

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.14+544.18

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ
И АЛИФАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В ТРИПЛЕТНОМ
СОСТОЯНИИ ПО ОТНОШЕНИЮ К АМИНАМ

© 2020 г. Д. В. Овсянников^{а,*}, С. В. Зеленцов^а

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: ovsyannikov@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 30.09.2019 г.

После доработки 30.09.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

Методами квантовой химии проведено моделирование реакций фотохимического переноса атомов водорода от молекул аминов к молекулам нитросоединений. В качестве акцепторов атомов водорода использованы нитрометан и нитробензол в триплетном состоянии, в качестве доноров атома водорода — аммиак, метиламин и диметиламин. Найдены структуры реакционных комплексов исходных веществ, переходных состояний и продуктов реакции, энергии активации реакций и изменения стандартных энтальпий реакций. Смоделированы профили поверхностей потенциальной энергии некоторых реакций. Установлено, что все профили достаточно ровные, а энергии активации имеют низкие значения. Распределение электронной плотности в комплексах изучено методом теории Бейдера. Все комплексы имеют характерную кольцевую структуру, что можно считать наличием дополнительного взаимодействия между амином и нитрогруппой в ходе реакции. Предположено, что подобная кольцевая структура — причина низких энергий активации реакций.

Ключевые слова: нитросоединения, триплетное состояние, перенос водорода, теория атомов в молекулах, нитрометан, метиламин

DOI: 10.31857/S0044453720080221

Реакция отрыва атома водорода широко известна в фотохимии кетонов, хинонов и нитросоединений [1–5]. Служить донорами водорода могут различные классы химических соединений. Основная особенность подобных реакций — акцептор водорода находится в возбужденном состоянии, чаще всего, в триплетном электронном состоянии. Благодаря близкому расположению энергетических уровней в молекулах нитросоединений очень сильно возрастает вероятность интеркомбинационной конверсии этих молекул [4]. В частности, 1-нитронафталин и 9-нитроантрацен имеют близко расположенные уровни S_1 и T_2 , T_3 , T_4 [4]. Такая конфигурация резко повышает вероятность синглет-триплетного перехода. Известно, что для нитробензола квантовый выход триплетного состояния составляет 0.67 [1]. Теоретические исследования нитробензола методом CASPT2 также показывают наличие близко расположенных уровней различной мультиплетности [6]. Между уровнями S_0 и S_1 расположены уровни T_1 , T_2 , T_3 (причем различие между уровнями S_1 и T_2 составляет всего около 0.1 эВ). При синглет-триплетных переходах в нитросоедине-

ниях меняется геометрия. В частности, сообщалось о том, что в нитробензоле нитрогруппа поворачивает плоскость бензольного кольца в триплетном состоянии [7].

Кроме того, известно, что *n*-нитроанилин способен инициировать фотополимеризацию акриловых мономеров [8]. Процесс сопровождается эмиссией, отнесенной к триплетному нитросоединению. Интенсивность испускания зависит от концентрации вещества, что подтверждает участие в процессе триплетных частиц [9]. В зависимости от наличия или отсутствия кислорода в системе реакция протекает по разным маршрутам. Аналогичные результаты получены для *n*-N,N-диметиламинобензальдегида. Процесс полимеризации развивается очень быстро, и система достигает максимальной конверсии за ~10 мин в присутствии соединений, содержащих тяжелые атомы [10, 11].

Наиболее широкое исследование фотохимии нитросоединений проведено Гёрнером и сотр.; в результате их работы сделан вывод о том, что перенос атома водорода происходит в две стадии: перед переносом иона водорода должна быть ста-

Таблица 1. Изменение стандартных энтальпий исследуемых реакций при температуре 298.15 К, вычисленных методами V3LYP/сс-pVDZ-DF-OMP2/сс-pVDZ-RI, кДж моль⁻¹

Реагент	CH ₃ NO ₂		C ₆ H ₅ NO ₂	
	V3LYP	OMP2	V3LYP	OMP2
NH ₃	14.35	28.37	8.95	23.47
CH ₃ NH ₂	-19.45	0.88	-24.89	-4.06
(CH ₃) ₂ NH	-42.76	-18.95	-48.16	-23.85

для переноса электрона [12–14]. Пик УФ-спектра в области 400–410 нм Гёрнер относит к анион-радикалу нитросоединения. Полоса спектра в области 380 нм отнесена к AgN · O₂H. Особое внимание Гёрнер и коллеги уделяют влиянию кислорода и растворителя на ход реакции [12]. В случае, если реакция проводится при насыщении кислородом, то наблюдается тушение триплетного состояния. Образуется синглетный кислород. При этом квантовый выход реакции фоторазложения уменьшается в сотни раз.

Существует альтернативная точка зрения на данную проблему. К примеру, в работе [15] предлагается механизм одновременного переноса атома водорода и заряда. Выводы сделаны на основании времен жизни триплетных состояний.

Цель данной работы – квантово-химическое исследование фотохимического переноса атома водорода в системе нитросоединение–амин. Авторы считают, что реакция должна протекать по более простому механизму – совместному переносу водорода и заряда.

МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Использовали метод V3LYP-D/сс-pVDZ из программного пакета NWChem-6.8 [16] и метод DF-OMP2/сс-pVDZ-RI из программного пакета Psi4 [17]. Приближение Resolution of Identity использовали в целях экономии времени вычисления. Визуализацию результатов проводили при помощи программы Rmol [18], для анализа электронной плотности в рамках теории Бейдера использовали программу Multiwfn [19].

В качестве нитросоединений использовали нитрометан и нитробензол – наиболее простые представители класса, в качестве аминов – аммиак, метиламин и диметиламин.

Оптимизацию геометрий комплексов, участвующих в реакциях, проводили стандартным методом (RFO). Для каждой из оптимизированных геометрий вычисляли частоты колебаний. Для переходного комплекса полагали геометрию, которой соответствует одна колебательная мода вдоль координаты реакции (“отрицательная ча-

стота”). Частоты колебаний ниже 100 см⁻¹ не учитывали. К абсолютной энергии комплексов делали поправку на нулевые колебания (ZPE).

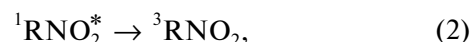
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мы считаем, что реакция фотохимического переноса водорода происходит по следующей схеме:

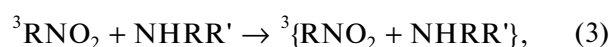
возбуждение нитросоединения



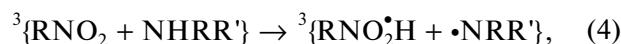
интеркомбинационная конверсия нитросоединения



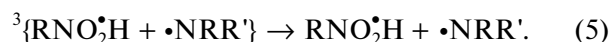
образование предреакционного комплекса



перенос атома водорода



распад постреакционного комплекса



Перенос водорода с участием метиламина и диметиламина происходит по водороду аминогруппы. Кроме реакции отрыва атома водорода от атома азота может наблюдаться отрыв атома водорода от атомов углерода метильных групп аминов (в метиламине и диметиламине). Перенос от метильной группы рассматривался ранее в работе [20]. Изменение стандартных энтальпий реакции при температуре 298.15 К приведены в табл. 1. Результаты получены методами V3LYP-D/сс-pVDZ и DF-OMP2/сс-pVDZ-RI. Несмотря на большие различия, общим является то, что реакции с аммиаком – эндотермические, остальные реакции – экзотермические.

В табл. 2 приведены величины энергий активации реакций между исследуемыми аминами и нитросоединениями в триплетном состоянии, вычисленные методами V3LYP-D/сс-pVDZ и DF-OMP2/сс-pVDZ-RI. Использование метода DF-OMP2/сс-pVDZ-RI к отрицательным значениям энергии активации, в отличие от V3LYP-D/сс-pVDZ, не приводит.

Известно [9], что метод V3LYP имеет тенденцию неверно передавать абсолютные высоты барьеров активации реакций переноса водорода. Мы считаем, что этот эффект возникает при удлинении связей, а также при разрыве и образовании новых связей, как и в исследуемой системе. Известно [21], что феномен отрицательных энергий активации часто имеет место при переносе атома водорода в системах, содержащих амины. В работах многих авторов продемонстрировано,

Таблица 2. Энергии активации реакций указанных веществ, вычисленные методами V3LYP/сс-pVDZ и DF-OMP2/сс-pVDZ, кДж моль⁻¹

Реагент	CH ₃ NO ₂		C ₆ H ₅ NO ₂	
	V3LYP	OMP2	V3LYP	OMP2
NH ₃	-0.42	41.61	-3.26	7.53
CH ₃ NH ₂	-6.31	26.31	-7.33	2.50
(CH ₃) ₂ NH	4.55	29.13	-27.00	1.05

что метод V3LYP сильно занижает величины энергий активации реакций переноса водорода [21–25].

Таким образом, установлено, что, несмотря на поправку Гримме, метод V3LYP занижает энергии активации исследуемых реакций. Мы считаем, что это происходит вследствие сложности системы нитросоединение – амин. Данный вывод можно сделать, если рассмотреть переходные комплексы реакций методом Бейдера [26]. Метод позволяет локализовать критические точки электронной плотности в молекуле. Эти точки классифицируются следующим образом: (3, -3) – точка атома, (3, -1) – точка связи, (3, +1) – кольцевая точка. Последний тип возникает в случае, если образуется “провал” электронной плотности. Пример такой конфигурации – центр бензольного кольца. На рис. 1 изображена топология предреакционного комплекса нитрометана с аммиаком. Точка 1 является точкой связи типа (3, -1). Она соединяет реагирующие молекулы в предреакционный комплекс. Точка 2 возникает между атомом азота аммиака N2 и кислородом нитрогруппы O1. Расстояние между ними составляет 2.41 Å. Благодаря этой точке между молекулами возникает кольцевая точка 3 типа (3, +1). Точки 2 и 3 – свидетельство дополнительного взаимодействия между молекулами. Поэтому барьеры активации оказываются очень низкими.

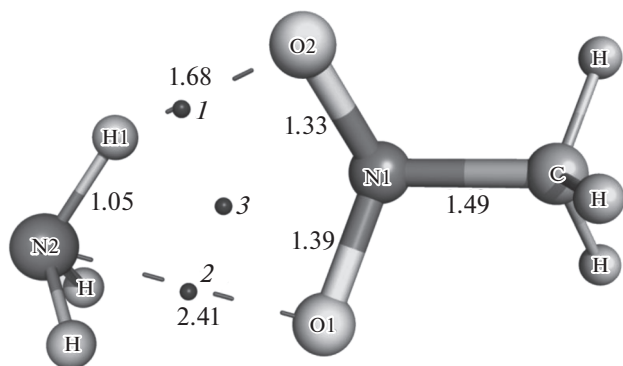


Рис. 1. Топология предреакционного комплекса нитрометана с аммиаком в триплетном состоянии.

Остается открытым вопрос об отрицательных барьерах активации, предсказанных методами DFT. Были восстановлены некоторые профили ППЭ реакций с помощью метода V3LYP-D/сс-pVDZ по алгоритму Intrinsic Reaction Coordinate. В случае абсолютных энергий без добавки поправки на нулевые колебания, высота барьеров для всех реакций оказывается положительной. Активация реакции аммиака с нитрометаном происходит при 44.93 кДж моль⁻¹, аммиака с нитробензолом – при 6.02 кДж моль⁻¹. Эти данные очень близки к полученным методом DF-OMP2/сс-pVDZ-RI. Однако, вычисление энергий в полученных точках с добавкой поправки на нулевые колебания приводит к отрицательным барьерам активации. Таким образом, причина появления отрицательных барьеров активации – поправка на нулевые колебания.

Таким образом, в результате проведения квантово-химических вычислений кинетических и термодинамических параметров реакций переноса водорода нитросоединений с аминами в триплетном состоянии установлено, что метод V3LYP-D/сс-pVDZ дает ненадежные результаты, слабо согласующиеся с методом DF-OMP2/сс-pVDZ-RI. Особенно следует отметить, что восстановление профилей ППЭ при помощи алгоритма IRC дает адекватные результаты для метода V3LYP-D. Электронная плотность предреакционного комплекса нитрометана с аммиаком изучена методом Бейдера. Установлено наличие кольцевой структуры, которой соответствует критическая точка типа (3, +1).

Результаты экспериментов получены с использованием узла кластера, содержащего два восьмиядерных процессора Intel Sandy Bridge E5-2660 2.2 GHz, 64GB RAM, работающего под управлением ОС Linux CentOS 7.2 [27].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trotter W., Testa A.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 25. P. 7044.
2. Rehorek D., Janzen E.G. // J. Photochemistry. 1986. V. 35. № 2. P. 251.
3. Sundararajan K., Ramakrishnan V., Kuriacose J.C. // Ibid. 1984. V. 27. № 1. P. 61.
4. Ohtani H. и др. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1980. V. 53. № 1. P. 43.
5. Hurley R., Testa A.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 8. P. 1949.
6. Giussani A., Worth G.A. // J. Chem. Theory and Comp. 2017. V. 13. № 6. P. 2777.
7. Arenas J.F. et al. // J. Org. Chem. 2006. V. 71. № 3. P. 983.
8. Costela A. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 1997. V. 109. № 1. P. 77.
9. Costela A. et al. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1997. V. 35. № 17. P. 3801.

10. *Zelentsov S.V. et al.* // High Energy Chemistry. 2004. V. 38. № 2. P. 115.
11. *Zelentsov S.V., Simdyanov I.V., Kuznetsov M.V.* // High Energy Chemistry. 2005. V. 39. № 5. P. 309.
12. *Görner H.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 2002. № 10. P. 1778.
13. *Görner H.* // J. Photochem. Photobiol., A. 2008. V. 195. № 3. P. 235.
14. *Biczók L., Görner H.* // Chem. Phys. 2012. V. 392. № 1. P. 10.
15. *Abd El Latif F.M. et al.* // J. Photochem. Photobiol., A. 1999. V. 121. № 2. P. 111.
16. *Valiev M. et al.* // Comput. Phys. Commun. 2010. V. 181. № 9. P. 1477.
17. *Parrish R.M. et al.* // Journal of Chemical Theory and Computation. 2017. V. 13. № 7. P. 3185.
18. *Schrödinger L.* Pymol. 2015.
19. *Lu T., Chen F.* // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. № 5. P. 580.
20. *Овсянников Д.В., Зеленцов С.В.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 2. С. 95.
21. *Diamanti A. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 4. P. 815.
22. *Joly J.-F., Miller R.E.* // Ibid. 2018. V. 57. № 3. P. 876.
23. *Kobayashi Y., Kamiya M., Hirao K.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 319. № 5–6. P. 695.
24. *Lynch B.J., Truhlar D.G.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. № 13. P. 2936.
25. *Jursic B.S.* // THEOCHEM. 1998. V. 428. № 1–3. P. 49.
26. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules: A Quantum Theory: International Series of Monographs on Chemistry. Atoms in Molecules. Oxford, New York: Oxford University Press, 1994. 458 с.
27. Суперкомпьютер ННГУ “Лобачевский”: <http://hpc-educ.unn.ru/ru/ресурсы>