

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ РЕАКЦИЙ ОКИСЛОВ АЗОТА С СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ И НИТРОЗОСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Плехович С. Д.

ГОУ «Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского» Российская Федерация, 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23., e-mail: senypl@mail.ru

Методом UB3LYP/6-31g+d проведено моделирование взаимодействия нитро- и нитрозосоединений с оксидами серы. Рассмотрен один из возможных механизмов реакции фотоокисления нитросоединений в присутствии нитрозосоединений в разной мультиплетности. Для проведения расчетов использован программный комплекс Gaussian03. При помощи методов TS, QST2 и QST3 получены переходные состояния реакции окисления исследуемого вещества. Обнаружено, что во время протекания исследуемых реакций происходит образование нитрозооксидов. Наиболее выгодным по энергиям активации является протекание данных реакций для участников, находящихся в триплетных состояниях. Рассчитаны энергии активации для каждого этапа превращения. Результаты нахождения переходных состояний подтверждены наличием одной мнимой частоты, а также успешным проведением процедуры восстановления координаты реакции методом IRC.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, uB3LYP, оксид серы, триплетное состояние, энергия активации, Gaussian03w, нитрозосоединения, нитросоединения

QUANTUM CHEMICAL STUDY OF THE MECHANISM OF REACTION BETWEEN NITROGEN OXIDES WITH S- AND NITROSO- CONTAINING COMPOUNDS

Plechovich S. D.

Nizhnii Novgorod State University, Russia, 603950, Nizhnii Novgorod, Gagarin Ave., 23. NNGU. Chemical Department, e-mail: senypl@mail.ru

UB3LYP/6-31g+d was used to model reactions of nitro- and nitroso compounds with sulfur oxides. Gaussian03 computer program was used to do the study. It was discussed one of the possible mechanism of the nitrocomponent photooxidation in the presence of nitroso component of different multiplicity. We determined geometries and electronic structure parameters of the reactions by means of QST2 and QST3 procedures. We have found that nitroso oxides formation occurs in the course of the oxidations. The most favorable in energy was to proceeds the reactions in the triplet states. For every reaction step involved the activation energies were determined. The reliability of our calculations was supported by observing the only imaginary frequency. Besides, we have performed the IRC calculations to recover the reaction coordinate paths.

Keywords: quantum chemistry modeling, uB3LYP, sulfur oxide, triplet state, activation energy, Gaussian03, nitroso oxide, nitroso compound, nitro compound.

Введение

Актуальной проблемой современной химической промышленности является разработка методов низкотемпературного окисления органических соединений, в том числе углеводородного сырья. Разработано большое число способов окисления. Среди них перспективными являются фотохимические методы. Так, например, известно, что ароматические нитросоединения могут выступать в качестве фотохимических окислителей, переносящих атом кислорода на окисляемую молекулу [3–9,10]. Интересным является и изучение самого механизма реакции переноса этого атома. Ароматические нитросоединения являются широко доступными промышленными продуктами. Кроме того, заманчива разработка методов окисления с их участием. Использование нитросоединений становится

особенно актуальным, если принять во внимание то, что они часто являются основой взрывчатых веществ и их необходимо утилизировать.

Исследование фотохимического окисления серусодержащих соединений в присутствии нитросоединений в синглетном и триплетном состояниях при помощи методов компьютерного моделирования актуально. Работы, посвященные фотохимическим исследованиям реакций нитросоединений и нитрозооксидов с субстратами различной химической природы, были начаты нашей группой несколько лет назад [1,2].

Поиск переходного состояния

Поиск геометрического строения переходных состояний проведен при помощи процедур QST2 и QST3 из программного комплекса Gaussian03. Критерием корректности результатов расчета служило наличие только одной мнимой частоты для соответствующей молекулярной системы. Правильность нахождения пути реакции подтверждали при помощи успешного восстановления координаты реакции в рамках метода IRC. С помощью данного метода находятся два минимума энергии и один максимум, минимумы отвечают исходному и конечному состоянию, а максимум – переходному состоянию.

Переходные состояния реакций найдены при помощи методов TS, QST2 и QST3 из программного комплекса Gaussian-03w. Расчеты проводились, используя теорию функционала плотности (DFT) с полной оптимизацией геометрии гибридным методом Бекке–Ли–Янга–Парра (uB3LYP). Для осуществления расчетов использован программный комплекс Gaussian-03w.

Выбор метода расчета

Прежде чем производить квантово-химический расчет, необходимо выбрать метод и базис, с помощью которых он будет осуществлен. На данный момент существует огромное количество различных методов и базисов. Так, например, можно использовать методы молекулярной механики (MM+, AMBER, BIO), полуэмпирические методы MNDO, AM1, PM3, MP2, методы CASSCF. При выборе метода необходимо учитывать не только точность расчета, но и время, которое затрачивается на проведение этого расчета. При выборе метода нами использован принцип наилучшего соответствия геометрических параметров исследуемых объектов реакции с экспериментальными данными. Ниже приведены две таблицы с геометрическими параметрами нитрозосоединения (таблица 1) и серусодержащих соединений (таблица 2), соответственно. Из таблицы 1 видно, что среди перечисленных методов наиболее точно воспроизводит экспериментальные данные метод uB3LYP/6-31+G(d). Из таблицы 2 видно, что наилучшие результаты дал также метод uB3LYP/6-31+G(d). При выборе метода пришлось учитывать не только точность, но и время проведения расчета. Некоторые методы способны производить расчет с большей точностью, чем

представленные выше, однако, для их реализации необходимо затратить больше машинного времени, чем для выбранного нами. Так, например, при использовании метода CASSCF время расчета может увеличиться от нескольких суток и даже месяцев.

Таблица 1. Выбор метода расчета для расчета нитрозосодержащих соединений (HNO)

Метод	r (H-N), нм	r (N-O), нм	r (N-O) - r (H-N), нм
uB3LYP/6-31+G(d)*	0.1064	0.1208	0.0143
UHF/3-21G	0.1036	0.1217	0.0181
UB3LYP/6-311+G(d)	0.1064	0.1241	0.0177
PM3	0.0997	0.1175	0.0178
Эксперимент**	0.1063	0.1211	0.0148

Таблица 2. Выбор метода расчета серусодержащих объектов

*Длины связей в нм	MP2/6-31+G(d) ^{*1}	uB3LYP/6-31+G(d) ^{*2}	Эксперимент ^{*3}
SO(triplet)	0.1524	0.1516	0.1481
SO ₂	0.1482	0.1466	0.1432
SO ₃	0.1463	0.1454	0.1430
SO ²⁻	0.1550	0.1548	0.1523

*1

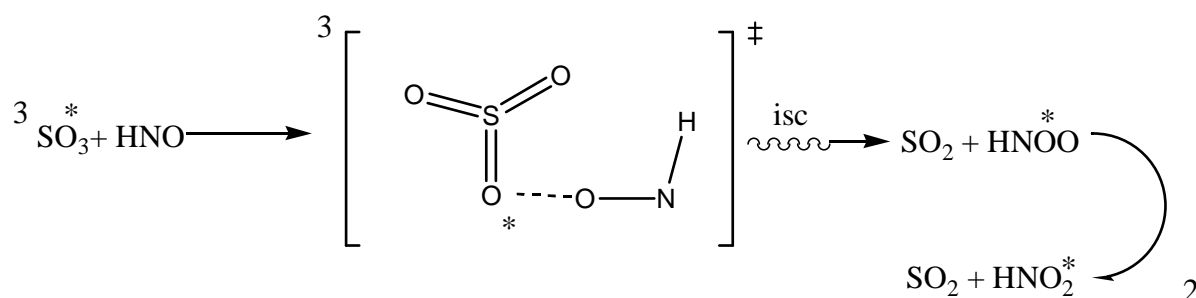
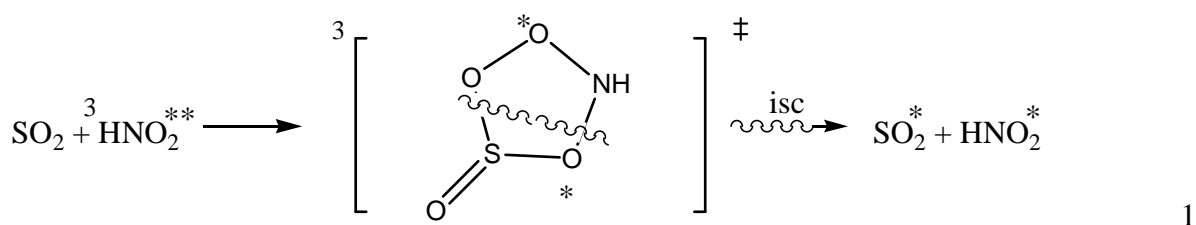
Согласно нашей работе

^{*2} Nimlos, M. R.; Ellison, G. B. J. Phys. Chem. 1986, 90, 2574.[ACS Full Text], [CAS]

^{*3} Chase, M. W., Jr.; Davies, C. A.; Downey, J. R., Jr.; Frurip, D. J.; McDonald, R. A.; Syverud, A. N. J. Phys. Chem. Ref. Data 1985, 14, Suppl. 1; JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed.

Результаты и расчеты

В качестве объяснения полученных нами расчетных данных могут служить реакционные схемы (1) и (2).



isc – интеркомбинационная конверсия.

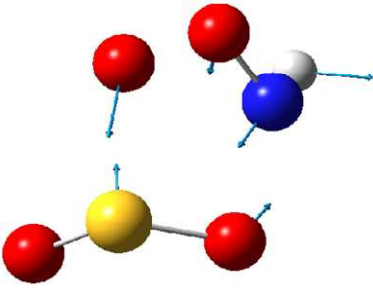
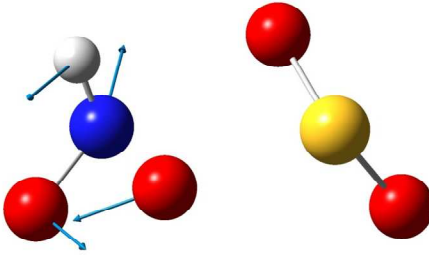
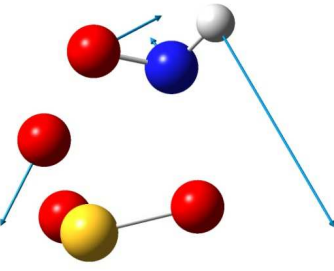
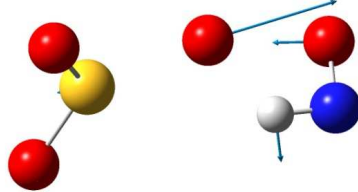
Рассмотрим схемы исследуемых реакций.

Реакция 1 – это фотоокисление оксида серы (IV) молекулой нитросоединения в триплетном состоянии. В ходе реакции происходит отрыв атома кислорода и образование нитрозооксида, который затем превращается в нитросоединение. Реакция протекает, по-видимому, через пятичленное переходное состояние, причем выход продуктов реакции зависит от относительных величин энергий связи в переходном состоянии.

Реакция 2 является отрывом атома кислорода от триплетного триоксида серы и перенос его к молекуле нитросоединения. В ходе ее возможно также образование нитрозооксида с триплетном состоянии с последующей перегруппировкой в нитросоединение. Превращение нитрозооксида в нитросоединение было изучено авторами [7].

В таблице 4 приведены рисунки переходных состояний и энергетические характеристики соответствующих реакций в синглетном и триплетном состояниях.

Таблица 4. Переходные состояния рассматриваемых реакций

Синглетное переходное состояние, мнимая частота $226.83i \text{ см}^{-1}(S_0)$	Состояние молекулы	Еа, ккал/моль	Триплетное переходное состояние, мнимая частота $878.92i \text{ см}^{-1}(T_1)$
	S_0	115.22	
	T_1	66.25	
Синглетное переходное состояние, мнимая частота $537.25i \text{ см}^{-1}(S_0)$	Состояние молекулы	Еа, ккал/моль	Триплетное переходное состояние, мнимая частоты $461.92i \text{ см}^{-1}(T_1)$
	S_0	27.47	
	T_1	1.45	

Стрелками указаны вектора смещений атомов. При рассмотрении направлений смещения атомов можно легко видеть, что атомы смещаются в сторону образования продуктов реакции. Кроме того, в таблице указаны частоты мнимых колебаний и энергии активации. Легко можно увидеть, что реакция протекает преимущественно в триплетном состоянии. Для реакции 1 энергия активации составляет 66.25 ккал/моль. Для реакции 2 – 1.45 ккал/моль.

Выводы

1. На основании рассчитанных энергий активаций, реакции протекают преимущественно в триплетных состояниях с переносом атома кислорода.
2. Реакции протекают через образование нитрозооксида преимущественно в триплетном состоянии.
3. Рассмотрен один из возможных механизмов реакции фотоокисления нитросоединений в присутствии нитрозо соединений в разной мультиплетности.

4. Правильность нахождения переходного состояния подтверждена наличием одной мнимой частоты.

Список литературы

1. Зеленцов С. В., Щепалов А. А. // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. Серия Химия. 2001. № 1. С. 120–129.
2. Зеленцов С. В., Гусев С. В., Зеленцова Н. В., Кузнецов М. В. Фотополимеризация в системе олигомер – ароматическое нитросоединение – производное анилина // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38, № 2. С. 1-5.
3. Чайникова Е. М., Хурсан С. Л., Сафиуллин Р. Л. // Доклады Академии наук. 2003. Т. 390. С. 796–798.
4. Чайникова Е. М., Хурсан С. Л., Сафиуллин Р. Л. // Доклады Академии наук. 2004. Т. 396. С. 793–795.
5. Abramovitch R. A., Challand S. R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. С. 964–965.
6. Ishiguro K. и Sawaki Y.. Structure and Reactivity of Amphoteric Oxygen Species // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2000. Т. 73. С. 535-552.
7. Plehovitch S.D., Plehovitch A.D., Zelentsov S.V. Quantum chemistry study of the triplet nitrocompounds isomerization // Proceedings of ECSOC-14, The Fourteenth International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry, 1.11.2010. – URL: <http://www.sciforum.net> & <http://www.usc.es/congresos/ecsoc/>.
8. Sawaki Y., Ishikawa S., Iwamura H. // J. Am. Chem. Soc. 1987. Т. 109. С. 584–586.
9. Sawwan N., Greer A. // Chem. Rev. 2007. Т. 107. С. 3247–3285.
10. Srinivasan A., Kebede N., Saavedra J. E., Nikolaitchik A. V., Brady D. A., Yourd E., Davies K. M., Keefer L. K., Toscano J. P. // J. Am. Chem. Soc. 2001. Т. 123. С. 5465–5472.

Рецензенты:

Зеленцов Сергей Васильевич., д.х.н., профессор, зав. кафедрой фотохимии и спектроскопии ФГБОУ ВПО «Нижегородского государственного университета им. Н. И Лобачевского», 603950, г. Нижний Новгород.

Князев Александр Владимирович, д.х.н., профессор, Химический факультет ФГБОУ ВПО «Нижегородского государственного университета им. Н.И Лобачевского», г. Нижний Новгород.