

Введение Поиск переходного состояния (ПС) является наиболее сложной проблемой в процессе изучения механизмов химических реакций. В настоящее время для этой цели успешно используются различные алгоритмы и квантово-химические методы. При изучении сложных многостадийных химических реакций, когда существует большое количество альтернативных вариантов развития процесса, то целесообразным является последовательное использование методов различного уровня. Первоначально ПС отдельной элементарной стадии определяется полуэмпирическим методом, а затем уточняется неэмпирическим или DFT методом достаточно высокого уровня. Подобный алгоритм действий позволяет существенно ускорить время нахождения и расчета ПС. Метод PM6 [1] был разработан Стюартом в 2007 году и включен в квантово-химические пакеты в MOPAC 2009 [2] и в Gaussian 09 [3]. Этот полуэмпирический метод следует традициям других NDDO методов, таких как MNDO, AM1, PM3. "PM" из названия метода означает "параметризация метода", так PM3 (параметрическая модель 3) – версия параметризации метода AM1 была опубликована в 1989 году. AM1 – полуэмпирический квантово-химический метод, использующий одну из параметризаций модельного гамильтониана, предложенных группой М. Дьюара. Параметрами служат: энергия электрона на валентной орбитали свободного атома, двухцентровые одноэлектронные интегралы, резонансные интегралы, калиброванные по теплотам образования молекул в основном электронном состоянии. Некоторые давние ошибки в методах AM1 и PM3 были исправлены при разработке метода PM6. Методом PM6 находят оптимизированные геометрические конфигурации, общую энергию молекул, электронные свойства и энтальпию образования вещества. Стюарт в методе PM6 оценил и систематизировал более точную параметризации для всех основных элементов группы и переходных металлов, в отличие от метода PM3. Благодаря своей конструкции и параметризации для более 70 элементов, полуэмпирический квантово-химический метод PM6 превосходит другие подобные методы. Средняя ошибка без знака (AUE) между расчетными и литературными значениями теплоты образования для 4492 видов составляет 8,0 ккал/моль. Для 1373 соединений, включающих только элементы H, C, N, O, F, P, S, Cl, Br, рассчитанных методом PM6 ошибка AUE составила 4,4 ккал/моль. Некоторые из наиболее важных особенностей метода PM6, включают в себя: - тщательный анализ и выбор экспериментальных данных для обеспечения качества и согласованности расчета; - использование неэмпирических и DFT результатов, где экспериментальные данные отсутствуют; - включение новых экспериментальных данных (таких, как энергия димеризации) при параметризации; - добавление условия парного взаимодействия; - новый метод вычисления одно- и двух-центровых электронных интегралов для накопителей; - молекулярная механика коррекции условий для некоторых сложных случаев. В механизме термодеструкции нитро-алканов в

жидкой фазе важную роль играет изомеризация с образованием нитроновых кислот или аци-форм [4, 5]. В нашей группе определены барьеры активации реакции образования аци-форм динитрометана [6], катион-радикалов 1-нитропропана [7] и 1-нитробутана [8] с использованием квантово-химического DFT-метода B3LYP. В первой части сообщения изучается механизм реакции образования аци-формы нитробензола. Квантово-химические расчеты Для расчетов переходных состояний были использованы метод теории функционала плотности B3LYP [9,10] с базисом 6-31G(d) и квантово-химический метод wB97XD [11] с базисом 6-31+G(2df,p), который ранее дал хорошие результаты расчета энтальпии образования о-нитрофенола, о-нитроанилина и о-нитротолуола [12].

Результаты и обсуждение

Реакция образования аци-формы нитробензола в качестве модели для выявления методических особенностей поиска переходного состояния может представлять значительный интерес, поскольку данный механизм ранее подробно не рассматривался. Различные варианты деструкции важны, в частности при интерпретации результатов масс-спектрометрии – наиболее мощного экспериментального метода исследования механизма деструкции органических соединений. Первоначально для поиска переходного состояния может быть использован метод РМ6 при сканировании связи, изменяющийся в ходе реакции. Для реакции образования аци-формы нитробензола такой связью будет С-Н связь, находящаяся в орто-положении к нитро-группе. Для проведения сканирования необходимо нарисовать и сохранить структуру молекулы нитробензола в виде z-матрицы, используя, например программу GaussView. Нужно запомнить порядковый номер водорода, который будет отрываться от углерода и затем найти его в z-матрице и длину связи его с углеродом. В нашем случае это водород под 14 номером с длиной связи B13. Если в командной строке после решетки написать ключевое слово "scan" и в z-матрице молекулы после значения B13 добавить количество шагов сканирования 90 с длиной шага 0.05Å, то получим график, который соответствует радикальному отрыву водорода. Для поиска переходного состояния в командной строке кроме метода РМ6 необходимо после решетки указать ключевое слово "opt=z-matrix" и желательно "nosymm". В z-матрице молекулы строка со значением B13 выглядит следующим образом: B13 1.07000000 s 40 0.02 В результате такого "мягкого" сканирования был получен график, представленный на рис. 1, где координаты точки изгиба были взяты в качестве исходных для поиска ПС. Полученная оптимизированная структура ПС была пересчитана методами B3LYP/6-31G(d) и wB97XD/6-31+G(2df,p) (рис. 2). Энтальпия активации этой реакции равна 371.1 кДж/моль по данным метода B3LYP/6-31G(d) и 371.8 кДж/моль по данным метода wB97XD/6-31+G(2df,p). Полученные нами оценки близки и согласуются с имеющимися данными [13], указывающими на то, что среди реакций нерадикального распада, изученных ранее методом PBE/L1 и методом B3LYP/6-31G(d,p), значение энтальпии

активации реакции образования аци-формы самое высокое и составляет 323,5 кДж/моль и 361,4 кДж/моль, соответственно. Рис. 1 – Кривая изменения относительной энергии при сканировании длины связи C-H, находящейся в орто-положении от нитро-группы в нитробензоле методом PM6 (длина связи в Å) а б Рис. 2 – Геометрические структуры переходного состояния из нитробензола в его аци-форму, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d) и методом wB97XD/6-31+G(2df,p) (длины связей в Å, углы в градусах) Энтальпия реакции образования аци-формы нитробензола составила 348.1 кДж/моль по данным метода B3LYP/6-31G(d) и 346.8 кДж/моль по данным метода wB97XD/6-31+G(2df,p). С найденного переходного состояния были проведены спуски по координате реакции к реагенту и продукту (рис. 3), которые показали, что на пути реакции имеют место конформационные переходы аци-формы. Рис. 3 – Спуски по координате реакции с переходного состояния к нитробензолу и его аци-форме, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d) Геометрические параметры структуры аци-формы нитробензола приведены на рис. 4. По данным метода wB97XD/6-31+G(2df,p) в аци-форме происходит уменьшение длины связи C-N до 1.380 Å, в нитробензоле она составляла 1.473 Å. Рис. 4 – Геометрические параметры аци-формы нитробензола, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d) и методом wB97XD/6-31+G(2df,p) (длины связей в Å, углы в градусах) Был изучен также процесс образования двойной аци-формы. Поиск переходного состояния проводили аналогично описанной выше методике для образования аци-формы нитробензола с использованием метода PM6. Проводили сканирование связи C-H, находящейся в орто-положении от группы -N(OH)O в аци-форме нитробензола. Полученный результат сканирования представлен на рис. 5. На основании проведенного сканирования при длине связи C-H равной 1.9 Å, были взяты координаты для нахождения второго ПС. Энтальпия активации реакции образования двойной аци-формы по данным метода B3LYP/6-31G(d) составляет 151.8 кДж/моль, а по данным метода wB97XD/6-31+G(2df,p) это значение равно 156.9 кДж/моль. Рис. 5 – Кривая изменения относительной энергии при сканировании длины связи C-H, находящейся в орто-положении от группы -N(OH)O в аци-форме нитробензола методом PM6 (длина связи в Å) Геометрические параметры структуры двойной аци-формы нитробензола приведены на рис. 6. В двойной аци-форме нитробензола происходит увеличение длины связи C-N до 1.409 Å по данным метода B3LYP/6-31G(d) и трансформация бензольного кольца. Рис. 6 – Геометрические параметры двойной аци-формы нитробензола (метод B3LYP/6-31G(d), длины связей в Å) Таким образом, проведенное теоретическое исследование показало наличие большого барьера для процесса образования аци-формы нитробензола и в два раза меньшего барьера для реакции образования двойной аци-формы по данным методов B3LYP/6-31G(d) и wB97XD/6-31+G(2df,p).