

Б. Нгуен Ван, Р. В. Цышевский, Г. М. Храпковский

СТРУКТУРА КАТИОН- И АНИОН-РАДИКАЛОВ 1-НИТРОПРОПАНА ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Ключевые слова: квантово-химический расчет, катион радикал, анион радикал, нитропропана, геометрические параметры, заряды на атомах, энтальпия активации, энтальпия реакции, энтропия активации, энтропия реакции, константа скорость реакции.

С использованием методов квантовой химии проведен расчет геометрических параметров и зарядов на атомах в молекуле, в катион- и анион- радикалах нитропропана.

Keywords: quantum-chemical calculations, nitroprapane radical cation, nitroprapane radical anion, geometry parameters, atomic charges.

Using the methods of quantum chemistry were obtained geometry parameters and atomic charges of ionized 1-nitropropane.

Введение

Исследование влияния молекулярной структуры молекул на реакционную способность нейтральных и ионизированных молекул представляет значительный научный и практический интерес [1-3]. В этой работе на основе использования современных квантово-химических методов мы изучили геометрию и электронную структуру нейтральной молекулы, катион- и анион-радикалов 1-нитропропана.

Расчетные методы

Геометрические параметры нейтральной молекулы и заряды на атомах нитропропана изучались с использованием современных квантово-химических методов: HF [4,5], MP2 [6], ВРЕРВЕ [7,8], PW91PW91 [9], OLYP [10,11], ВЗЛЫР [12,13] и ВHandHLYP [14-16] и все результаты были получены с базисным набором 6-311+g(3df,p). Заряды на атомах были рассчитаны на основе атомных полярных тензоров (АПТ). Во всех случаях расчеты проводились в программе Gaussian 09 [17].

Результаты и обсуждение

Равновесная структура нейтральной молекулы 1-нитропропана представлена на рис 1. Значения геометрических параметров и АПТ заряды на атомах в нейтральной молекуле 1-нитропропана представлены в таблице 1 и таб. 2, соответственно.

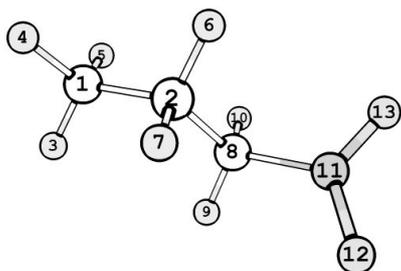


Рис. 1 - Структура нейтральной молекулы 1-нитропропана по методу ВЗЛЫР/6-311+g(3df,p)

Таблица 1 - Расчетные значения геометрических параметров нейтральной молекулы нитропропана (длины связей в Å, углы в градусах)

Параметр	Метод			
	HF	MP2	ВЗЛЫР	РВЕРВЕ
R(C1-C2)	1.525	1.522	1.527	1.528
R(C2-C8)	1.522	1.519	1.522	1.520
R(C8-N11)	1.493	1.491	1.514	1.524
R(N11-O12)	1.183	1.228	1.218	1.229
R(N11-O13)	1.185	1.227	1.218	1.229
C1-C2-C8	113.8	112.4	113.7	113.5
C2-C8-N11	111.3	109.2	111.7	112.6
C8-N11-O12	117.7	117.9	117.5	116.9
Параметр	PW91PW91	OLYP	ВHandHLYP	
R(C1-C2)	1.527	1.53	1.518	
R(C2-C8)	1.519	1.527	1.513	
R(C8-N11)	1.522	1.526	1.494	
R(N11-O12)	1.228	1.225	1.199	
R(N11-O13)	1.228	1.225	1.199	
C1-C2-C8	113.5	114.9	113.4	
C2-C8-N11	112.5	112.6	111.3	
C8-N11-O12	117.0	117.4	117.6	

Расчетные данные таб. 1 указывают на то, что геометрические параметры нейтральной молекулы 1-нитропропана, предсказанные разными квантово-химическими методами находятся в хорошем согласии. Экспериментальные данные по геометрии 1-нитропропана отсутствуют, однако они имеются для нитрометана, нитроэтана и ряда других нитроалканов [18-19]. Для этих молекул согласие экспериментальных и расчетных данных очень хорошее. Различие по длинам связей не превышает 0.01Å^0 , по углам – 1° . Можно полагать поэтому, что и для 1-нитропропана расчетные данные будут близки реальным значениям.

Таблица 2 – АПТ заряды на атомах в молекуле нейтральной молекулы 1-нитропропана (e)

Атом	Метод			
	HF	MP2	B3LYP	
C 1	0.100	0.029	0.055	0.041
C 2	0.137	0.081	0.103	0.079
H 3	-0.019	0.002	-0.006	0.000
H 4	-0.026	-0.002	-0.012	-0.008
H 5	-0.028	-0.004	-0.015	-0.013
H 6	-0.035	-0.011	-0.023	-0.019
H 7	-0.013	0.003	0.001	0.009
C 8	0.261	0.155	0.163	0.133
H 9	0.008	0.019	0.011	0.010
H 10	0.000	0.014	0.007	0.009
N 11	1.182	0.646	0.926	0.897
O 12	-0.780	-0.457	-0.602	-0.574
O13	-0.788	-0.474	-0.606	-0.565
	PW91PW91	OLYP	BHandHLYP	
C 1	0.045	0.057	0.056	
C 2	0.082	0.108	0.104	
H 3	0.000	-0.008	-0.006	
H 4	-0.009	-0.014	-0.011	
H 5	-0.014	-0.016	-0.015	
H 6	-0.020	-0.027	-0.021	
H 7	0.008	-0.003	0.001	
C 8	0.136	0.134	0.189	
H 9	0.010	0.004	0.016	
H 10	0.008	0.002	0.010	
N 11	0.893	0.897	1.016	
O 12	-0.573	-0.565	-0.666	
O13	-0.565	-0.567	-0.672	

Данные по зарядам на атомах в молекуле 1-нитропропана, полученные в рамках различных теоретических методов также находятся в хорошем согласии друг с другом. Видно, что в молекуле 1-нитропропана отрицательный заряд в основном локализован на атомах кислорода O12 и O13. Также имеется небольшой отрицательный заряд, сосредоточенный на атомах водорода H3, H4, H5, H6 и H7, величина которого составляет всего несколько сотых единиц электрона. Наибольший положительный заряд по данным квантово-химических методов локализован на атоме азота нитрогруппы N11. На атомах углерода C1, C2, C8 и на атомах водорода H9, H10 тоже имеется отрицательный заряд, однако эти заряды невелики.

Присоединение электрона к нейтральной молекуле приводит к образованию анион-радикала нитропропана. Равновесная структура, геометрические параметры и АПТ заряды на атомах в АРНП представлены на рис 2 и в таб. 3, соответственно.

Расчетные данные таблицы 3 показывают, что присоединение электрона к нейтральной молекуле с последующим образованием анион-радикала 1-нитропропана приводит к уменьшению длины связи C8-O11 и угла C8-N11-O12, соответственно на 0.055Å^0 и 4.2^0 ; при этом длины связей увеличиваются N11-O12, N11-O13, соответственно на 0.092Å^0 и 0.094Å^0 . Остальные

геометрические параметры не изменяются. Из данных таблицы 3, можно сделать о том, что расчетные данные, полученные с использованием различных теоретических методов, также находятся в хорошем согласии друг с другом.

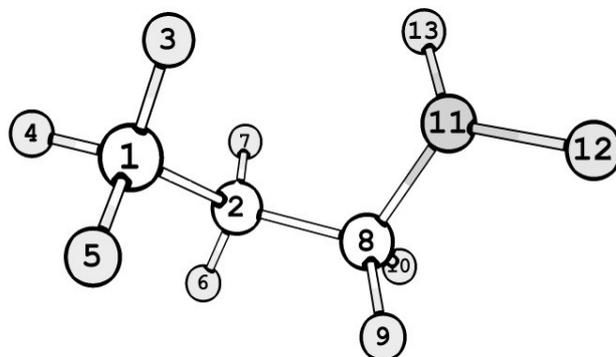


Рис. 2 - Равновесная структура анион-радикала 1-нитропропана по методу B3LYP

Таблица 3 - Расчетные значения геометрических параметров АРНП (длины связей в Å, углы в градусах)

Параметр	Метод			
	HF	MP2	B3LYP	PBEPBE
R(C1-C2)	1.526	1.523	1.529	1.529
R(C2-C8)	1.522	1.518	1.525	1.526
R(C8-N11)	1.451	1.465	1.467	1.469
R(N11-O12)	1.275	1.298	1.302	1.301
R(N11-O13)	1.279	1.300	1.304	1.302
C1-C2-C8	113.3	111.8	113.3	113.2
C2-C8-N11	113.1	111.6	112.8	112.4
C8-N11-O12	115.2	113.7	114.7	115.7
	PW91PW91	OLYP	BHandHLYP	
R(C1-C2)	1.528	1.532	1.519	
R(C2-C8)	1.525	1.530	1.515	
R(C8-N11)	1.469	1.474	1.451	
R(N11-O12)	1.302	1.296	1.284	
R(N11-O13)	1.304	1.295	1.287	
C1-C2-C8	113.1	114.4	113.0	
C2-C8-N11	112.3	113.2	112.7	
C8-N11-O12	115.5	116.2	114.8	

Анализ результатов по АПТ зарядам (табл. 4) на атомах показывает, что в АРНП локализация зарядов на атомах происходит в основном также, как в нейтральной молекуле нитропропана, однако отрицательные заряды преимущественно, локализованные на атомах кислорода O12 и O13 увеличиваются, соответственно на 0.666 и 0.379e ; а положительный заряд, локализованный на атоме

азота нитрогруппы N11 уменьшается на 0.422 е по сравнению с значениями зарядов на атомах в случае нейтральной молекулы нитропропана.

Таблица 4 - Расчетные значения по АПТ зарядам на атомах в АРНП (е)

Атом	Метод			
	HF	MP2	V3LYP	PBEPBE
C 1	0.120	0.054	0.090	0.142
C 2	0.137	0.073	0.095	0.049
H 3	-0.007	0.022	0.008	0.019
H 4	-0.085	-0.060	-0.074	-0.099
H 5	-0.062	-0.037	-0.048	-0.054
H 6	-0.101	-0.073	-0.074	-0.067
H 7	-0.026	-0.002	-0.020	-0.052
C8	0.381	0.313	0.349	0.115
H 9	-0.056	-0.039	-0.042	-0.009
H 10	-0.125	-0.118	-0.171	-0.176
N 11	0.789	0.552	0.504	0.822
O 12	-0.998	-0.834	-0.834	-0.991
O13	-0.970	-0.853	-0.783	-0.699
	PW91PW91	OLYP	BHandHLYP	
C 1	0.131	0.159	0.082	
C 2	0.058	0.037	0.101	
H 3	0.017	-0.001	0.009	
H 4	-0.098	-0.098	-0.070	
H 5	-0.053	-0.084	-0.049	
H 6	-0.070	-0.091	-0.083	
H 7	-0.046	-0.045	-0.013	
C8	0.168	0.050	0.361	
H 9	-0.014	-0.010	-0.047	
H 10	-0.178	-0.150	-0.140	
N 11	0.724	1.067	0.621	
O 12	-0.940	-1.051	-0.896	
O13	-0.700	-0.783	-0.876	

Катион-радикал 1-нитропропана (КРНП) образуется за счет удаления электрона из нейтральной молекулы. Расчетные значения геометрических параметров и зарядов на атомах представлены в табл. 5 и 6 (см. рис.3).

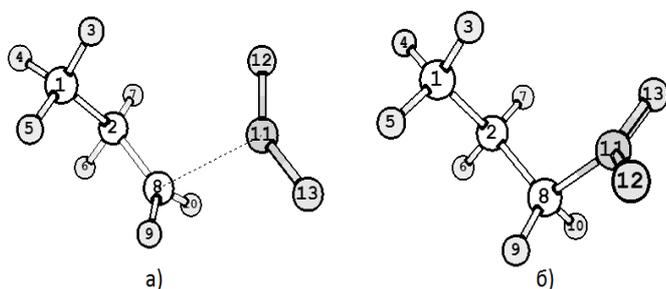


Рис. 3 - Равновесная структура КРНП: а) по методам V3LYP и OLYP; б) по методам BHandHLYP, MP2, HF

Расчетные данные (в табл. 5) показывают, что потеря электрона нейтральной молекулой 1-нитропропана с образованием КРНП вызывает увеличение длины связи C8-N11 по сравнению с нейтральной молекулой. Следует отметить, что с использованием DFT-методов PBEPBE и

PW91PW91 не удалось найти равновесную конфигурацию КРНП. Данные геометрические параметры, вычисленные в рамках методов HF, MP2 и BHandHLYP находятся в хорошем согласии. В этом случае длина связей C8-N11 увеличивается незначительно (на 0.014А⁰) и столь же мало изменяются длины связей C2-C8, C8-N11, N11-O12 и угол C2-C1-C8; при этом углы C2-C8-N11 и C8-N11-O12 уменьшаются на 3.7⁰ и 8⁰, соответственно; (заклЮчением по данным метода HF). Несколько иную картину дают результаты всех методов V3LYP и OLYP. По данным этих методов длина связи C8-N11 и угол C1-C2-C8 увеличиваются достаточно сильно, (соответственно на 0.968А⁰ и 7.3⁰), а длины связей C2-C8, N11-O12 не увеличиваются как в случае методов HF, MP2 и BHandHLYP, а уменьшаются, хотя это уменьшение незначительное.

Таблица 5 – Расчетные значения геометрических параметров КРНП (длины связей в Å, углы в градусах)

Параметр	Метод		
	HF	MP2	V3LYP
R(C1-C2)	1.525	1.520	1.520
R(C2-C8)	1.535	1.533	1.427
R(C8-N11)	1.509	1.499	2.267
R(N11-O12)	1.187	1.335	1.177
R(N11-O13)	1.190	1.108	1.177
C1-C2-C8	114.1	113.0	120.7
C2-C8-N11	109.1	106.5	108.0
C8-N11-O12	125.7	109.9	111.4
	OLYP	BHandHLYP	
R(C1-C2)	1.519	1.516	
R(C2-C8)	1.429	1.516	
R(C8-N11)	2.494	1.516	
R(N11-O12)	1.183	1.516	
R(N11-O13)	1.183	1.516	
C1-C2-C8	122.2	1.516	
C2-C8-N11	110.6	1.516	
C8-N11-O12	108.7	1.516	

Из данных, представленных в таблице 6 можно отметить, что положительный заряд на атоме N11 очень сильно увеличивается по сравнению с нейтральной молекулой (до 1.892 е) и положительные заряды на атомах Н9 и Н10 тоже увеличиваются, одновременно возникают незначительные положительные заряды на атомах Н4, Н5, Н6, Н7. Отрицательные заряды, локализованные на атомах О12, О13 уменьшаются на 0.618 е и 0.39 е, соответственно. По данным метода MP2 отрицательный заряд на атоме О13 увеличивается значительно сильнее (на 1.409 е).

Все расчетные данные в дальнейшем были использованы для изучения механизмов реакций мономолекулярного распада катион- и анион-радикалов 1- нитропропана.

Таблица 6 - Расчетные данные по АПТ зарядам на атомах в КРНП (е)

Атом	Метод		
	HF	MP2	B3LYP
C 1	0.074	0.000	0.080
C 2	0.157	0.119	-0.288
H 3	-0.015	0.009	0.028
H 4	0.032	0.059	0.056
H 5	0.003	0.025	0.026
H 6	0.026	0.048	0.117
H 7	0.006	0.024	0.099
C8	0.204	0.007	0.649
H 9	0.068	0.087	0.063
H 10	0.078	0.112	0.063
N 11	1.446	2.538	1.050
O 12	-0.515	-0.146	-0.459
O13	-0.564	-1.883	-0.484
	OLYP	BHandHLYP	
C 1	0.072	0.033	
C 2	-0.290	0.109	
H 3	0.030	-0.001	
H 4	0.057	0.049	
H 5	0.027	0.018	
H 6	0.103	0.041	
H 7	0.100	0.016	
C8	0.599	0.129	
H 9	0.057	0.081	
H 10	0.055	0.082	
N 11	1.214	0.772	
O 12	-0.539	-0.048	
O13	-0.485	-0.282	

Расчеты проводились с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного Суперкомпьютерного Центра РАН.

Литература

1. Б. Нгуен Ван, Р.В. Цышевский, Г.М. Храпковский, *Вестник казанского технологического университета*, **7**, 7-10 (2012).
2. Б. Нгуен Ван, Р.В. Цышевский, Г.М. Храпковский, *Вестник казанского технологического университета*, **7**, 21-25 (2012).
3. G.M. Khrapkovskii, D.D. Sharipov, A.G. Shamov, D.L. Egorov, D.V. Chachkov, B. Nguyen Van, R.V. Tsyshevsky, *Computational and Theoretical Chemistry*, **1017**, 7-13 (2013).
4. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
5. R. McWeeny and G. Dierksen, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4852 (1968).
6. C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 0618-22 (1934).
7. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865-68 (1996).
8. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1396 (1997).
9. J. P. Perdew, Ed. P. Ziesche and H. Eschrig, *Electronic Structure of Solids* (Akademie Verlag, Berlin). Abstracts. Berlin, 1991. P 11.
10. N. C. Handy and A. J. Cohen, *Mol Phys.*, **99**, 403-12 (2001).
11. C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Physical Review B*, **37**, 785-789 (1988).
12. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648-5652 (1993).
13. Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch et al, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
14. Lee C., Yang W., Parr R. G. // *Phys. Rev.* 1988. Vol.37. P.785-89.
15. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol 98. P.5648-52.
16. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. P.1372-77.
17. Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch et al, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009
18. Г.М. Храпковский, А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, **10**, 980-1021 (2009).
19. G.M. Khrapkovskii, R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, A.G. Shamov, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **958**, 1-6 (2010).

© Б. Нгуен Ван – асп. каф. катализа КНИТУ, vanbo2612@yahoo.com; Р. В. Цышевский – к. х. н., доцент той же кафедры, tsyshevskyrv@kstu.ru; Г. М. Храпковский – д. х. н., профессор той же кафедры, khrapkovskii@kstu.ru.