КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ТРИПЛЕТНЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ И НИТРОЗООКСИДОВ

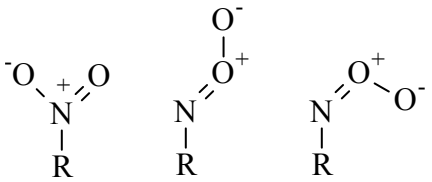
Зеленцова Н.В., Зеленцов С.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород

Зеленцова Н.В.
Зеленцов С.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Нитрозооксиды являются продуктами присоединения кислорода к нитренам [1,2]. Они возникают при фотоокислении азидов [3]. При помощи квантово-химических расчетов показано, что основным состоянием нитрозоокисдов является синглетное [4,5], однако синглет-триплетное расщепление в этих соединениях имеет небольшую величину [4].

Нами выдвинута [6] гипотеза о том, что имеют место изомерные переходы между нитрозооксидами и триплетными нитросоединениями. Методами квантовой химии (ROHF/6-31G, ROB3LYP/6-31G, CASSCF(8,8)/6-31G) изучена обоснованность этой гипотезы. Для этого на поверхности потенциальной энергии для системы RNO2 найдены стационарные точки, соответствующие геометрическим изомерам



1 **2** **3**

Здесь R = фенил, пара-аминобензол, пара-хлорбензол.

Следует отметить, что в структуре 3 наблюдается выход фрагмента O-O из плоскости молекулы.

Полные энергии изомеров, полученные в рамках метода ROHF/6-31G изменяются в ряду: R = фенил: 11 < 32 < 33 < 31 < 12 < 13; R = пара-NH2C6H4: 11 < 32 ≅ 33 < 13 ≅ 12 < 31; R = пара-ClC6H4: 11 < 32 < 33 < 12 ≅ 13 < 31; в рамках метода ROB3LYP/6-31G: R = фенил: 11 < 31 < 13 < 12 < 32 ≅ 32; R = пара-NH2C6H4: 11 < 31 < 13 < 12 < 32 < 33; R = пара-ClC6H4: 11 < 31 < 13 < 12 < 32 < 33.

Легкость переходов 31 ↔ 32 и 31 ↔ 33 мало зависит от природы заместителя.

Отмечается, что при проведении расчетов изомеров RNO2 в триплетном состоянии в рамках методов ROHF/6-31G и ROB3LYP/6-31G возникли проблемы, связанные со сходимостью итерационного процесса, а в неограниченном по спину варианте метода – с проблемой спинового загрязнения.

Литература

1. *Zelentsov S.V., Zelentsova N.V.* Nitroso oxides: Their Properties and Role in Photochemistry // Peroxides at the beginning of the Third Millennium: synthesis, properties, application / V.L. Antonovsky, O.T.Kasaikina, G.E.Zaikov (editor). New York: Nova Science Publishers. 2004. Ch.12. PP.239-251.
2. *Harder T., Wessig P., Bendig J., Stosser R.* Photochemical Reactions of Nitroso Oxides at Low Temperatures: The First Experimental Evidence for Dioxaziridines //J. Am. Chem. Soc., 1999, V.121, No.28. P.6580-6588.
3. *Зеленцов С.В., Зеленцова Н.В., Жезлов А.В., Олейник А.В.* Фотоокисление органических азидов //Химия высоких энергий.2000.Т.34.№3.С.201-208.
4. *Зеленцов С.В., Зеленцова Н.В., Щепалов А.А.* Аддукты нитренов с кислородом в реакциях фотоокисления органических азидов //Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 5.С.366-373.
5. *Liu J., Hadad C. M., Platz M. S.* The Reaction of Triplet Nitrenes with Oxygen: A Computational Study //Org. Lett., 2005. V.7. No.4. P.549-552.

Зеленцов С.В., Симдянов И.В., Кузнецов М.В. Кинетика фотовосстановления изомерных нитроанилинов // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 5. С.358-361.