

Изучение строения, энергии и спектральных свойств нитрозооксидов методами теории функционала плотности

© Юсупова¹⁺ Альфия Равилевна, Сафиуллин² Рустам Лутфуллович
и Хурсан^{1*} Сергей Леонидович

¹ Лаборатория химической физики; ² Лаборатория химической кинетики. Уфимский институт химии РАН. Просп. Октября, 71. г. Уфа, 450054. Республика Башкортостан. Россия.
E-mail: ¹⁾ alfia_yusupova@mail.ru; ²⁾ safullinrl@anrb.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: нитрозооксиды, *транс-цис* изомеризация, *орто*-циклизация, теория функционала плотности.

Аннотация

Проведен выбор функционала плотности для исследования строения, спектральных и энергетических свойств нитрозооксидов – высокоактивных частиц с трехцентровой 4л-электронной системой орбиталей. На примере пероксинитрена HNOO с помощью широкого набора функционалов плотности проведен расчет длин связей и ИК-спектра *цис*- и *транс*-изомеров (изомерия возникает в результате заторможенного вращения вокруг N-O связи), а также энергетических характеристик конформационного перехода. Показано, что гибридные DFT-методы существенно переоценивают стабильность синглетных бирадикальных состояний, что препятствует их использованию при расчете волновой функции нитрозооксидов, проявляющей многоконfigurационный характер с высоким вкладом бирадикального резонанса. Напротив, DFT-приближения градиентной коррекции – M06-L, mPWPW91, OLYP и HCTH показывают хорошую применимость к расчету тестового набора свойств HNOO. К примеру, рассчитанные с помощью метода M06-L/cc-pVTZ значения длин связей N-O и O-O составляют 1.282 Å и 1.278 Å соответственно для *транс*-формы, 1.262 Å и 1.296 Å для *цис*-формы, что на 0.01÷0.02 Å отличается от значений, полученных высокоуровневым методом CCSDT-3(Q_f). Выбранные DFT-методы корректно воспроизводят положение наиболее характеристичных полос в ИК-спектре *транс*-HNOO ($\nu_{N-O} = 1139 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{O-O} = 1086 \text{ см}^{-1}$, без поправки на ангармоничность колебаний) и величину расщепления $\Delta\nu = 53 \text{ см}^{-1}$ (mPWPW91/cc-pVTZ) в сравнении с экспериментальными данными: $\nu_{N-O} = 1092.3 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{O-O} = 1054.5 \text{ см}^{-1}$. Метод HCTH/6-311+G(d,p) правильно предсказывает (как и остальные выбранные функционалы) большую относительную стабильность *цис*-изомера HNOO, а также энергетический барьер конформационного перехода в *транс*-форму: $\Delta H^0 = -10.3 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H^\ddagger = 112.9 \text{ кДж/моль}$ в сравнении с результатами метода MR-CISD(18;13)+Q/6-311+G(d,p): -9.0 кДж/моль и 106.8 кДж/моль соответственно. На примере PhNOO показано, что выбранные методы корректно описывают свойства ароматических нитрозооксидов. Данными методами проведена оптимизация геометрических параметров изомеров PhNOO и переходных состояний конформационных переходов в PhNOO при вращении вокруг N-O (*цис-транс*) и C-N (*син-анти*) связей. Показано, что *цис-транс*-изомеризация требует преодоления значительного активационного барьера (60-80 кДж/моль), тогда как конформационный барьер *син-анти*-перехода в 2-3 раза меньше (20-30 кДж/моль). Бирадикальные свойства PhNOO выражены менее заметно, чем в HNOO, однако в конформационных переходных состояниях спиновая поляризация проявляется отчетливо. Поскольку электронное строение нитрозооксидов представляет собой суперпозицию нескольких резонансных структур с обязательным присутствием бирадикального резонанса, конструирование волновой функции нитрозооксидов в общем случае необходимо проводить с использованием неограниченного метода Кона-Шама.