

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], B3LYP [7,8], PBE [9], PW91PW91 [10], OLYP [11], B3LYP [12,13] и BHandHLYP [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 B3LYP/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 B3LYP PBE PBE 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 BHandHLYP 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, по углам - 10. 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 PBE PBE 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 C8 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 Н 4 -0.009 -0.014 -0.011 Н 5 -0.014 -0.016 -0.015 Н 6 -0.020 -0.027 -
0.021 Н 7 0.008 -0.003 0.001 С8 0.136 0.134 0.189 Н 9 0.010 0.004 0.016 Н 10 0.008
0.002 0.010 Н 11 0.893 0.897 1.016 О 12 -0.573 -0.565 -0.666 О13 -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 О12 и О13. Также имеется
небольшой отрицательный заряд, сосредоточенный на атомах водорода Н3, Н4,
Н5, Н6 и Н7, 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 С1,
С2, С8 и на атомах водорода Н9, Н10 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 С8-О11 и угла С8-Н11-О12, соответственно на 0.055Å и 4.20; при этом
длины связей увеличиваются Н11-О12, Н11-О13, соответственно на 0.092 Å и
0.094 Å. 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 В3LYP Таблица 3 - Расчетные значения геометрических
параметров АРНП (длины связей в Å, углы в градусах) Параметр Метод HF MP2
В3LYP РВЕРВЕ 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 О12 и О13
увеличиваются, соответственно на 0.666 и 0.379 е; 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 B3LYP PBE/PBE 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 B3LYP 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 PBE/PBE 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 0.014Å) 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 B3LYP и OLYP. По данным этих методов длина связи C8-N11 и угол C1-C2-C8 увеличиваются достаточно сильно, (соответственно на 0.968Å 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	B3LYP	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 e) и положительные заряды на атомах H9 и H10 тоже увеличиваются, одновременно возникают незначительные положительные заряды на атомах H4, H5, H6, H7. Отрицательные заряды, локализованные на атомах O12, O13 уменьшаются на 0.618 e и 0.39 e, соответственно. По данным метода MP2																																																													

отрицательный заряд на атоме O13 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.