, CdS выступает в роли полупроводникового фотокатализатора. При размере частиц около 15 нм для инициации фотохимической реакции необходим синий свет [79]. В качестве фотокатализаторов могут выступать станины кальция, стронция и бария [80]. Отмечается, что степень превращения 4-нитрофенола в 4-аминофенол достигает 95 %. Эта реакция требует действия УФ-света.

Окисление 4-нитрофенола происходит под действием OH^\bullet -радикалов. Радикалы образуются при воздействии реактива Фентона и солнечного света. Так, в нейтральном растворе в присутствии хлорида кальция 4-нитрофенол разлагается на 75 % [81].

НС зачастую являются компонентами взрывчатых веществ, которые приходится утилизировать. Уничтожение на полигонах является экономически нерациональным, поэтому разработка методов уничтожения НС была бы достаточно выгодной. В обзоре индийских и отечественных авторов [82] приведены схемы уничтожения нитросоединений под действием света, предложенные ранее. Среди них, в том числе, предложены варианты с участием реакции фотохимического переноса водорода. Авторы отмечают, что ущерб окружающей среде, наносимый уничтожением взрывчатки, очень серьёзен. Но до сих пор не существует более безопасных и рациональных способов утилизации неотработанных снарядов. В целом, фотокаталитическое разложение НС является развивающейся перспективной областью физико-химической науки. Создание композитов, способных селективно и на 100%

разлагать целевое НС, – важная научная задача. Эта задача является фундаментальной, так как не было создано действительно подходящих систем.

1.4 Применение квантовой химии для изучения фотохимии нитросоединений

Опишем теорию квантово-химических методов вычислений и её применение к изучению фотохимии НС.

Теоретической основой квантовой химии является система уравнений Хартри–Фока (ХФ). Дадим ей краткое описание. Для определения наилучшего вида одноэлектронных волновых функций $\chi_i(x_1)$ Фок построил систему интегро-дифференциальных уравнений, которые называются уравнениями Хартри–Фока. Берём волновую функцию Хартри–Фока и подставляем в выражение для вариационного функционала энергии

$$E_{var} = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = \frac{\int \varphi(\tau) H_{el} \varphi(\tau) d\tau}{\int \varphi(\tau) \varphi(\tau) d\tau}. \quad (1.13)$$

Далее ищем минимум энергии при варьировании орбиталей:

$$\frac{\delta E_{var}}{\delta \varphi_i} = 0. \quad (1.14)$$

Из этого получается система уравнений Хартри–Фока в виде:

$$\hat{F} \varphi_i(\tau) = \varepsilon_i \varphi_i(\tau), \quad (1.15)$$

где оператор Фока \hat{F} имеет следующий вид:

$$\hat{F} = \hat{T} + \hat{V}_{NE} + \hat{J} - \hat{K}. \quad (1.16)$$

Он состоит из операторов кинетической энергии электронов $\hat{T} = -e^2 \sum_{A=1}^K \frac{Z_A}{r_{iA}}$, где К – количество ядер в системе, е – заряд электрона и Z_A – заряд ядра А. Оператор кулоновского отталкивания учитывает взаимодействия между электронами в виде $\hat{J} \varphi_i = e^2 \left(\sum_{j=1}^N \int \varphi_j(x_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(x_2) dx_2 \right) \varphi_i(x_1)$, где N – число электронов в системе. Оператор обменного взаимодействия имеет вид $\hat{K} \varphi_i =$

$e^2 \left(\sum_{j \neq i}^N \int \varphi_j(x_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(x_2) dx_2 \right) \varphi_j(x_1)$. Этот оператор отвечает за взаимодействие состояний электронов. Он не имеет классического аналога, но обязательно возникает как энергия взаимодействия между квантовыми объектами. В конвенциональной схеме кулоновский интеграл обозначается $[aa|bb]$, а обменный – $[ab|ba]$. Квадратные скобки означают, что используются спин-орбитали, первая орбита́ль является комплексно-сопряжённой, вторая – её преобраз.

Одним из основных достоинств метода ХФ является то, что он позволяет в полной мере учитывать обменное взаимодействие. Например, для метода DFT часто прибегают к тому, что обменное взаимодействие частично или полностью вычисляется по Хартри–Фоку. К примеру, обменная часть потенциала PBE0 на 100% вычисляется из метода ХФ. Простая физическая модель позволяет проводить процедуру самосогласования достаточно быстро. Кроме того, программная реализация имеет сложность N^3 . Вычисление интегралов возможно независимо – метод отличен параллелизмом.

В методе Хартри–Фока на электрон действует усреднённое поле других электронов. Иными словами, нет учёта попарного взаимодействия электрона со всеми остальными электронами. В квантовой химии этот недостаток называется неучётом электронной корреляции. Предложено множество методов, учитывающих электронную корреляцию тем или иным способом. Среди них методы Мёллера–Плессета, конфигурационных взаимодействий, связанных кластеров и некоторые другие. Существуют и альтернативные подходы. Среди них методы ADF, DFT и прямое решение уравнения Шредингера с использованием функции Грина и метода Монте–Карло. Рассмотрим наиболее важные из них.

В методе DFT, в отличие от метода Хартри–Фока, используется понятие электронной плотности, которая локализуется на «орбиталях» Конна–Шэма. Энергия системы состоит из следующих компонент:

$$\hat{T} + \hat{V} + \hat{K} + E_{xc},$$

где Т — кинетическая энергия электронов, V — потенциальная энергия электронов, K — энергия кулоновского взаимодействия электронов и E_{xc} — обменно–корреляционный член. Последний вклад в методе Хартри–Фока учитывает только обменную энергию (см. уравнение 1.16), тогда как метод

DFT предлагает решение проблемы учёта электронной корреляции в виде некоторой поправки. Обычно, электронная корреляция, учтённая таким образом, называется статической. Вид обменно-корреляционной поправки может быть разным. Сразу стоит отметить, что точность результатов, получаемых при использовании различных функционалов, сильно различается, поэтому круг обменно-корреляционных поправок, дающих надёжные результаты в большинстве случаев очень ограничен. Рассмотрим некоторые из них.

B3LYP [83] — широко известный функционал, признанный многими учёными. Он относится к группе гибридных функционалов. Это означает, что его обменная часть содержит поправку, полученную методом Хартри—Фока. В случае B3LYP эта поправка составляет 20 %. Преимуществом функционала B3LYP является точность результатов при сравнительно небольших временных затратах. Он создан достаточно давно и смог зарекомендовать себя как один из наиболее точных.

Функционал CAM-B3LYP [32] относится к группе функционалов с корректировкой на дальние взаимодействия. Приставка CAM расшифровывается как Coulomb-Attenuating Method. Его отличительной особенностью является более корректное по сравнению с B3LYP воспроизведение колебаний атомов. Таким образом, он зарекомендовал себя как аналог функционала B3LYP, но с лучшей воспроизводимостью при решении задач термодинамики. Тем не менее, такого широкого распространения он не получил из-за достаточно сложной реализации метода учёта дальних взаимодействий.

Функционал B2PLYP относится к новой группе потенциалов — группе двойных гибридных функционалов. Он был разработан Гrimme [84] в 2006 году. Особенностью группы является то, что кроме обменной поправки ХФ добавляется поправка, вычисленная методом MP2. Благодаря этому появляется возможность более корректно учитывать взаимодействия на больших расстояниях между атомами. Время вычислений, как правило, удваивается из-за плохой сходимости метода MP2 и его сложности. Гrimме предлагал использовать смесь функционалов B88 с обменной поправкой Хартри—Фока и LYP с корреляционной поправкой Мёллера—Плессета. Мартин параметризовал метод B2PLYP, создав три его разновидности: B2GP-LYP для решения общих задач, B2K-LYP для моделирования кине-

тики реакций и B2T-LYP для вычисления термодинамических параметров веществ. Преимуществом B2PLYP является лучшая воспроизведимость экспериментальных данных по термодинамическим параметрам – энталпиям и энергиям Гиббса. Благодаря параметризованной корреляционной части метод B2PLYP зарекомендовал себя при вычислении длин водородных связей. Очевидным недостатком является использование метода MP2. Во-первых, не каждая квантово-химическая программа имеет качественную реализацию метода MP2. Обычно, это приводит к необходимости вычислять градиенты методом конечных разностей. Во-вторых, время вычислений существенно увеличивается. В-третьих, любая реализация метода MP2 требует записи большого объёма служебной информации на диск. Из-за этого рост времени вычислений оказывается нелинейным по отношению к числу электронов.

DSD-PBEP86-NL [85] — новейший функционал, относящийся к семейству функционалов Мартина. Фактически, это двойные гибридные функционалы, учитывающие дальние взаимодействия благодаря корреляционной части, использующей метод SCS-MP2 и поправку на дисперсионные взаимодействия. Функционал содержит множество эмпирических коэффициентов, подобранных для основных классов органических соединений. Постфикс NL [86; 87] означает поправку на нелокальные взаимодействия. В программном комплексе Psi4 используется несколько модифицированный вариант метода [88]. Достоинством функционалов Мартина является высокая точность при определении термодинамических и кинетических параметров реакций. Кроме того, этот метод отлично предсказывает длины и энергии связей за счёт корреляционной поправки. Так же как и для функционала B2PLYP, недостатком функционала DSD-PBEP86-NL является необходимость проведения процедуры SCS-MP2, а также вычисление поправок на нелокальные взаимодействия. Это приводит к трёхкратному увеличению времени вычислений по отношению к B3LYP. Кроме того, функционалы Мартина содержат очень много эмпирических коэффициентов. Очевидно, что такие коэффициенты будут хорошо работать на тех классах соединений, для которых они были подобраны. Но не обязательно они будут хорошо работать для других классов соединений. Аналогичная проблема параметризации существует в полуэмпирических методах.

Преимущество двойных гибридных функционалов перед обычными гибридными заключается в корректном учёте индукционных и дисперсионных поправок. В 2006 году Гrimme предложил производить учёт индукционных и дисперсионных взаимодействий добавлением поправки D2 [89]. Её математическое выражение записывается следующим образом:

$$E_d = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_a} \sum_L \frac{C_{6ij}}{r_{ij,L}^6} f_{d,6}(r_{ij,L}), \quad (1.17)$$

где суммирование производится по всем атомам N_a и всем трансляциям элементарной ячейки $L = (l_1, l_2, l_3)$, причем при $i \neq j$ $L = 0$. Величиной C_{6ij} обозначается дисперсионный коэффициент для пары атомов ij . Переменная $r_{ij,L}$ – расстояние между атомом i , находящегося в ячейке $L = 0$ и атомом j в ячейке L . Функция демпинга $f(r_{ij})$ отвечает за химические связи таким образом, чтобы они не попадали под учёт дальних взаимодействий. Подбор этой функции существенно влияет на значение поправки [90]. Например, при длинах, характерных для связи кислород – водород, взаимодействия между этими атомами не учитываются. А при больших расстояниях функция демпинга возрастает, увеличивая значение E_d . Параметр парного взаимодействия вычисляется из уравнения $C_{6ij} = \sqrt{C_{6ii} C_{6jj}}$. Таким образом, можно параметризовать величины C_{6ii} для каждого элемента и вычислять их для любой системы.

Метод DFT широко применяется для изучения фотохимии НС. В работе [91] описан внутримолекулярный перенос водорода в молекуле о-нитробензилацетата при возбуждении в триплетное состояние. В качестве основного вычислительного метода предложен RI-CC2/def2-TZVP, структуры которого подготавливались при оптимизации методом PBE0/def2-TZVP. Этот функционал позволяет получать структуру НС, избегая чрезмерного «спинового загрязнения». Авторы статьи особо отмечают, что в основном состоянии энергии точек ППЭ при переносе водорода, вычисленные методами DFT и CC, обладают отличным соответствием. Для первого триплетного состояния энергии не соответствуют для методов DFT и CC и вычисленные ППЭ имеют точку пересечения, то есть, кривизна поверхностей отличается. Для моделирования состояний S_0 и T_1 считается вполне достаточным использование однодетерминантного метода DFT. Для исследования возбуждённых состояний применяется время-зависимый метод

DFT. К примеру, в работе [92] описан перенос заряда в возбуждённом нитроперилене. Наблюдается хорошее соответствие экспериментальным данным, полученным методом время-разрешённой спектроскопии. Данные о переносе заряда получают сравнением формы ВЗМО и НСМО. Энергии орбиталей позволяют получить также данные о реакционной способности [93] комплекса. НС с адреналином образует $\pi - \pi$ -стек, что было установлено с помощью анализа градиента ЭП, вычисленной методом DFT. Между молекулами обнаружено сильное взаимодействие, что подтверждает перенос заряда. В качестве основного потенциала для вычислений предлагается ω B97XD. Методом TDDFT изучалась реакция фотоокисления *пара*-замещённого анилина в присутствии нитробензола на кластере серебра [94]. При этом, нитробензол при возбуждении получает электрон от серебра, а анилин — отдает электрон на кластер серебра. Продуктом реакции становится азобензол, который обладает иным рамановским спектром по сравнению с исходными веществами. Время-зависимый DFT может применяться для изучения водородных связей в возбуждённых комплексах [95]. В указанной работе авторы пользовались потенциалом B3LYP с базисным набором aug-cc-pVDZ при изучении взаимодействия молекулы *ортого*-нитроанилина в различных электронных состояниях с формальдегидом. Благодаря широкому распространению методов DFT они чаще всего используются для вычисления структур и реакционной способности молекул, НС в частности.

Метод OMP2, или ОО-MP2 (Orbital-Optimized MP2) [96], представляет собой алгоритм Мёллера—Плессета второго порядка, который проводится над оптимизированной ВФ, полученной методом Хартри—Фока. Метод MP2 формулируется следующим образом:

$$E_{\text{total}}^{(2)} = E_{\text{Reference}} - \frac{f_{ia}f_{ia}}{\varepsilon_a - \varepsilon_i} - \frac{1}{4} \frac{\langle ij||ab \rangle^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j},$$

где i, j — занятые спин-орбитали, a, b — свободные спин-орбитали, f_{ia} — элементы матрицы Фока, ε — собственные значения орбиталей, $\langle ij||ab \rangle$ — кулоновский интеграл [96]. Здесь используются треугольные бра- и кет-операторы согласно конвенциональной схеме. Левые, бра-операторы, обозначают комплексно-сопряжённые функции. Первое слагаемое является энергией, вычисленной методом Хартри—Фока. Второе слагаемое, по

условию Брилюэна, должно быть равно нулю для ограниченного и неограниченного приближения орбиталей в методе Хартри–Фока. Оно является возмущением первого порядка. Для открыто-замкнутого приближения первый член может оказаться ненулевым. Третье слагаемое содержит поправки на двухэлектронные взаимодействия. Таким образом, должны учитываться дальние взаимодействия атомов. Дальнейшее разложение по возмущениям возможно, но такие вычисления требуют существенно больше вычислительных ресурсов. В первую очередь, оперативной памяти.

Известно, что в приближении неограниченного метода ХФ, проекция суммарного спинового момента может отличаться от теоретического значения. Иными словами, количество электронов оказывается нецелым значением. Это явление известно как «спиновое загрязнение». Его влияние можно уменьшить переходом к открыто-замкнутому методу ХФ. Так как метод MP2 опирается на взаимодействие свободных и занятых орбиталей, построение пространства орбиталей сильно влияет на общую энергию. Переход к открыто-замкнутым орбиталям может нарушить условие Брилюэна о нулевом первом члене в разложении Мёллера–Плессета. Решением этой проблемы может стать дополнительная оптимизация орбитального пространства. Она существенно сокращает спиновое загрязнение, давая более адекватные физической модели результаты [96]. При этом, можно использовать приближение неограниченного метода ХФ.

Современные программы очень часто имеют возможность использовать приближение RI (Resolution of Identity) [97–99], что позволяет существенно сэкономить время вычислений при малой потере точности. Его праобразом был метод приближения произведений кулоновских интегралов путём перехода к специальному дополнительному базису для аппроксимации двухцентровых матриц плотности. Сущность приближения RI заключается в том, что двухэлектронные интегралы упрощаются следующим образом:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_Q^{N_{aux}} b_{\mu\nu}^Q b_{\lambda\sigma}^Q, \quad (1.18)$$

где $\mu, \nu, \lambda, \sigma$ — атомные орбитали, $b_{\mu\nu}^Q, b_{\lambda\sigma}^Q$ — некоторые множители. Согласно конвенциональной схеме, круглые скобки Дирака аналогичны квадратным, но подразумевают локализованные молекулярные орбитали вместо

спин-орбиталей. В методе OO-RI-MP2 эти коэффициенты представляются следующим образом:

$$b_{\mu\nu}^Q = \sum_Q^{N_{aux}} (\mu\nu|P)[J_{PQ}^{1/2}]. \quad (1.19)$$

Таким образом, интеграл $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ упрощен до следующего вида:

$$(\mu\nu|P) = \int \chi_\mu(\vec{r}_1)\chi_\nu(\vec{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\varphi_P(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2. \quad (1.20)$$

В этом уравнении вместо четырёх орбиталей интегрируются только три. Оператор $J_{PQ}^{1/2}$ вычисляется в виде:

$$J_{PQ}^{1/2} = \int \varphi_P(\vec{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\varphi_Q(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2. \quad (1.21)$$

Под $\chi_\mu(\vec{r})$ понимают орбитали, принадлежащие основному базисному набору, а $\varphi_P(\vec{r}_1)$ принадлежат дополнительному (auxiliary) базисному набору. Такие наборы требуют отдельной параметризации. Её проводили многие учёные, в том числе, Альрих и коллеги из института физической химии университета Карлсруэ [98]. Ему принадлежат специально параметризованные базисы Даннинга: cc-pVDZ-RI, aug-cc-pVTZ-RI и др. Также, ими было доказано, что приближение RI позволяет проводить расчёты без потери точности вычислений систем до 1000 атомов [100]. Сложность алгоритма растёт как $N^{1.5}$, где N — число базисных функций. Заявлено, что использование приближения RI позволяет вычислять параметры систем, содержащих до 14000 базисных функций на обычном персональном компьютере. Оно также применимо и к методу DFT.

В ряде работ доказано, что метод Мёллера—Плессета второго порядка хорошо воспроизводит как термодинамические, так и кинетические параметры для широкого круга соединений [101—105]. Этот метод применим и к электронно-возбуждённым системам. С его помощью исследуются процессы изомеризации и диссоциации [106], фотолиз [107], межмолекулярный перенос водорода в возбуждённом состоянии [108]. Метод показывает хорошую точность при относительно низких временных затратах. Его несомненным преимуществом перед методами DFT является использование волновых функций вместо электронной плотности, а также учёт дальних взаимодействий в основе физической модели метода. Это исключает ошибку самовзаимодействия и переучёт электронной корреляции. Кроме того,

метод Мёллера—Плессета не содержит эмпирических коэффициентов, в отличие от B3LYP, B2PLYP и др. MP2 можно применять для изучения межмолекулярных взаимодействий с НС [49; 50]. В указанных работах моделируется взаимодействие молекул, содержащих нитрогруппу, с катионами натрия, магния и алюминия, а также с молекулами HF, HCl, HBr. MP2 отлично воспроизводит (с коэффициентом корреляции до 0.98) изменение энергии межмолекулярного взаимодействия по отношению к заряду катиона. Метод Мёллера—Плессета может хорошо давать начальные структуры для комплексов, например, НС друг с другом [51]. Сходимость функционала B3LYP в этом случае отмечается как менее качественная. Предсказываемые энергии связывания отличаются, причём, DFT явно преувеличивает их значения. Метод Мёллера—Плессета хорошо оценивает взаимодействия как двух молекул, так и трёх. Как было сказано выше, один из главных недостатков метода MP2 заключается в том, что он имеет мало качественных программных реализаций. Среди них можно назвать только GAMESS и Psi4.

Метод CASSCF (Complete Active Space in Self-Consistent Field [109; 110]) относится к числу использующих ВФ Хартри—Фока. Он является логическим продолжением метода конфигурационных взаимодействий (КВ) [111]. CASSCF [112] представляет собой учёт всех взаимодействий небольшого специально отобранного множества электронов. Таким образом, появляется понятие активного пространства как совокупности электронов и орбиталей, на которых проводится процедура полного КВ. Современные программы позволяют использовать не более 16 электронов и 16 орбиталей для учёта электронной корреляции. Существует также метод DMRG [113], который позволяет учитывать вплоть до 40 орбиталей за счёт замены алгоритма полного КВ. В активное пространство обязательно включаются незаселённые орбитали, так как заселённости НСМО может отличаться от нуля существенно. Очевидной проблемой метода CASSCF является неоднозначность при выборе орбиталей в активном пространстве. К примеру, разрыв σ -связей потребует участия в активном пространстве соответствующей орбитали. Как правило, они лежат ниже по энергии по сравнению с π -орбиталями. Вследствие этого требуется производить поворот орбиталей для их включения в активное пространство. Но и в этом случае существует риск того, что алгоритм оптимизации исключит нужную σ -орбиталь. По

этой причине метод иногда называется «ремесленным», так как требует от исследователя высокой квалификации и внимания. Важной особенностью является то, что CASSCF позволяет работать с открытыми оболочками, а к таким системам относятся радикалы, ионы и возбуждённые молекулы. Гамильтониану активного пространства можно придать возмущение, более корректно оценив энергию корреляции. Такой подход называется CASPT2. С его помощью успешно исследовалась структура НБ в различных возбуждённых состояниях [4]. Существует также гибрид метода CASSCF и DFT [114], который называется MC-PDFT (Multi-Configuration Pair-Density Functional Theory). Он предлагает учёт статической энергии корреляции на уровне CASSCF, после чего производится дополнительный учёт динамической корреляции с помощью функционалов DFT. Он реализован в программах GAMESS и Molcas. Тем не менее, для некоторых систем отклонение от эксперимента оказывается больше, чем для метода CASPT2 [114].

Одной из первых молекул, успешно рассчитанных методом CASSCF стала молекула HNO [115] в 1981 году. В работе [116] указывается на хорошее соответствие метода CASSCF экспериментальным данным при расчёте реакции переноса водорода. Внутrimолекулярный перенос атома водорода в возбуждённой молекуле *ортого*-нитрофенола также успешно изучался этим методом [117]. Метод полного активного пространства достаточно точно воспроизводит расположение электронных уровней. К примеру, молекула НБ исследовалась методами CASSCF и CASPT2 [3] с целью определить симметрию электронных переходов и оптимизировать структуры конических пересечений, соответствующих сближению электронных уровней. Также метод позволяет вычислить времена жизни триплетных состояний, дипольные и квадрупольные моменты [118]. Аналогичные исследования были проведены для нитрометана. Структура НМ в синглетном возбуждённом состоянии отличается от невозбуждённого тем, что один из атомов кислорода нитрогруппы покидает плоскость C–N–O [119]. Исследовалась также нитро-нитритная перегруппировка НМ в возбуждённом состоянии [120]. В лаборатории фоторезистов ННГУ метод CASSCF также применялся для исследования НС и азидов в возбуждённом состоянии [121; 122]. Круг задач, решаемых этим методом значительно шире, чем у однодетерминантных методов, таких как DFT или MP2. Результаты, полученные методами DFT или MP2, можно верифицировать с помощью CASSCF.

1.5 Теория атомов в молекулах

Кратко рассмотрим теорию Атомов в Молекулах, созданную Бейдером [123]. Она основывается на изучении волновой функции молекулы при помощи методов топологии. Мотивацией к этому служит то, что ВФ, по определению, содержит всю информацию о системе. Анализируя значения функции в пространстве, можно выделить участки концентрации и разряжения, которым соответствуют ядра атомов, химические связи и некоторые особые точки. Известно, что для исследования функций на экстремум применяется производная функции в точке. Бейдер предложил использовать для этой цели матрицу Гессе, полагая, что ЭП распределена в трёхмерном евклидовом пространстве. Тогда, матрица Гессе будет иметь максимальный ранг 3. Матрица первого и второго ранга будет означать неустойчивую структуру, которая не может существовать длительное время. Если ранг матрицы Гессе равен 3, структура считается устойчивой. Введём понятие сигнатуры как суммы знаков при элементах главной диагонали матрицы. Возможны четыре ситуации:

1. (3, -3) — точка атома
2. (3, -1) — точка связи
3. (3, +1) — кольцевая точка
4. (3, +3) — точка клетки

Первая ситуация — точка максимума, которая определяет ядро атома в молекуле. Второй тип — точка связи — соответствует химической связи в широком понимании. Это может быть ионная, ковалентная или водородная связь. Точку кольцевого типа можно представить как минимум электронной плотности. Она появляется, например, в центре бензольного кольца. Известно, что бензол — достаточно стабильное соединение, поэтому кольцевая точка может означать наличие дополнительных взаимодействий. Точки клеточного типа часто появляются в кристаллических решётках. Если кольцевые точки образуются на плоскости, то клеточные точки появляются только в многомерных структурах.

Число критических точек подчиняется теореме Пуанкаре—Хопфа:

$$N_a - N_b + N_r - Nc = 1,$$

где N_a – число точек атомов, N_b – число точек связи, N_r – число кольцевых точек и N_c – число клеточных точек. Из анализа формулы, мы видим, что при появлении дополнительных связей, должна образоваться кольцевая точка.

Кроме анализа критических точек, теория атомов в молекулах позволяет определять локализацию электрона в пространстве. Одним из самых популярных дескрипторов ЭП является функция локализации электрона (ELF) [124]. Значение этой функции зависит от суммарной ЭП, градиента ЭП и кинетической энергии плотности. Изначальная формулировка, предложенная Беке [124] основывается на матричном представлении метода Хартри–Фока. По Беке, функция локализации электрона выражается следующим образом:

$$D(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i \eta_i |\nabla \psi_i|^2 - \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{4\rho(\vec{r})}, \quad (1.22)$$

где первый член выражает кинетическую энергию плотности. \vec{r} означает обобщённую координату (x, y, z). Беке также предложил функцию [124] вида

$$F(\vec{r}) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D(\vec{r})}{D_0(\vec{r})} \right)^2}, \quad (1.23)$$

где

$$D_0(\vec{r}) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}$$

$D_0(\vec{r})$ представляет собой выражение для однородного электронного газа со спиновой плотностью, равной значению матрицы плотности в точке \vec{r} . Формулировка, основанная на «волновых функциях», полученных из метода DFT, предложил Савин в 1992 году [125].

Анализируя формулу 1.23, можно заметить, что ELF является безразмерной величиной. Кроме того, функция 1.23 определена в области $0 \leq F(\vec{r}) \leq 1$. Тогда, 0 будет означать отсутствие ЭП, 1 указывает на идеально локализованный электрон, а величина $\frac{1}{2}$ означает равенство $D(\vec{r}) = D_0(\vec{r})$. То есть, ЭП соответствует электронному газу.

Изучать порядки связей можно при помощи лапласиана ЭП [126]. Формула, описывающая этот дескриптор содержит константу -10 для того, чтобы значение было интуитивно понятным:

$$L = -10 \int_{\nabla^2 \rho < 0} \omega_A(r) \omega_B(r) \nabla^2 \rho(r) dr. \quad (1.24)$$

Данная формула рассматривает только двухцентровые связи, что не позволяет изучать более сложные взаимодействия, чем ковалентные. Значения дескриптора на атоме А имеют значение 1, а на атоме В – 0. Достоинством метода является хорошая чувствительность к изменениям в системе и простая реализация. Недостатками являются: отсутствие возможности изучать многочастичные взаимодействия, отсутствие категоризации связей и чувствительность к базисному набору.

Бейдер предложил [123] метод вычисления зарядов на атомах, исходя из понятия бассейна ЭП. ЭП, полученная от ВФ, дифференцируется в пространстве. В результате чего получается функция распределения. Затем, находят линии водораздела — линии, проходящие через минимальные значения ЭП. Их условие

$$\vec{\nabla}\rho \cdot \vec{n} = 0 \quad (1.25)$$

отражает тот факт, что градиент ЭП в этих точках не имеет нормальной составляющей к поверхности. Очевидно, появляется некоторый произвол в выборе нормали. Проблема решается выделением бассейнов ЭП — от ближайшего атома до линии водораздела строят замкнутую поверхность, в которой направление нормали будет однозначным. Очевидно, что каждый бассейн должен содержать только один атом. Далее, функция ЭП внутри бассейна интегрируется и вычисляется заряд в атомных единицах. Метод Бейдера, в отличие от метода Малликена, гораздо меньше зависит от выбора базисного набора. Кроме того, он не требует чтобы базисные функции были локализованы на атомах. Главный недостаток бейдеровских зарядов — очень высокая стоимость вычислений. Для системы из 14 атомов дифференцирование и подсчёт зарядов выполняется примерно за 4 минуты на 16-ядерном процессоре. Естественно, это очень малое время, но, например, для сложных кристаллических структур эти затраты могут стать более существенными.

Теория Бейдера обладает важным преимуществом — наглядное представление результатов расчётов. Она позволяет провести анализ химических связей и выявить дальние взаимодействия. Без использования топологического анализа мы можем полагаться только на сравнение длин связей с экспериментальными данными. Любое изменение длины связи,

вызванное ошибкой вычислительного метода, может быть неверно истолковано как разрыв или образование связи. Теория Бейдера позволяет при практически любом вычислительном методе однозначно указать на наличие или отсутствие связи. Это касается невалентных взаимодействий, особенно, галогенных связей. Наряду с галогенными связями выделяют пниктогенные и тетрельные связи. Они возникают при взаимодействии элементов пятой и четвёртой групп Периодической системы. Все подобные взаимодействия приводят к уменьшению длин связей и влияют на реакционную способность систем. Кроме того, теория Бейдера позволяет более точно вычислять величины атомных зарядов, что дает широкие возможности к анализу реакционной способности. Основным недостатком теории Бейдера является плохая доступность программных реализаций, позволяющих осуществлять комплексный анализ и презентацию результатов. Например, программный пакет, реализованный самим Ричардом Бейдером, уже давно не поддерживается и не имеет практически никакой документации. Программа AIMALL является коммерческим продуктом, что не позволяет использовать её в некоммерческих (научных) целях. Реализация AIM2000 имеет очень ограниченное количество поддерживаемых форматов выходных данных. Пакет Multiwfn является открытым и бесплатным, поддерживает максимально большое количество форматов данных и обладает широким функционалом. Его основным недостатком является слабая реализация графического интерфейса, который не позволяет подготовить изображения для публикации.

Метод атомов в молекулах имеет широкое применение при изучении химических реакций, в частности, с участием НС. Он позволяет оценивать межмолекулярное взаимодействие [93]. В указанной статье изучался перенос водорода в системе НС – стероид. Значения градиента ЭП и её лапласиана указывают на наличие невалентного взаимодействия между молекулами. Построены поверхности, разделяющие ЭП двух молекул, на которых обнаружены особые точки, свидетельствующие о наличии связывания. Градиенты ЭП позволяют оценить взаимодействие НС с катионами [49]. ВФ можно рассчитывать, используя как метод MP2, так и любые функционалы метода DFT.

Глава 2. Методологическая часть

2.1 Критерии выбора метода вычислений

Одной из задач, стоящих перед работой, был подбор метода вычислений. Среди критериев выбора были приняты:

1. Применимость к выбранной системе
2. Время затратность
3. Требовательность к вычислительным ресурсам
4. Программная реализация

Не каждый вычислительный метод позволяет достичь поставленных целей. В работе целью является получение кинетических и термодинамических параметров систем в триплетном состоянии. В квантовой химии очень хорошо развит метод DFT, который позволяет получать корректные результаты в относительно короткий срок. Метод OMP2 в приближении RI также работает достаточно быстро, что позволяет получить результаты в разумные сроки. Несмотря на малые размеры системы, оптимизация реакционных комплексов занимает достаточно много времени. Это вызвано, в первую очередь, плохой сходимостью и малой кривизной ППЭ для изучаемой системы. Методы DFT и OMP2 выбраны как наиболее экономичные с точки зрения временных затрат методы.

Использование методов связанных кластеров и MCSCF с большими активными пространствами требует достаточно больших объемов оперативной памяти компьютера, а также большой тактовой частоты процессора. К примеру, вычисление системы «нитробензол – метиламин» методом CASSCF(8,8) требует минимум 16 Гб оперативной памяти компьютера. В работе [4] указывается, что в активное пространство нитросоединений следует включать минимум 12 орбиталей с 12 электронами. Сложность метода растёт вместе с числом конфигурационных функций состояний как $N!$, где N – число электронов в активном пространстве. Можно подсчитать, что сложность вычислений с активным пространство (12,12) возрастёт в 11880 раз по сравнению с активным пространством (8,8). Метод связанных кластеров предъявляет гораздо большие требования к оперативной памяти. Кроме

того, ни в одной из используемых программ нет возможности вычислять матрицу Гессе аналитически для методов CASSCF и CC.

2.2 Используемое программное обеспечение

Все вычисления методами DFT, OMP2 и CC проводились при помощи программ NWChem-6.8 [127] и Psi4 [128] (версии 1.1-1.3). Метод CASSCF реализован в программе OpenMolcas [129]. Анализ электронной плотности осуществлялся при помощи Multiwfn [130] (версия 3.3.7). В качестве инструмента визуализации использовался программный пакет Rymol [131]. При визуализации локализованных орбиталей, полученных методом CASSCF применялась программа Pegamoid.

Использование нескольких квантово-химических программ обусловлено их особенностями. Главным преимуществом NWChem является масштабируемость — возможность запускать вычисления на разных машинах одновременно, что особенно важно для суперкомпьютерных вычислений. Кроме того, реализация метода DFT в NWChem является одной из самых лучших в отношении скорости и масштабируемости. Результаты вычислений в программе NWChem получены при помощи узла кластера "Лобачевский"[132], содержащего два восьмиядерных процессора Intel Sandy Bridge E5-2660 2.2 GHz, 64GB RAM, работающего под управлением ОС Linux CentOS 7.2.

Программа Psi4 оптимизирована для использования на одной машине. Она предоставляет максимально гибкий пользовательский интерфейс и самые современные методы вычислений. Вычисления методами CCSD(T) и OMP2 проведены в программе Psi4. Некоторые функционалы DFT также были взяты из Psi4.

2.3 Выбор метода вычислений

Выше было упомянуто, что применение многодетерминантных методов для исследуемых систем ограничено в силу большого объёма вычислений. Поэтому в работе используются однодетерминантные методы. Подразумевается, что ВФ CASSCF представляется как линейная комбинация конфигурационных функций:

$$\Psi = \sum_{i=0} c_i \chi_i.$$

Суммирование производится по i -ым конфигурационным функциям. Наибольший вклад должна вносить функция основного состояния. Рекомендуется не применять однодетерминантные методы, если коэффициент при основной функции менее 0.95 [133]. В табл. 1 представлены значения вкладов конфигурационных функций состояний в энергию системы (без учёта знаков), вычисленные методом CASSCF(8,8).

Ни одна из указанных систем не выходит за пределы 95% вклада функции основного состояния. Поэтому, можно считать, что применение однодетерминантных методов для расчетов триплетных систем оправдано.

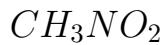
Далее, были выбраны методы, которые по мнению докторанта максимально точно будут описывать систему. Среди них: B3LYP, CAM-B3LYP, B2PLYP, DSD-PBE86-NL, OMP2. Выбор сделан на основе всех критериев, которые были упомянуты в пункте 2.1, а также на основе обзора современных DFT-функционалов [134].

Над выбранным множеством методов проводилась верификация — сравнение результатов с доступными экспериментальными данными. Самыми доступными являются ИК-спектры. Они были взяты в базе данных Американского Бюро Стандартов (NIST) [135]. В табл. 2 приведено сравнение частот колебаний молекулы нитрометана, вычисленных некоторыми выбранными методами. Известно, что модель гармонического осциллятора требует корректировки на ангармонические колебания. Для этого применяются специальные множители, которые были взяты из базы данных вычислительной химии Американского Бюро Стандартов [135]. Для каждого метода используются масштабирующие множители — среднее значение отклонения расчётных частот от экспериментальных. Такой

Таблица 1 — Наибольшие вклады конфигурационных функций в энергию системы «НС – амин», вычисленных методом CASSCF(8,8). Цифрами обозначены номера детерминантов Слетера



| Номер вклада | NH_3 | NH_2CH_3 | $NH(CH_3)_2$ |
|--------------|--------|------------|--------------|
| 0 | 0.9769 | 0.9955 | 0.9810 |
| 1 | 0.0810 | 0.0556 | 0.1007 |
| 2 | 0.0656 | 0.0479 | 0.0496 |
| 3 | 0.0571 | 0.0369 | 0.0405 |



| Номер вклада | NH_3 | NH_2CH_3 | $NH(CH_3)_2$ |
|--------------|--------|------------|--------------|
| 0 | 0.9825 | 0.9761 | 0.9784 |
| 1 | 0.0632 | 0.1529 | 0.1295 |
| 2 | 0.0565 | 0.0486 | 0.0407 |
| 3 | 0.0508 | 0.0444 | 0.0391 |



| Номер вклада | NH_3 | NH_2CH_3 | $NH(CH_3)_2$ |
|--------------|--------|------------|--------------|
| 0 | 0.9555 | 0.9548 | 0.9557 |
| 1 | 0.1234 | 0.0506 | 0.1098 |
| 2 | 0.1225 | 0.1109 | 0.0621 |
| 3 | 0.1028 | 0.0630 | 0.1268 |

подход применяется достаточно давно [136]. С помощью сайта Американского Бюро Стандартов [135] был вычислен масштабирующий множитель метода B2PLYP и MP2 для нитрометана. Масштабирующий множитель для метода CAM-B3LYP приведён в статье [137]. Для DSD-PBEP86-NL масштабирующего множителя найти не удалось, поэтому он был вычислен для нитрометана по формуле

$$c = \frac{\sum(\nu_i \times \omega_i)}{\sum(\omega_i^2)},$$

где ν_i — экспериментальное значение волновых чисел, а ω_i — вычисленное значение частоты в ИК-спектре. Формула используется для расчёта ангармонических поправок [135]

Таблица 2 — Сравнение вычисленных и экспериментальных волновых чисел в ИК-спектре нитрометана

| Волновое число, см ⁻¹ | | | | | |
|----------------------------------|--------|--------|-----------|------------|-------------|
| B3LYP | B2PLYP | OMP2 | CAM-B3LYP | DSD-PBEP86 | Эксперимент |
| 474 | 461 | 443 | 462 | 211 | 475 |
| 589 | 582 | 541 | 590 | 569 | 603 |
| 646 | 644 | 610 | 651 | 619 | 657 |
| 898 | 896 | 825 | 915 | 899 | 918 |
| 1063 | 1061 | 1029 | 1046 | 1043 | 1096 |
| 1079 | 1085 | 1060 | 1072 | 1086 | 1131 |
| 1337 | 1341 | 1218 | 1320 | 1343 | 1380 |
| 1380 | 1362 | 1323 | 1366 | 1360 | 1397 |
| 1385 | 1399 | 1356 | 1376 | 1408 | 1410 |
| 1402 | 1412 | 1400 | 1420 | 1419 | 1434 |
| 1626 | 1601 | 1414 | 1648 | 1622 | 1583 |
| 2958 | 2990 | 2960 | 2944 | 2984 | 2976 |
| 3065 | 3095 | 3075 | 3042 | 3095 | 3045 |
| 3096 | 3123 | 3094 | 3072 | 3113 | 3080 |
| Масштабирующий множитель | | | | | |
| 0.9707 | 0.9621 | 0.9464 | 0.9485 | 0.9584 | - |

Из табл. 2 следует, что несмотря на специально вычисленный масштабирующий множитель, DSD-PBEP86-NL даёт результат хуже в сравнении с CAM-B3LYP и экспериментальным спектром. Следует изначально отказаться от применения этого функционала. B3LYP даёт сопоставимые с OMP2 результаты, которые также хорошо согласуются с CAM-B3LYP и экспериментальными данными. Хорошее соответствие по частотам колебаний означает, что функционал должен хорошо передавать термодинамические данные. Для CAM-B3LYP недоступны аналитические градиенты, а также возникают существенные проблемы со сходимостью, поэтому применение его в работе сочтено излишним по сравнению с B3LYP.

Данных по термодинамике фотохимических реакций нитросоединений в литературе не представлено. Поэтому, в целях верификации используется метод CCSD(T). Он является «золотым стандартом» квантовой химии для изучения термодинамических параметров. Его недостаток был упо-

мянут в литературном обзоре — высокие требования к вычислительным мощностям компьютера. Кроме того, его недостатком является нелинейное масштабирование — время вычислений растёт как квадрат числа электронов. Поэтому, в целях сравнения были использованы максимально простые системы: диоксоазиридин в триплетном состоянии и гидриды некоторых элементов. Это позволяет проводить вычисления методом CCSD(T) за разумное время. Так как оптимизация структурных параметров всё равно является затратной, методом CCSD(T) были вычислены только частоты колебаний, необходимые для термохимического анализа, а начальные геометрии получены методом OMP2. В табл. 3 указаны вычисленные изменения стандартных энталпий реакций при 298.15 К для реакций диоксоазиридина с гидридами азота, фосфора и мышьяка, а также водородсодержащими соединениями кислорода, серы, селена, углерода, кремния и германия.

Таблица 3 — Сравнение результатов вычисления изменения стандартных энталпий реакции диоксоазиридина с различными простыми соединениями.

| Реагент | $\Delta_r H^\circ$, ккал · моль ⁻¹ | | | | |
|----------|--|--------|-----------|--------|---------|
| | B3LYP | OMP2 | CAM-B3LYP | B2PLYP | CCSD(T) |
| H_2O | +10.54 | +14.88 | +7.26 | +3.81 | +9.62 |
| H_2S | -12.66 | -12.86 | -16.98 | -20.30 | -13.97 |
| H_2Se | -20.52 | -20.57 | -24.97 | -28.29 | -21.46 |
| NH_3 | +1.90 | +4.63 | -1.33 | -6.44 | +0.72 |
| PH_3 | -20.37 | -21.44 | -24.79 | -28.77 | -21.79 |
| AsH_3 | -26.37 | -26.96 | -30.84 | -30.61 | -27.33 |
| CH_4 | +2.88 | +3.52 | -1.13 | -3.03 | +2.03 |
| SiH_4 | -11.07 | -12.07 | -15.09 | -17.40 | -11.70 |
| GeH_4 | -16.47 | -15.95 | -20.07 | -22.67 | -16.16 |
| σ | 1.0601 | 2.4394 | 3.3408 | 6.4381 | 0.0000 |

Энталпии в табл. 3 рассчитаны по закону Гесса. Эталонным считается метод CCSD(T). В последней строке указаны «стандартные отклонения» от эталона. Они вычислены по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i^N (H_i - H_{CCSD(T)})^2}{N - 1}},$$

где N — число вычисленных значений энталпий. Наиболее близкими к CCSD(T) оказываются результаты, вычисленные методами B3LYP и OMP2. В литературном обзоре упоминалось, что функционал B3LYP обладает хорошим соответствием термодинамическим экспериментальным данным. Отсутствие межмолекулярных взаимодействий при расчёте индивидуальных веществ повышает эффективность метода DFT в целом, так как учёт дисперсионных поправок не требуется.

Стоит отметить, что реакции с представителями второго периода таблицы Менделеева имеют эндотермический характер. Аналогичные величины получены для изменения стандартной энергии Гиббса реакции. Данные об энергиях Гиббса реакции переноса атома водорода представлены в табл. 4. В последней строке приведены показатели стандартного отклонения от метода CCSD(T). Наилучшим для расчёта энергии Гиббса реакции оказался функционал CAM-B3LYP. Производительность функционала B3LYP и метода OMP2 аналогична табл. 3.

Таблица 4 — Сравнение результатов вычисления изменения стандартных функций Гиббса реакции диоксоазиридина с различными простыми соединениями.

| Реагент | $\Delta_r G^\circ$, ккал · моль ⁻¹ | | | | |
|----------|--|--------|-----------|--------|---------|
| | B3LYP | OMP2 | CAM-B3LYP | B2PLYP | CCSD(T) |
| H_2O | +11.42 | +15.85 | +10.88 | +4.48 | +10.76 |
| H_2S | -11.56 | -11.69 | -12.72 | -19.41 | -12.62 |
| H_2Se | -19.37 | -19.36 | -21.08 | -27.35 | -20.07 |
| NH_3 | +1.69 | +4.50 | +2.02 | -6.43 | +0.75 |
| PH_3 | -20.18 | -21.59 | -21.44 | -29.21 | -21.76 |
| AsH_3 | -26.59 | -27.11 | -27.90 | -31.10 | -27.30 |
| CH_4 | +2.37 | +3.00 | +1.52 | -3.34 | +1.70 |
| SiH_4 | -11.41 | -12.33 | -12.27 | -17.69 | -11.79 |
| GeH_4 | -16.82 | -16.22 | -17.26 | -23.20 | -16.26 |
| σ | 0.9233 | 2.3272 | 0.7401 | 6.7861 | 0.0000 |

Исходя из данных, полученных методом CCSD(T), можно сделать вывод о том, что реакция диоксоазиридина с аммиаком, водой и метаном запрещена термодинамически. Тем не менее, величина энергии Гиббса для

реакции с аммиаком близка к нулю, что позволяет считать реакцию возможной. Величины изменений стандартных энталпий для тех же реакций говорят об эндотермическом характере реакции. Остальные реакции носят экзотермический характер.

В работе применялся метод CASSCF(10,8)/6-31G** для проверки результатов, полученных для отрыва атома водорода от метильной группы. Выше указывалось на то, что этот метод является многоконфигурационным и должен использоваться для моделирования возбуждённых молекул. Но, в силу его высокой затратности, имеет ограниченное применение. Рассмотрим подбор пространства орбиталей. В силу того что они могут совершать вращения при оптимизации, используется метод усреднения состояний (SA-CASSCF) в целях стабилизации активного пространства. Для системы НМ–МА в триплетном состоянии подбиралось активное пространство, содержащее 10 электронов на 8 орбиталах. Включены орбитали, соответствующие π -системе НГ и связи НГ с водородом. На рис. 2.1 изображены орбитали первого триплетного уровня, полученные методом SA-CASSCF(10,8), и локализованные алгоритмом Пипека-Мезея [138]. В скобках у номеров орбиталей указана их заселённость. Цифры, близкие к 2 означают пару электронов, близкие к 1 – неспаренный электрон, близкие к 0 – вакантную орбиталь. Величины, сильно отличающиеся от целых значений, означают, что орбиталь имеет большой вклад в энергию системы. Метод CASSCF базируется на оптимизированном пространстве орбиталей, поэтому порядок их следования не обязательно соответствует aufbau-Prinzip. Например, однократно занятая орбиталь 22 ниже по энергии, чем дважды занятая орбиталь 23.

С учётом возможных погрешностей вычисления и отображения, можно идентифицировать орбитали на рис. 2.1 следующим образом.

- Орбиталь 21 является σ -связывающей для атомов О и Н
- 22 орбиталь отнесена к π -типу и локализована на атоме N
- Орбиталь 23 является σ -связывающей для атомов О и N
- 24 орбиталь локализована на атоме кислорода и представляет его неподелённую пару электронов
- 25 орбиталь локализована на втором атоме кислорода и также представляет неподелённую пару электронов

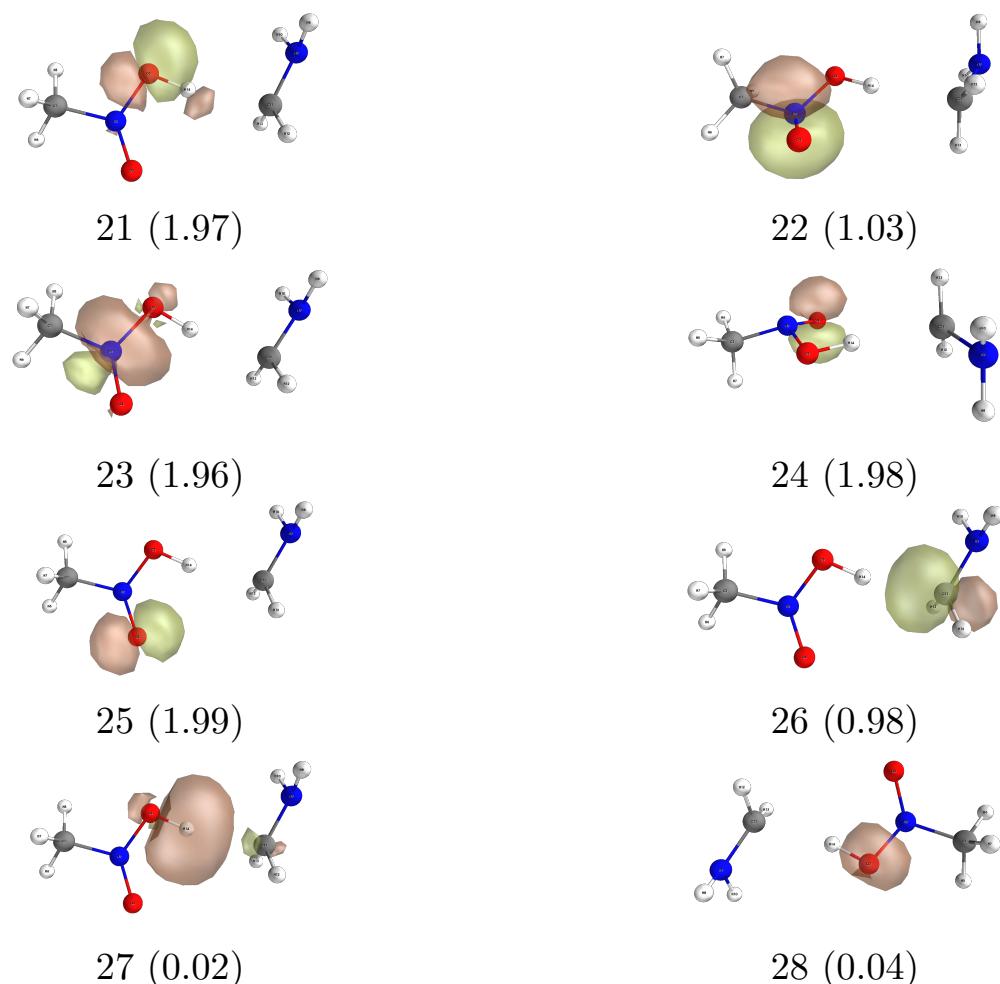


Рисунок 2.1 — Вид локализованных молекулярных орбиталей, включённых в активное пространство при вычислении структуры системы триплетного нитрометана и метиламина методом SA-CASSCF. Под изображением указан номер орбитали и в скобках – её заселённость.

- Орбitalь 26 соответствует локализованному электрону на атоме углерода и может быть отнесена к σ -связывающему типу
- 27 орбitalь относится к σ -разрыхляющей для атомов О и Н
- 28 орбitalь является π -разрыхляющей для атома кислорода.

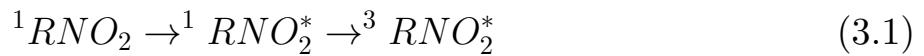
Таким образом, в активное пространство были включены электроны из π -системы НМ и σ -орбиталя для связи О–Н и С–Н. Процедура оптимизации проводилась на этом наборе.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1 Реакционная схема реакции фотохимического переноса атома водорода от амина к нитросоединению

Лимитирующей стадией реакции фотовосстановления НС является перенос атома водорода от субстрата. На основании литературных данных можно отметить, что перенос атома водорода в возбужденном состоянии — дискуссионный вопрос. В 1.2 было отмечено, что есть данные, подтверждающие как ионный, так и чисто радикальный механизм реакции. Вполне возможно, что оба процесса имеют место. Если процесс протекает в газовой фазе или аprotонном растворителе, то будет иметь место образование радикалов. В растворах с высокой диэлектрической проницаемостью основным маршрутом будет ионный. Основным фактором является наличие клетки, которая способна на достаточное время стабилизировать анион-радикал. Можно предложить следующие реакционные схемы.

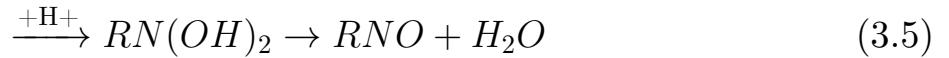
Схема 1



Для схемы 1 процесс начинается с внутренней конверсии НС с дальнейшей интеркомбинационной конверсией в триплетное состояние. Время жизни триплетного состояния достаточно большое, поэтому НС может образовать комплекс с донором водорода. Далее, происходит перенос атома водорода с образованием *пост*-реакционного комплекса. После этого происходит разрыв комплекса с образованием продуктов — радикальных частиц.

Схема 2





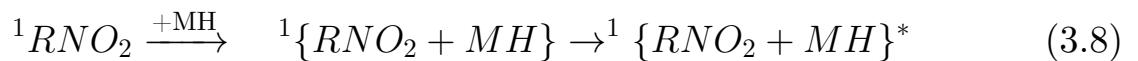
В схеме 2 аналогичный схеме 1 начальный процесс приводит к образованию комплекса, в котором происходит передача электрона. Это – ионный механизм, который должен реализовываться при наличии клетки растворителя. Распад комплекса триплетного НС с донором водорода приводит к образованию ион-радикала НС. В следующей реакции он присоединяет протон из растворителя, образуя частицу $RN(OH)_2$. Она впоследствии превращается в нитрозосоединение и молекулу воды. Этот механизм требует протонного растворителя или кислую среду раствора.

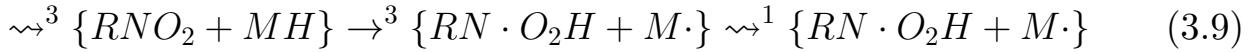
Схема 3



Аналогично, можно предложить схему 3, в которой изначально образуется *пред*-реакционный комплекс. Он может принять квант света и перейти в возбуждённое состояние. Известно, что время жизни НС в возбужденном синглетном состоянии достаточно велико. Этого времени должно хватить для переноса атома водорода. *Пост*-реакционный комплекс релаксирует в основное синглетное состояние и распадается на пару радикалов. Эта схема возможна при условии, что в основном синглетном состоянии возможно образование *пред*-реакционного комплекса, который примет квант света. Следовательно, энергия разрыва межмолекулярной связи должна быть высокой.

Схема 4

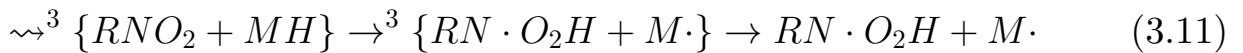
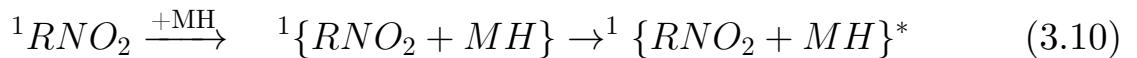




В схеме 4, как и в схеме 3, сначала образуется *пред-реакционный* комплекс в основном состоянии. Затем, происходит возбуждение с интеркомбинационной конверсией в триплетное состояние. Из триплетного состояния происходит перенос атома водорода. Образовавшийся комплекс релаксирует в синглетное состояние, после чего распадается на пару радикалов.

Недостатком последних трёх схем является то, что в результате образуется прочное соединение вида $RN(OH)OM$ со связью О–М, энергия разрыва которой высока. Модифицируем схему 4 следующим образом.

Схема 5



В случае схемы 5 радикальная пара образуется до интеркомбинационной конверсии, не формируя прочного соединения со связью О–М.

Диссертант склоняется к тому, что основным должен быть механизм, показанный на схеме 1. Квантово-химические расчёты направлены на изучение именно этого канала реакции фотовосстановления.

3.2 Структура триплетного нитросоединения

Из литературы известно, что НС в триплетном состоянии имеет отличную структуру от синглетного состояния. В разделе 1.1 отмечалось, что НГ в основном состоянии лежит в одной плоскости с атомом заместителя. При переходе в триплетное состояние НГ выходит из плоскости заместителя и достигает угла 117 градусов для НМ. В рамках исследования требуется определить также локализацию неспаренных электронов в возбужденном состоянии, так как это определяет реакционную способность.

В табл. 5 приведены величины зарядов (по Бейдеру) и спиновых плотностей, локализованных рядом с соответствующим атомом. Выбор алгоритма вычислений зарядов обусловлен использованием теории Бейдера в работе. Эти величины вычисляются для области вокруг атома (бассейна ЭП), и, в отличие от алгоритмов Малликена и Лёвдина, дают адекватную оценку смещения электронной плотности внутри молекулы.

Таблица 5 – Величины зарядов q и спиновых плотностей ρ , локализованных на атомах в нитрометане и нитробензоле

| Атом | Нитрометан | | | | Нитробензол | | | |
|------|------------|--------|---------|--------|-------------|--------|---------|--------|
| | Синглет | | Триплет | | Синглет | | Триплет | |
| | q | ρ | q | ρ | q | ρ | q | ρ |
| O | -0.468 | 0.000 | -0.333 | 0.151 | -0.474 | 0.000 | -0.332 | 0.146 |
| O | -0.471 | 0.000 | -0.333 | 0.151 | -0.474 | 0.000 | -0.332 | 0.146 |
| N | 0.480 | 0.000 | 0.193 | 0.235 | 0.433 | 0.000 | 0.089 | 0.110 |
| C | 0.283 | 0.000 | 0.348 | 0.024 | 0.228 | 0.000 | 0.359 | -0.022 |
| H | 0.061 | 0.000 | 0.041 | 0.001 | 0.079 | 0.000 | 0.051 | -0.015 |

Из таблицы 5 видно, что в синглетном состоянии, ожидаемо, центров локализации спиновой плотности нет. В триплетном состоянии спиновая плотность равномерно распределена между атомами кислорода в нитрогруппе. Это говорит о бирадикальном характере триплетного НС. Примечательно, что в НМ локализация спиновой плотности на атоме азота выше, чем на кислородах. Для НБ локализация неспаренных электронов на атомах кислорода выше, чем на азоте. Наличие электронов на атомах кислорода и водорода несущественное и можно принять, что, в основном, локализация наблюдается на НГ.

Увеличение заряда на атомах в триплетном состоянии также обусловлено локализацией электронной плотности на них. Так, на атомах кислорода в НМ значение заряда изменяется от -0.468 до -0.333. Отличие величин зарядов в синглетном состоянии можно объяснить ошибкой при расчете волновых функций. К молекуле не применялась группа симметрии Cs, поэтому все ВФ имеют только одно неприводимое представление. Увеличение заряда на атоме углерода при переходе в триплетное состояние говорит о том, что он донирует электронную плотность на нитрогруппу. Величина заряда азота в триплетном состоянии резко уменьшается: от 0.480

до 0.193 в НМ и от 0.433 до 0.089 в НБ. Это говорит о том, что нитрогруппа стягивает на себя электронную плотность. В частности, для бензольного кольца нитрогруппа является заместителем 2-го рода, который стягивает на себя электронную плотность. При переходе в триплетное состояние сила этого заместителя резко возрастает и повышает способность НБ к электрофильному замещению. Такие выводы можно сделать на основе структуры и зарядов на атомах.

3.3 Перенос атома водорода от аминогруппы амина

В реакциях НС с аминами возможны два типа реакций : (1) отрыв атома водорода от аминогруппы и (2) отрыв атома водорода от углеводородного заместителя. Основной схемой реакции считается радикальная с синхронным переносом заряда и атома водорода. Большая часть вычислений проведена именно для нее. В качестве объектов исследования выбраны молекулы HNO_2 , $MeNO_2$, $PhNO_2$ в триплетном состоянии. Для каждой из них изучены взаимодействия с молекулами NH_3 , NH_2CH_3 , $NH(CH_3)_2$. Итого, изучено 9 реакций и 27 структур комплексов. Для каждой из реакций получены *пред*-реакционные, переходные и *пост*-реакционные комплексы. Сделано предположение, что основным каналом реакции будет перенос атома водорода от аминогруппы. Переносу атома водорода от метильной группы удалено меньше внимания. Геометрические параметры и распределение ЭП были получены методом OMP2. Все реакции являются элементарными. Это доказано методом градиентного спуска (IRC). Алгоритм вычислений следующий:

1. Вычисление структуры исходных индивидуальных веществ с использованием функционала B3LYP;
2. Вычисление структуры *пред*-реакционного комплекса с использованием функционала B3LYP;
3. Дополнительная оптимизация методом DF-OMP2 *пред*-реакционного комплекса ;
4. Оптимизация переходного состояния методом DF-OMP2;
5. Вычисление пути реакции методом IRC;

6. Дополнительная оптимизация пост-реакционного комплекса методом DF-OMP2 и DFT.

Проводилось вычисление частот колебаний для всех систем. Критерием переходного состояния считается достаточным наличие одной колебательной моды, соответствующей переносу атома водорода между молекулами. Этот факт тщательно проверялся при помощи программ-визуализаторов.

Вычисление распределения ЭП проводилось при помощи модуля fchk программы Psi4. Файл ЭП передавался программе Multiwfn, вычислялось положение критических точек. Точки, соответствующие межмолекулярному взаимодействию переносились в хуз-файл, остальные точки исключались. Файл структуры в формате хуз передавался программе Rymol, для которой был написан отдельный скрипт подготовки иллюстраций.

Рассмотрим структуру и топологию каждого из комплексов.

3.3.1 Система диоксоазиридин — аммиак

На рис. 3.1 изображён *пред*-реакционный комплекс диоксоазиридина с аммиаком. Цифрами обозначены расстояния между соответствующими атомами. Числами 1, 2, 3 обозначены критические точки, полученные при помощи анализа ЭП по методу Бейдера, соответствующие межмолекулярным взаимодействиям. Остальные точки типа (3, -1) изображены в виде шарнирных химических связей.

Точка номер 1 имеет тип (3, -1) и является точкой связи. Следовательно, на рис. 3.1 изображён *пред*-реакционный комплекс, имеющий межмолекулярную связь. Судя по расстоянию между молекулами в 2.27 Å, образуется связь не является химической. Действительно, связь водород–кислород длиной более чем в 2 Å можно классифицировать как слабую водородную или ван-дер-ваальсову. Интерес представляет также и точка 2 между кислородом НГ и азотом аммиака. Расстояние между этими атомами 3.08 Å, но теория Бейдера также предсказывает взаимодействие между ними. Возникает также дополнительная точка номер 3 типа (3, +1), кольцевая точка. Наличие этой точки является необходимым по теореме Пуанкаре—Хопфа. Природа точки под номером 2 не может быть раскры-

та в рамках теории Бейдера, так как математическая модель предполагает только установление координат этих точек. Диссертант склоняется к тому, что эта точка является водородной связью между атомами водорода аммиака и кислородом НГ. Из-за близкого расположения атомов плотность обобщается и теория Бейдера говорит о наличии только одной критической точки типа (3, -1).

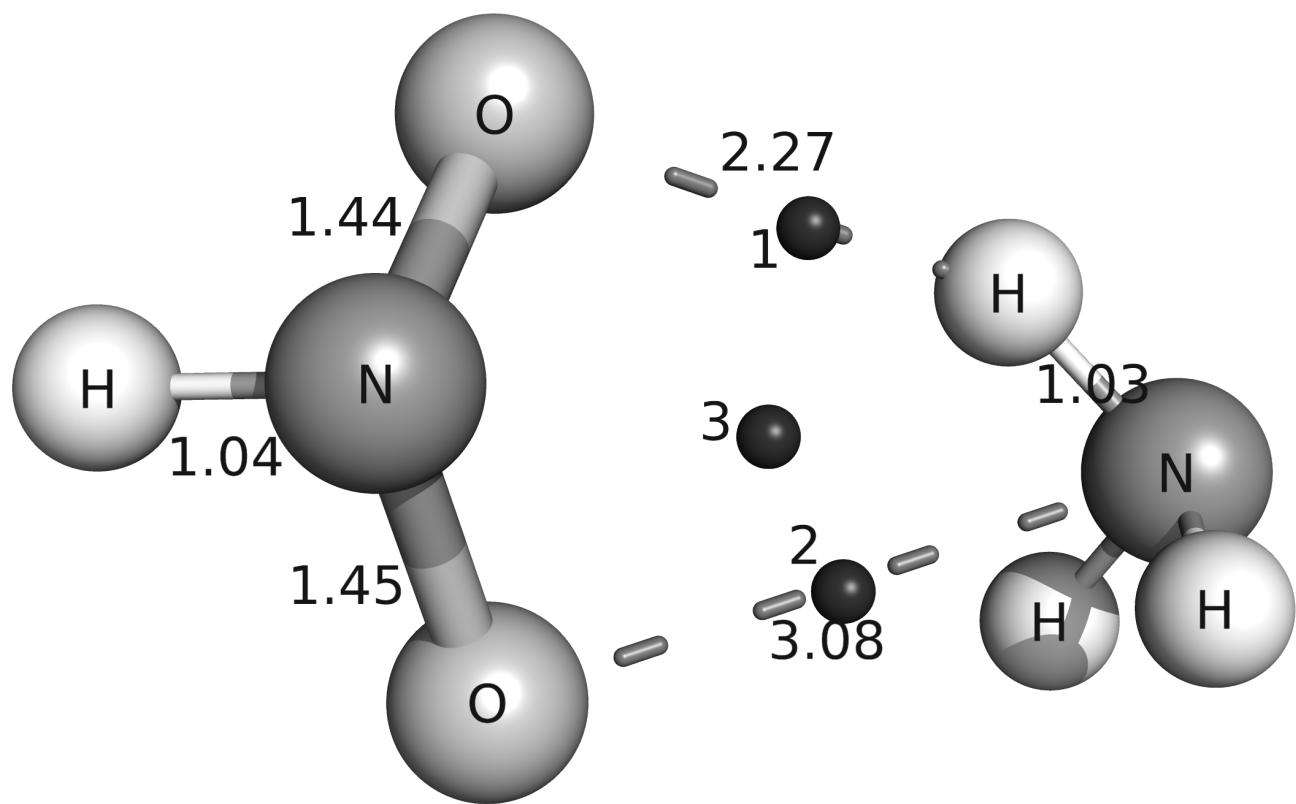


Рисунок 3.1 — Структура *пред*-реакционного комплекса триплетного диоксоазиридина с аммиаком

Природа точки под номером 3 такова, что она лежит в минимуме ЭП. Обычно, её наличие указывает на сложное взаимодействие и дополнительную энергию связи. К примеру, минимум ЭП наблюдается в центре бензольного кольца. Комплекс на рис. 3.1 действительно обладает кольцевой структурой: O–N–H–O–N. Учитывая пересечение электронных орбиталей вполне возможно образование кольцевой системы.

Расстояния между атомами кислорода и азота в НГ в комплексе на рис. 3.1 примерно одинаковы: 1.45 Å и 1.44 Å. Расстояния между атомами азота и водорода как в аммиаке, так и в диоксоазиридине также почти одинаковы: 1.03 Å и 1.04 Å. Иначе говоря, при образовании *пред*-реакционного комплекса не происходит существенного изменения длин связей по сравнению со структурой индивидуальных веществ.

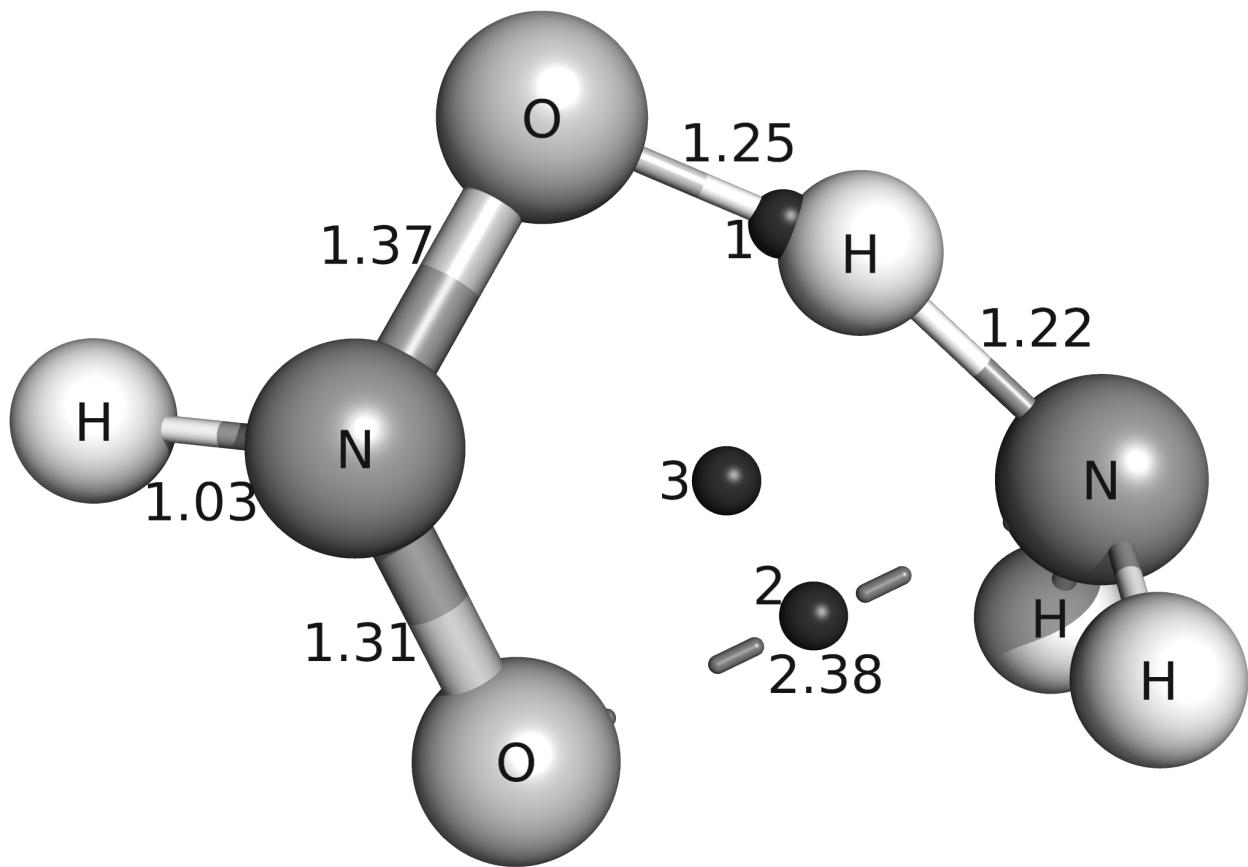


Рисунок 3.2 — Структура переходного состояния триплетного диоксоазиридина с аммиаком

Реакция переноса водорода протекает через переходный комплекс, изображённый на рис. 3.2. В нём расстояние между атомом азота аммиака и переносимым атомом водорода увеличивается до 1.22 Å. Удлинение составляет 18%. Классическая теория переходного состояния говорит о том, что удлинение связей в переходном комплексе составляет около 15%. Комплекс на рис. 3.2 вполне соответствует представлениям теории. Длины связей

между атомами кислорода и азота НГ также изменяются. Один атом кислорода изменяет расстояние от атома азота до 1.37 Å, второй — сокращает до 1.31 Å. Расстояние между атомами водорода и азота в диоксоазиридине не изменяется. Расстояние между молекулами также сокращается за счёт связи Н–О. Она уменьшается до 2.38 Å. Между молекулами немного усиливается взаимодействие.

Рассмотрим *пост*-реакционный комплекс диоксоазиридина с аммиаком на рис. 3.3. Расстояние между молекулами достаточно короткое: связь, проходящая через точку составляет 2.65 Å. Расстояние между атомами кислорода и азота НГ изменяется. Один из кислородов сокращает расстояние до азота до 1.27 Å. Второй атом кислорода удлиняет связь с атомом азота до 1.43 Å.

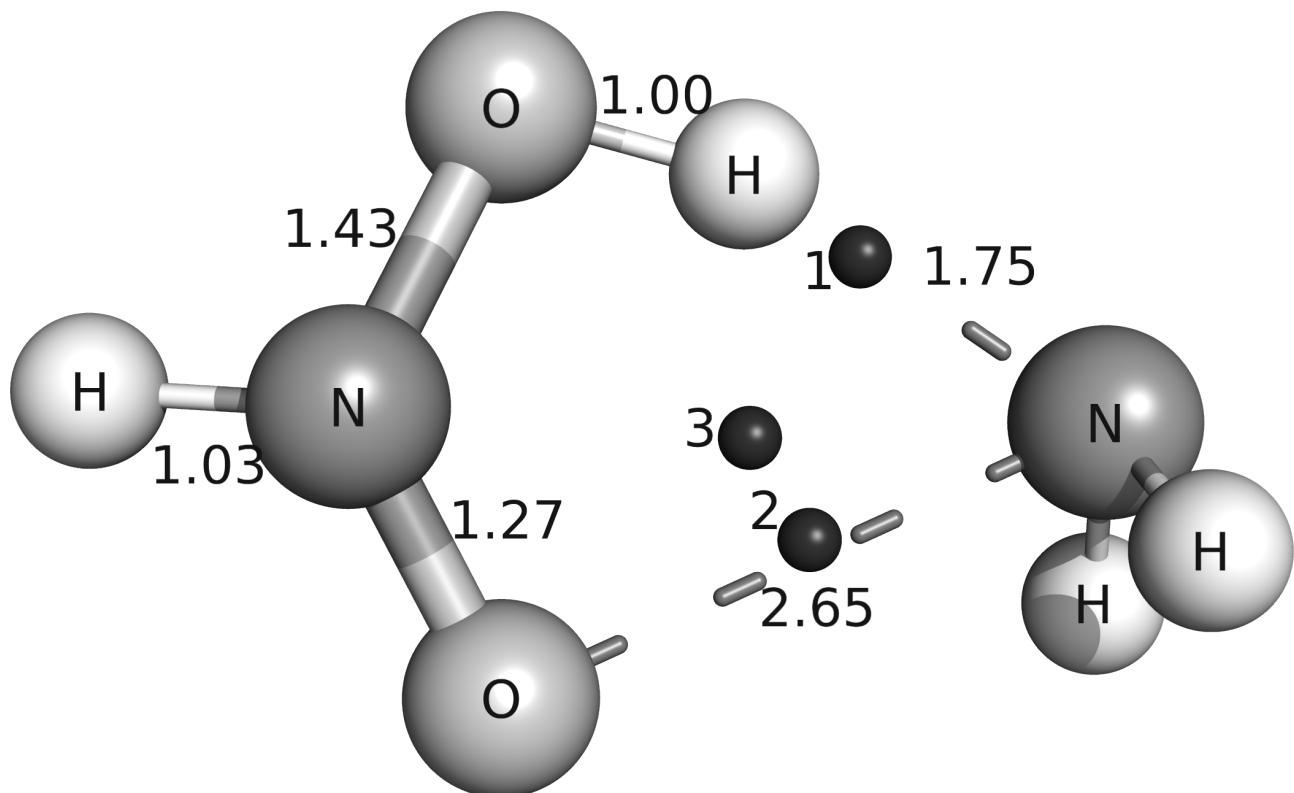


Рисунок 3.3 – Структура *пост*-реакционного комплекса триплетного диоксоазиридина с аммиаком

Сравнивая рис. 3.1–3.3, можно заметить сокращение расстояния между молекулами. Иными словами, усиливается взаимодействие, что может повлиять на изменение общей энергии в ходе реакции. Условная валентность азота в НГ в ходе реакции не меняется. Число связей составляет 4. Отметим также что диоксоазиридин всегда представляет из себя неплоскую молекулу. В основном состоянии все 4 атома лежат в одной плоскости. При переходе в триплетное состояние атом водорода выходит из плоскости НГ. В качестве примера подобного изменения геометрии можно привести молекулу ацетона. В главе 1 упоминалось, что реакции НС и кетонов в возбуждённом состоянии схожи.

3.3.2 Система диоксоазиридин — метиламин

На рис. 3.4 изображён *пред*-реакционный комплекс триплетного диоксоазиридина с метиламином. Расстояние между атомами азота и кислорода в НГ почти равны между собой: 1.34 и 1.32 Å. Разница между ними определяется взаимодействием с метиламином. Расстояние между диоксоазиридином и метиламином через точку 1 составляет 1.47 Å. Это расстояние существенно короче, чем в предыдущем рассмотренном комплексе аммиака и диоксоазиридина. Точка 1 классифицируется как связевая точка типа (3, -1). Она означает наличие связи между комплексами.

Между атомами кислорода и азота аминогруппы образуется связевая точка типа (3, -1) под номером 2. Таким образом, между молекулами в комплексе существует две связи, которые можно классифицировать как невалентные взаимодействия. Расстояние между кислородом и азотом через точку 2 составляет 2.43 Å. Это расстояние также короче, чем для аналогичного комплекса с аммиаком. Точка номер 3 типа (3, +1) – кольцевая – образуется за счёт кольцевой структуры «НГ–аминогруппа». Электронная структура этого комплекса аналогична комплексу диоксоазиридина с аммиаком. Они имеют аналогичные точки 1, 2 и 3. Комpleксы с аммиаком и метиламином отличают более короткие межмолекулярные связи. Мы ожидаем увидеть отражение этого факта на энергетических параметрах реакции.

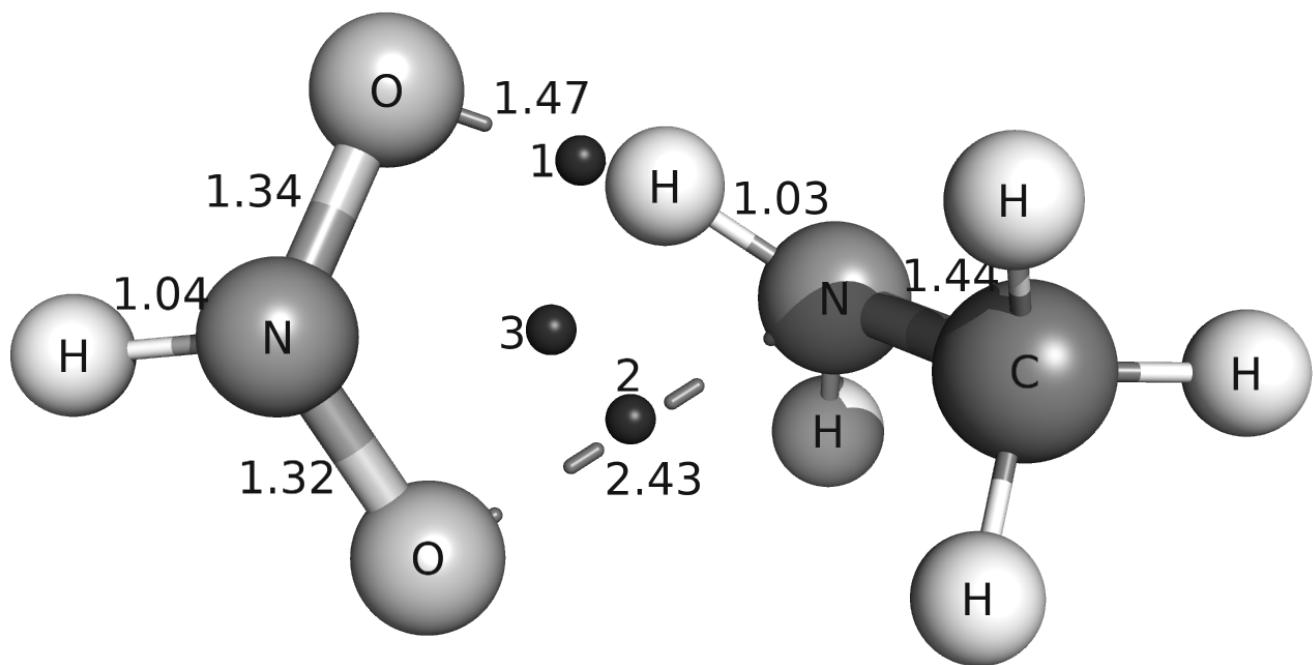


Рисунок 3.4 — Структура *пред*-реакционного комплекса триплетного диоксоазиридина с метиламином

На рис. 3.5 изображена структура переходного комплекса диоксоазиридина с метиламином. Сравнивая с рис. 3.4 можно заметить, что расстояние между атомами водорода и азота в аминогруппе увеличилось с 1.03 Å до 1.20 Å. Это составляет увеличение на 16%. Расстояние между атомами кислорода и азота в НГ не изменяется, что достаточно важно. Критические точки 1, 2 и 3 не исчезают в переходном комплексе, следовательно, связи между молекулами не разрушаются. Сокращения связи, проходящей через точку 2 не происходит – она остаётся равной 2.43 Å. Аналогично структуре на рис. 3.2, длины связей между атомами азота и кислорода в НГ не изменяются по сравнению с *пред*-реакционным комплексом.

На рис. 3.6 изображён *пост*-реакционный комплекс триплетного диоксоазиридина с метиламином. Сохраняется изначальная конфигурация ЭП: критические точки 1, 2 и 3 связывают две молекулы в один комплекс. Атом водорода от аминогруппы перешёл к НГ. Атомы кислорода в НГ изменили порядки связи по отношению к атому азота. Об этом свидетельствуют длины связей. Атом, принялший водород, удлинил связь с 1.34 Å до 1.43 Å.

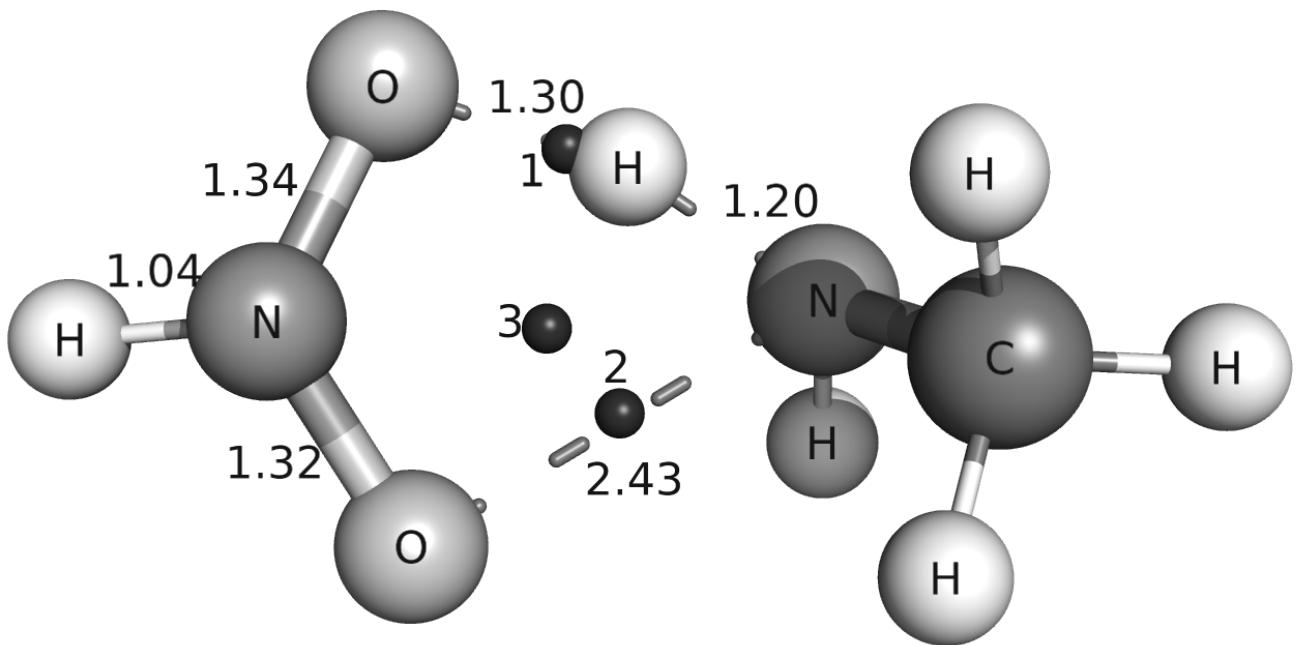


Рисунок 3.5 — Структура переходного состояния триплетного диоксоазиридина с метиламином

Второй атом кислорода сократил расстояние до азота с 1.32 Å до 1.27 Å. Расстояние между молекулами также слабо изменилось. Расстояние между атомами, проходящее через точку 2, было 2.43 Å, стало 2.77 Å. Аналогичное удлинение мы наблюдали на рис. 3.3 в *пост*-реакционном комплексе с аммиаком.

Структура комплексов диоксоазиридина с метиламином аналогичны комплексам с аммиаком. Сокращение расстояния между молекулами в переходном состоянии является их характерной чертой.

3.3.3 Система диоксоазиридин — диметиламин

Смоделирована структура диоксоазиридина с DMA. Она изображена на рис. 3.7. Расстояния между атомом азота и кислородаа в НГ практически одинаковы. Расстояние между передаваемым атомом водорода

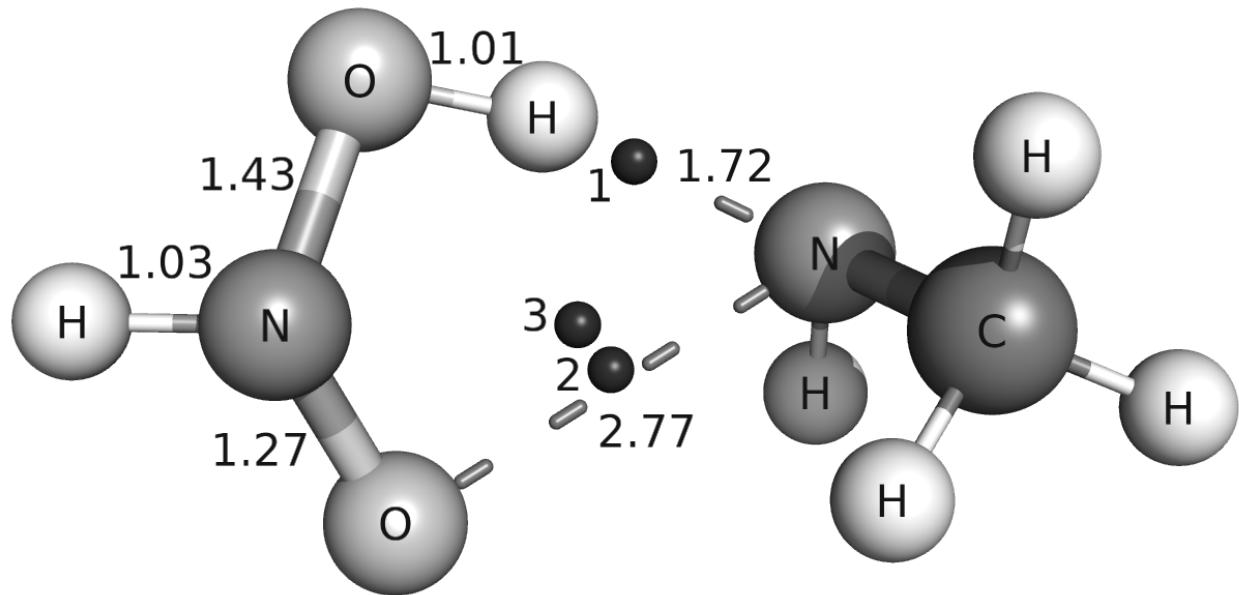


Рисунок 3.6 – Структура пост-реакционного комплекса триплетного диоксоазиридина с метиламином

и атомом кислорода НГ 1.67 Å. Между ними лежит точка 1, которая классифицируется как точка типа (3, -1). Точка 2 также является точкой связи, классифицируемой как (3, -1). Она соединяет атомы кислорода НГ и атом азота молекулы ДМА. Расстояние между ними составляет 2.24 Å. Образовавшийся максимум ЭП компенсируется точкой номер 3, классифицируемой как (3, +1). Расстояние между двумя молекулами практически аналогично тому, что было изображено на рис. 3.4. Связь N–O между молекул может быть образована обобществлением ЭП атомов водорода метильных групп молекулы ДМА. Ещё раз стоит отметить, что теория Бейдера не рассматривает типы связей, а только указывает на их наличие.

Сложная структура ЭП сохраняется и в переходном состоянии, изображенном на рис. 3.8. Расстояние азот–водород увеличивается от 1.11 до 1.15 Å. Также сокращается расстояние кислород–водород от 1.67 до 1.37 Å. Между ними сохраняется точка 1, которая является точкой связи. Она свидетельствуют о наличии связи между молекулами. Расстояния между кислородами и азотом в НГ сохраняются прежним по отношению к пред-

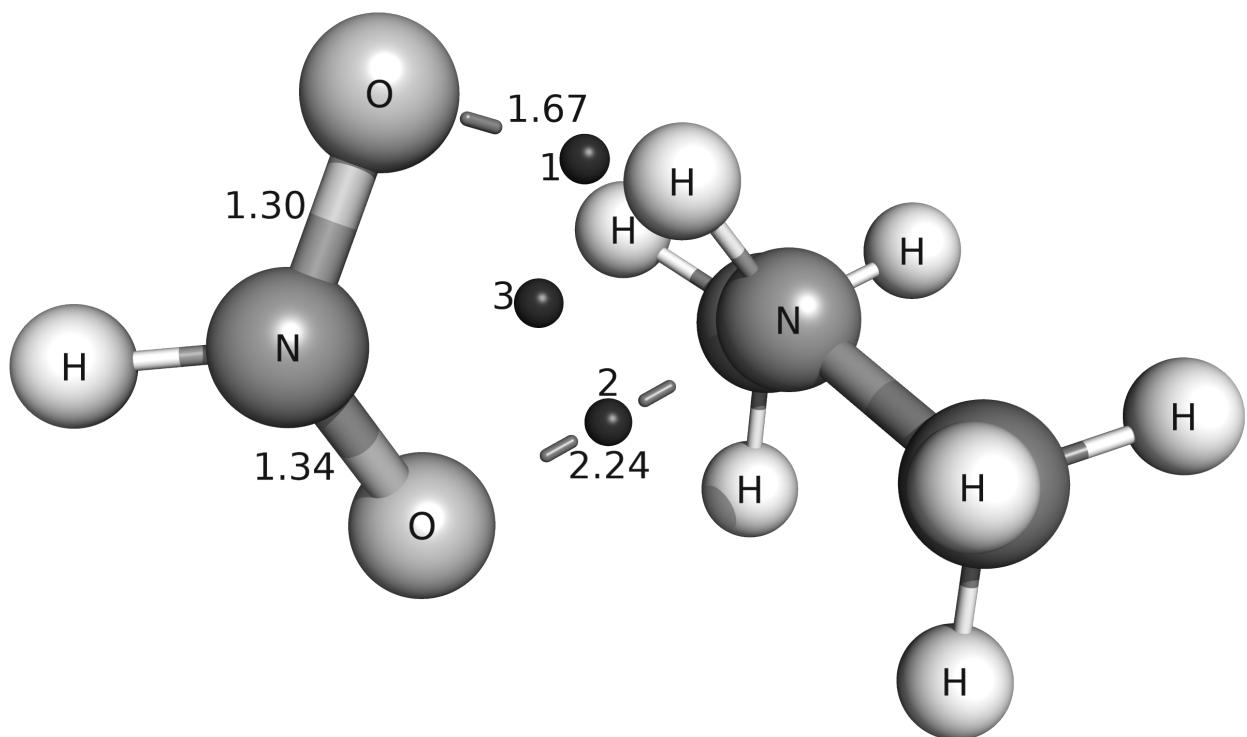


Рисунок 3.7 – Структура *пред*-реакционного комплекса триплетного диоксоазиридина с диметиламином

реакционному комплексу. Расстояние между азотом ДМА и кислородом НГ увеличивается до 2.39 Å. Точка под номером 3 сохраняется для компенсации максимума электронной плотности между молекулами. Аналогичная структура наблюдалась и на рис. 3.5 в переходном состоянии молекул ДМА и диоксоазиридина. Расстояния между атомами кислорода и азота в НГ также достаточно близки по величинам, что было справедливо и для рассмотренных ранее комплексов.

На рис. 3.9 изображена структура *пост*-реакционного комплекса диоксоазиридина с ДМА. Она сильно отличается от предыдущих структур, в первую очередь, наличием дополнительных точек связи. Как уже было в предыдущих комплексах, после переноса водорода связь между молекулами не нарушается. Существует точка под номером 1 - точка типа (3, -1), соединяющая молекулы в комплекс. Между атомом кислорода НГ и водорода ДМА наблюдается дополнительное взаимодействие, обусловленное точками 2 и 3, классифицируемыми как точки кольцевого типа. В отличие от двух предыдущих структур, более отчетливо видно, откуда берут начало пути между атомами - от атомов водорода метильных групп. Таким образом, мы видим, что предыдущие точки связи являлись водородными связями меж-

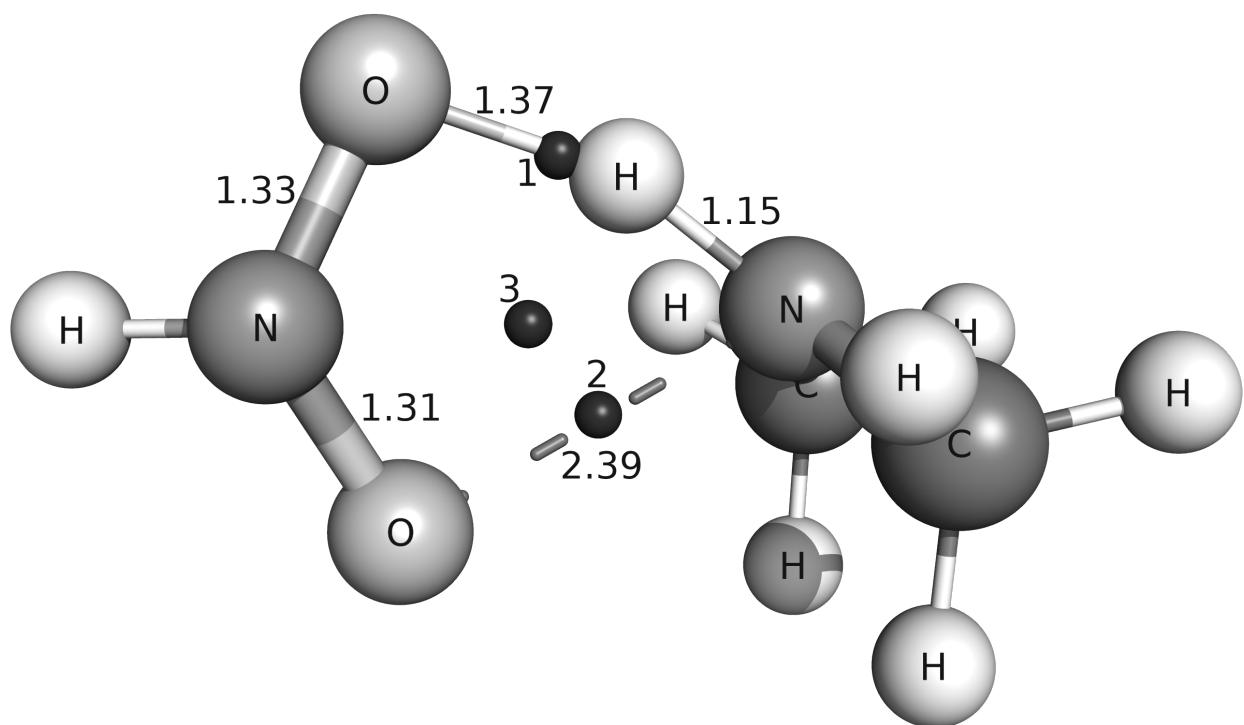


Рисунок 3.8 – Структура переходного состояния триплетного диоксоазиридина с диметиламином

ду атомами водорода и кислорода, а не атомами азота и кислорода. Теория Бейдера не способна определять природу связей, но является эффективным инструментом их обнаружения. Теперь для нас стала ясна природа точек 2 и 3 - это точки пересечения водородных связей. В результате их образования должны появиться компенсирующие их точки. Они обозначены как 4 и 5 и относятся к типу (3, +1). Расстояния между водородами и кислородом НГ, проходящие через точки 2 и 3 примерно одинаковы: 2.58 и 2.63 Å. Длины связей азот-кислород в НГ тоже изменяются до 1.43 и 1.27 Å соответственно. Такие длины связей как раз соответствуют sp^3 и sp^2 гибридизации.

Структура *пост*-реакционного комплекса диоксоазиридина с DMA не похожа на аналогичные структуры комплексов MA и аммиаком. Это позволило раскрыть природу связи между молекулами как водородную. Судя по расстояниям между молекулами, речь идет о водородной связи слабой силы. Следует особо отметить, что достаточно сложно создать модель такой структуры методом функционала плотности без учета дисперсионных поправок.

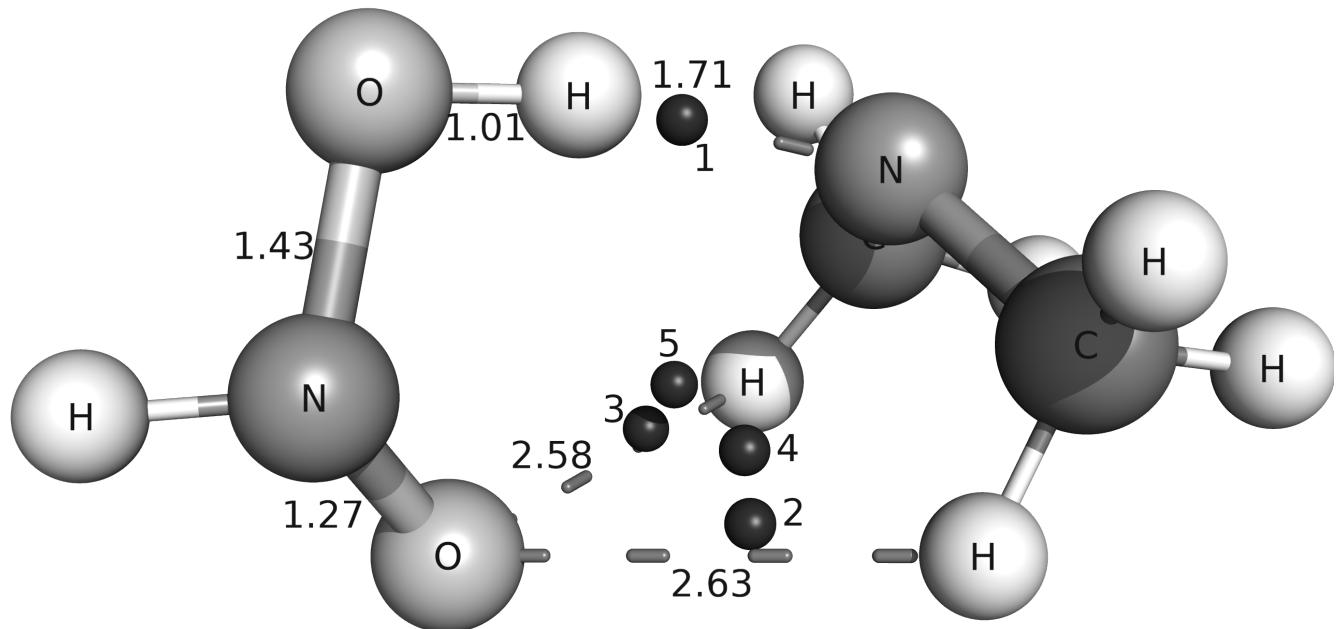


Рисунок 3.9 — Структура *пост*-реакционного комплекса триплетного диоксоазиридина с диметиламином

3.3.4 Система нитрометан — аммиак

Для реакции НМ с аммиаком получен *пред*-реакционный комплекс, изображённый на рис. 3.10. Расстояние между атомами N и H в молекуле NH_3 составляет 1.05 Å. Расстояние N – O составляет 1.30 Å. Между молекулами *пред*-реакционного комплекса возникает три дополнительные критических точки под номерами 1, 2 и 3. Точка 1, лежащая на линии, соединяющей две молекулы, является точкой связи типа (3, -1). Это говорит о том, что между реагирующими молекулами есть невалентное взаимодействие. Длина этой связи составляет 1.68 Å. Её можно классифицировать как сильную водородную связь.

Рассмотрим теперь точку 2. Она относится к типу (3, -1) и также является связевой точкой. Длина этой связи составляет 2.41 Å. Такую связь можно классифицировать как водородную связь средней силы. По теореме Пуанкаре–Хопфа должна образоваться точка, компенсирующая это взаимодействие. Действительно, образуется точка под номером 3 типа (3, +1). Она классифицируется как кольцевая точка. Это означает, что между

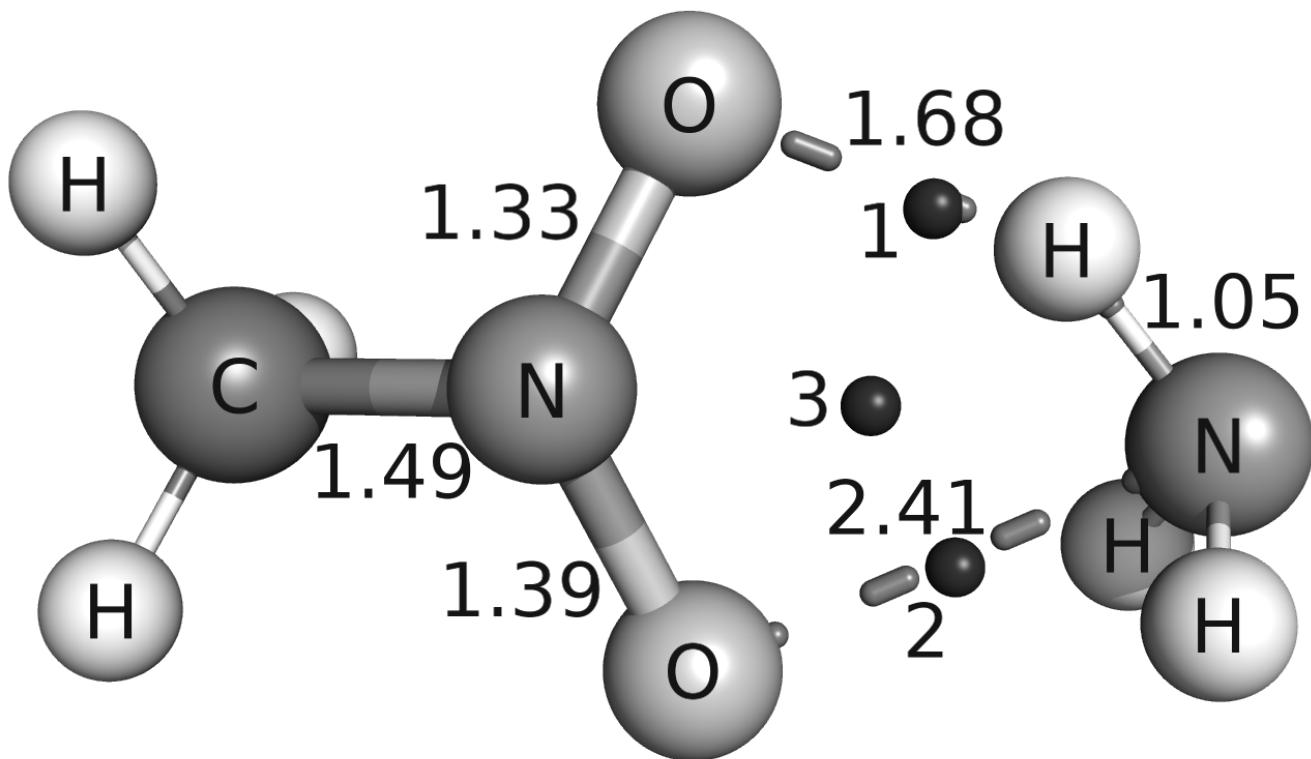


Рисунок 3.10 — Структура *пред*-реакционного комплекса триплетного нитрометана с аммиаком

молекулами есть резкий спад ЭП. Комплекс нитрометана с аммиаком аналогичен такоему же комплексу с диоксоазиридином. Наличие аналогичных дополнительных взаимодействий является важной общей чертой, подтверждающей общность механизма реакции переноса.

Реакция НМ с аммиаком протекает через переходный комплекс, изображённый на рис. 3.11.

Расстояние связи N – H в аммиаке увеличилось до 1.22 Å, одновременно с этим изменились связи N – O в нитрометане. Одна из связей сократилась с 1.39 Å до 1.27 Å, а другая — увеличилась от 1.33 Å до 1.40 Å. Подобного поведения мы не наблюдали ни для одного из переходных состояний диоксоазиридина. Этот факт отражает сложность рассматриваемых систем. В первую очередь, изменение длин связей говорит об изменении структуры ЭП, которая могла произойти вследствие переноса заряда. Моделируемая система электронейтральна, поэтому раздельного переноса заряда и атома водорода происходит не может в рамках рассматриваемой

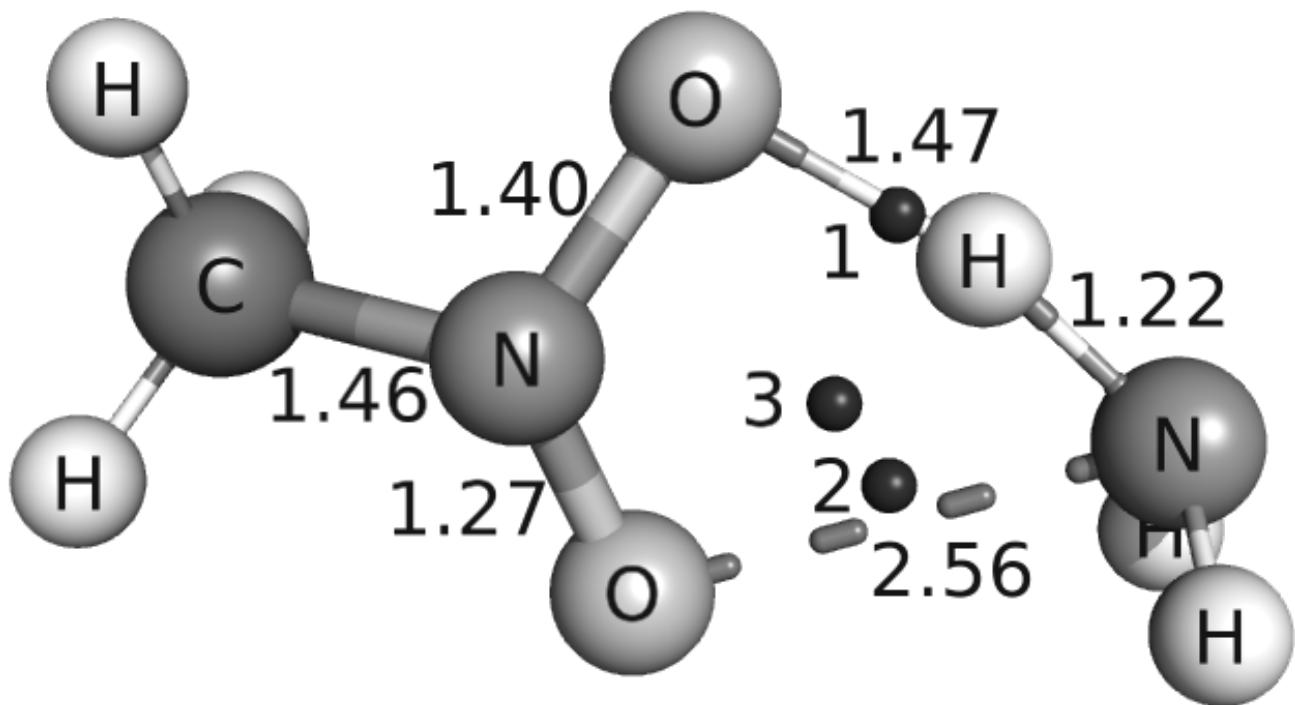


Рисунок 3.11 — Структура переходного состояния триплетного нитрометана с аммиаком

системы. Это косвенно подтверждает правильность утверждения о том, что механизм реакции носит радикальный характер.

На рис. 3.12 изображена структура *пост*-реакционного комплекса НМ и аммиака. Можно заметить, что структуры реакционных комплексов НМ не отличаются от аналогичных комплексов с диоксоазиридином. Между молекулами существует дополнительное взаимодействие, обусловленное критической точкой типа (3, +1). Кольцевая структура, образовавшаяся между НГ и аминогруппой не распадается. Тем не менее, для аналогичной системы с диоксоазиридином было справедливо резкое сокращение по связи О—N, чего не наблюдается для комплекса на рис. 3.12.

Факт перераспределения длин связей в НГ в переходном состоянии стал поводом для детального изучения ЭП в этом комплексе. Для него построена карта распределения функции локализации электрона, изображённая на рис. 3.13. Между молекулами наблюдается небольшое увеличение величины функции локализации электрона, соответствующее точке 2 на рис. 3.11. Аналогично, точке 1 соответствует резкое увеличение

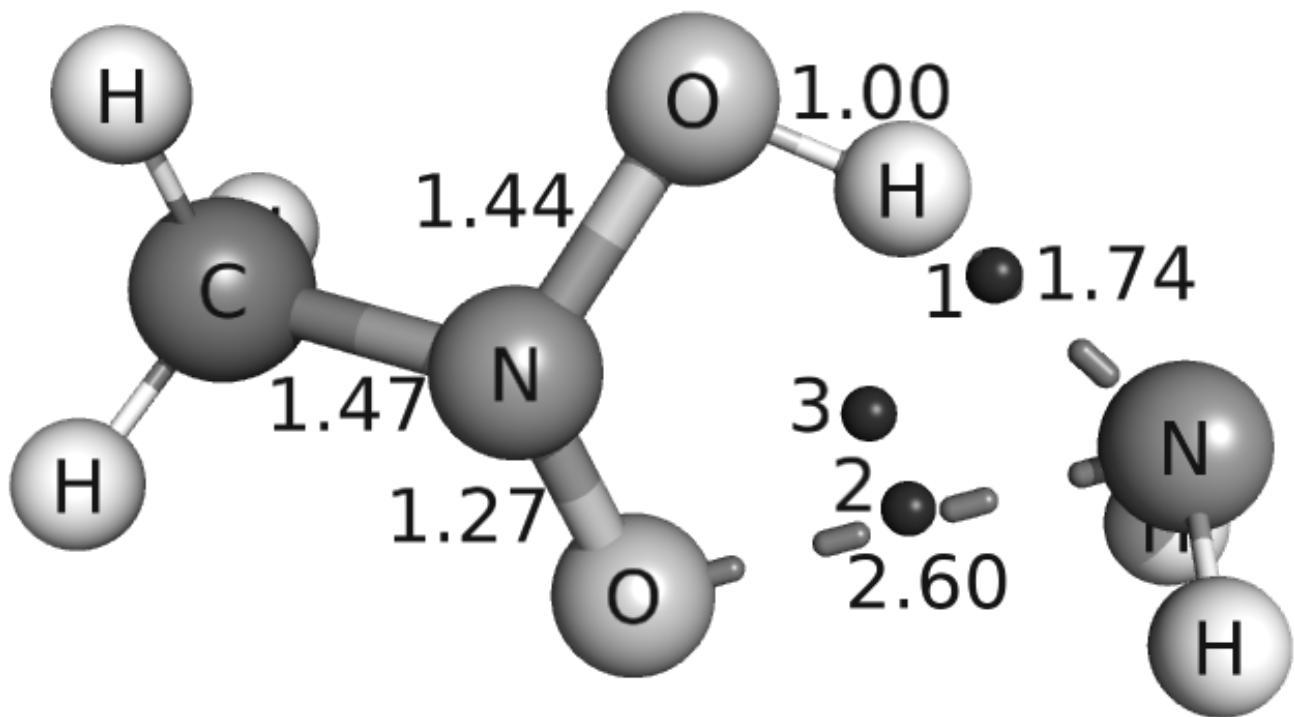


Рисунок 3.12 — Структура *пост*-реакционного комплекса триплетного нитрометана с аммиаком

ЭП около атома водорода. На карте очень хорошо видно как растягивается связь N–H и насколько сильно растянута связь O–H. Рядом с атомами кислорода заметно увеличение ЭП, соответствующее неподелённым электронным парам на кислороде. Жирной линией очерчена область ван-дер-ваальсовой сферы.

Срез хорошо показывает, что критические точки 1, 2 и 3 лежат в одной плоскости. Такая структура ЭП достаточно интересна. Разрежение значения функции локализации электрона между атомом водорода и азота в аминогруппе показывает, что эта связь рвется и электрон делокализуется между двумя молекулами. Отметим также тот факт, что ЭП, окружающая атом кислорода, который принимает на себя атом водорода, имеет чуть меньшую область, чем вокруг второго атома кислорода. Это говорит о том, что суммарная величина функции локализации электрона у второго атома кислорода больше. Благодаря этому увеличивается расстояния O–N вследствие изменения зарядов атомов.

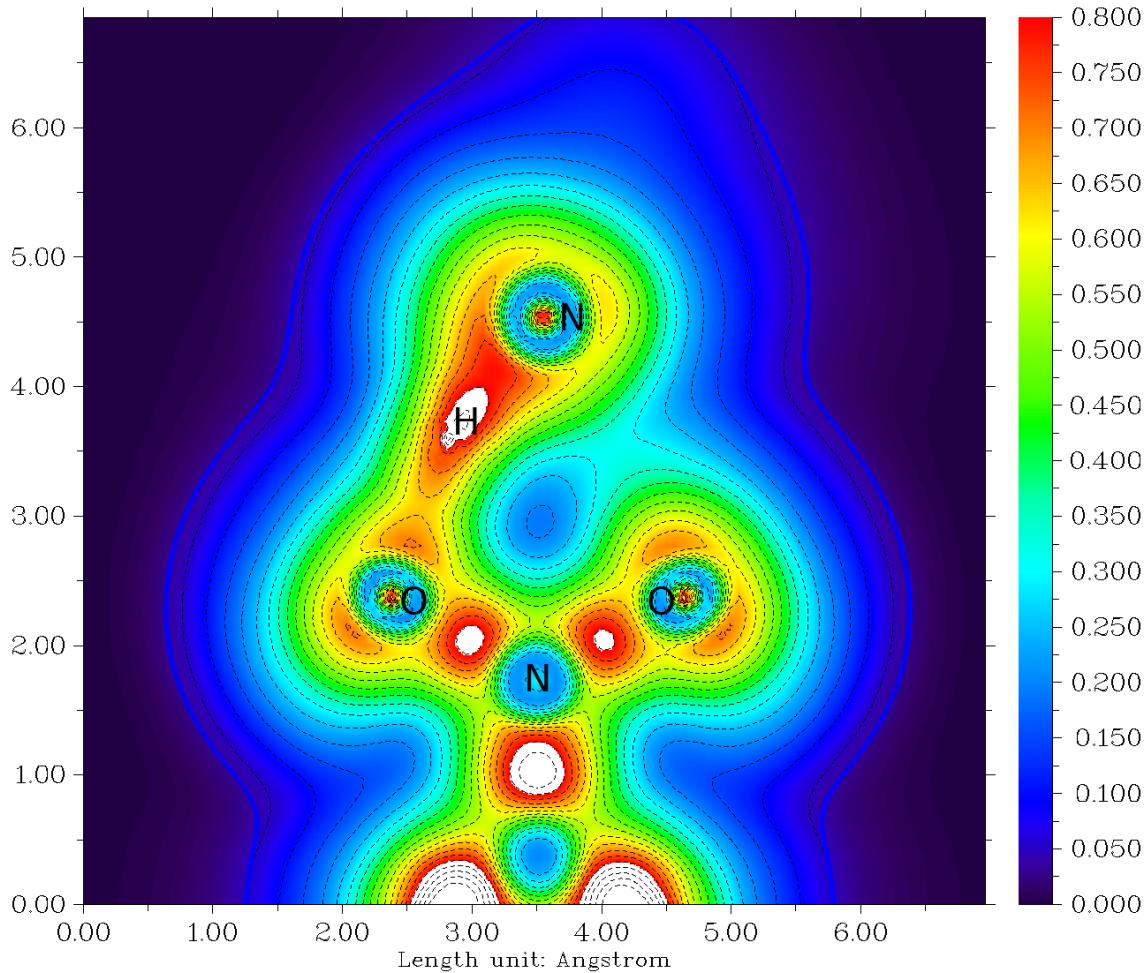


Рисунок 3.13 — Карта распределения функции локализации электрона в переходном состоянии триплетного нитрометана с аммиаком

3.3.5 Система нитрометан — метиламин

На рис. 3.14 изображён пред-реакционный комплекс нитрометана с МА. Длина связи азот – водород составляет 1.07\AA , расстояние между молекулами равно 1.58\AA . Из рисунка также видно, что, аналогично реакции с аммиаком, существует дополнительное связывание между молекулами, обозначенное точкой 2. Длина связи, проходящей через неё составляет 2.23 \AA . Эта связь ещё более короткая, чем для комплекса с аммиаком. Данную водородную связь можно расценивать как средней силы. Аналогично всем предыдущим структурам, для компенсации образовавшейся межмолекулярной связи образуется кольцевая точка под номером 3. Как и в случае аммиака, переходное состояние с участием МА имеет структуру, схожую

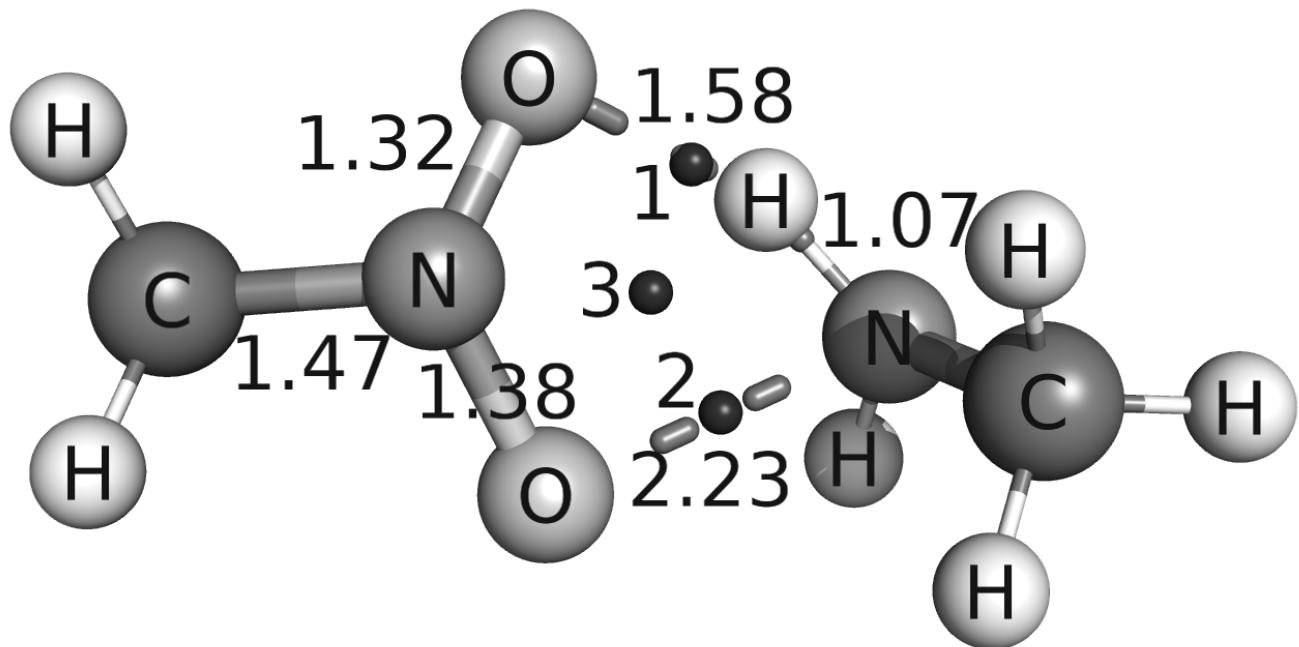


Рисунок 3.14 — Структура *пред*-реакционного комплекса триплетного нитрометана с метиламином

со структурой *пред*-реакционного комплекса. На рис. 3.15 изображена его структура и топология. Длина связи азот – водород увеличивается до 1.18 Å, расстояние водород – кислород сокращается до 1.32 Å. Точка дополнительной связи 2 по-прежнему позволяет сильно сокращать расстояния между молекулами. Стоит заметить, что для переходного состояния остается характерным удлинение связи азот – водород на 10%. Длины связей кислород – азот в НМ по сравнению с *пред*-реакционным комплексом меняются незначительно. Выше мы уже видели, что связь, проходящая через точку 2 в переходных состояниях НМ увеличивается из-за изменения зарядов на атомах. Тем не менее, изменения расстояния между атомами азота и кислорода в НГ не происходит, как это наблюдалось в случае структур с диоксоазиридином. *Пост*-реакционный комплекс НМ с МА изображён на рис. 3.16. Связи кислород – азот нитрогруппы изменились таким образом, что кислород, принялший водород, имеет порядок связи 1, а второй кислород имеет порядок связи 2. Длина связи кислород – азот в НГ изменяется незначительно. При этом, сокращение связи, проходящей через точку 1 также

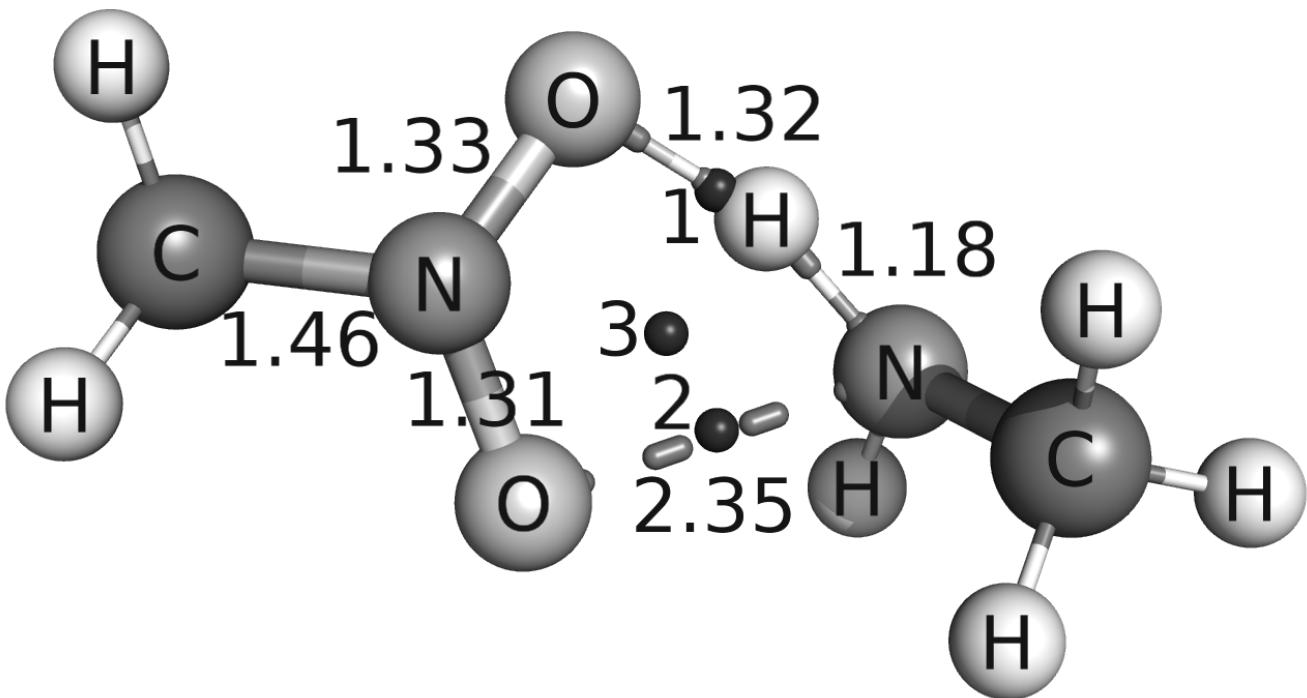


Рисунок 3.15 — Структура переходного состояния триплетного нитрометана с метиламином

незначительно. Длина связи углерод – азот между метильной группой и НГ почти не меняется. Электронная структура комплекса практически не нарушается. Это достаточно важный фактор, говорящий о сложных межмолекулярных взаимодействиях.

3.3.6 Система нитрометан — диметиламин

Рассмотрим комплексы, образующиеся в реакции переноса водорода между DMA и триплетным нитрометаном. На рис. 3.17 изображён предреакционный комплекс НМ с DMA. Точки 1, 2 являются критическими точками типа (3, -1) по классификации Бейдера. Они обозначают дополнительные связи между реагирующими частицами. Длина связи, проходящей через точку 1 составляет 1.64 Å, через точку 2 – 2.24 Å. Это расстояние также же короткое, как было в случае комплекса с МА. Точка 3 классифи-

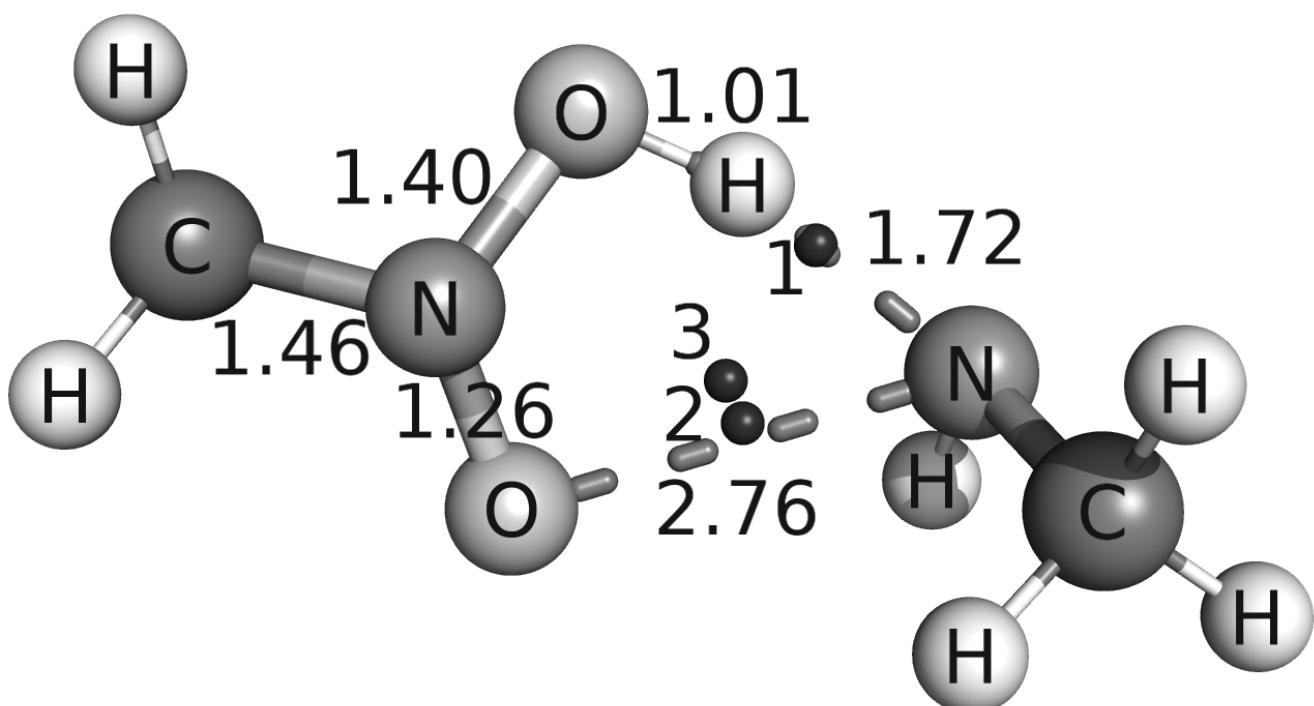


Рисунок 3.16 — Структура *пост*-реакционного комплекса триплетного нитрометана с метиламином

цируется как кольцевая типа (3, +1). Она компенсирует образование точки 2. Стоит также обратить внимание на структуру DMA. Двугранный угол C—N—C—H составляет 170.5 градусов, что достаточно сильно отличается от нормального значения для DMA в 120.4 градуса. В процессе работы было отмечено, что молекула DMA при оптимизации структуры претерпевает инверсию. В результате этого появляется дополнительное взаимодействие с центром в точке 2.

На рис. 3.18 показана структура переходного состояния реакции триплетного НМ с DMA. Количество критических точек увеличилось – вместо точки под номером 2 появились новые связевые точки 2 и 3, которые компенсируются двумя кольцевыми точками 4 и 5. Эти точки связывают атомы водорода с атомом кислорода. Мы можем классифицировать их как водородные. Длина этих связей очень велика и достигает почти 3 Å, то есть, их можно классифицировать как ван-дер-ваальсовы или слабые водородные для расстояний 1.67 Å. Тем не менее, их наличие говорит о том, что между молекулами существует достаточно сложное взаимодействие.

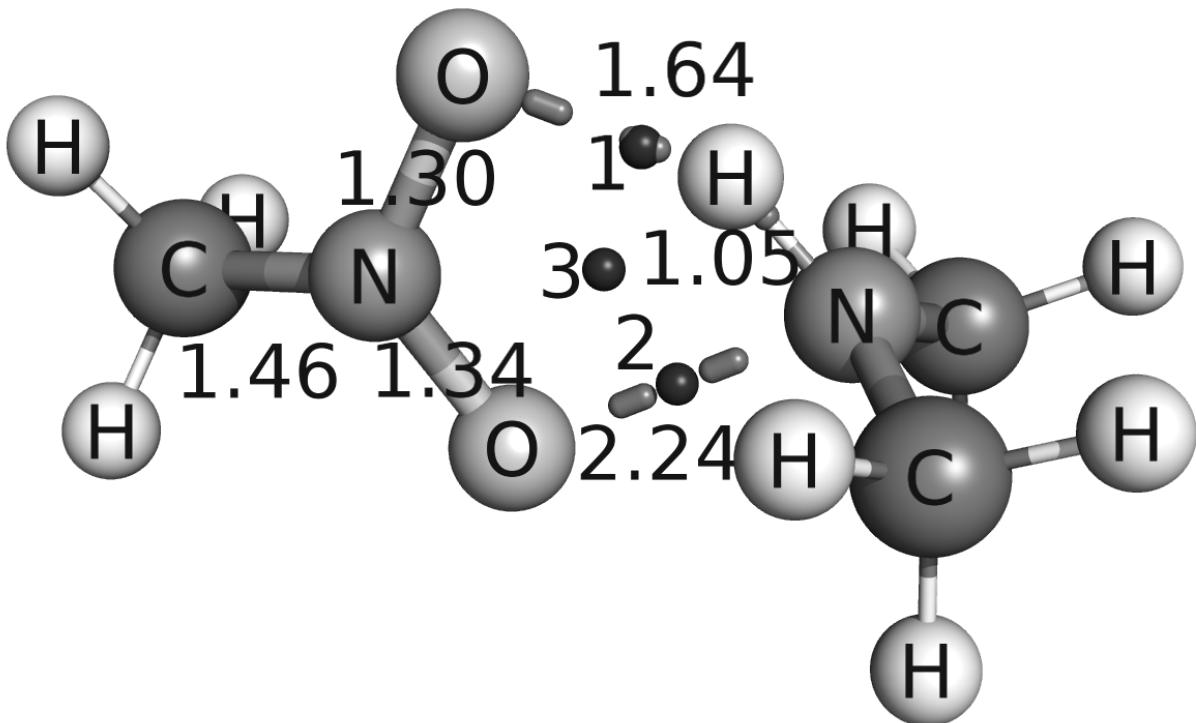


Рисунок 3.17 — Структура *пред*-реакционного комплекса триплетного нитрометана с диметиламином

Структуру *пост*-реакционного комплекса для этой реакции получить не удалось вследствие плохой сходимости энергии к минимуму. Это вызвано как инверсией молекулы DMA, так и малым изменением длин связей. Структура DMA требует гораздо большего машинного времени по сравнению с молекулой MA.

Изучение структуры ЭП комплексов диоксоазиридина и НМ вскрывает очень важные общие черты реакции переноса атома водорода от аминов. Во-первых, это – наличие сложных межмолекулярных взаимодействий, представленных водородными связями между заместителями и кислородом НГ. Во-вторых, перенос заряда в системе «НС – амин» без переноса атома водорода не осуществляется, что было показано на карте распределения функции локализации электрона. Были обнаружены и некоторые различия, выражющиеся в длине межмолекулярных связей. Для диоксоазиридина эти связи длиннее, чем для НМ. Это может быть следствием эффекта гиперконъюгации, поэтому рассматривалась в качестве примера молекула НБ в триплетном состоянии для сравнения результатов.

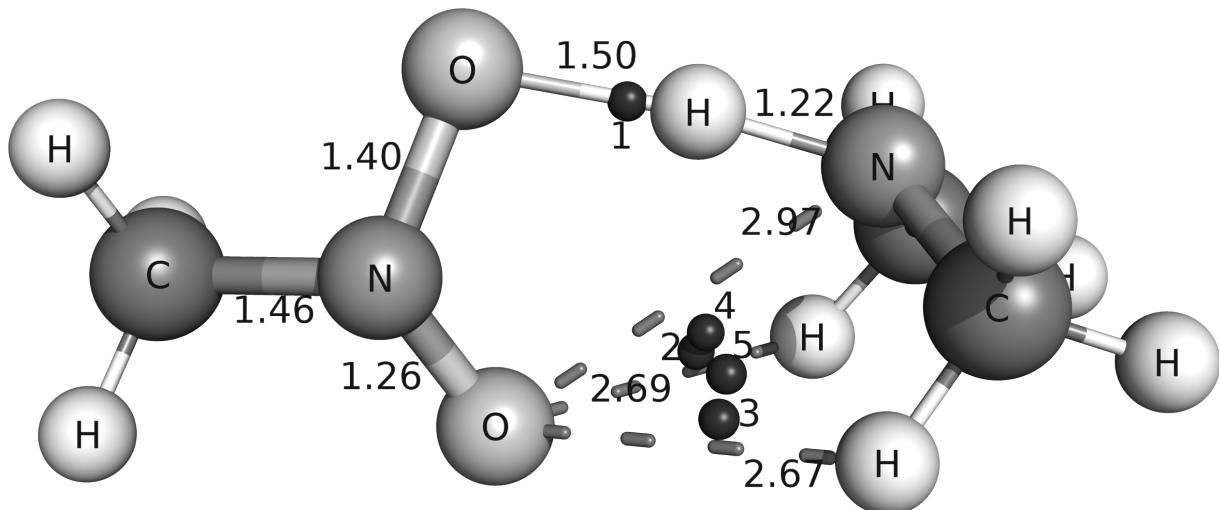


Рисунок 3.18 — Структура переходного состояния триплетного нитрометана с диметиламином

3.3.7 Система нитробензол — аммиак

Перейдём к рассмотрению комплексов НБ с аминами. На рис. 3.19 изображён *пред*-реакционный комплекс триплетного НБ с аммиаком. Его структура схожа с ранее рассмотренными структурами в случае системы НМ – диоксоазиридин. Расстояние между молекулами достаточно короткое: связь О–N, содержащая точку 2, имеет длину 2.25 Å. Эта связь ещё короче, чем аналогичные для НМ и диоксоазиридина. Тем не менее, мы наблюдаем тенденцию к укорочению этой связи при увеличении заместителя при НС. Связь О–Н, содержащая точку 1, имеет длину 1.60 Å. Это значение существенно короче, чем то, которое было между диоксоазиридином и аммиаком (см. рис. 3.1), но практически соответствует значения 1.65 Å для аналогичного комплекса с НМ (см. рис. 3.10). Расстояния между атомами кислорода НГ и атомом азота равны 1.30 и 1.36 Å. Величины соответствуют ранее полученным для систем, содержащих диоксоазиридин и НМ.

Рассмотрим переходное состояние, изображённое на рис. 3.20. Связи О–N в НГ изменяются незначительно. Аналогичная картина наблюдалась

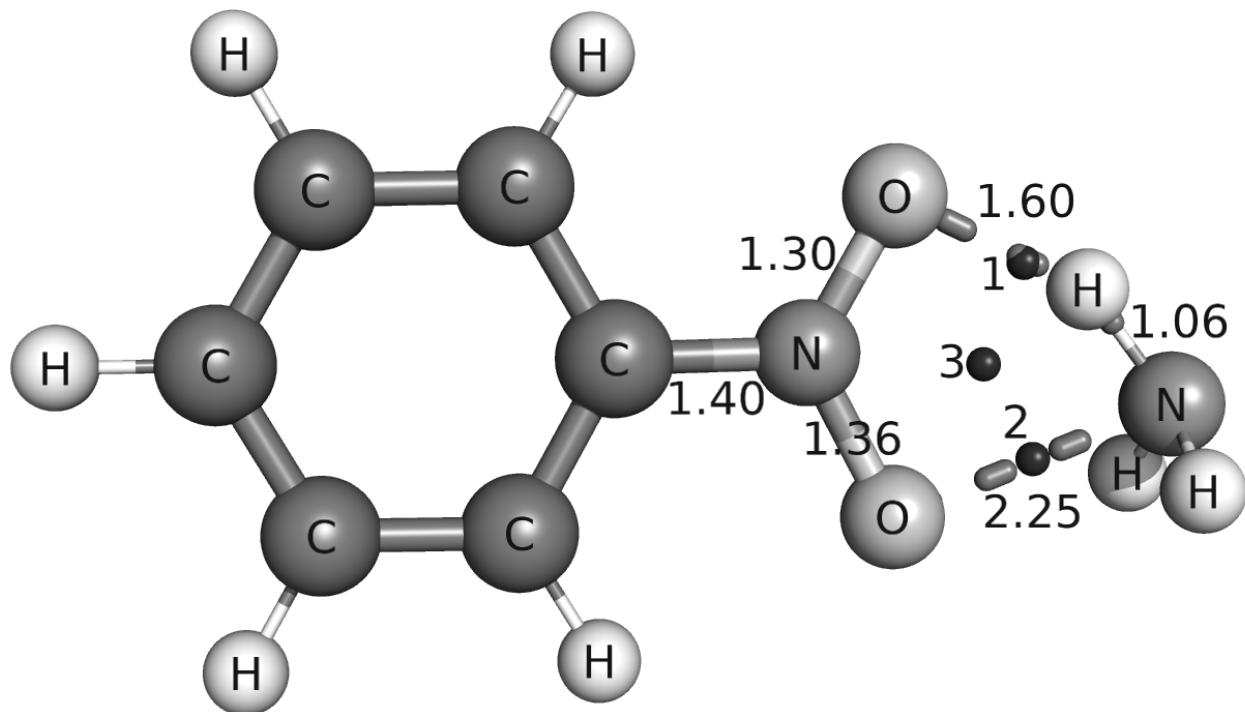


Рисунок 3.19 — Структура *пред*-реакционного комплекса триплетного нитробензола с аммиаком

для предыдущих систем диоксоазиридина и НМ. Общность структурных данных позволяет говорить об одинаковом механизме реакции переноса атома водорода для всех рассматриваемых систем. Расстояние между молекулами, содержащее точку 1, увеличивается до 2.31 Å. Аналогично предыдущим рассмотренным комплексам, расстояние между атомами водорода и азота в аммиаке увеличивается до 1.22 Å, что составляет увеличение на 18 %. Связь межмолекулярную связь О–N можно классифицировать как водородную, аналогично предыдущим комплексам. Она образуется между атомами водорода аммиака и атомом кислорода НС, но в результате обобществления ЭП, появляется точка 1.

На рис. 3.21 изображён *пост*-реакционный комплекс НБ и аммиака. Расстояние между молекулами, содержащее точку 2, увеличивается до 2.56 Å. В НГ атомы кислорода изменяют расстояния до атома азота, как это было отмечено выше. Расстояние между атомом азота аммиака и перенесённым атомом водорода составляет всего 1.65 Å, что можно классифицировать как водородную связь средней силы. В *пост*-реакционном комплексе

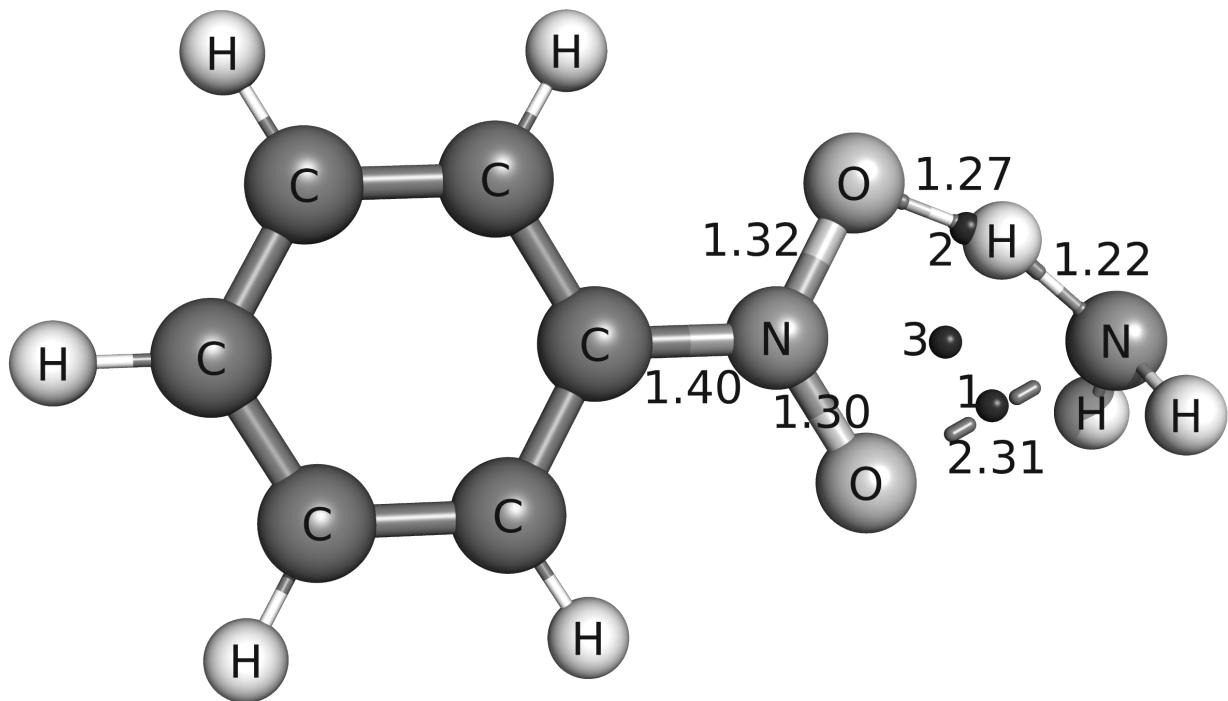


Рисунок 3.20 — Структура переходного состояния триплетного нитробензола с аммиаком

существует межмолекулярное взаимодействие, аналогичное предыдущим рассмотренным комплексам. Наличие дополнительного связывания препятствует распаду этого комплекса на радикальную пару.

Обратимся к величинам спиновой плотности для того, чтобы выяснить локализацию заряда. На атоме азота аммиака величина спиновой плотности составляет 0.25, что означает локализацию на нём электрона. Атом кислорода, на который был перенесён атом водорода, имеет величину спиновой плотности 0.03, что говорит об отсутствии на нём локализованного электрона. Второй атом кислорода локализует на себе электрон – значение спиновой плотности 0.22 а.е. Достаточно высокое значение спиновой плотности наблюдается на атоме азота в нитрогруппе – 0.29 а.е., а также на атомах углерода в бензольном кольце – в среднем, 0.13 а.е. на каждом. Самое низкое значение спиновой плотности имеет атом водорода, который был перенесён в результате реакции – 0.003 а.е. Благодаря этим данным, мы видим, что в результате переноса атома водорода также происходит перенос электрона, в результате чего возрастает спиновая плотность на атомах НГ

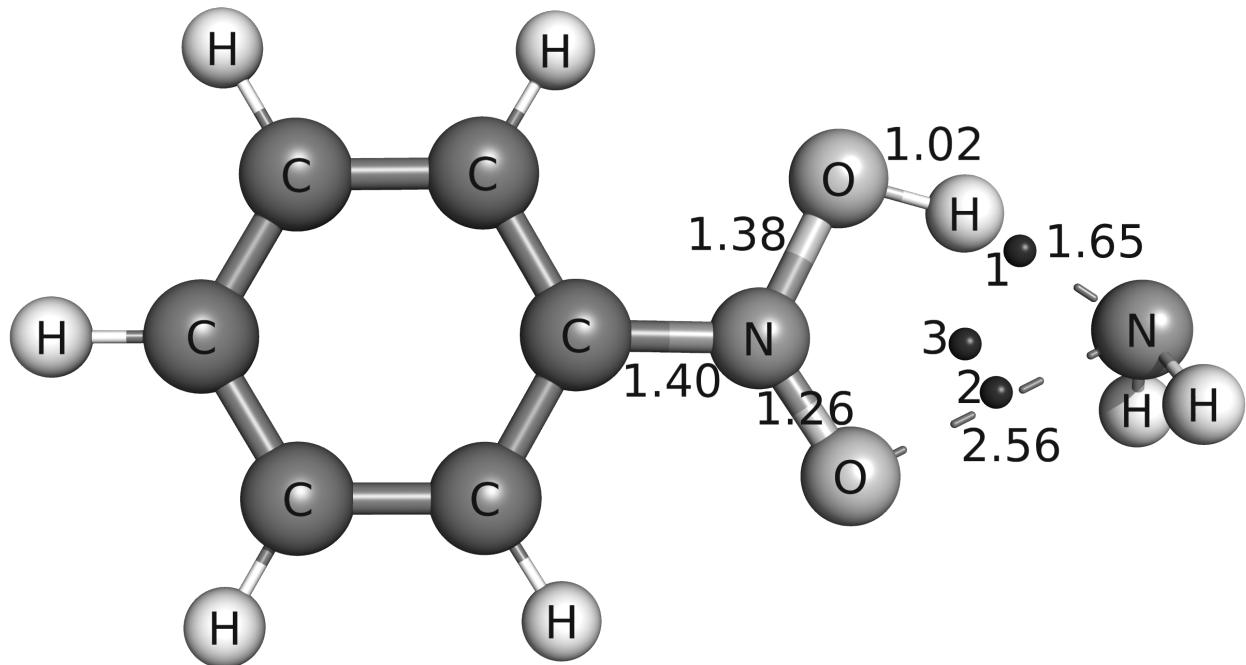


Рисунок 3.21 — Структура *post*-реакционного комплекса триплетного нитробензола с аммиаком

(ср. с табл. 5). Учитывая высокую концентрацию спиновой плотности на атоме кислорода, можно предсказать, что частица $C_6H_5NO_2H$ будет вести себя как радикал с локализацией электрона на атоме кислорода.

Комpleксы с аммиаком соответствуют ранее описанным системам НМ и диоксоазиридина. Отличительной особенностью НБ в триплетном состоянии следует отметить очень слабое искажение двугранного угла при нитрогруппе. В основном синглетном состоянии НГ лежит в плоскости бензольного кольца. При переходе в триплетное состояние этот угол значительно изменяется. Эти изменения значительно ниже, чем аналогичные для НМ.

3.3.8 Система нитробензол — метиламин

Обсудим реакционные комплексы НБ с МА. На рис. 3.22 показан *пред*-реакционный комплекс триплетного НБ с МА. Сразу отметим что аминогруппа ориентирована так же, как и в случае аммиака, таким образом, чтобы двугранный угол N—O—H—N между НГ и аминогруппой составил 0 градусов. Расстояние между молекулами небольшое — всего 2.24 Å для связи, содержащей точку 2 и 1.64 Å для связи, содержащей точку 1. Аналогично всем предыдущим комплексам, между молекулами существует дополнительное связывание в виде КТ типа (3, +1) под номером 3. Длина связи НГ с бензольным кольцом составляет 1.40 Å, что в точности равно связи N—C в комплексе НМ с аминами.

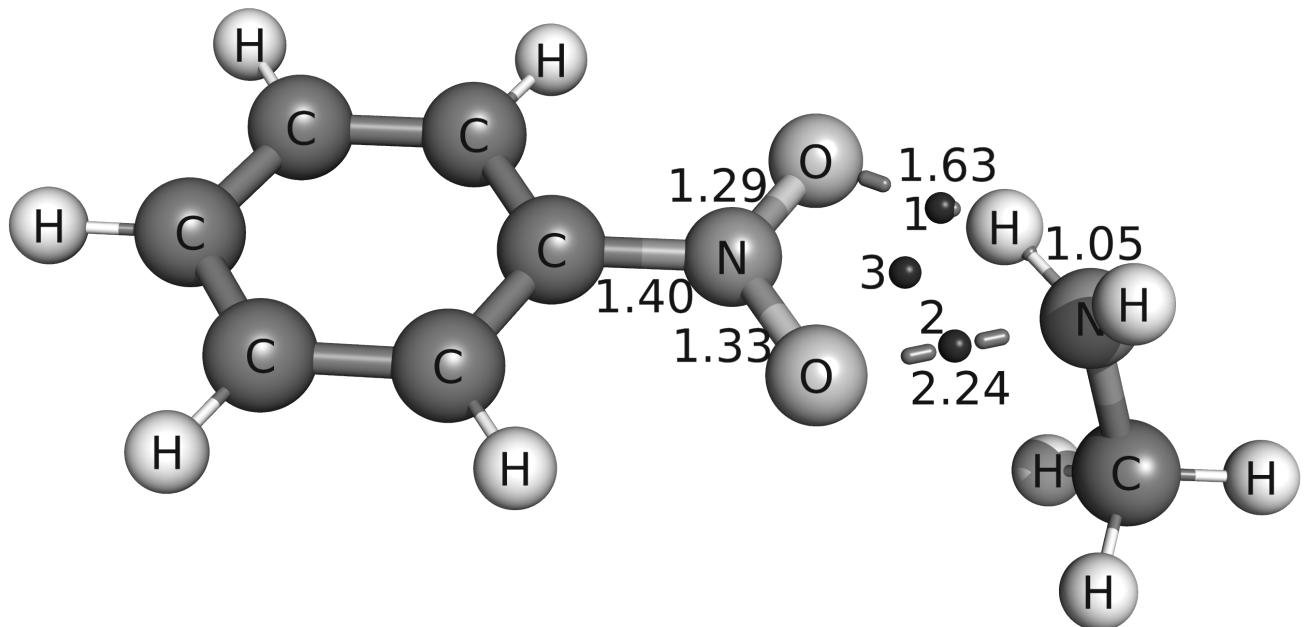


Рисунок 3.22 — Структура *пред*-реакционного комплекса триплетного нитробензола с метиламином

На рис. 3.20 изображён переходный комплекс НБ с МА. Расстояние по межмолекулярной связи, проходящей через точку 2, увеличивается до 2.36 Å, как это мы видели в комплексе НБ и аммиака. Расстояние между

кислородами и азотом НГ изменяется незначительно. Связь азот – водород в МА удлиняется от 1.05 Å до 1.18 Å, что составляет 12%. Это находится в согласии с представлениями теории переходного состояния о геометрических параметрах переходных состояний. Расстояние между атомом кислорода НБ и переносимым атомом водорода сокращается до 1.32 Å. То есть, молекулы имеют тенденцию к сближению несмотря на удлинение по связи O–N, проходящей через точку 2. Аналогично комплексу диоксоазиридина с МА, переходное состояние НБ с МА имеет примерно равные длины связей N–O в НГ: 1.30 и 1.32 Å. Общность механизма не соблюдалась только для переходного состояния НМ с МА.

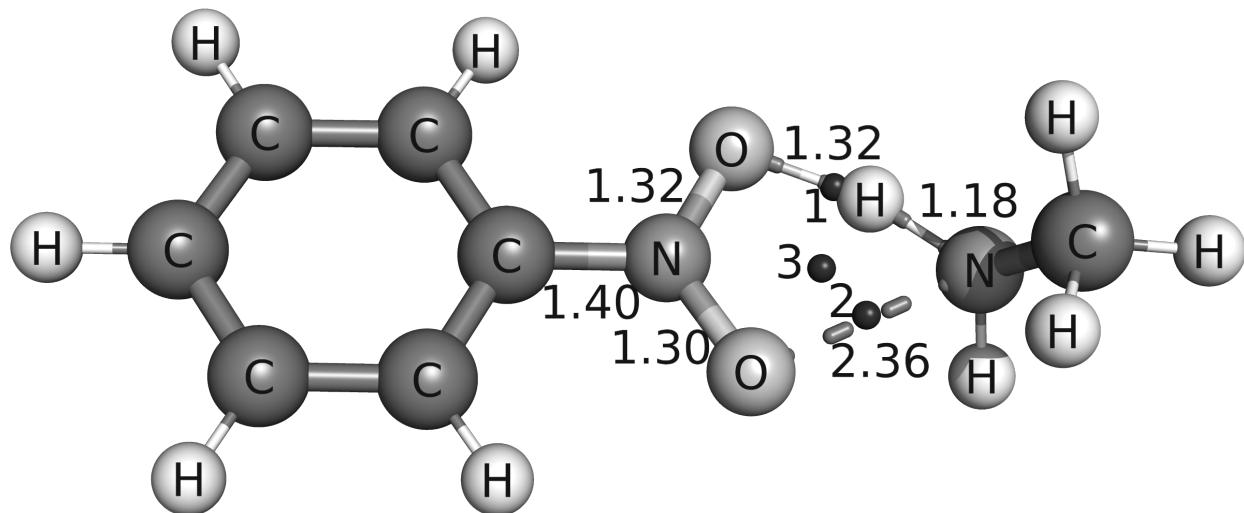


Рисунок 3.23 – Структура переходного состояния триплетного нитробензола с метиламином

Обратимся к *пост*-реакционному комплексу НБ и МА, изображённому на рис. 3.24. Порядки связей N–O в НГ окончательно достигают значений 1 и 2. Их длины равны 1.38 Å и 1.26 Å. Длина связи N–C не изменяется и остаётся 1.40 Å. Удлиняется расстояние между молекулами, достигая 2.75 Å через точку 2 и 1.66 Å через точку 1. Тем не менее, структура, содержащая кольцевую структуру ЭП, не нарушается. Ещё раз отметим, что

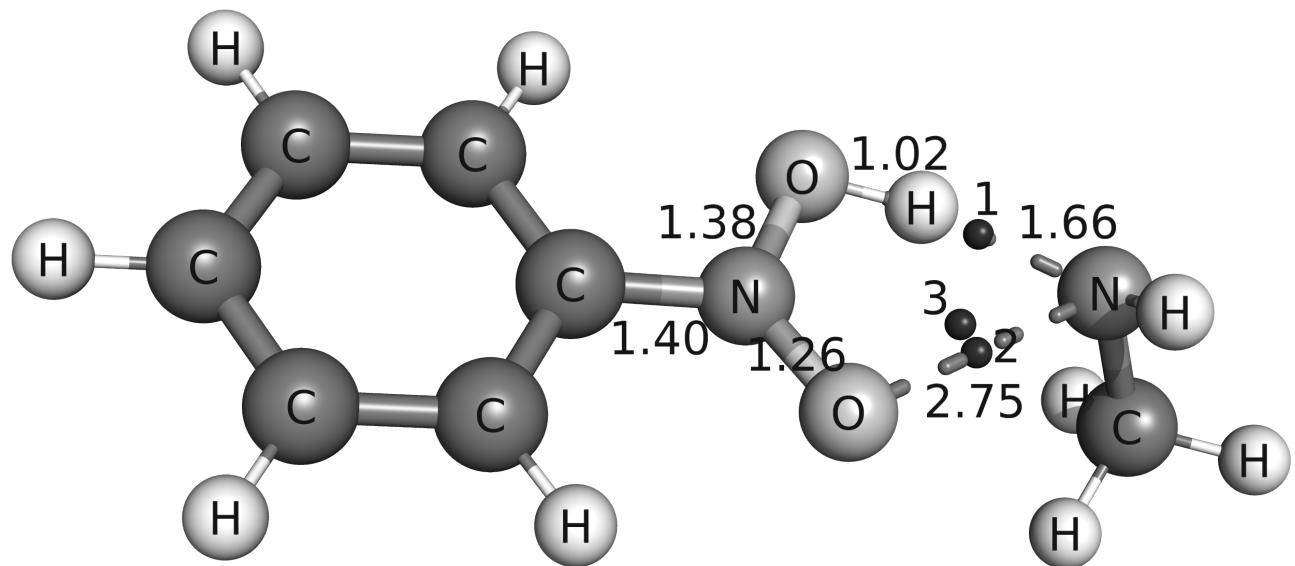


Рисунок 3.24 — Структура *пост*-реакционного комплекса триплетного нитробензола с метиламином

существенных отличий между ранее описанными реакциями НМ и диоксоазиридина нет. Все структуры похожи друг на друга, происходит изменение одних и тех же связей. Это подтверждает общность механизма реакции переноса водорода с участием нитросоединений.

3.3.9 Система нитробензол — диметиламин

На рис. 3.25 изображена структура *пред*-реакционного комплекса триплетного нитробензола с диметиламином. Точки 1, 2 и 3 означают существование дополнительного связывания между молекулами. Точки 1 и 2 являются точками связи и классифицируются как точки (3, -1). Они свидетельствуют о взаимодействии между реагирующими молекулами. Точку 2 можно расценивать как водородную связь между атомами водорода в диметиламине и атомом кислорода в НГ. Точка 3 является кольцевой точ-

кой, которая компенсирует образование дополнительной точки типа (3, -1). Расстояние между атомами, соединёнными точкой 1 составляет 1.59 Å. Расстояние между атомом азота в диметиламине и атомом кислорода в нитробензоле составляет 2.28 Å. Структура *пред*-реакционного комплекса хорошо соответствует аналогичным с диоксоазиридином и нитрометаном.

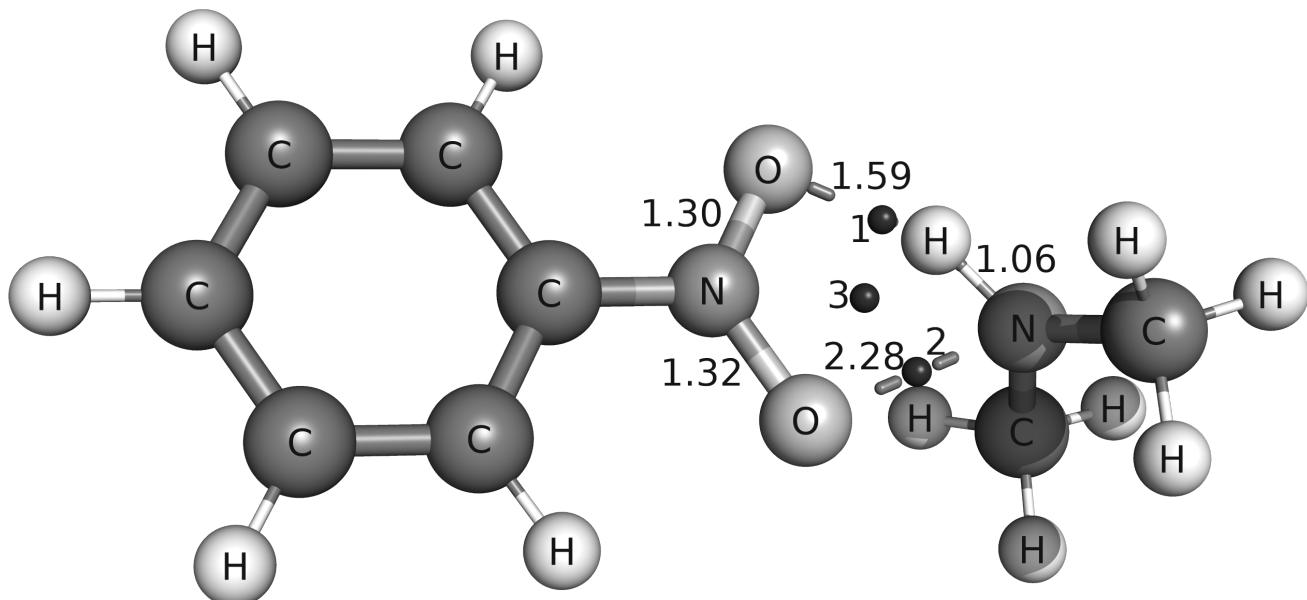


Рисунок 3.25 — Структура *пред*-реакционного комплекса триплетного нитробензола с диметиламином

Реакция протекает через переходное состояние, изображённое на рис. 3.26. Сохраняется наличие точек 1, 2 и 3. Это говорит о том, что дополнительные взаимодействия не разрушаются при движении вдоль координаты реакции. Длина связи через точку 1 составляет 1.35 Å. Связь между водородом и азотом аминогруппы улиняется до 1.17 Å. Для связи через точку 2 расстояние увеличивается до 2.58 Å. Аналогичный эффект был заметен и для предыдущих рассмотренных реакционных комплексов. Длины связей N–O НГ в переходном состоянии примерно одинаковы: 1.29 и 1.33 Å. Аналогичная ситуация была во всех предыдущих переходных состояниях.

Пост-реакционный комплекс изображён на рис. 3.27. Точки 2 и 3 отсутствуют, существует только точка 1, по которой происходит связывание в *пост*-реакционный комплекс. Отсутствие дополнительных взаимодействий

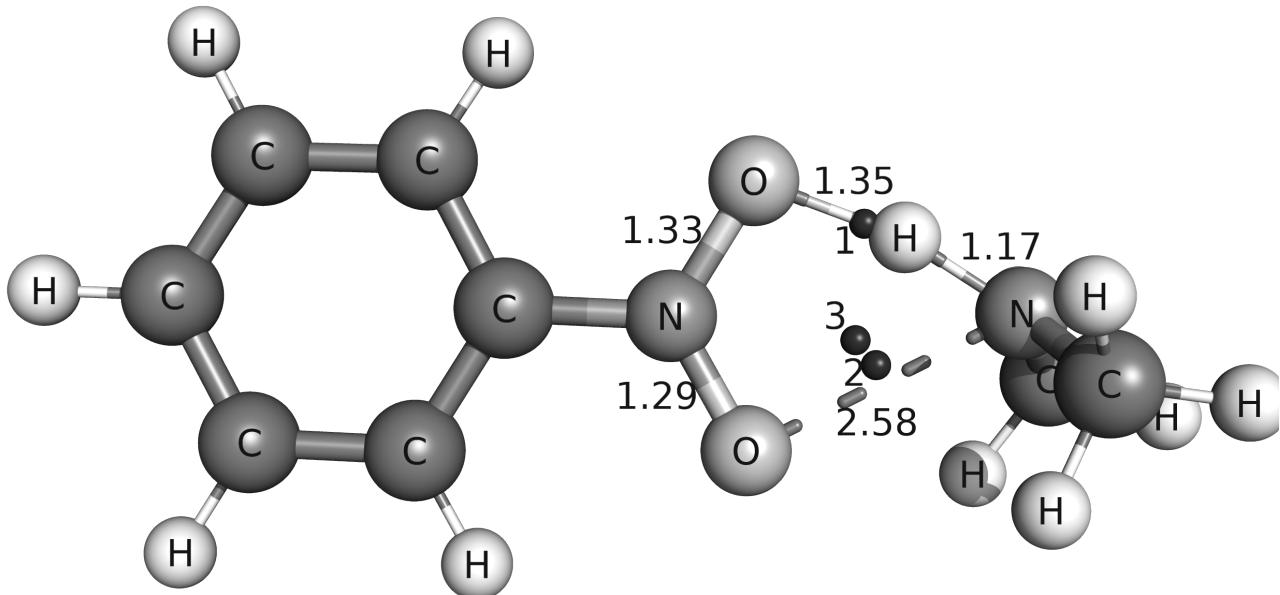


Рисунок 3.26 – Структура переходного состояния триплетного нитробензола с диметиламином

влияет на энергию активации. Пунктиром отмечена связь между молекулами, причём, по связи кислород – азот длина составляет 2.92 Å. На таком удалении уже не наблюдается взаимодействия, поэтому точка 2 отсутствует. Также при отсутствии дополнительной связи между молекулами не наблюдается кольцевой точки (3, +1). Для НБ с DMA можно предсказать, что изменение энталпии реакции будет отличаться от остальных реакций. Аналогично предыдущим реакциям, не наблюдается изменения в длине связи между НГ и углеродом. Длина связи между НГ и бензольным кольцом составляет 1.40 Å. Предыдущие структуры НБ имели короткие межмолекулярные связи, но текущая структура отличается от остальных. Разрушение дополнительного связывания повлияет на энергетические параметры процесса. На основании этих данных можно сделать предварительные выводы:

- механизм реакции переноса водорода от аминов к НС не изменяется для разных представителей классов;
- стадия переноса водорода является элементарной, что подтверждается методом восстановления координаты реакции;

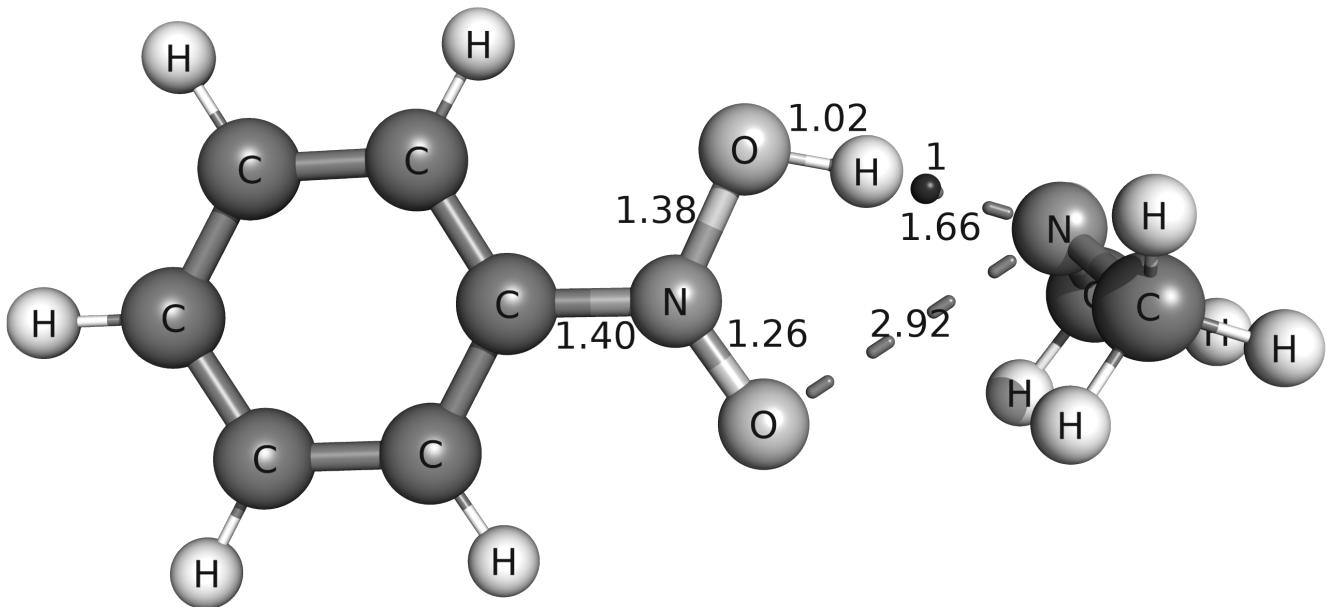


Рисунок 3.27 – Структура *пост*-реакционного комплекса триплетного нитробензола с диметиламином

- все комплексы, участвующие в этой реакции имеют дополнительные взаимодействия в виде водородных связей, а также обладают кольцевыми структурами.

Общность механизма переноса атома водорода между молекулами амина и НС в триплетном состоянии подтверждается структурными параметрами, полученными методами квантовой химии. О надёжности результатов говорит использование метода OMP2, в физической основе теории которого заложен учёт межмолекулярных взаимодействий. Благодаря применению теории атомов в молекулах было обнаружено наличие дополнительного связывания во всех реакционных комплексах переноса атома водорода от аминогруппы амина к триплетному нитросоединению. Сравнение структур всех реакционных комплексов с участием триплетных НС: диоксоазиридина, НМ и НБ и аминов: аммиака, МА и ДМА привело к выводу, что они имеют близкое геометрическое строение. Комpleксы с диоксоазиридином имеют межмолекулярные связи слабее, чем с НМ и НБ. Наиболее короткие межмолекулярные связи наблюдались в комплексах НБ. Переходное состояние всех реакций имеет аналогичное строение, но была выявлена одна отличающаяся структура – НМ с аммиаком.

3.3.10 Энергетические барьеры реакции переноса атома водорода от аминогруппы

Данные по энергетическим барьерам реакций, вычисленных методом OMP2 приведены в табл. 6. Перенос атома водорода происходит от аминогруппы.

Таблица 6 — Вычисленные с помощью метода DF-OMP2/cc-pVDZ энергетические барьеры реакций переноса атома водорода от аминов к триплетным нитросоединениям.

Единицы изменения $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

| Реагент | HNO_2 | CH_3NO_2 | $PhNO_2$ |
|--------------|---------|------------|----------|
| NH_3 | 76.61 | 41.61 | 7.53 |
| CH_3NH_2 | 23.53 | 26.31 | 2.50 |
| $(CH_3)_2NH$ | 9.60 | 29.13 | 1.05 |

Таким образом, можно считать что метод DF-OMP2/cc-pVDZ применим к системе НС – амин. Рассмотрим барьеры активации реакций, вычисленные методом B3LYP. В табл. 7 указаны величины барьеров активации элементарных реакций. Многие величины энергетических барьеров, вычисленные методом B3LYP, отрицательны. Для химической кинетики такая ситуация считается нестандартной. Можно предположить, что этот результат является «артефактом» метода B3LYP. Однако, это могут быть и верные результаты, которые отражают особенность ППЭ данной реакции. Были проведены несколько дополнительных расчётов на других DFT-функционалах. Методом DF-revPBE/cc-pVDZ для реакции диоксоазиридина с метиламином вычислена энергия активации $-2.88 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Была смоделирована реакция переноса атома водорода от метильной группы trimethylamine к триплетному нитрометану методом DF-M06-2X-D3/cc-pVDZ. Энергия активации составила $-31.15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Следовательно, отрицательные значения получаются не только при использовании функционала B3LYP. Это может означать, например, что происходит переучёт определённых взаимодействий. Как уже было упомянуто, система НС – амин обладает сложной электронной структурой. Молекулы образуют кольцевую конфигурацию, которая, очевидно, и является источником проблем. Ранее

вычислена положительная, но очень низкая, энергия активации переноса между нитрометаном и метиламином, вычисленная при помощи функционала B2PLYP/cc-pVDZ. Кроме того, ранее было получено положительное значение энергетического барьера, вычисленного методом B3LYP/6-31G*. Проанализируем полученные данные.

Таблица 7 – Вычисленные с помощью функционала B3LYP/cc-pVDZ энергетические барьеры реакций переноса водорода от аминогруппы аминов к триплетным нитросоединениям. Единицы изменения $\text{kJ} \cdot \text{моль}^{-1}$

| Реагент | HNO_2 | CH_3NO_2 | $PhNO_2$ |
|--------------|---------|------------|----------|
| NH_3 | 0.52 | 1.28 | -1.63 |
| CH_3NH_2 | -4.93 | -4.73 | -6.12 |
| $(CH_3)_2NH$ | -6.34 | -2.94 | -35.45 |

Для OMP2 и B3LYP наблюдаются одинаковые тенденции: чем больше размер заместителя – тем ниже энергетический барьер. Это соблюдается как для НС, так и для амина. Ожидаемо, самой высокой энергией должна сопровождаться реакция аммиака и диоксоазиридина. Функционал B3LYP данной тенденции не воспроизводит. Соблюдение тенденций к снижению величины энергетического барьера при увеличении размера заместителя при аминогруппе показывает на корректность результатов, вычисленных методом OMP2.

Стоит обратить внимание на энергетические барьеры с НБ. Их низкие значения вызваны существенным изменением заряда на атоме азота в НГ по сравнению с синглетным состоянием. ЭП стягивается из бензольного кольца, что существенно повышает реакционную способность НБ в триплетном состоянии, в том числе, по отношению к фотоокислению. Выше обсуждалось, что переходное состояние НМ с аммиаком отличается по структуре от других переходных состояний. Эта разница отражается в вычисленном энергетическом барьере для функционала B3LYP, который имеет положительное значение. Аналогично, разрушение дополнительного связывания в пост-реакционном комплексе НБ с DMA приводит к уменьшению величины энергетического барьера.

Феномен отрицательных энергетических барьеров требует отдельного обсуждения. Выше отмечалось, что при переходе от B3LYP к другим

функционалам, таким как M06-2X или revPBE, барьеры всё равно остаются отрицательными. Однако, при использовании метода OMP2 результаты становятся адекватными физическим основам теории переходного состояния. Диссертант считает, что отрицательные значения противоречат физической модели химической реакции, поэтому требуется объяснить их возникновение. Можно предложить следующие объяснения:

1. реакционная схема неверна;
2. в комплексе существует дополнительное связывание, которое даёт дополнительную энергию в ходе реакции;
3. имеет место туннельный эффект;
4. асимметрия колебаний в переходном состоянии отличается от асимметрии колебаний в исходном комплексе;
5. существует дополнительная стадия реакции;
6. прочность образуемых водородных связей O–H в комплексе значительно больше, чем прочность водородных связей N–H в исходном комплексе.

Диссертант уверен в корректности структурных данных. Все активированные комплексы тщательно проверены на соответствие частоты колебания атома водорода вдоль координаты реакции. Все *пред*-реакционные и *пост*-реакционные комплексы были проверены на соответствие взаимного расположение атомов. Все визуальные изображения структур представлены в разделе 3.3.

Структуры получены на основе соединения переходного состояния с продуктами и исходными веществами методом IRC (градиентного спуска). Таким образом, показано, что перенос водорода является элементарной реакцией. Это означает, что она не должна иметь отрицательных энергетических барьеров. Не должно также существовать дополнительной стадии реакции.

В разделе 2.3 было показано, что функционал B3LYP должен корректно описывать систему НС – амин. Тем не менее, есть ряд данных, где указывается на тенденцию функционала B3LYP давать отрицательные энергетические барьеры в реакциях переноса водорода при участии аминов [67; 139; 140]. К примеру, в работе [140] указывается, что лучшим соответствием с экспериментальными данными обладает метод M05-2X. При этом, энергии, полученные методом OMP2 вполне адек-

ватны. В работе [141] изучалась реакция переноса водорода в системе $H_2S + OH$ методом CCSD(T)/aug-cc-pV5Z. Результаты сравнивались с различными DFT-функционалами, которые зачастую давали отрицательные величины активационных барьеров. Отрицательные значения показывали, в том числе, современные функционалы с корректировкой на дальние взаимодействия, такие как CAM-B3LYP, ω B97XD, M06-2X. Наилучшим соответствием обладали те гибридные функционалы, которые включали очень большую обменную поправку, полученную методом ХФ. Авторы статьи сделали вывод, что применение методов DFT без сравнения может привести к серьёзной ошибке. Из 29 использованных функционалов только 5 давали положительные значения барьеров активации, а близкий к экспериментальному значению результат – только 2 (VB1K, MPWKCIS1K). Так как изучаемая система в рамках диссертации существенно сложнее, применять большой набор функционалов и сравнивать результаты с методом CCSD(T)/CBS не представляется возможным. Известно [96], что метод OMP2 позволяет учитывать значение электронной корреляции, сравнимое с методом CCSD. Кроме того, теория Мёллера–Плессета предполагает учёт дальних взаимодействий в основе своей физической модели. Вполне возможно, что именно это является причиной ошибки метода DFT. Функционал B2PLYP может давать вполне адекватные результаты при вычислении энергетических барьеров реакции переноса водорода. Этот функционал содержит корреляционную поправку, вычисленную методом MP2. Вклад обменной части, вычисленной методом ХФ в B2PLYP, равен 73%, поэтому учёт всех взаимодействий должен быть достаточно хорошим. Время, необходимое для вычислений двойного гибридного функционала примерно в 2.5 раза больше, для обычного гибридного функционала. Из-за плохой сходимости и гладких профилей ППЭ работа с функционалом B2PLYP требует очень много времени. Поэтому, предпочтение было отдано методу OMP2. Тем не менее, было решено оценить энергию межмолекулярных взаимодействий.

Оценить энергию индукционных и дисперсионных взаимодействий можно при помощи метода SAPT (Symmetry-adapted Perturbation Theory). В табл. 8 представлены данные по энергиям взаимодействий, вычисленных методом SAPT0 для шести переходных состояний в исследуемых реакциях.

Значения поправок для аналогичных комплексов НМ и НБ близки. Тем не менее, значения дисперсионных взаимодействий никак не коррелируют с разницей между энергетическими барьерами, вычисленными методом OMP2 и функционалом B3LYP. Более того, учёт всех дальних взаимодействий заложен в основе поправок Гrimme (которая применялась к функционалу B3LYP).

Таблица 8 – Значения энергий взаимодействия между указанными молекулами, вычисленные методом SAPT0

| Структура | Энергия и тип взаимодействия, кДж · моль ⁻¹ | | | | |
|-----------|--|---------|--------|--------|--------|
| | Дисп. | ЭлСтат. | Обм. | Инд. | Общая |
| НМ+NH3 | -28.57 | -102.67 | 234.16 | -21.57 | 81.35 |
| НМ+МА | -40.42 | -136.72 | 338.85 | -35.52 | 126.19 |
| НМ+ДМА | -45.14 | -139.64 | 357.11 | -38.48 | 133.85 |
| НБ+NH3 | -29.56 | -109.22 | 272.73 | -22.23 | 111.72 |
| НБ+МА | -36.07 | -117.26 | 300.42 | -31.39 | 115.69 |
| НБ+ДМА | -40.05 | -113.29 | 289.64 | -36.34 | 99.96 |

Дисп. – дисперсионное, ЭлСтат. – электростатическое, Обм. – обменное, Инд. – индукционное взаимодействия

В табл. 8 наблюдается интересная тенденция: величины электростатических и обменных взаимодействий в ряду НМ непрерывно возрастают, а в ряду НБ – нет. В случае с дисперсионными и индукционными поправками тенденции в обоих случаях одинаковы – постоянное уменьшение этих величин. Причиной возникновения отрицательных энергетических барьеров может стать обменное взаимодействие, как отмечалось в статье [141]. В статье был сделан вывод о том, что отрицательных величин энергии не дают функционалы, имеющие 100% вклад обменной части, вычисленной методом ХФ. B3LYP имеет всего 20% обменной энергии от ХФ, из-за чего возникает неверный учёт энергии корреляции. Увеличение обменной энергии между молекулами НМ и амина с увеличением количества метильных групп при амине объясняется стерическим фактором. Снижение энергии обменного взаимодействия для НБ при переходе от МА к ДМА объясняется ориентацией метильных групп по отношению к бензольному кольцу. Выше было продемонстрировано, как взаимно ориентированы эти молекулы. Было отдельно отмечено, что для системы НБ – ДМА наблюдается

разрушение дополнительного связывания в *пред*-реакционном комплексе. Причиной этому является меньшая по сравнению с системой НБ – МА энергия межмолекулярных взаимодействий.

Обменная энергия может быть не единственным источником отрицательных энергетических барьеров. Атом водорода имеет большую неопределенность как квантовый объект и расчёты колебательных мод должны вносить существенную ошибку в вычисления. Энергетический барьер и константа скорости реакции должны вычисляться в приближении канонической теории переходного состояния с наложением барьера Экарта для переноса атома водорода.

Расчёт колебаний атомов в молекулах не учитывает нелинейные вклады. Вычисление ангармонических поправок является сложной и затратной задачей, поэтому было решено сравнить изменения стандартных энталпий реакции переноса атома водорода, вычисленные методами B3LYP и OMP2. Данные представлены в табл. 9.

Таблица 9 — Сравнение результатов вычисления изменений стандартных энталпий реакций переноса атома водорода в системе «нитросоединение – амин». Единицы измерения $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

| Реагент | CH_3NO_2 | | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ | |
|----------------------------|--------------------------|--------|-----------------------------------|--------|
| | B3LYP | OMP2 | B3LYP | OMP2 |
| NH_3 | 14.35 | 28.37 | 8.95 | 23.47 |
| CH_3NH_2 | -19.45 | 0.88 | -24.89 | -4.06 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ | -42.76 | -18.95 | -48.16 | -23.85 |

Из таблицы следует, что функционал B3LYP даёт очень сильно отличающиеся от метода OMP2 термодинамические параметры. Изменение энталпий вычисляется как разница между суммой энергий продуктов и суммой энергий исходных веществ. То есть, как разница энергий невзаимодействующих молекул.

Исходя из этого, можно сделать предположение, что B3LYP даёт вполне адекватные энергетические и структурные параметры, но некорректно учитывает энергию нулевых колебаний. Чтобы проверить это – достаточно рассмотреть результаты, полученные без учёта поправок на нулевые колебания. Обратимся к табл. 10. В ней приведены абсолютные (без

учёта поправки на нулевые колебания) барьеры активации, вычисленные B3LYP. В этом случае энергии активации оказываются положительными и некоторые даже соответствуют величинам, вычисленных методом OMP2 (ср. табл. 6). Данные получены с помощью алгоритма IRC. Он берет за начальную точку переходный комплекс и гарантированно приходит именно к тем веществам, которые им соединяются на профиле ППЭ. Все переходные комплексы обладали одной отрицательной частотой, соответствующей колебанию атома водорода между молекулами.

Таблица 10 — Вычисленные методом B3LYP/cc-pVDZ абсолютные барьеры активации реакций триплетных нитросоединений с аминами. Единицы изменения $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

| Реагент | HNO_2 | CH_3NO_2 | $PhNO_2$ |
|--------------|---------|------------|----------|
| NH_3 | 2.17 | 12.84 | 9.59 |
| CH_3NH_2 | 6.40 | 5.15 | 3.85 |
| $(CH_3)_2NH$ | 2.89 | 17.60 | 1.05 |

В случае с НБ активационные барьеры хорошо соответствуют значениям, полученным методом OMP2. Они воспроизводят тенденцию к уменьшению высоты барьеров при увеличении числа заместителей. Величины барьеров для НМ плохо соответствуют табл. 6. Это может быть связано с плохой передачей структурных данных методом DFT. Для диоксоазиридина ни тенденция, ни порядки величин не сходятся с методом OMP2.

Рассмотрим табл. 11, в которой собраны значения поправок на колебания при абсолютном нуле, вычисленные методами OMP2 и B3LYP. Они имеют очень близкие значения, что говорит о том, что величина энергий нулевых колебаний, не должна влиять на результат.

Таблица 11 — Поправки нулевых колебаний в переходных состояниях реакции переноса атома водорода, вычисленные разными методами. Единицы изменения $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$

| Метод | CH_3NO_2 | | | $PhNO_2$ | | |
|-------|------------|------------|--------------|----------|------------|--------------|
| | NH_3 | CH_3NH_2 | $(CH_3)_2NH$ | NH_3 | CH_3NH_2 | $(CH_3)_2NH$ |
| OMP2 | 49.50 | 66.80 | 84.71 | 82.90 | 104.22 | 121.30 |
| B3LYP | 50.90 | 67.83 | 85.05 | 83.14 | 100.90 | 117.10 |

Аналогично, для *пред*-реакционных комплексов, значения поправок очень близки и имеют значения больше, чем для переходного состояния. Мы убедились, что поправки на нулевые колебания примерно одинаковы для двух методов и позволяют адекватно учитывать ангармонические колебания. То есть, выбор функционала B3LYP, исходя из данных табл. 2, был обоснован.

На основании представленных данных можно сделать вывод, что применение метода DFT к изучаемым системам ограничен. Рекомендуется пользоваться методами, основанными на ВФ, такими как MP2, CASSCF, метод связанных кластеров и др. Причиной неверных результатов, даваемых методом DFT, является неполный учет взаимодействий, который приводит к структурам, отличающимся от тех, которые предсказывают методы первых начал. Возможно применение функционала B2PLYP или любого другого функционала DFT, который содержит корреляционную поправку, вычисленную методом теории возмущений. Учёт индукционных и дисперсионных взаимодействий при помощи поправок Гримме недостаточен для корректного учёта дополнительного связывания.

3.4 Перенос атома водорода от метильной группы

Связь С–Н менее прочна, чем связь N–Н, поэтому, реакция переноса водорода должна идти по этим двум связям. Особое внимание уделено разрыву связи N–Н, так как в них наблюдается дополнительное связывание и были получены отрицательные величины энергетических барьеров. Рассмотрим теперь перенос атома водорода от метильной группы аминов. В качестве модельной системы возьмём метиламин и нитрометан в триплетном состоянии.

Отличительной чертой реакций по метильной группе является очень плохая сходимость процедуры самосогласования. Алгоритм одинаково плохо работает как для методов первых начал, так и для методов матриц плотности. Причиной этому был базисный набор Даннинга, который даже при аугментации не давал хорошего начального приближения. Применились техники поиска начального приближения диагональной матрицы,

обобщенной матрицы Вольфсберга-Гельмгольца, Хюккеля и перехода к натуральным орбиталям. Для улучшения сходимости применялись технологии самосогласования второго порядка, демпинг и аппроксимация. Ни одна из техник не приводила к стабильной сходимости. Особенно эта проблема сказывалась при численном дифференцировании. При вычисления $6N$ градиентов ядер часто возникали проблемы самосогласования и задача оканчивалась ошибкой. В связи с этим базисный набор заменён на базис Попла 6-31+G(2d,p). Он позволяет получать хорошее начальное приближение при умеренных затратах времени, сопоставимых с базисом Даннинга.

Была изучена реакции триплетного нитрометана с метиламином. Как уже обсуждалось выше, метод DFT не даёт физически корректных результатов при вычислении энергий активации для данного класса реакций. Поэтому, применялась следующая стратегия вычислений: первичная оптимизация производилась методом B3LYP с последующей оптимизацией методом OMP2. Это позволяет сократить время вычислений, так как структуры, предсказываемые этими методами близки. Сходимость процедуры CCP для комплексов с переносом водорода от метильной группы очень плохая, поэтому для её стабилизации применялась модель C-PCM с диэлектрической проницаемостью бензола. Таким образом, вычисления проводились методом OMP2/6-31+G(2d,p) в среде бензола. Перейдем к рассмотрению структур реакционных комплексов. Электронная структура исследована методом теории атомов в молекулах. Приводятся положения критических точек, которыми связываются молекулы в реакционном комплексе.

Ранее получены данные по реакции метиламина с нитрометаном в триплетном состоянии, где перенос атома водорода осуществляется по метильной группе. Моделирование проводилось функционалом B2PLYP/cc-pVDZ в газовой фазе. Были получены структуры реакционных комплексов и вычислен энергетический барьер величиной $0.06 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Обнаружено дополнительное взаимодействие между молекулами в виде двух критических точек типа (3, -1) и одной типа (3, +1). Повторное исследование этой реакции методом OMP2/6-31+(2d,p) выявило аналогичную структуру переходного комплекса, но без кольцевой структуры с точкой (3, +1). На рис. 3.28 изображён пост-реакционный комплекс для переноса водорода между метиламином и триплетным нитрометаном.

Расстояние С – Н между молекулами составляет 2.01 Å, что несколько больше, чем в аналогичных *пост*-реакционных комплексах, в которых перенос осуществлялся по связи N – H. Длина связи O – H равна 0.99 Å, что вполне соответствует аналогичным комплексам, рассмотренным выше. Аналогично изменяются длины связей N – O: одна увеличивается до 1.41 Å, другая – сокращается до 1.26 Å. Дополнительных точек связи, которые предсказывает теория Бейдера не образуется, за исключением межмолекулярной точки. Её наличие вполне очевидно, поэтому она на рис. 3.28 не показана. Рядом с некоторыми атомами указаны заряды, вычисленные по алгоритму Бейдера. Отрицательные заряды на атомах кислорода говорят о том, что они являются атTRACTорами электронной плотности и стягивают её на себя. Сравнивая их с табл. 5, заметим, что атомы кислорода существенно снижают свой заряд по сравнению с индивидуальной триплетной молекулой. Примечателен также большой заряд на атоме азота MA, равный -1.303 а.е. Учитывая достаточно большой заряды на кислороде, молекулы должны стремиться к отталкиванию. Аналогично, положительные заряды на водороде и углероде, равные, соответственно, 0.663 и 0.450 а.е., говорят о том, что система должны быть нестабильной. Заряд на атоме азота в НМ практически не изменяется по сравнению с индивидуальной молекулой.

При попытке найти соответствующий этому переходному состоянию *пред*-реакционный комплекс, метод IRC показал профиль реакции, показанный на рис. 3.29. Профиль отнесён к обобщённой координате реакции, соответствующей числу структур, вычисленных методом IRC. По оси ординат отложены единицы $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Точки соответствуют энергиям, вычисленным методом OMP2, а линия — аппроксимация многочленом 7-ой степени. График построен при помощи интерфейсов NumPy и Matplotlib.

Профиль, подобный изображённому на рис. 3.29, описывает безактивационный процесс. Механизм переноса атома водорода по метильной группе амина будет несколько иным, в отличие от переноса по аминогруппе. Энергия при переносе водорода выделяется в количестве 137.9 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Было сделано предположение, что должен существовать *пред*-реакционный комплекс. Оптимизация привела к структуре, изображённой на рис. 3.30. В нём молекула метиламина ориентирована иначе, чем на рис. 3.28.

Таким образом, реакция должна осуществляться с образованием *пред*-реакционного комплекса, в котором молекула метиламина должна

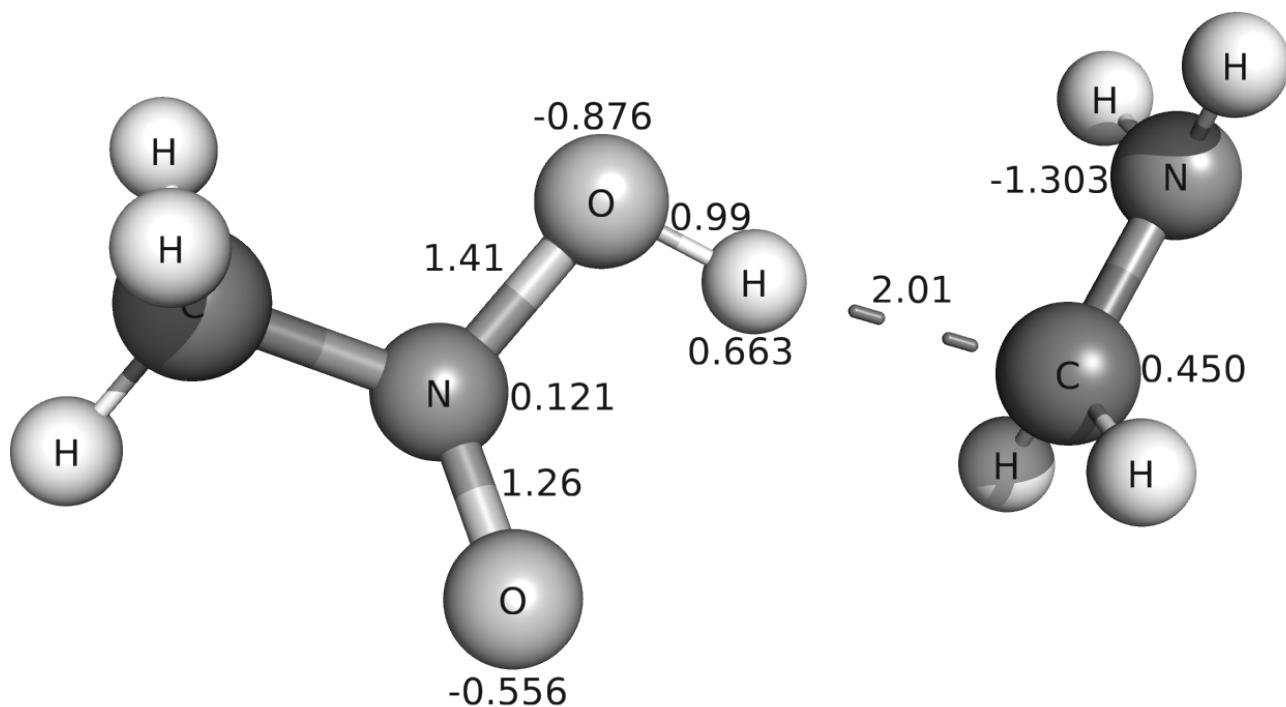


Рисунок 3.28 — Структура *пост*-реакционного комплекса триплетного нитрометана с метиламином

повернуться, а затем начинается перенос водорода согласно смоделированному профилю на рис. 3.29. Это – механизм реакции со сменой координаты реакции.

Существует вероятность релаксации в синглетное состояние *пост*-реакционного комплекса. В результате, он образует достаточно прочную связь О – С. Это может быть причиной малых выходов реакции фотовосстановления – вместо пары радикалов образуется один прочный комплекс. Иными словами, при антипараллельной ориентации спинов электронов *пост*-реакционный комплекс распадается на пару радикалов, а при параллельной ориентации спинов он образует новый прочный комплекс. Структура комплекса изображена на рис. 3.31. Рядом с атомами указаны заряды по Бейдеру. Заряд на атоме кислорода по сравнению с триплетным комплексом уменьшился с -0.556 до -0.835 а.е. Это означает, что он должен был забрать электронную плотность с других атомов. Заряд азота в НГ также уменьшается – от 0.121 до -0.036, что также означает перераспределение ЭП. Заряд на углероде увеличивается более чем в два раза: от

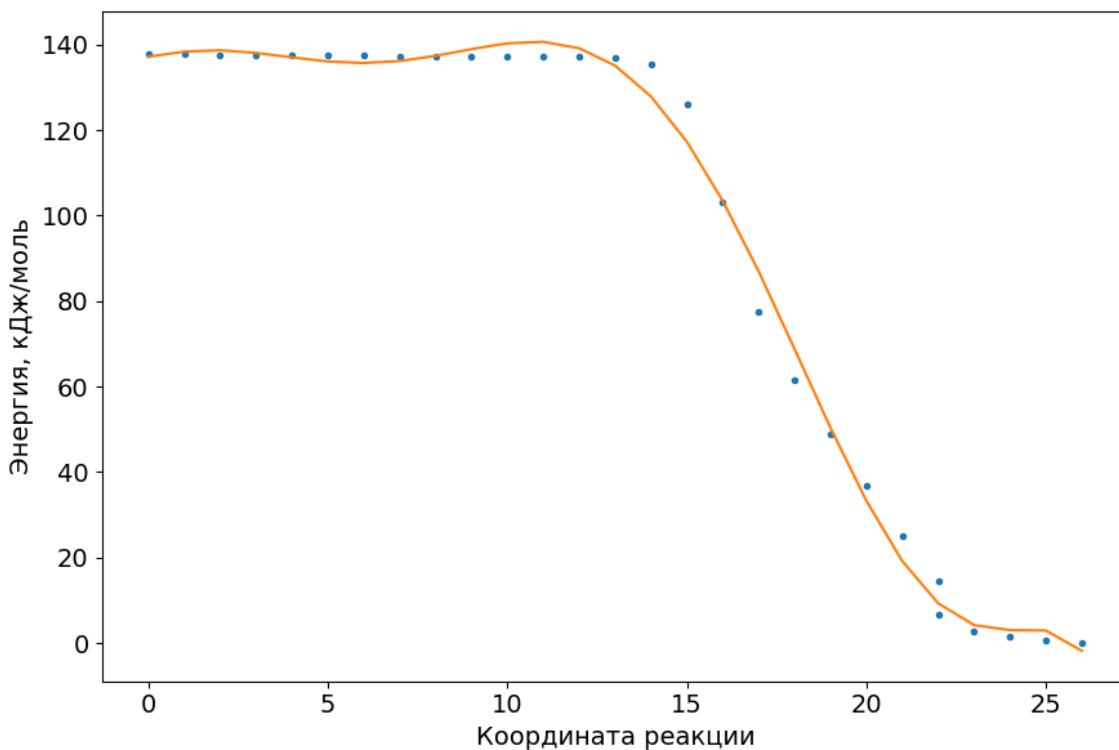


Рисунок 3.29 — Профиль ППЭ реакции переноса водорода от метильной группы метиламина к триплетному нитрометану, восстановленный методом OMP2/6-31+(2d,p) при помощи алгоритма IRC

0.450 до 0.975 а.е. Кроме того, он образует химическую связь с кислородом НГ длиной в 1.46 Å.

Наиболее сильная колебательная мода в расчётом ИК-спектре этого соединения приходится на колебание именно по связи углерод–кислород. Энергия распада на радикалы по этой связи составляет $218.91 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Дополнительно был проведен анализ методом SA-CASSCF/6-31g**. Результаты аналогичны тем, что получены методом OMP2. Реакция также протекает в виде спуска по профилю предиссоциативного уровня. Энергия передачи водорода равна $135.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Структурные параметры, полученные методом CASSCF аналогичны методу OMP2. Близость энергий, вычисленных этими методами говорит о том, что метод Мёллера—Плессета даёт корректные результаты для данной системы.

Перенос атома водорода по метильной группе отличается от переноса по метильной группе отсутствием дополнительного связывания между молекулами и сменой координаты реакции. После образования

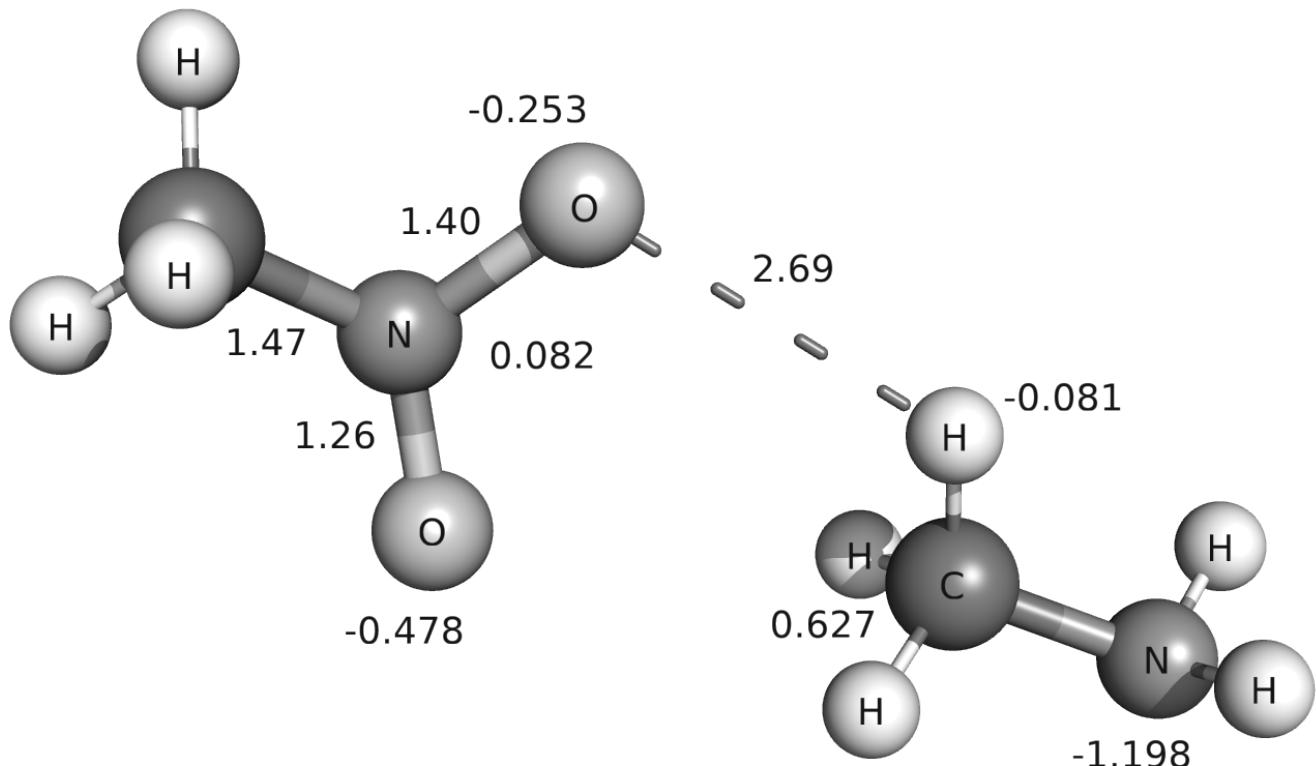


Рисунок 3.30 – Структура *пред*-реакционного комплекса реакции переноса водорода между триплетным нитрометаном и метиламином по метильной группе, вычисленная методом OMP2/6-31+(2d,p). Числами у атомов обозначены заряды по Бейдеру (а.е.)

пред-реакционного комплекса происходит поворот молекулы амина, ориентирующий метильную группу атомом водорода к атому кислорода НГ. После этого координата реакции вращения молекулы сменяется удлинением связи С–Н. Результаты, полученные методами OMP2 и CASSCF дают близкие энергетические характеристики этого процесса. Это говорит о том, что применение методов, основанных на ВФ, даёт корректные результаты. Вычисленные заряды на атомах в *пост*-реакционном комплексе показали, что в реакции переноса атома водорода должен одновременно происходить перенос заряда. Аналогичные результаты были получены для переноса атома водорода от аминогруппы.

В результате сравнения реакционных комплексов реакции переноса водорода от амина к НС в триплетном состоянии было установлено следующее.

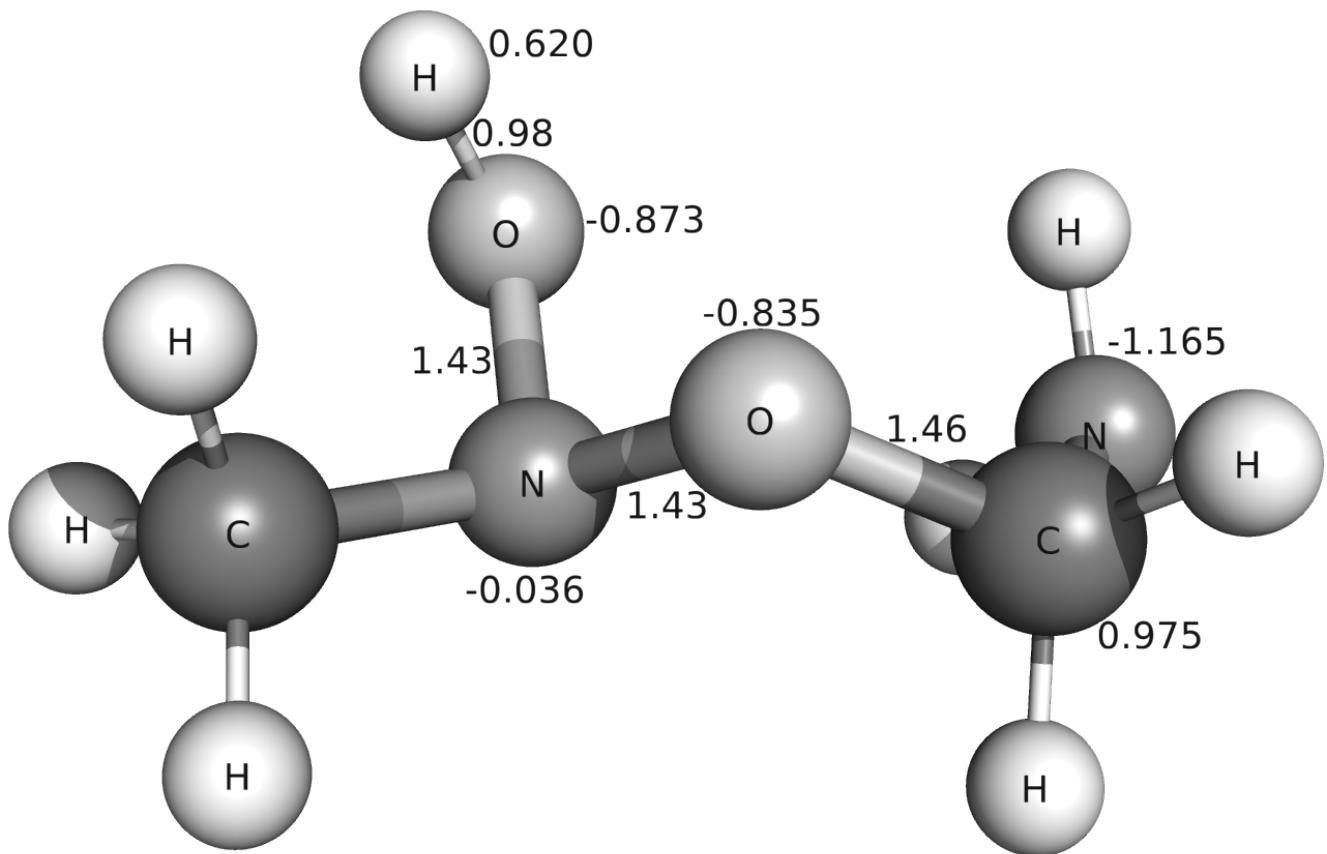


Рисунок 3.31 — Структура комплекса синглетного нитрометана с метиламином. Числа над атомами показывают заряды по Бейдеру.

1. Структуры комплексов переноса атома водорода от аминогруппы обладают схожим строением и имеют дополнительное связывание.
2. Реакция может протекать как по аминогруппе, так и по метильной группе.
3. Энергетические барьеры реакции малы, что позволяет сделать заключение о том, что она протекает при комнатной температуре.
4. При переносе атома водорода происходит одновременный перенос заряда на нитрогруппу.
5. Предпочтительным методом для вычислений является ОМР2 в силу того, что реакционный комплекс обладает дополнительным связыванием.
6. В результате переноса атома водорода образуется пара радикалов.

3.5 Перенос атома водорода от фосфина и арсина

Общность полученных результатов по переносу водорода доказывается на соединениях из той же группы Периодической системы. Были проведены расчёты реакции переноса атома водорода от фосфина и арсина. В качестве НС выбран диоксоазиридин. Результаты получены с помощью методов B3LYP и OMP2 с базисным набором cc-pVDZ. Вычисленные значения энергетических барьеров приведены в табл. 12. Особенно заметно то, что тенденции двух разных методов различны: для B3LYP происходит увеличение энергии активации с увеличением атомного номера, а для OMP2 — её снижение. Объяснить этот парадокс диссертант затрудняется.

Таблица 12 — Вычисленные энергетические барьеры реакций триплетного диоксоазиридина с указанными гидридами.
Единицы измерения кДж · моль⁻¹.

| Вещество | B3LYP | OMP2 |
|----------|-------|-------|
| NH_3 | 0.52 | 76.61 |
| PH_3 | 29.23 | 54.77 |
| AsH_3 | 49.09 | 45.36 |

Энергетические барьеры для реакции с арсином достаточно близки в случае двух различных методов. Возможно, атомный радиус мышьяка становится достаточно большим и из-за этого пропадают те дополнительные взаимодействия, которые дают ошибку при более коротких радиусах. Выше было показано, что методу DFT можно доверять меньше, чем OMP2 в случае реакции переноса водорода. Обсудим энергии, полученные методом Мёллера—Плессета. Максимальное значение имеет, очевидно, аммиак — для разрыва связи N–H требуется достаточно высокая энергия. Учитывая положительное значение изменения энталпии реакции (см. 9) с НМ, можно предположить, что с диоксоазиридином реакция также будет носить эндотермический характер. Снижению энергии активации с фосфином способствует увеличение атомного радиуса фосфора. Разрыв связи P–H требует меньшей энергии, а реакция имеет экзотермический характер, как было указано в табл. 3. Аналогично, с арсином энергия активации имеет минимальное значение благодаря большому атомному радиусу мышьяка.

Обратимся к зарядам на атомах в переходных состояниях реакций с аммиаком, фосфином и арсином. Данные представлены в табл. 13.

Таблица 13 — Величины зарядов по Бейдеру на атомах в переходных состояниях триплетного диоксоазиридина и указанных веществ. X – соответствующий центральный атом (N, P, As). Единицы измерения а.е.

| Атом | NH_3 | PH_3 | AsH_3 |
|------|--------|--------|---------|
| N | 0.141 | 0.116 | 0.110 |
| O | -0.293 | -0.295 | -0.298 |
| O | -0.394 | -0.385 | -0.370 |
| X | -1.223 | 1.759 | 1.016 |
| H | 0.410 | -0.615 | -0.366 |

По значениям зарядов ясно, что реакционная способность аммиака в этом случае отличается от фосфина и арсина. Для аммиака заряд на азоте имеет значение -1.223, а заряды на атоме водорода положительны. В случае фосфина заряд на атоме фосфора имеет уже обратный заряд, равный 1.759, на атоме водорода заряд тоже меняет знак до -0.615. Заряд на атоме мышьяка в арсине имеет заряд 1.016, уменьшение заряда компенсировано за счёт атома водорода. Как видно из табл. 12 энергетический барьер переноса водорода от арсина изменяется незначительно по сравнению с фосфином, что подтверждается небольшим изменением заряда на атоме мышьяка по сравнению с фосфором.

Рассмотрим пред-реакционный комплекс фосфина с диоксоазиридином, изображённый на рис. 3.32. Длины связей N–O примерно равны друг другу, что соответствует комплексу с аммиаком, показанному ранее (см. 3.1). Кроме того, существует дополнительное взаимодействие, которое представляет точки 2 и 3. Точки 1 и 2 являются точками типа (3, -1) по классификации Бейдера и обозначают наличие химической связи. Связь возникает между атомом водорода фосфина и двумя кислородами нитрогруппы. Эту связь следует классифицировать как водородную. За счёт дополнительной точки связи образуется кольцевая точка типа (3, +1) под номером 3.

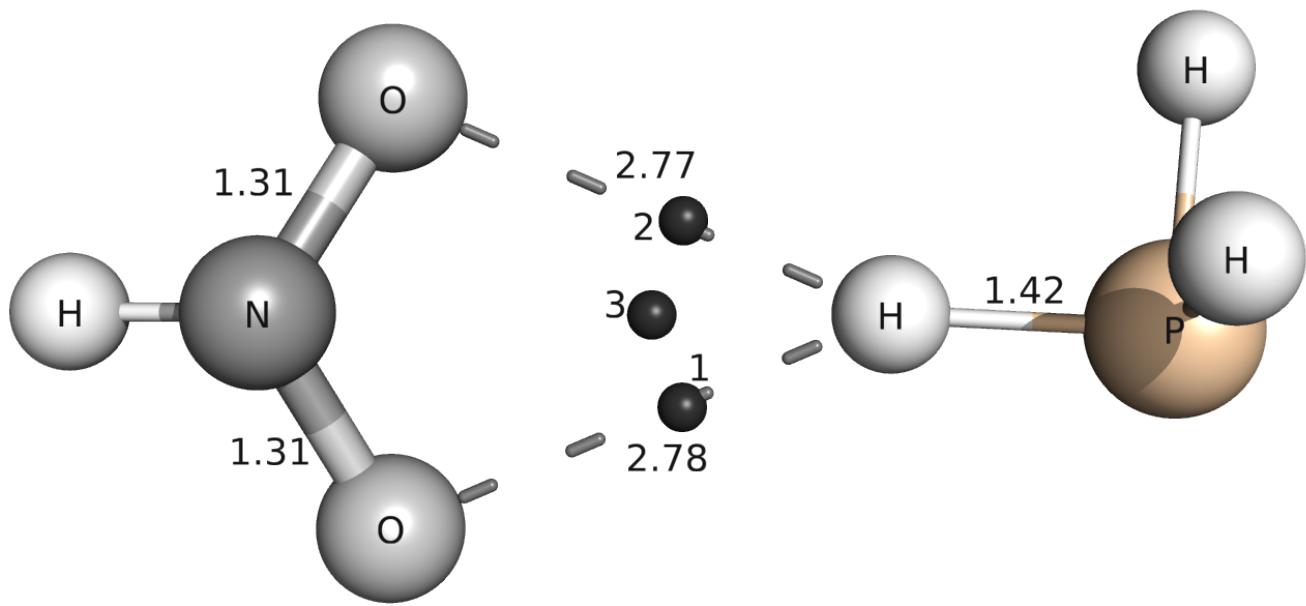


Рисунок 3.32 — Структура *пред*-реакционного комплекса триплетного диоксоазиридина с фосфином

С арсином был получен аналогичный комплекс, структуру которого мы рассматривать не будем. Она также имеет дополнительную водородную связь с кольцевой точкой между молекулами.

Наличие дополнительных связей в комплексах должно приводить к изменению энергии связывания между молекулами. Энергия связи между молекулами диоксоазиридина и аммиака составляет $-9.82 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (для метода OMP2). Для комплексов фосфина и арсина эти энергии составляют -5.69 и $-4.35 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Эти величины вполне соответствуют тенденции энергий активации к снижению. Разрыв *пост*-реакционного комплекса также имеет небольшие значения. Для фосфина и арсина эти значения равны -6.66 и $-5.22 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

Очевидное преимущество реакции — возможность её протекания в нормальных условиях при комнатной температуре. Энергии активации и энергия разрыва межмолекулярных связей находятся на уровне энергии теплового движения. Учитывая достаточно высокий выход триплетного со-

стояния у НС, можно предположить, что концентрация *пред*-реакционных комплексов в системе будет достаточной.

Сравнение структурных и энергетических параметров реакции переноса атома водорода в системах с гидридами фосфора и мышьяка доказывает общность механизма фотохимического переноса атома водорода как лимитирующей стадии реакции фотовосстановления НС.

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1. Исследован фотохимический перенос атома водорода между амином и нитросоединением в триплетном состоянии, который является лимитирующей стадией реакции фотовосстановления нитросоединения. Доказано, что одним из возможных механизмов переноса является радикальный.
2. Выбран метод вычислений OMP2/cc-pVDZ, подходящий для изучаемой системы. Он отвечает требованиям новизны, воспроизводимости и времязатратности. Этим методом были получены физически корректные результаты.
3. Получены структурные параметры пред-, пост-реакционных комплексов и переходных состояний в реакциях диоксоазиридина, нитрометана и нитробензола с амиаком, метиламином, диметиламином, а также диоксоазиридина с фосфином и арсином выбранным методами. Доказано, что комплексы имеют схожее геометрическое строение. Межмолекулярные связи имеют близкие значения для различных систем.
4. Проанализированы величины энергетических барьеров и изменений стандартных энタルпий реакций, полученные методом OMP2/cc-pVDZ. Реакции имеют эндотермический характер. Установлено, что энергетические барьеры принимают малые значения, что объясняется очень короткими межмолекулярными расстояниями и дополнительными взаимодействиями в пред-реакционном комплексе.
5. Проведён анализ электронной плотности всех полученных структур нитросоединений с аминами методом Бейдера. Выявлено дополнительное связывание в реакционных комплексах.
6. Уточнена реакционная схема взаимодействия амина с нитросоединением в триплетном состоянии. Доказано, что реакционная схема должна включать одновременный перенос заряда и атома водорода между амином и нитросоединением.

Выражается благодарность вычислительному центру "Лобачевский" за доступ к суперкомпьютерным ресурсам. Особенная благодарность выражается родителям диссертанта.

Список сокращений и условных обозначений

- DFT** Density Functional Theory, теория функционала плотности
MP2 Moller-Plesset, метод Мёллера—Плессета второго порядка
CASSCF Complete Active Space Self-Consistent Field, метод полного активного пространства
CC Coupled Clusters, метод связанных кластеров
ППЭ Поверхность Потенциальной Энергии
НГ нитрогруппа
НС нитросоединение
НМ нитрометан
НБ нитробензол
КТ критическая точка
RI Resolution of Identity
DF Density Fitting
OO Orbital-Optimized
ELF Electron Localization Function, функция локализации электрона
ЭП Электронная плотность

Список литературы

1. Picosecond Spectroscopy Studies of the Intersystem Crossing of Aromatic Carbonyl and Nitro Compounds in Solution / H. Ohtani [и др.] // Bulletin of the Chemical Society of Japan. — 1980. — Т. 53, № 1. — С. 43—47.
2. Hurley, R. Triplet-state yield of aromatic nitro compounds / R. Hurley, A. C. Testa // Journal of the American Chemical Society. — 1968. — Т. 90, № 8. — С. 1949—1952.
3. Giussani, A. Insights into the Complex Photophysics and Photochemistry of the Simplest Nitroaromatic Compound: A CASPT2//CASSCF Study on Nitrobenzene / A. Giussani, G. A. Worth // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2017. — Т. 13, № 6. — С. 2777—2788.
4. CASPT2 Study of the Decomposition of Nitrosomethane and Its Tautomerization Reactions in the Ground and Low-Lying Excited States / J. F. Arenas [и др.] // The Journal of Organic Chemistry. — 2006. — Т. 71, № 3. — С. 983—991.
5. Nagakura, S. Ultra-violet absorption spectra and π -electron structures of nitromethane and the nitromethyl anion / S. Nagakura // Molecular Physics. — 1960. — Т. 3, № 2. — С. 152—162.
6. Role of surface crossings in the photochemistry of nitromethane / J. F. Arenas [и др.] // The Journal of Chemical Physics. — 2005. — Т. 122, № 8. — С. 84324.
7. The photodissociation of nitromethane at 193 nm / L. J. Butler [и др.] // The Journal of Chemical Physics. — 1983. — Т. 79, № 4. — С. 1708—1722.
8. Adachi, S. Unravelling the Electronic State of NO₂ Product in Ultrafast Photodissociation of Nitromethane / S. Adachi, H. Kohguchi, T. Suzuki // The Journal of Physical Chemistry Letters. — 2018. — Т. 9, № 2. — С. 270—273.
9. Stereodynamics of the Photodissociation of Nitromethane at 193 nm: Unravelling the Dissociation Mechanism / J. D. Rodríguez [и др.] // The Journal of Physical Chemistry A. — 2013. — Т. 117, № 34. — С. 8175—8183.

10. *Teller, E.* The Crossing of Potential Surfaces. / E. Teller // The Journal of Physical Chemistry. — 1937. — Т. 41, № 1. — С. 109—116.
11. *Zener, C.* Non-adiabatic crossing of energy levels / C. Zener, R. H. Fowler // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. — 1932. — Т. 137, № 833. — С. 696—702.
12. *Michl, J.* Excited States and Photo-Chemistry of Organic Molecules / J. Michl. — Cambridge, New York, Weinheim : VCH Publishers, Inc., 1995.
13. Shape of Multireference, Equation-of-Motion Coupled-Cluster, and Density Functional Theory Potential Energy Surfaces at a Conical Intersection / S. Gozem [и др.] // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2014. — Т. 10, № 8. — С. 3074—3084.
14. *Gil, E. S.* CASPT2, CASSCF and non-adiabatic molecular dynamics (NAMD) studies on the low-lying electronic states of 1H-1,2,3-triazole photolysis / E. S. Gil, B. B. de Araújo, P. F. B. Gonçalves // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2019.
15. *Rehorek, D.* Hydrogen abstraction in the photolysis of aromatic nitroso spin traps / D. Rehorek, E. G. Janzen // Journal of Photochemistry. — 1986. — Vol. 35, no. 2. — P. 251—253.
16. *Trotter, W.* Photoreduction of aromatic nitro compounds by tri-n-butylstannane / W. Trotter, A. C. Testa // Journal of the American Chemical Society. — 1968. — Vol. 90, no. 25. — P. 7044—7046.
17. *Arnaut, L. G.* Structure-efficiency relationships in hydrogen photoabstraction reactions by ketones: thermal activation versus nuclear tunneling / L. G. Arnaut, J. Formosinho, M. D. Silva // The Journal of Photochemistry. — 1984. — Vol. 27. — P. 185—203.
18. *Hashimoto, S.* Photochemical Reduction of Nitrobenzene and Its Reduction Intermediates. IX. The Photochemical Reduction of 4-Nitropyridine in a Hydrochloric Acid-Isopropyl Alcohol Solution / S. Hashimoto, K. Kano, K. Ueda // Bulletin of the Chemical Society of Japan. — 1971. — Т. 44, № 4. — С. 1102—1106.

19. *Hashimoto, S.* The Photochemical Reduction of Nitrobenzene and Its Reduction Intermediates. X. The Photochemical Reduction of the Monosubstituted Nitrobenzenes in 2-Propanol / S. Hashimoto, K. Kano // Bulletin of the Chemical Society of Japan. — 1972. — T. 45, № 2. — C. 549—553.
20. Photoreduktion von nitroverbindungen 3. mitt. beziehungen zwischen der energie des unteren triplet-niveaus und den polarographischen potentialen der einelektronen-reduktion aromatischer nitroverbindungen / A. N. FROLOV [и др.] // Chemischer Informationsdienst. — 1973. — T. 4.
21. *Suryanarayanan, K.* Flash Photolysis of 2,4,6-Trinitrotoluene Solutions / K. Suryanarayanan, C. Capellos // International Journal of Chemical Kinetics. — 1974. — T. 6, № 1. — C. 89—102.
22. *Capellos, C.* Triplet state of α -nitronaphthalene / C. Capellos, G. Porter // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. — 1974. — T. 70, вып. 0. — C. 1159—1164.
23. *Capellos, C.* Triplet excited states of nitronaphthalenes. IV. 1,2- and 1,8-dinitronaphthalenes / C. Capellos, K. Suryanarayanan // International Journal of Chemical Kinetics - INT J CHEM KINET. — 1977. — T. 9. — C. 399—407.
24. *Capellos, C.* The triplet state of 4-nitro-N, N-dimethynaphthylamine / C. Capellos, F. Lang // International Journal of Chemical Kinetics. — 1977. — T. 9.
25. Photochemistry and photopolymerization activity of p-nitroaniline in the presence of N,N-dimethylaniline as a bimolecular photoinitiator system / A. Costela [и др.] // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. — 1997. — T. 35, № 17. — C. 3801—3812.
26. Photodegradation of nitrobenzene using 172 nm excimer UV lamp / Q.-R. Li [и др.] // Journal of Hazardous Materials. — 2006. — T. 133, № 1—3. — C. 68—74.
27. Nitrobenzene degradation by combination of ultrasound, ultraviolet and Fenton / C. Wu [и др.] // Chinese Journal of Environmental Engineering. — 2014. — T. 8, № 12. — C. 5073—5078.

28. *Hurley, R.* Nitrobenzene photochemistry. II. Protonation in the excited state / R. Hurley, A. C. Testa // Journal of the American Chemical Society. — 1967. — Т. 89, № 26. — С. 6917—6919.
29. Extended mechanistic aspects on photoinitiated polymerization of 1,6-hexanediol diacrylate by hexaarylbisimidazoles and heterocyclic mercapto compounds / S. Berdzinski [и др.] // Photochemical and Photobiological Sciences. — 2014. — Т. 13, № 5. — С. 789—798.
30. *Cu, A.* Photochemistry of the nitro group in aromatic heterocyclic molecules / A. Cu, A. C. Testa // The Journal of Physical Chemistry. — 1975. — Т. 79, № 6. — С. 644—646.
31. *Cu, A.* Flash photolysis study of 5-nitroquinoline / A. Cu, A. Testa // Journal of Photochemistry. — 1976. — Vol. 6, no. 4. — P. 277—283.
32. *Yanai, T.* A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) / T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy // Chemical Physics Letters. — 2004. — Т. 393, № 1. — С. 51—57.
33. *A.H. Фролов H.A. Кузнецова, A. E.* Межмолекулярное фотовосстановление ароматических нитросоединений / А. Е. А.Н. Фролов Н.А. Кузнецова // Успехи химии. — 1976. — Т. 45, № 11. — С. 2000—2019.
34. *Barltrop, J. A.* Organic photochemistry. Part VIII. The photochemical reduction of nitro-compounds / J. A. Barltrop, N. J. Bunce // J. Chem. Soc. C. — 1968. — Вып. 0. — С. 1467—1474.
35. *Döpp, D.* Photochemie aromatischer nitroverbindungen, VIII photoreduktion sterisch gehinderter nitrobenzole in triäthylamin / D. Döpp, D. Müller, K.-H. Sailer // Tetrahedron Letters. — 1974. — Т. 15, № 24. — С. 2137—2140.
36. *Goerner, H.* Photoreduction of nitronaphthalenes in benzene by N,N-dialkylanilines and triethylamine: a time-resolved UV-vis spectroscopic study / H. Goerner // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. — 2002. — Vol. 0, no. 10. — P. 1778—1783.

37. *Goerner, H.* Oxygen uptake after electron transfer from donors to the triplet state of nitronaphthalenes and dinitroaromatic compounds / H. Goerner // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. — 2008. — Т. 195, № 2/3. — С. 235—241.
38. Photoinduced reaction of polyfunctional nitroaromatics: photoreduction versus photosubstitution reaction of nitrobenzylidene malonic derivatives with triethylamine / F. M. Abd El Latif [и др.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. — 1999. — Т. 121, № 2. — С. 111—117.
39. *Fawi, M.* Solar and ultraviolet N-dealkylation of N,N-dimethylaminobenzylidene malonic acid derivatives via photoexcited polycyclic nitroaromatic compounds / M. Fawi, A. E. Latif // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. — 2001. — Т. 141, № 2. — С. 241—245.
40. *Cohen, S. G.* Photoreduction by amines / S. G. Cohen, A. Parola, G. H. Parsons // Chemical Reviews. — 1973. — Т. 73, № 2. — С. 141—161.
41. Photophysics and photochemistry of p-nitroaniline as photoinitiator / A. Costela [и др.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. — 1997. — Т. 109, № 1. — С. 77—86.
42. P-Nitronaphthylaniline in the presence of N,N-dimethylaniline as bimolecular photoinitiating system of polymerization / A. Costela [и др.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. — 2000. — Т. 131, № 1—3. — С. 133—140.
43. N-acetyl-4-nitro-1-naphthylamine as sensitizer of N,N-dimethylaniline for photoinitiated radical polymerization / A. Costela [и др.] // Polymer. — 2000. — Т. 41, № 22. — С. 8017—8026.
44. N-acetyl-4-nitro-1-naphthylamine as sensitizer of N,N-dimethylaniline for photoinitiated radical polymerization / A. Costela [и др.] // Polymer. — 2000. — Т. 41, № 22. — С. 8017—8026.
45. *Bielski, B.* Electron paramagnetic resonance study of the photolysis of nitromethane, methyl nitrite, and tetranitromethane at 77°K / B. Bielski // Journal of Physical Chemistry. — 1964. — Т. 68, № 2. — С. 347—352.

46. The Photochemistry of Crystalline Nitromethane under Static Pressure / S. Fanetti [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2018. — Т. 122, № 4. — С. 2023—2031.
47. *Naval Research, U. S. O. of*. Proceedings: Ninth Symposium (International) on Detonation, August 28-September 1, 1989, Portland, Oregon / U. S. O. of Naval Research, N. S. W. C. (U.S.) — Naval Surface Warfare Center, 1989. — (Proceedings: Ninth Symposium (International) on Detonation, August 28-September 1, 1989, Portland, Oregon ; т. 2).
48. *Mallick, S.* Study of the H-bond interaction on binary mixtures of nitromethane with primary alcohols at different temperatures using dielectric parameters / S. Mallick, M. Malathi // Indian Journal of Physics. — 2018. — Т. 92, № 10. — С. 1245—1258.
49. A B3LYP and MP2(full) theoretical investigation into explosive sensitivity upon the formation of the intermolecular hydrogen-bonding interaction between the nitro group of RNO₂ (R=—CH₃, —NH₂, —OCH₃) and HF, HCl or HBr / H.-b. Wang [и др.] // Computational and Theoretical Chemistry. — 2012. — Т. 994. — С. 73—80.
50. A B3LYP and MP2(full) theoretical investigation into explosive sensitivity upon the formation of the molecule–cation interaction between the nitro group of RNO₂ (R=—CH₃, —NH₂, —OCH₃) and Na⁺, Mg²⁺ or Al³⁺ / C.-h. Hou [и др.] // Computational and Theoretical Chemistry. — 2012. — Т. 991. — С. 107—115.
51. *Li, J.* An ab initio study of intermolecular interactions of nitromethane dimer and nitromethane trimer / J. Li, F. Zhao, F. Jing // Journal of Computational Chemistry. — 2003. — Т. 24, № 3. — С. 345—352.
52. *Homayoon, Z.* Quasiclassical Trajectory Study of CH₃NO₂ Decomposition via Roaming Mediated Isomerization Using a Global Potential Energy Surface / Z. Homayoon, J. M. Bowman // The Journal of Physical Chemistry A. — 2013. — Т. 117, № 46. — С. 11665—11672.
53. Roaming-mediated isomerization in the photodissociation of nitrobenzene / M. L. Hause [et al.] // Nature Chemistry. — 2011. — Vol. 3, no. 12. — P. 932—937.

54. *Krajňák, V.* The phase space geometry underlying roaming reaction dynamics / V. Krajňák, H. Waalkens // Journal of Mathematical Chemistry. — 2018. — Vol. 56, no. 8. — P. 2341—2378.
55. *Bowman, J. M.* Roaming / J. M. Bowman // Molecular Physics. — 2014. — T. 112, № 19. — C. 2516—2528.
56. Ab initio calculation for isomerization reaction kinetics of nitrobenzene isomers / Z. Gao [и др.] // Chemical Physics Letters. — 2019. — C. 244—251.
57. The Roaming Atom: Straying from the Reaction Path in Formaldehyde Decomposition / D. Townsend [et al.] // Science. — 2004. — Vol. 306, no. 5699. — P. 1158—1161.
58. Roaming-like Mechanism for Dehydration of Diol Radicals / R. Asatryan [и др.] // The Journal of Physical Chemistry A. — 2018. — T. 122, № 51. — C. 9738—9754.
59. *Mozurkewich, M.* Negative activation energies and curved Arrhenius plots. 1. Theory of reactions over potential wells / M. Mozurkewich, S. W. Benson // The Journal of Physical Chemistry. — 1984. — T. 88, № 25. — C. 6429—6435.
60. *Mozurkewich, M.* Negative activation energies and curved Arrhenius plots. 2. Hydroxyl + carbon monoxide / M. Mozurkewich, J. J. Lamb, S. W. Benson // The Journal of Physical Chemistry. — 1984. — T. 88, № 25. — C. 6435—6441.
61. *Lamb, J. J.* Negative activation energies and curved Arrhenius plots. 3. Hydroxyl + nitric acid and hydroxyl + peroxy nitric acid / J. J. Lamb, M. Mozurkewich, S. W. Benson // The Journal of Physical Chemistry. — 1984. — T. 88, № 25. — C. 6441—6448.
62. *Benson, S. W.* Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters / S. W. Benson. — New York, NY : Wiley, 1968.
63. *Previtali, C. M.* Solvent effects on intermolecular electron transfer processes / C. M. Previtali // Pure and Applied Chemistry. — 1995. — T. 67, № 1. — C. 127—134.

64. *Alvarez-Idaboy, J. R.* A Quantum Chemical and Classical Transition State Theory Explanation of Negative Activation Energies in OH Addition To Substituted Ethenes / J. R. Alvarez-Idaboy, N. Mora-Diez, A. Vivier-Bunge // Journal of the American Chemical Society. — 2000. — Т. 122, № 15. — С. 3715—3720.
65. *Aquilanti, V.* Kinetics of low-temperature transitions and a reaction rate theory from non-equilibrium distributions / V. Aquilanti, N. D. Coutinho, V. H. Carvalho-Silva // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. — 2017. — Т. 375, № 2092. — С. 20160201.
66. *Joly, J.-F.* Density Functional Theory Rate Calculation of Hydrogen Abstraction Reactions of N-Phenyl- α -naphthylamine Antioxidants / J.-F. Joly, R. E. Miller // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2018. — Т. 57, № 3. — С. 876—880.
67. *Zheng, J.* Kinetics of the Hydrogen Abstraction Reaction From 2-Butanol by OH Radical / J. Zheng, G. A. Oyedepo, D. G. Truhlar // The Journal of Physical Chemistry A. — 2015. — Т. 119, № 50. — С. 12182—12192.
68. *Fox, M.* Heterogeneous Photocatalysis / M. Fox, M. Dulay // Chemical Reviews. — 1993. — Т. 93, № 1. — С. 341—357.
69. *Goodeve, C. F.* Photosensitisation by titanium dioxide / C. F. Goodeve, J. A. Kitchener // Trans. Faraday Soc. — 1938. — Т. 34, вып. 0. — С. 570—579.
70. Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion / V. Augugliaro [и др.] // Applied Catalysis. — 1991. — Т. 69, № 1. — С. 323—340.
71. *Mills, A.* Water purification by semiconductor photocatalysis / A. Mills, R. H. Davies, D. Worsley // Chem. Soc. Rev. — 1993. — Т. 22, вып. 6. — С. 417—425.
72. *Majumder, P.* Hybrid reactor for priority pollutant nitrobenzene removal / P. Majumder, S. Gupta // Water Research. — 2003. — Т. 37, № 18. — С. 4331—4336.

73. *Sandhya, K.* Heterogeneous photocatalytic degradation of 4-nitrophenol by visible light responsive TiO₂-polyaniline nanocomposites / K. Sandhya, S. Sugunan // Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA. — 2015. — Т. 64, № 1. — С. 74—84.
74. *Urkude, K.* An energy efficient photocatalytic reduction of 4-nitrophenol / K. Urkude, S. R. Thakare, S. Gawande // Journal of Environmental Chemical Engineering. — 2014. — Т. 2, № 1. — С. 759—764.
75. Efficient visible-light-driven photocatalytic degradation of nitrophenol by using graphene-encapsulated TiO₂ nanowires / H.-G. Lee [и др.] // Journal of Hazardous Materials. — 2015. — Т. 283. — С. 400—409.
76. Kinetic study of p-nitrophenol photodegradation with modified TiO₂ xerogels / L. Tasseroul [и др.] // Chemical Engineering Journal. — 2012. — Т. 191. — С. 441—450.
77. Grafted iron(iii) ions significantly enhance NO₂ oxidation rate and selectivity of TiO₂ for photocatalytic NO_x abatement / J. Patzsch [и др.] // RSC Adv. — 2018. — Т. 8, вып. 49. — С. 27674—27685.
78. Kinetic study of the 4-Nitrophenol photooxidation and photoreduction reactions using CdS / A. Hernández-Gordillo [и др.] // Applied Catalysis B: Environmental. — 2014. — Т. 144. — С. 507—513.
79. Visible light photocatalytic reduction of 4-Nitrophenol using CdS in the presence of Na₂SO₃ / A. Hernández-Gordillo [и др.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. — 2013. — Т. 257. — С. 44—49.
80. Efficient photocatalytic activity of MSnO₃ (M: Ca, Ba, Sr) stannates for photoreduction of 4-nitrophenol and hydrogen production under UV light irradiation / C. Gómez-Solís [и др.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. — 2019. — Т. 371. — С. 365—373.
81. Neutral solar photo-Fenton degradation of 4-nitrophenol on iron-enriched hybrid montmorillonite-alginate beads (Fe-MABs) / S. Barreca [и др.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. — 2014. — Т. 282. — С. 33—40.

82. *Mahbub, P.* Application of photo degradation for remediation of cyclic nitramine and nitroaromatic explosives / P. Mahbub, P. Nesterenko // RSC Advances. — 2016. — Т. 6, № 81. — С. 77603—77621.
83. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields / P. J. Stephens [и др.] // The Journal of Physical Chemistry. — 1994. — Т. 98, № 45. — С. 11623—11627.
84. *Grimme, S.* Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation / S. Grimme // The Journal of Chemical Physics. — 2006. — Т. 124, № 3. — С. 034108.
85. *Kozuch, S.* Spin-component-scaled double hybrids: An extensive search for the best fifth-rung functionals blending DFT and perturbation theory / S. Kozuch, J. M. L. Martin // Journal of Computational Chemistry. — 2013. — Т. 34, № 27. — С. 2327—2344.
86. *Vydrov, O. A.* Nonlocal van der Waals density functional: The simpler the better / O. A. Vydrov, T. Van Voorhis // The Journal of Chemical Physics. — 2010. — Т. 133, № 24. — С. 244103.
87. *Hujo, W.* Performance of the van der Waals Density Functional VV10 and (hybrid)GGA Variants for Thermochemistry and Noncovalent Interactions / W. Hujo, S. Grimme // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2011. — Т. 7, № 12. — С. 3866—3871.
88. *Kesharwani, M. K.* Benchmark ab Initio Conformational Energies for the Proteinogenic Amino Acids through Explicitly Correlated Methods. Assessment of Density Functional Methods / M. K. Kesharwani, A. Karton, J. M. L. Martin // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2016. — Т. 12, № 1. — С. 444—454.
89. *Grimme, S.* Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction / S. Grimme // Journal of Computational Chemistry. — 2006. — Т. 27, № 15. — С. 1787—1799.
90. *Grimme, S.* Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory / S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk // Journal of Computational Chemistry. — 2011. — Т. 32, № 7. — С. 1456—1465.

91. *Mewes, J.-M.* On the role of singlet versus triplet excited states in the uncaging of ortho-nitrobenzyl caged compounds / J.-M. Mewes, A. Dreuw // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2013. — Т. 15, вып. 18. — С. 6691—6698.
92. *Mohammed, O. F.* Excited-State Dynamics of Nitroperylene in Solution: Solvent and Excitation Wavelength Dependence / O. F. Mohammed, E. Vauthey // The Journal of Physical Chemistry A. — 2008. — Т. 112, № 17. — С. 3823—3830.
93. Non-covalent interactions between epinephrine and nitroaromatic compounds: A DFT study / P. Bandyopadhyay [и др.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 2020. — Т. 228. — С. 117827.
94. A DFT study on photoinduced surface catalytic coupling reactions on nanostructured silver: selective formation of azobenzene derivatives from para-substituted nitrobenzene and aniline / L.-B. Zhao [и др.] // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2012. — Т. 14, вып. 37. — С. 12919—12929.
95. *Yang, J.* Hydrogen bond strengthening between o-nitroaniline and formaldehyde in electronic excited states: A theoretical study / J. Yang, A. Y. Li // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 2018. — Т. 199. — С. 194—201.
96. *Bozkaya, U.* Orbital-Optimized Second-Order Perturbation Theory with Density-Fitting and Cholesky Decomposition Approximations: An Efficient Implementation / U. Bozkaya // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2014. — Vol. 10, no. 6. — P. 2371—2378.
97. Assessment of Orbital-Optimized, Spin-Component Scaled Second-Order Many-Body Perturbation Theory for Thermochemistry and Kinetics / F. Neese [и др.] // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2009. — Т. 5, № 11. — С. 3060—3073.
98. RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency / F. Weigend [и др.] // Chemical Physics Letters. — 1998. — Т. 294, № 1. — С. 143—152.

99. *Feyereisen, M.* Use of approximate integrals in ab initio theory. An application in MP2 energy calculations / M. Feyereisen, G. Fitzgerald, A. Komornicki // Chemical Physics Letters. — 1993. — Т. 208, № 5/6. — С. 359—363.
100. *Sierka, M.* Fast evaluation of the Coulomb potential for electron densities using multipole accelerated resolution of identity approximation / M. Sierka, A. Hogeckamp, R. Ahlrichs // The Journal of Chemical Physics. — 2003. — Т. 118, № 20. — С. 9136—9148.
101. Anion- π weak interactions in a heteroaromatic calixarene receptor. A theoretical investigation / G. Mazzone [и др.] // Inorganica Chimica Acta. — 2018. — Т. 470. — С. 379—384.
102. *Shi, S.* Advances in modeling hydrocarbon cracking kinetic predictions by quantum chemical theory: A review / S. Shi // International Journal of Energy Research. — 2018. — Т. 42, № 10. — С. 3164—3181.
103. Theoretical insights into the cycloaddition reaction mechanism between ketenimine and methyleneimine: An alternative approach to the formation of pyrazole and imidazole / N. WANG [и др.] // Journal of Chemical Sciences. — 2016. — Т. 128, № 2. — С. 279—285.
104. Accurate Adsorption Thermodynamics of Small Alkanes in Zeolites. Ab initio Theory and Experiment for H-Chabazite / G. Piccini [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2015. — Т. 119, № 11. — С. 6128—6137.
105. *Pham, B. Q.* Thermodynamics and kinetics of graphene chemistry: a graphene hydrogenation prototype study / B. Q. Pham, M. S. Gordon // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2016. — Т. 18, вып. 48. — С. 33274—33281.
106. Isomerization and dissociation of 2,3-dihydrofuran (2,3-DHF) induced by infrared free electron laser / M. Matsubara [и др.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. — 2016. — Т. 322/323. — С. 53—59.
107. *Krupa, J.* New aspects of UV photolysis of hydrogen peroxide. Nitrogen matrix isolation FTIR and theoretical studies / J. Krupa, M. Wierzejewska // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. — 2016. — Т. 330. — С. 134—139.

108. Solvation effect on the ESIPT mechanism of 2-(4- \boxtimes -amino-2 \boxtimes -hydroxyphenyl)-1H-imidazo-[4,5-c]pyridine / Z. Tang [и др.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. — 2018. — Т. 367. — С. 261—269.
109. *Roos, B.* A Direct CI-method with a Multi-Configurational Reference State, Intern. J / B. Roos, P. Siegbahn // Quantum Chem. — 1980. — Т. 48. — С. 157.
110. A Comparison of the Super-CI and the Newton-Raphson Scheme in the Complete Active Space SCF Method / P. Siegbahn [и др.] // Physica Scripta. — 1980. — Т. 21, № 3/4. — С. 323—327.
111. *Roos, B.* A new method for large-scale Cl calculations / B. Roos // Chemical Physics Letters. — 1972. — Т. 15, № 2. — С. 153—159.
112. *Schmidt, M.* The construction and interpretation of MCSCF wavefunctions / M. Schmidt, M. Gordon // Annual Review of Physical Chemistry. — 1998. — Т. 49, № 1. — С. 233—266.
113. *Wouters, S.* The density matrix renormalization group for ab initio quantum chemistry / S. Wouters, V. N. Dimitri // The European Physical Journal D. — 2014. — Т. 68. — С. 272—281.
114. Multiconfiguration Pair-Density Functional Theory / G. Li Manni [и др.] // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2014. — Т. 10, № 9. — С. 3669—3680.
115. The complete active space SCF (CASSCF) method in a Newton-Raphson formulation with application to the HNO molecule / P. Siegbahn [и др.] // The Journal of Chemical Physics. — 1981. — Т. 74, № 4. — С. 2384—2396.
116. *Tishchenko, O.* Benchmark Ab initio calculations of the barrier height and transition-state geometry for hydrogen abstraction from a phenolic antioxidant by a peroxy radical and its use to assess the performance of density functionals / O. Tishchenko, D. Truhlar // Journal of Physical Chemistry Letters. — 2012. — Т. 3, № 19. — С. 2834—2839.
117. Intersystem crossing-branched excited-state intramolecular proton transfer for o-nitrophenol: An ab initio on-the-fly nonadiabatic molecular dynamic simulation / C. Xu [и др.] // Scientific Reports. — 2016. — Т. 6. — С. 26768.

118. CASSCF calculations of triplet state properties: applications to benzene derivatives / Ó. RUBIO-PONS [и др.] // Molecular Physics. — 2003. — Т. 101, № 13. — С. 2103—2114.
119. Multireference determinant CI calculations and CASSCF calculations on the CH₃—NO₂ decomposition pathway of nitromethane / J. J. Kaufman [и др.] // International Journal of Quantum Chemistry. — 1985. — Т. 28, S19. — С. 221—235.
120. The role of nitro-nitrite rearrangement in the mechanism of monomolecular decomposition of aliphatic nitro compounds / E. V. Nikolaeva [и др.] // Butlerov Commun. — 2001. — Т. 3. — С. 15—23.
121. *Zelentsov, S.* Nitrene adducts with oxygen in the photooxidation reactions of organic azides / S. Zelentsov, N. Zelentsova, A. Shchepalov // High Energy Chemistry. — 2002. — Т. 36, № 5. — С. 326—332.
122. *Fomichev, D.* Theoretical study of photochemical oxidation of organic sulfides and hydrogen sulfide in the presence of nitro compounds / D. Fomichev, S. Zelentsov // High Energy Chemistry. — 2015. — Т. 49, № 2. — С. 104—110.
123. *Bader, R. F. W.* Atoms in Molecules: A Quantum Theory / R. F. W. Bader. — Oxford, New York : Oxford University Press, 1994. — (International Series of Monographs on Chemistry).
124. *Becke, A. D.* A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems / A. D. Becke, K. E. Edgecombe // The Journal of Chemical Physics. — 1990. — Т. 92, № 9. — С. 5397—5403.
125. Electron Localization in Solid-State Structures of the Elements: the Diamond Structure / A. Savin [и др.] // Angewandte Chemie International Edition in English. — 1992. — Т. 31, № 2. — С. 187—188.
126. *Lu, T.* Bond Order Analysis Based on the Laplacian of Electron Density in Fuzzy Overlap Space / T. Lu, F. Chen // The Journal of Physical Chemistry A. — 2013. — Т. 117, № 14. — С. 3100—3108.
127. NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations / M. Valiev [и др.] // Computer Physics Communications. — 2010. — Т. 181, № 9. — С. 1477—1489.

128. Psi4 1.1: An Open-Source Electronic Structure Program Emphasizing Automation, Advanced Libraries, and Interoperability / R. M. Parrish [и др.] // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2017. — Т. 13, № 7. — С. 3185—3197.
129. OpenMolcas: From Source Code to Insight / I. Fdez. Galván [и др.] // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2019. — Т. 15, № 11. — С. 5925—5964.
130. Lu, T. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer / T. Lu, F. Chen // Journal of Computational Chemistry. — 2012. — Т. 33, № 5. — С. 580—592.
131. Schrödinger, LLC. The PyMOL Molecular Graphics System, Version 1.8 / Schrödinger, LLC. — 2015.
132. Суперкомпьютер ННГУ «Лобачевский». — Нижний Новгород, 2019.
133. Paulechka, E. Efficient DLPNO–CCSD(T)-Based Estimation of Formation Enthalpies for C-, H-, O-, and N-Containing Closed-Shell Compounds Validated Against Critically Evaluated Experimental Data / E. Paulechka, A. Kazakov // The Journal of Physical Chemistry A. — 2017. — Т. 121, № 22. — С. 4379—4387.
134. Goerigk, L. A Trip to the Density Functional Theory Zoo: Warnings and Recommendations for the User* / L. Goerigk, N. Mehta // Australian Journal of Chemistry. — 2019. — Т. 72, № 8. — С. 563—573.
135. Johnson, R. Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database <http://cccbdb.nist.gov/> DOI:10.18434/T47C7Z / R. Johnson. — 2018.
136. Scott, A. P. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree-Fock, Møller- Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors / A. P. Scott, L. Radom // The Journal of Physical Chemistry. — 1996. — Т. 100, № 41. — С. 16502—16513.

137. *Jiménez-Hoyos, C. A.* Evaluation of range-separated hybrid density functionals for the prediction of vibrational frequencies, infrared intensities, and Raman activities / C. A. Jiménez-Hoyos, B. G. Janesko, G. E. Scuseria // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2008. — Т. 10, вып. 44. — С. 6621—6629.
138. *Pipek, J.* A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions / J. Pipek, P. G. Mezey // The Journal of Chemical Physics. — 1989. — Т. 90, № 9. — С. 4916—4926.
139. *Kobayashi, Y.* The hydrogen abstraction reactions: a multireference Møller–Plesset perturbation (MRMP) theory study / Y. Kobayashi, M. Kamiya, K. Hirao // Chemical Physics Letters. — 2000. — Т. 319, № 5. — С. 695—700.
140. Development of Predictive Models of the Kinetics of a Hydrogen Abstraction Reaction Combining Quantum-Mechanical Calculations and Experimental Data / A. Diamanti [и др.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2017. — Т. 56, № 4. — С. 815—831.
141. The Hydrogen Abstraction Reaction $\text{H}_2\text{S} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SH}$: Convergent Quantum Mechanical Predictions / M. Tang [и др.] // The Journal of Physical Chemistry A. — 2017. — Т. 121, № 47. — С. 9136—9145.