

На правах рукописи

Овсянников Дмитрий Вадимович

**МЕХАНИЗМ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ПЕРЕНОСА АТОМА
ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ «АМИН–НИТРОСОЕДИНЕНИЕ»**

Специальность 02.00.04 –
«физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2020

Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского».

Научный руководитель: **Зеленцов Сергей Васильевич**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Томилин Олег Борисович**
кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва» (г. Саранск)

Кетков Сергей Юльевич
доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева» РАН (г. Нижний Новгород)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева» (г. Нижний Новгород)

Защита диссертации состоится г. в часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского» по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <http://diss.unn.ru/> и в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского».

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 2, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.166.08.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Буланов Е. Н.

Общая характеристика работы

Актуальность исследования.

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 их в триплетном состоянии высокие. Важным фактором является высокая скорость синглет-триплетных переходов, по порядку величины равная 10^{-12} с. Для большинства органических соединений это время достигает наносекунд. Время жизни триплетного состояния достигает микросекунд, что достаточно для того, чтобы нитросоединение прореагировало. Одной из возможных реакций является фотохимический перенос атома водорода. Механизмы этой реакции изучены недостаточно. Несмотря на высокий квантовый выход триплетного состояния, выход реакции фотовосстановления мал (0.053 для реакции *para*-нитроанилина с диметиламином). Остается недостаточно изученным влияние аминов на реакционную способность триплетных нитросоединений. Известно, что присутствие аминов в реакционной смеси способно ускорить реакцию фотовосстановления нитросоединений. Широко известно, что амины являются хорошими донорами электронов. Существуют исследования, показывающие, что механизм взаимодействия триплетного нитросоединения с амином носит ионный характер, осуществляющийся в две стадии. Однако, известны и противоречащие этому экспериментальные факты, говорящие в пользу радикального одностадийного механизма реакции. Применение методов современной квантовой химии для изучения механизма фотохимической реакции является оправданным, поскольку может помочь разрешить упомянутое выше противоречие. 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 фотохимически отщеплять из *орто*-положения к нитрогруппе 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, к примеру, *пара*-нитрофенола. Таким образом, 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 цели работы и задачи для ее достижения.

Цель и задачи работы

Работа ставит **целью** установить возможность осуществления радикального механизма в реакции фотохимического переноса атома водорода в системе «нитросоединение – амин». Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих **задач**:

1. Выбрать метод квантово-химических вычислений, подходящий для решения задач, поставленных перед работой. Провести анализ 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 между молекулами нитросоединения и амина.
5. Уточнить реакционные схемы переноса атома водорода между триплетными нитросоединениями и аминами.

Положения, выносимые на защиту.

1. Механизм реакции окисления аминов нитросоединениями в триплетном состоянии, включающем в качестве лимитирующей стадии перенос атома водорода от молекулы амина к одному из атомов кислорода молекулы нитросоединения, является одностадийным.
2. Переходные состояния для реакций триплетных нитросоединений с аминами различной химической природы, такими как аммиак, метиламин и диметиламин, имеют близкие геометрические параметры.
3. Стадия переноса атома водорода от амина к триплетному нитросоединению является элементарной.
4. Механизм справедлив и для переноса атома водорода от гидридов фосфора и мышьяка к молекулам нитросоединений в триплетном состоянии.
5. Имеются дополнительные межмолекулярные взаимодействия в реакционных комплексах аминов с триплетными нитросоединениями при переносе атома водорода от аминогруппы.

Научная новизна работы

1. Впервые методами квантовой химии было установлено, что механизм реакции переноса атома водорода от аминов к нитросоединениям является одностадийным.
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 низким значением энергии образования. Продемонстрировано, что связи между молекулами в этом комплексе обусловлены дополнительным межмолекулярным 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. Показано, что результаты, полученные методом функционала плотности требуют сравнения с методами, основывающимися на волновых функциях.
6. Впервые для описания реакций нитросоединений с аминами в триплетных состояниях использовалась теория атомов в молекулах Бейдера.

Личный вклад автора

Диссертантом проведён анализ литературных данных, выполнены все представленные в работе квантово-химические вычисления, обработаны и интерпретированы их результаты. Постановка задач и оформление научных публикаций проводились совместно с научным руководителем.

Достоверность

Достоверность результатов работы обеспечена применением современных квантово-химических методов, реализованных в лицензированных программах. Проведен анализ данных, полученных различными квантово-химическими методами, выбран наиболее подходящий метод исследования.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на конференциях: 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 23th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (онлайн-конференция, 2020 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.).

Публикации

По материалам диссертационного исследования опубликовано научных работ: 3 статьи в научных журналах, входящих в перечень ВАК при Минобрнауки России и индексируемых международными реферативно-библиографическими базами научного цитирования *Web of Science* и *Scopus*, и 8 тезисов докладов международных и всероссийских научных конференций.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа изложена на 110 страницах машинописного текста и состоит из Введения, Литературного обзора, Экспериментальной части, главы, посвященной Результатам и их Обсуждению, Выводов и Списка цитируемой литературы (142 наименования). Материал диссертации содержит 33 рисунка и 13 таблиц.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа по своей актуальности, цели, решаемым задачам и полученным результатам соответствует п. 1 («Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ»), п. 9 («Элементарные реакции с участием активных частиц») и п. 10 («Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции») паспорта специальности 02.00.04 — Физическая химия.

Содержание работы

Во Введении обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках диссертационной работы, формулируются цели работы, перечисляются задачи, решение которых необходимо для достижения поставленных целей, излагается научная новизна и значимость представляемой работы.

Первая глава посвящена анализу литературных источников о фотохимических и фотофизических свойствах нитросоединений (НС).

Обсуждаются фотохимические свойства и характеристики динамических процессов с участием нитрометана (НМ), нитробензола (НБ) и других нитросоединений, таких как нитронафталин, *пара*-нитрофенол, и др. Описано расположение электронных уровней, показаны энергетические диаграммы (аналогичные диаграммам Яблонского) и приведены данные о временах жизни молекул нитросоединений в возбужденных состояниях. Оценены основные маршруты реакций в возбуждённых состояниях, приведены доступные экспериментальные данные о кинетике процессов с их участием. Сравнивается реакционная способность НС и кетонов в триплетном состоянии. Описана практическая значимость фотохимии НС. Дано краткое описание квантово-химических методов, используемых в рамках работы и их применение к изучению НС.

Вторая глава посвящена описанию методик выполнения расчетов и способам интерпретации их результатов.

В качестве программ для вычислений использовались следующие: NWChem, Psi4 и OpenMolcas. Для анализа электронной плотности по теории Бейдера применялся программный пакет Multiwfn, для визуализации данных использовалась программа PyMol.

Особое внимание уделено выбору подходящих методов вычислений. Критерием выбора является соответствие их экспериментальным структурным данным и данным ИК-спектроскопии. Кроме того, принималась во внимание производительность метода, т. е. соотношение «точность» – «времязатратность». Представляется разумным найти компромисс между точностью и скоростью вычислений. В квантовой химии очень хорошо развит метод функционала плотности (DFT), который позволяет производить вычисления сложных систем в относительно короткий срок. Выбран функционал B3LYP-D/cc-pVDZ с поправкой Гримме второго порядка. Он точно воспроизводит экспериментальные ИК-спектры, длины связей и углы,

а также термодинамические данные, полученные методом CCSD(T)/cc-pVDZ. Временные затраты на проведение вычислений выбранным методом можно считать относительно малыми. В качестве второго метода выбран DF-OMP2/cc-pVDZ. Это мотивировано тем, что изучение систем в возбужденном состоянии методами функционала плотности имеет ограничения.

Поскольку скорость вычислений зависит не только от применяемого метода, но и от размера системы, поэтому круг изучаемых молекул был ограничен лишь «модельными», которые можно сравнивать между собой и обобщать полученные результаты. Среди НС выбраны: HNO_2 , нитрометан и нитробензол. В качестве доноров водорода рассматривались: NH_3 , PH_3 , AsH_3 , метиламин, диметиламин.

Использование однодетерминантных методов (DFT, MP2) для вычисления возбужденных состояний имеет ограничения. Методом CASSCF вычислены триплетные состояния всех систем, с целью определить вклад в энергию основного детерминанта. В активное пространство включены несвязывающие орбитали кислорода и σ -связь азот-водород, которая должна разорваться в процессе переноса. Ни в одном из исследуемых объектов вклад основного детерминанта не оказался меньше 95%, что позволяет пренебречь погрешностью, возникающей при использовании однодетерминантных методов, таких как DFT или OMP2.

В качестве примера соответствия функционала B3LYP/cc-pVDZ экспериментальным данным можно привести табл. 1. В ней указаны частоты пиков в ИК-спектре нитрометана. Данные вычислены на основе оптимизированной равновесной структуры. Для учета вклада ангармонических колебаний использовался масштабирующий множитель, который указан в последней строке таблицы. В качестве сравнения приведен

метод OMP2 и функционал B2PLYP. Наилучшим соответствием экспериментальному спектру обладает B3LYP.

Таблица 1: Сравнение вычисленных и экспериментальных значений частот в ИК-спектре нитрометана. Значения вычисленных частот масштабированы на указанный в конце таблицы множитель.

| Частоты колебаний, см ⁻¹ | | | |
|-------------------------------------|--------|--------|-----------------|
| B3LYP | B2PLYP | OMP2 | Эксперимент [1] |
| 473 | 460 | 442 | 475 |
| 588 | 582 | 541 | 603 |
| 646 | 643 | 609 | 657 |
| 898 | 895 | 824 | 918 |
| 1062 | 1060 | 1028 | 1096 |
| 1078 | 1084 | 1060 | 1131 |
| 1336 | 1340 | 1217 | 1380 |
| 1380 | 1362 | 1322 | 1397 |
| 1385 | 1399 | 1355 | 1410 |
| 1401 | 1411 | 1400 | 1434 |
| 1625 | 1601 | 1413 | 1583 |
| 2957 | 2990 | 2959 | 2976 |
| 3065 | 3094 | 3074 | 3045 |
| 3096 | 3123 | 3094 | 3080 |
| Масштабирующий множитель | | | |
| 0.9707 | 0.9621 | 0.9464 | - |

[1] – D Gorse, D Cavagnat, M Pesquer, C Lapouge Theoretical and spectroscopic study of asymmetric methyl rotor dynamics in gaseous partially deuterated nitromethanes. – J. Phys. Chem. – 1993. – 97(17). – С. 4262-4269

Верификация данных проводилась также сравнением с результатами более точного вычислительного метода. Методы связанных кластеров (СС) обладают отличным согласованием расчетных термодинамических параметров с экспериментальными. В силу существенных временных и

машинных затрат в качестве основного метода для работы его использовать нельзя. Изменения стандартных энтальпий реакции переноса атома водорода представлены в табл. 2. В качестве модельной системы выбрана система «триплетный $\text{HNO}_2 - \text{AH}_3$ », где $\text{A} = \{\text{N}, \text{P}, \text{As}\}$. Гидрид нитрозила HNO_2 – это изомер азотистой кислоты, который можно считать простейшим нитросоединением с водородом в качестве заместителя при нитрогруппе. Вычислять параметры соединений с бóльшим числом электронов методом CCSD(T) в рамках работы представляется неразумно затратным. Из табл. 2 следует, что функционал B3LYP/cc-pVDZ для NH_3 приводит к наиболее близкому к CCSD(T) результату. Для PH_3 и AsH_3 метод OMP2/cc-pVDZ позволяет получить результаты, хорошо соответствующие методу связанных кластеров. Методы с функционалами B2PLYP и CAM-B3LYP позволяют получить термодинамические параметры, хуже соответствующие результатам, полученным методом CCSD(T).

Таблица 2: Вычисленные значения изменений стандартных энтальпий реакций указанных реагентов с триплетным гидридом нитрозила при 298.15 К

| Реагент | $\Delta_r H^\circ(298.15)$, ккал·моль ⁻¹ | | | | |
|----------------|--|--------|-----------|--------|---------|
| | B3LYP | OMP2 | CAM-B3LYP | B2PLYP | CCSD(T) |
| NH_3 | 1.90 | 5.06 | -1.33 | -6.44 | 0.72 |
| PH_3 | -20.37 | -21.44 | -24.79 | -28.77 | -21.79 |
| AsH_3 | -26.34 | -26.96 | -30.84 | -30.61 | -27.33 |

Волновые функции молекул, полученные из расчетов, проанализированы методом атомов в молекулах Бейдера. При топологическом анализе возникает понятие критических точек, как вторых производных от электронной плотности по координатам. Согласно Бейдеру, эти точки классифицируются следующим образом: (3, -3) – точка атома, (3, -1) – точка связи, (3, +1) –

кольцевая точка, (3, +3) – точка клеточного типа. Первое число означает ранг матрицы Гессе электронной плотности в точке, или число ненулевых собственных значений. Второе число является сигнатурой – суммой знаков собственных значений матрицы Гессе. Таким образом, из распределения электронной плотности можно восстановить положение атомов в пространстве и локализовать связи между ними.

Третья глава посвящена полученным результатам и их обсуждению.

В первом разделе главы 3 обсуждается реакционная схема фотовосстановления НС аминами.

В работе в качестве гипотезы предложена следующая реакционная схема.

1. ${}^1\text{RNO}_2 \rightarrow {}^1\text{RNO}_2^* \rightarrow {}^3\text{RNO}_2$
2. ${}^3\text{RNO}_2 + \text{HM} \rightarrow {}^3\{\text{RNO}_2 \cdots \text{HM}\} \rightarrow {}^3\{\text{RN}^*\text{O}_2\text{H} \cdots \text{M}^*\}$
3. ${}^3\{\text{RN}^*\text{O}_2\text{H} \cdots \text{M}^*\} \rightarrow \text{RN}^*\text{O}_2\text{H} + \text{M}^*$
4. $\text{RN}^*\text{O}_2\text{H} + \text{HM} \rightarrow \text{RN}(\text{OH})_2 + \text{M}^*$
5. $\text{RN}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{RNO} + \text{H}_2\text{O}$

Схема начинается с возбуждения молекулы НС и его интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние. На второй стадии триплетное НС образует *пред*-реакционный комплекс с молекулой донора водорода. В образовавшемся комплексе происходит перенос атома водорода. В результате образуется *пост*-реакционный комплекс, который способен либо к интеркомбинационной конверсии в синглетное состояние, либо к распаду в триплетном состоянии на пару радикалов. Рекомбинации радикалов не происходит, так как спины двух частиц параллельны. Образовавшийся на третьей стадии радикал гидрированного НС может оторвать второй атом водорода от молекулы-донора, после чего самопроизвольно отщепить молекулу воды с образованием нитрозосоединения. Согласно литературным

данным нитрозосоединение и продукт гидроксилирования молекулы – донора атомов водорода и являются конечными продуктами реакции.

Во втором разделе обсуждаются фотохимические свойства триплетных НС. В табл. 3 приведены значения спиновых плотностей и вычисленных по Бейдеру зарядов в синглетной и триплетной молекулах нитрометана и нитробензола. Заряды по Бейдеру рассчитываются, как разница между зарядом атома и суммой электронной плотности внутри поверхности, ограничивающей атомный аттрактор. Заряды на атомах водорода в *орто*-положении нитробензола имеют одинаковые значения. В *мета*- и *пара*-положениях атомы водорода также обладают одинаковым зарядом 0.224 а. е. в синглетном и 0.017 а. е. в триплетном состояниях.

Таблица 3: Вычисленные по Бейдеру величины зарядов (q , а.е.) и спиновых плотностей (ρ , а. е.) на атомах в молекулах нитрометана и нитробензола в синглетном и триплетном электронных состояниях.

| 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 |

* атомы Н метильной группы в НМ или атомы Н в *орто*-положениях НБ

Согласно данным, приведенным в табл. 3, наблюдается увеличение спиновой плотности на атомах кислорода, что говорит о том, что образуются два радикальных центра, локализованных на нитрогруппе. Заряд на атоме азота для нитрометана в два раза больше, чем для нитробензола. Можно отметить, что НС в основном состоянии имеют плоскую структуру: атомы кислорода лежат в одной плоскости с азотом и углеродом функциональной

группы. В первом синглетном и триплетном состояниях этот двугранный угол изменяется. В триплетном состоянии в нитрометане до 140 градусов, а в нитробензоле – до 170 градусов. Таким образом, молекула НС в триплетном состоянии будет представлять собой бирадикал. Это — важное фотохимическое свойство, доказанное экспериментально в ряде работ, в частности, фотохимическим иницированием НС радикальной полимеризации мономеров.

В третьем разделе главы 3 описываются особенности геометрических структур реакционных систем для исходных веществ, переходных состояний и продуктов реакций. Рассматривается перенос атома водорода от аминогруппы. На рис. 1 изображён *пред*-реакционный комплекс реакционной системы «нитрометан – метиламин». Из рис. 1 видно, что происходит перенос атома водорода от аминогруппы к одному из атомов кислорода нитрометана. Следует отметить, что в переходном состоянии длина связи «азот – водород» увеличивается на 15% по сравнению с равновесным значением. Точки 1, 2 и 3 являются критическими по классификации Бейдера. Точки 1 и 2 являются точками типа (3, -1) – точками связи, а точка 3 является точкой типа (3, +1) – кольцевой. Таким образом, в *пред*-реакционном комплексе наблюдается дополнительное связывание, образованное за счет связи N-O. Аналогичное межмолекулярное взаимодействие наблюдается, также в переходном состоянии и в *пост*-реакционном комплексе. Теория Бейдера не позволяет классифицировать связи, а только говорит о наличии взаимодействий, поэтому, классифицировать связь, содержащую точку 2 является трудной задачей. Связь N-O длиной 2.23 Å представляется достаточно необычной. Было сделано предположение о том, что она является водородной связью слабой силы.

В результате сравнения реакционных комплексов девяти реакций переноса водорода было установлено сходство структурных параметров для

пред-, *пост*-реакционных комплексов и переходных состояний. Общей характерной чертой является наличие дополнительного связывания и одинаковые тенденции изменения длин связей в нитрогруппе в ходе реакции.

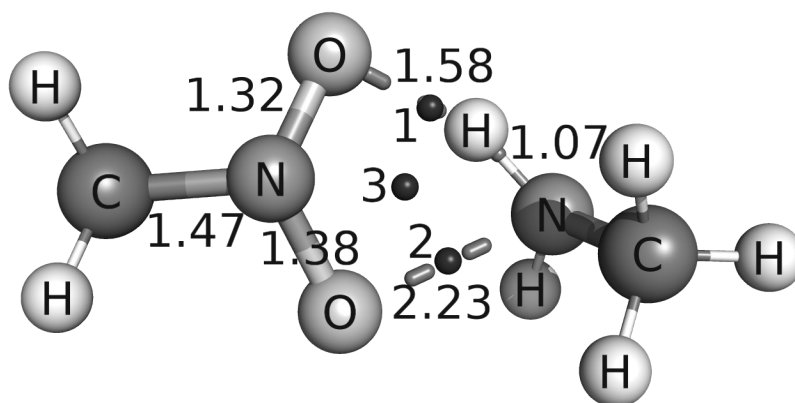


Рис. 1: Строение *пред*-реакционного комплекса реакционной системы «нитрометан – метиламин»

В четвертом разделе главы 3 обсуждаются вычисленные энергетические барьеры реакции переноса атома водорода от аминогруппы. В табл. 4 указаны величины энергетических барьеров, вычисленных методом OMP2/cc-pVDZ с различными реагентами. Происходит перенос атома водорода аминогруппы на один из атомов кислорода нитрогруппы. Отметим, что для нитробензола энергетические барьеры достаточно малы по сравнению с нитрометаном. Это является следствием влияния бензольного кольца на нитрогруппу. Для нитробензола значения энергетических барьеров имеют тенденцию к снижению с увеличением размера заместителя при аминогруппе. Интересным фактом является значение энергетического барьера для реакции нитробензола с аммиаком в $7.53 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Таблица 4: Значения энергетических барьеров переноса атома водорода от аминогруппы, вычисленные методом OMP2/cc-pVDZ

| Реагент | E_a , кДж·моль ⁻¹ | | |
|------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| | HNO ₂ | CH ₃ NO ₂ | PhNO ₂ |
| NH ₃ | 76.61 | 41.61 | 7.53 |
| CH ₃ NH ₂ | 23.53 | 26.31 | 2.50 |
| (CH ₃) ₂ NH | 9.60 | 29.13 | 1.05 |

Выше обсуждался выбор функционала B3LYP для моделирования реакции переноса водорода. Результаты, полученные этим методом, приведены в табл. 5. Можно заметить отрицательные величины энергетических барьеров.

Таблица 5: Значения энергетических барьеров переноса атома водорода от аминогруппы, вычисленные методом B3LYP/cc-pVDZ

| Реагент | E_a , кДж·моль ⁻¹ | | |
|------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| | HNO ₂ | CH ₃ NO ₂ | PhNO ₂ |
| NH ₃ | 0.52 | 1.28 | -1.63 |
| CH ₃ NH ₂ | -4.93 | -4.73 | -6.12 |
| (CH ₃) ₂ NH | -6.34 | -2.94 | -35.45 |

Отрицательные значения энергетических барьеров противоречат определению переходного состояния, как наивысшей по энергии точки на кривой (реакционном пути), соединяющей исходные вещества и продукты реакции. Было установлено, что вычисления методом DFT дают отрицательные энергетические барьеры для большинства рассматриваемых реакций с использованием многих функционалов, в числе которых revPBE, ω B97X-D, B2PLYP. Все эти функционалы являются новыми и рекомендованы для аналогичных систем с дополнительным связыванием. Применение поправок Grimme для учета дисперсионных взаимодействий усугубляет ситуацию, снижая величины энергетических барьеров. Физическая модель метода OMP2 подразумевает полный учет обменного и дисперсионного взаимодействия даже в системах с дополнительным межмолекулярным

связыванием. Можно предположить, что причиной появления отрицательных значений энергетических барьеров, вычисленных методом DFT, является излишний учет межмолекулярных взаимодействий. Из этого был сделан вывод о том, что при моделировании системы «амин – триплетное нитросоединение» предпочтительно применять методы теории возмущений.

На рис. 2 изображено распределение функции локализации электрона (ELF) для переходного состояния в реакции $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{NH}_2\text{CH}_3$. Перенос атома водорода осуществляется от аминогруппы. ELF отображает величину локализации электрона, где нулевое значение означает отсутствие электрона, а 1 означает высокую вероятность нахождения электрона в окрестности точки. Изображение на рис. 2 является сечением пунктиром отмечены изолинии ELF. Сечение проводилось по плоскости, образованной атомами N – H – O. Вокруг центров ядер электронная плотность резко уменьшается, между атомами наблюдается резкое увеличение ELF, что свидетельствует о наличии химических связей. Электронная плотность очень сильно распределена около атома водорода. В литературе сообщается о том, что на первой стадии реакции должен происходить перенос заряда. Однако, ряд известных из литературы экспериментов свидетельствует о том, что в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью образования анион-радикалов не происходит. Моделирование реакции проводилось в вакууме, где диэлектрическая проницаемость равна единице. Из рис. 2 следует, что происходит перенос атома водорода и в результате должна образоваться пара радикалов. Выдвинуто предположение о том, что перенос атома водорода является одностадийной реакцией, что, однако, не исключает и двухстадийный последовательный процесс с переносом сначала заряда, а затем - протона.

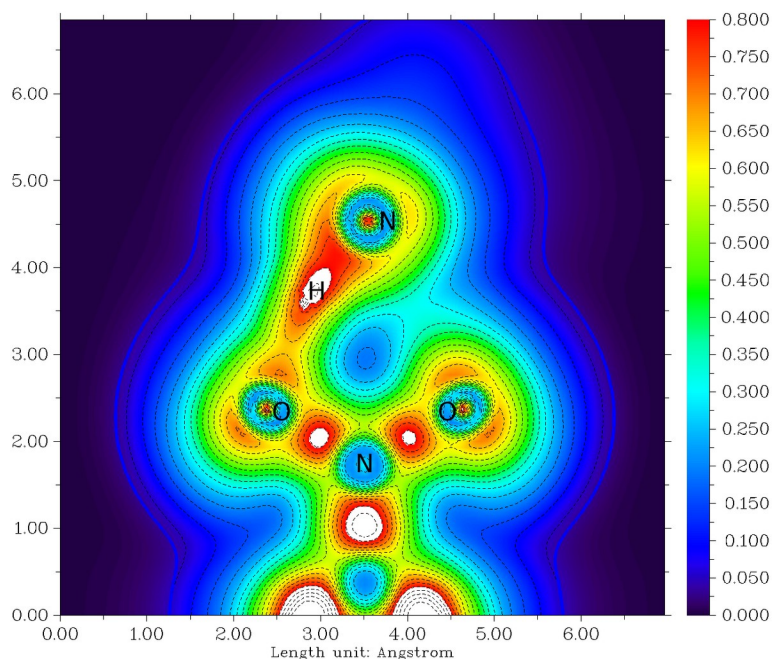


Рис.

2: Карта распределения функции локализации электрона в переходном состоянии реакции монометиламина и нитрометана в триплетном состоянии состояния.

В пятом разделе главы 3 рассмотрен вопрос об отрыве атома водорода от метильной группы амина. Известно, что α -атом водорода в аминах более подвижен по сравнению с атомами водорода в аминогруппе. Проведено сравнение способности к отрыву атома водорода от метиламина по метильной группе и по аминогруппе. При моделировании была установлена важная особенность процесса – смена координаты реакции, т. е. вместе с поворотом молекулы амина происходит увеличение длины связи С-Н. Обнаружить *пред*-реакционный комплекс для этой реакции не удалось. Процесс протекает безактивационно, и в результате образуется *пост*-реакционный комплекс, изображенный на рис. 3. Заряды, рассчитанные по методу Бейдера, указаны рядом с атомами.

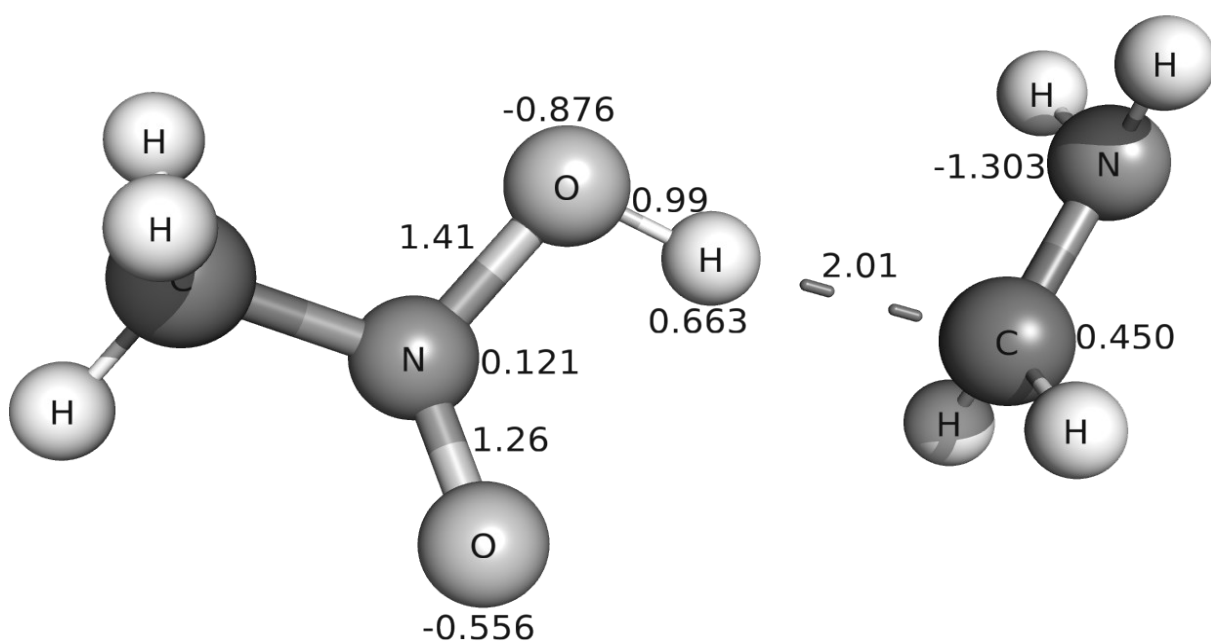


Рис. 3: Геометрическое строение *post*-реакционного комплекса реакции переноса атома водорода метильной группы метиламина на один из атомов кислорода нитрогруппы нитрометана в триплетном состоянии. Числа около атомов обозначают заряды (а. е.), рассчитанные по методу Бейдера.

Сравнивая значения зарядов с указанными в табл. 3, заметим, что заряды на атомах кислорода существенно уменьшаются. Это говорит о переносе заряда между молекулами. Сравнивая структуру комплекса с рис. 1, стоит отметить, что не образуется дополнительного связывания между атомами кислорода и азота. Критическая точка типа (3, +1) также отсутствует. Расстояние между молекулами в 2.01 Å означает, что связь в *пред*-реакционном комплексе достаточно слабая. Реакция переноса атома водорода между метильной группой метиламина и триплетного нитрометана смоделирована также методом CASSCF(10,8)/6-31g*. Энергетический эффект реакции, вычисленный методом OMP2/6-31g(d,p), имеет значение 137.9 кДж·моль⁻¹, что хорошо согласуется со значением 135.7 кДж·моль⁻¹, полученным методом CASSCF. Согласование результатов двух методов говорит о том, что метод OMP2 может давать воспроизводимые результаты

при вычислениях системы «амин – триплетное нитросоединение». На рис. 4 изображен профиль поверхности потенциальной энергии, соответствующий переносу атома водорода от аминогруппы и от метильной группы

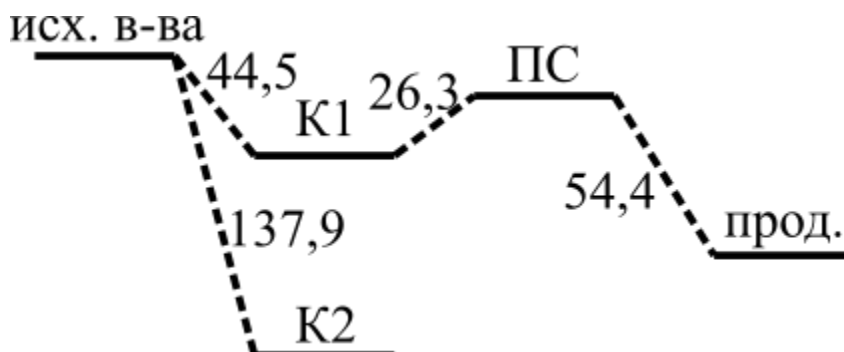


Рис. 4. Энергетические профили реакции переноса водорода от метильной и аминогруппы метиламина к триплетному нитрометану.

Верхний путь на рис. 4 соответствует переносу атома водорода от аминогруппы, а нижний путь – от метильной группы. При переносе атома водорода от аминогруппы сначала образуется *пред*-комплекс K1 с энергией связи 44.5 кДж·моль⁻¹. Затем, через барьер ПС в 26.3 кДж·моль⁻¹ образуется *пост*-реакционный комплекс. Обратная реакция затруднена из-за необходимости преодолеть барьер в 54.4 кДж·моль⁻¹. В случае реакции по метильной группе безактивационно происходит перенос атома водорода с образованием *пост*-реакционного комплекса K2.

В шестом разделе главы 3 рассмотрены реакции переноса атома водорода с участием PH₃ и AsH₃. Величины энергетических барьеров показаны в табл. 6.

Таблица 6: Вычисленные величины энергетических барьеров реакции переноса атома водорода между триплетным гидридом нитрозила и указанными соединениями.

| Реагирующее вещество | E _a , кДж·моль ⁻¹ |
|----------------------|---|
| NH ₃ | 76.61 |
| PH ₃ | 29.23 |
| AsH ₃ | 49.09 |

В *пред*-реакционных комплексах HNO_2 с PH_3 и AsH_3 также установлено наличие дополнительного связывания, обусловленного двумя связями О-Н. Результаты свидетельствуют о том, что реакция переноса атома водорода с участием соединений элементов 5 группы имеет схожие по структурным параметрам реакционные комплексы. Аналогично, перенос происходит как одностадийная реакция без образования промежуточного ион-радикала.

Выводы

1. Установлена возможность осуществления радикального механизма в реакции фотохимического переноса атома водорода в системе «нитросоединение – амин». Для достижения этой цели применялись методы квантовой химии. Радикальный механизм осуществляется в одну стадию.
2. Подобран метод вычислений OMP2/сс-pVDZ, подходящий для изучаемой системы. Он позволяет получать достоверные результаты за относительно короткий промежуток времени.
3. Получены структурные параметры *пред*-, *пост*-реакционных комплексов и переходных состояний в реакциях гидрида нитрозила, нитрометана и нитробензола с аммиаком, метиламином, диметиламином, а также гидрида нитрозила с фосфином и арсином выбранными методами. Установлено, что комплексы имеют схожее геометрическое строение. Межмолекулярные связи имеют близкие значения для различных систем.
4. Проанализированы величины энергетических барьеров и изменений стандартных энтальпий реакции, полученные методом OMP2/сс-pVDZ. Установлено, что энергетические барьеры реакции переноса водорода по аминогруппе имеют малые значения. Перенос атома водорода по метильной группе осуществляется безактивационно.

5. Проведён анализ электронной плотности всех полученных структур нитросоединений с аминами методом Бейдера. Выявлено дополнительное связывание в реакционных комплексах при переносе атома водорода от аминогруппы. Аналогичного дополнительного связывания при переносе атома водорода от метильной группы не обнаружено.
6. Предложена реакционная схема взаимодействия амина с нитросоединением в триплетном состоянии, причем она включает одностадийный перенос атома водорода между амином и нитросоединением. Рассмотрены два возможных пути реакции: переноса атома водорода от аминогруппы и от метильной группы амина.

Публикации автора по теме диссертации

Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Овсянников Д. В., Зеленцов С. В. Роль комплексообразования между молекулами монометиламина и триплетного нитрометана в реакции переноса водорода // Химия высоких энергий. – 2019. – № 2. – Т. 53. – С. 95–99.
2. Овсянников Д. В., Зеленцов С. В. Квантово-химическое исследование окислительной способности нитросоединений на примере разложения ряда простейших аминов в присутствии триплетного нитрометана// Химия высоких энергий. – 2018. – № 3. – Т. 52. – С. 199–203.
3. Овсянников Д.В., Зеленцов С.В. Реакционная способность ароматических и алифатических нитросоединений в триплетном состоянии по отношению к аминам // Журнал Физической химии. – 2020. – №8. – Т. 94. – С. 1202-1205.

Тезисы докладов научных конференций:

4. Ovsyannikov D.V. Computational Study of Photooxidation of 1,1-dimethylhydrazine by nitromethane / D.V. Ovsyannikov, D.A. Fomichev, S.V. Zelentsov, N.V. Kryukov // The 19th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry. – 2015. – doi:10.3390/ecsoc-19-e015
5. Ovsyannikov D.V. Teoretical study of photooxidation of ammonia by nitromethane / D.V. Ovsyannikov, D.A. Fomichev, S.V. Zelentsov // The 20th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry, e015, 2016. doi:10.3390/ecsoc-20-e003
6. Ovsyannikov D.V. Modeling the photoreduction of amines by the triplet nitromethane / D.V. Ovsyannikov, D.A. Fomichev, S.V. Zelentsov // The 21th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry. – 2017. – doi:10.3390/ecsoc-21-04758
7. Ovsyannikov D.V. Comparison of complex formation mechanisms in hydrogen abstraction reaction between the nitro compound and ammonia / D.V. Ovsyannikov, V.S. Lashchenov // The 22th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry, e015, 2018
8. Овсянников Д.В. Исследование механизмов фотохимического разложения 1,1-диметилгидразина / Д.В. Овсянников, Д.А. Фомичев, С.В. Зеленцов, С.Д. Плехович // VII всероссийская молодежная школа-конференция «квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». – 2015. – Иваново. – С. 210-211.
9. Овсянников Д.В. Теоретическое изучение механизмов фотоокисления аминов триплетным нитрометаном / Д.В. Овсянников, Д.А. Фомичев // VIII всероссийская молодежная школа-конференция «квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность

органических и неорганических молекул». – 2017. – Иваново. С. 168-169.

10. Ovsyannikov D.V. The selectivity of the reaction between the triplet nitrocompound and amine / D.V. Ovsyannikov // The Virtual Winter School on Computational Chemistry. – 2018. – Online.
11. Овсянников Д.В. Сравнение реакционной способности ароматических и алифатических нитросоединений по отношению к аминам / Д.В. Овсянников, Д.А. Фомичев // Всероссийская конференция по квантовой и математической химии. – 2017. – Уфа. С. 47.

Подписано в печать г. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 1. Заказ № . Тираж 80 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии
Нижегородского госуниверситета им. Н. И. Лобачевского.
603000, г. Нижний Новгород, ул. Б. Покровская, 37