ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ АНИОН-РАДИКАЛА 1,3-ДИНИТРОБЕНЗОЛА МНОГОКОНФИГУРАЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

М.Н. Михайлов[1], А.С. Мендкович[1], М.Б. Кузьминский[1], В.А. Капранов[2], А.И. Русаков[2]

[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г.Москва

[2]Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, г. Ярославль

Методами квантовой химии исследованы особенности строения анион-радикала 1,3-динитробензола в основном и низшем возбужденном дублетных состояниях. Показано, что для адекватного описания электронного строения таких структур необходимо использования многоконфигурационного метода (CASSCF). Расчеты свидетельствуют о наличии двух асимметричных и одной симметричной структур анион-радикала. На основании анализа особенностей поверхности потенциальной энергии получены оценки энергий этих структур

Результаты экспериментальных и теоретических исследований показывают, что перенос электрона на нейтральную молекулу с образованием анион-радикала (АР) сопровождается изменением геометрических параметров [1]. Частным случаем этого является образование в результате переноса электрона на симметричную молекулу нескольких изомерных асимметричных АР, находящихся в быстром динамическом равновесии. Указанное явление, проявляющееся в виде уширения спектральных линий, наблюдалось в исследованиях ряда АР методом ЭПР [2].

Существующие теоретические интерпретации описанного выше явления неоднозначны. Согласно одной из точек зрения причиной асимметрии АР, образующихся из симметричных нейтральных молекул, является либо их асимметричная специфическая сольватация [3], либо большая - по сравнению с симметричной - стабилизация асимметричной структуры в результате неспецифической сольватации [4]. Альтернативная точка зрения предполагает наличие асимметрии в структуре изолированного АР. Для подтверждения этого в работе были проведены расчеты АР 1,3-динитробензола (ДНБ) неэмпирическими методами UHF и MP2, но при этом были получены некорректные значения спиновых плотностей (и S^2), вследствие чего авторы использовали полуэмпирический метод AM1. Однако однозначный результат получить не удалось, поскольку энергии симметричной и несимметричной форм АР ДНБ отличались на слишком малую величину, чтобы утверждение об асимметрии изолированного АР можно было бы считать надежным.

Учитывая, что вопрос об электронном строении АР ароматических нитропроизводных представляет интерес не только с точки зрения фундаментальной, но и прикладной химии, нами была исследована электронная структура АР ДНБ многодетерминантными неэмпирическими методами. Использование данных методов обусловлено следующим. Поскольку особенностью электронного строения АР ароматических соединений является наличие в АР электрона на МО разрыхляющего типа, следует ожидать, что различия в энергии его ВЗМО и вакантных МО будут значительно меньше, чем в исходной нейтральной молекуле и, следовательно, - сильнее эффекты конфигурационного взаимодействия.

Поэтому целью данной работы является исследование электронного строения АР динитробензола (ДНБ), образующегося из симметричной нейтральной молекулы, современными многодетерминантными методами.

Методы расчета

Расчеты проведены многоконфигурационным методом самосогласованного поля в варианте полного активного пространства (CASSCF) [5]. Использовался базисный набор 6-31G, дополненный поляризационными функциями на всех атомах и диффузными функциями на всех тяжелых атомах (6-31+G**). Проводилась полная оптимизация геометрических параметров.

Активное пространство в расчете АР 1,3-ДНБ состояло из 12 валентных p-орбиталей: 6 C-2p орбиталей, 4 O-2p орбитали и 2 N-2p орбитали и 15 электронов, т.е. CASSCF(15,12). Волновая функция при этом включала 392040 конфигураций (дублетное состояние). Нейтральная молекула 1,3–ДНБ рассчитана методом CASSCF(14,12) с учетом 627264 конфигураций. Учёт динамической электронной корреляции проводился во втором порядке многоконфигурационной теории возмущений [6] : MRMP2 – для структур с симметрией C2v (электронные состояния A_2 и B_2), MCQDPT2 – для структур с симметрией C_s (электронное состояние A") (Табл.1) на основе волновой функции CASSCF(11,10).

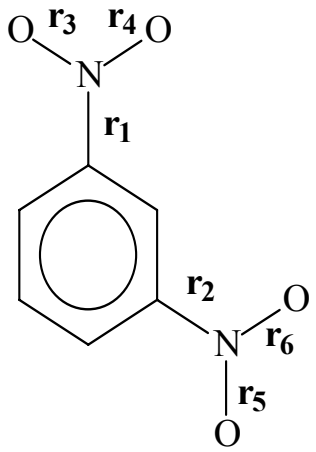

Рис.1. Молекула анион-радикала 1,3-динитробензола

Расчеты выполнены в Центре компьютерного обеспечения химических исследований [7] РАН с использованием пакета квантовохимических программ GAMESS US [8].

Обсуждение результатов

В результате исследования особенностей поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) нейтральной молекулы ДНБ и его АР нами были найдены минимумы, отвечающие основному состоянию этих молекулярных систем. Минимум на ППЭ ДНБ соответствует структуре с симметрией C_2v. ППЭ АР имеет три минимума: два для несимметричной структуры Cs (АР-А") и один - отвечающий симметричной структуре C2v (АР-A_2). Геометрические параметры этих структур (рис.1) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Оптимизированные (CASSCF(15,12)/6-31+G) длины связей (Å) для молекулы 1,3-динитробензола (ДНБ) её анион радикала (АР)**

Молекула	r_1	r_2	r_3	r_4
ДНБ*	1.460	1.460	1.206	1.205
АР-A_2	1.411	1.411	1.222	1.222
АР-B_2	1.419	1.419	1.227	1.218

* Расчет методом CASSCF(14,12)/6-31+G**.

Как видно из таблицы 1, нитрогруппы полностью эквивалентны в нейтральной молекуле и в одной из форм АР – структуре с симметрией C_2v АР-A_2. Однако энергия симметричной структуры АР-A_2 на 7 ккал/моль выше, чем у структур АР-А", имеющих нитрогруппы с заметно отличающимися друг от друга геометрическими параметрами. В частности, отличие в длине связи C-N для нитрогрупп в АР-А составляет 0.09Å, а в длине связи N-O – 0,05Å.

Таким образом, можно сделать вывод, что асимметрия АР ДНБ не связана с сольватационными эффектами, как это предполагалось в работах, а является следствием большей термодинамической стабильности асимметричных структур АР-А" по сравнению с симметричной структурой АР-A_2.

Таблица 2. Заселенности натуральных орбиталей (CASSCF(15,12)/6-31+G) для молекулы 1,3-динитробензола (ДНБ) её анион радикала (АР)**

Орбиталь	ДНБ*	АР-A_2	АР-B_2	АР-A''
1	1.986	1.986	1.987	1.993
2	1.986	1.986	1.987	1.991
3	1.960	1.966	1.972	1.986
4	1.902	1.957	1.948	1.962
5	1.900	1.938	1.935	1.916
6	1.896	1.938	1.931	1.911
7	1.895	1.924	1.922	1.908
8	0.134	1.014	1.013	1.008
9	0.128	0.104	0.119	0.122
10	0.093	0.079	0.084	0.089
11	0.083	0.069	0.064	0.079
12	0.036	0.040	0.040	0.037

*Расчет методом CASSCF(14,12)/6-31+G**.

В таблице 2 приведены заселенности натуральных орбиталей для молекулы ДНБ и ее АР. Из таблицы видно, что волновая функция, как нейтральной молекулы, так и АР имеет существенно многоконфигурационый характер; вклад основного детерминанта (конфигурации) в волновую функцию составляет 75%. Кроме того, заселенности первых двух орбиталей превышают 1.98, что позволило нам в дальнейших расчетах уменьшить размер активного пространства до 10 орбиталей. Вид натуральных орбиталей, имеющих заселенности 1.0, для структур АР-A'' и АР-A_2 показан на рисунке 2.

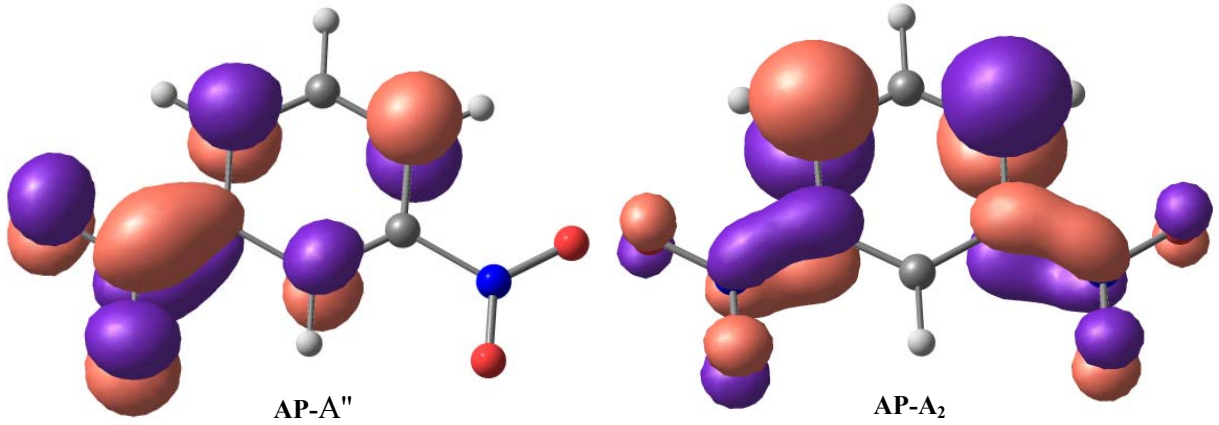

Рис.2. Вид натуральных орбиталей, имеющих заселенности 1.0, для структур АР-A'' и АР-A_2

Как видно из рисунка 2, особенностью электронного строения структур АР-A'', в отличие от АР-A_2, является практически полное отсутствие плотности неспаренного электрона на одной из нитрогрупп, которая вследствие этого имеет увеличенную до 1,46 Å длину связи C-N и уменьшенные до 1,21 Å длины связей N-O (Таблица 1). Таким образом, переход между структурами АР-A'' может быть интерпретирован как внутримолекулярный перенос электрона. Указанный процесс в АР ароматических динитропроизводных, как уже отмечалось ранее, был зафиксирован спектральными методами.

Внутримолекулярный перенос электрона в АР ДНБ нельзя описать традиционной моделью [9], в которой профиль реакции апроксимируется двумя электронными термами. Это связано с тем, что при пересечении таких термов, отвечающих структурам АР-A'' (см. рис. 2), в переходном состоянии должен был бы образоваться максимум (аналог точки B2 на

рисунке), тогда как согласно результатам наших расчетов структуре АР-А2 соответствует минимум на ППЭ. Поэтому представляется целесообразным использование трехуровневой модели [10,11], в которой минимум, отвечающий структуре АР-А2, интерпретируется как результат (разрешенного по симметрии) смешения с возбужденным состоянием.

Нами были проведены расчеты сечения ППЭ по координате внутримолекулярного переноса электрона для АР ДНБ в основном и возбужденном дублетных электронных состояниях методами многоконфигурационной теории возмущений. Расчет структур с симметрией Cs (электронное состояние A") (Таблица 1) проводился с использованием усредненного по состояниям метода CASSCF (SA-CASSCF) с равными весами основного и возбужденного состояний, с последующим применением квазивырожденной теории возмущений MCQDPT2, а для структур с симметрией C2v (электронные состояние A_2 и B_2) использована теория возмущений для чистых состояний (MRMP2).

Общий вид соответствующего сечения ППЭ в основном и возбужденном дублетных состояниях представлен на рисунке 3. Особенностью строения кривых возбужденного и основного состояний является наличие областей, в которых кривые «избегают» пересечения. В результате кривая основного состояния имеет три минимума: два более глубоких, отвечающих структурам с симметрией Cs (состояние A") и минимум, лежащий на 4 ккал/моль выше по энергии, отвечающий структуре с симметрией C2v (состояние A_2). Вероятно, что процесс внутримолекулярного переноса электрона проходит через структуру с симметрией C2v (состояние A_2) (локальный минимум), чему отвечает эффективная энергия активации около 6 ккал/моль.

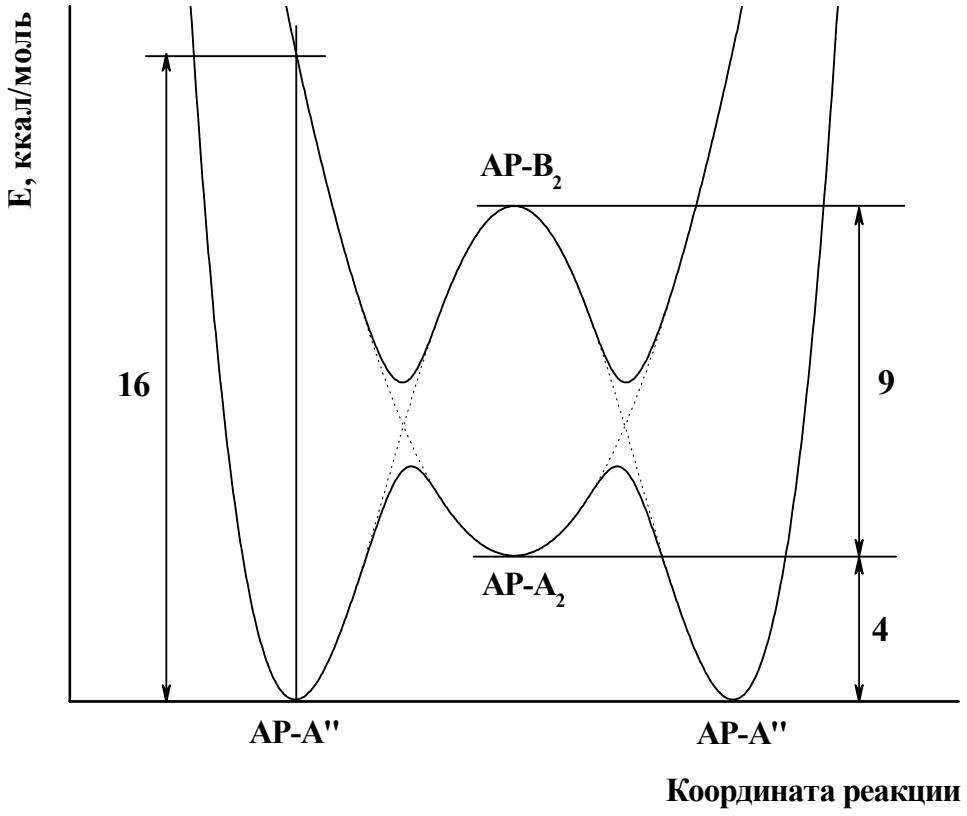

*Рис.3. Общий вид сечения поверхности потенциальной энергии по координате внутримолекулярного переноса электрона в молекуле анион-радикала 1,3-динитробензола в основном и низшем возбужденном электронных состояниях, полученные на уровнях CASSCF(11,10)/6-31+G**//MRMP2/6-31+G** и SA-CASSCF(11,10)/6-31+G**//MCQDPT2/6-31+G**.*

Таким образом, в результате расчетов методом CASSCF установлено, что АР ДНБ в основном состоянии существует в виде двух структур с симметрией Cs (электронное состояние A") и C2v (электронное состояние A2), отличающихся по энергии на 4 ккал/моль. Более стабильная структура имеет несимметричное строение с неспаренным электроном, локализованным на одной из NO2-групп. Выяснение детального динамического поведения анион-радикала требует учета электронно-колебательного взаимодействия, а также применение методов квантовой динамики и заслуживает дальнейших исследований.

Литература

1. *А.С. Мендкович, В.П. Гультяй* «Теоретические основы химии органических анион-радикалов» М.:Наука, 1990. 152с.
2. *S.F Nelsen, M.N. Weaver, A.E. Konradsson, J.P Telo, T. Clark J. Am*. Chem. Soc., 2004, 126, 15431.
3. *J.P. Telo, C.M. Shohoji, M. Candida B. L., J. Chem*. Soc., Perkin Trans. 2: Physical Organic Chemistry, 1998, 3, 711.
4. *S.E. Barrows, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, M.S. Elovitz, E.J.Weber*, Environ. Sci. Technol., 1996, 30, 3028.
5. *B.O. Roos, P.R. Taylor*, P.E.M. Siegbahn, Chem. Phys., 1980, 48, 157.
6. *H. Nakano*, J. Chem. Phys., 1993, 99, 7983.
7. «Центры коллективного пользования Российской академии наук» М., Наука, 2004, 56.
8. *M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery*, J. Comput. Chem., 1993, 14, 1347.
9. *Marcus, R.A. Ann*. Rev. Phys. Chem. 1964, 15, 155
10. *Murrel, J.N. J. Am*. Chem. Soc. 1959, 81, 5037
11. *Barbara, P. F.; Meyer, T. J.; Ratner*, M. A. J. Phys. Chem. 1996, 100, 13148