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

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

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

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

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

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. 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 многоконфигурационным методом самосогласованного поля в варианте полного активного пространства (CASSCF) в базисе 6-31+G**. Активное пространство в расчете АР 1,3-ДНБ включало 12 валентных орбиталей и 15 электронов CASSCF(15,12). Нейтральная молекула 1,3–ДНБ рассчитана методом CASSCF(14,12). Учёт динамической электронной корреляции проводился во втором порядке многоконфигурационной теории возмущений: MRMP2 (MCQDPT2).

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 (A") и один - отвечающий симметричной структуре C2v (АР-A_2). Нитрогруппы полностью эквивалентны в нейтральной молекуле и в одной из форм АР – структуре с симметрией C_2v (АР-A_2). Однако энергия симметричной структуры A_2 на 7 ккал/моль выше, чем у структур A". 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. 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 [2].

Внутримолекулярный перенос электрона в АР ДНБ нельзя описать традиционной моделью [3], в которой профиль реакции апроксимируется двумя электронными термами. Поэтому представляется целесообразным использование трехуровневой модели[4], в которой минимум, отвечающий структуре АР-A2, интерпретируется как результат (разрешенного по симметрии) смешения с возбужденным состоянием.

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 A2). Вероятно, что процесс внутримолекулярного переноса электрона проходит через структуру с симметрией C2v (состояние A2) (локальный минимум), чему отвечает эффективная энергия активации около 6 ккал/моль.

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. *Marcus, R.A. Ann.* Rev. Phys. Chem. 1964, 15, 155
4. *Barbara, P. F.; Meyer, T. J.; Ratner, M. A.* J. Phys. Chem. 1996, 100, 13148