

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ АМИНОНИТРЕНА В СИНГЛЕТНОМ И ТРИПЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ

© 2014

**М.А. Трошина**, кандидат технических наук, доцент кафедры «Химия, химические процессы и технологии»  
**Г.И. Остапенко**, доктор химических наук, профессор кафедры «Химия, химические процессы и технологии»  
*Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)*

**Ключевые слова:** аминонитрен; метод функционала плотности; электронное строение; синглет-триплетная инверсия.

**Аннотация:** Неэмпирическими методами МО ЛКАО ССП с использованием широких базисных наборов (6-311G(3d,2p), cc-pVTz) вычислены геометрические и электронные параметры синглетной и триплетной формы аминонитрена, параметры силового поля и значения частоты колебаний, а также получены термодинамические параметры стабильности синглетной и триплетной формы аминонитрена.

### ВВЕДЕНИЕ

Современная тенденция бурно развивающейся химии соединений азота характеризуется повышенным интересом к неустойчивым и высокореакционноспособным частицам, содержащим в своем составе атомы азота с незавершенными электронными оболочками формально одновалентного азота, так называемым нитренам [1].

Особенного внимания заслуживают соединения, образование которых постулируется во многих реакциях с участием гидразина и его замещенных [2–4], а также его биотрансформации [5], аминонитрены [6] (рис. 1).

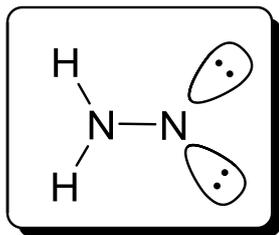


Рис. 1. Структурная формула аминонитрена

Ввиду высокой реакционной способности и лабильности данных соединений их экспериментальное изучение является достаточно проблематичным, поэтому квантово-химическое исследование этих соединений является практически единственным источником сведений о геометрическом и электронном строении аминонитренов. Имеющиеся в литературе данные о квантово-химическом изучении строения аминонитрена [7–13], а также оценки стабильности синглетной и триплетной форм его существования [10–13] крайне раз-

рознены. Большинство расчетов проведено с использованием полуэмпирических методов [7, 8], которые плохо описывают соединения, содержащие в своем составе неподеленные пары электронов, либо с применением расчетов *ab initio* [9–13] низкого уровня теории с применением базисных наборов малого размера.

Таким образом, можно сделать вывод, что информация о строении аминонитрена весьма неполна и противоречива.

Целью данной работы является систематическое исследование структурных и электронных параметров синглетной и триплетной форм аминонитрена, а также изучение термодинамических и структурных характеристик синглет-триплетного расщепления аминонитрена.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Геометрия молекулы аминонитрена в синглетном (S) (1a) и триплетном (T) (1b) состоянии полностью оптимизирована в рамках различных по уровню теорий: методами функционала плотности [14–16] (B3LYP/cc-pVTz, B3PW91/cc-pVTz) и с учетом корреляции электронов по теории возмущений Меллера-Плессета [17] 2-го (MP2/6-311G(3d,2p)), 3-го (MP3/6-311G(3d,2p)) и 4-го (MP4/6-311G(3d,2p)) порядков и в рамках теории конфигурационного взаимодействия с включением всех одно- и двухкратных возбуждений (QCISD/6-311G(3d,2p)) и поправки на квартичные взаимодействия. В приближении методов функционала плотности (B3LYP, B3PW91) и методами MP2, MP3, MP4(SDQ) и (QCISD) геометрические параметры всех форм аминонитрена оптимизированы градиентным методом. Аналитическим методом рассчитано силовое поле и в гармоническом приближении вычислены частоты нормальных колебаний. Все вычисления проведены в программном пакете GAMESS [18] по версии PC GAMESS [19].

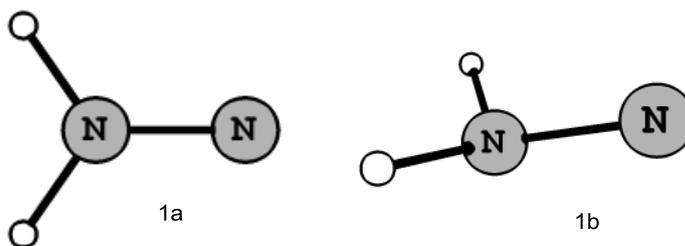


Рис. 2. Синглетная и триплетная форма аминонитрена

Таблица 1. Расчетные значения геометрических и электронных параметров молекулы аминонитрена

Метод	Синглетное состояние						Триплетное состояние						
	Длины связей (А)		Валентные углы (град.)		Заряды NBO (a.e.)	Энергия граничных молекулярных орбиталей (эВ)	Дипольный момент (Д)	Длины связей (А)		Валентные углы (град.)		Заряды NBO (a.e.)	Дипольный момент (Д)
	N-N	N-H	H-N-N	H-N-H				N-N	N-H	H-N-N	H-N-H		
B3LYP/cc-pVTz	1,208	1,045	124,08	111,85	N(1) -0,210	N(2) -0,370	В3МО -5,48	НСМО -1,19	3,38		N(1) -0,055	N(2) -0,672	2,71
B3PW91/cc-pVTz	1,205	1,045	124,10	111,8	-0,210	-0,367	-5,45	-1,17	3,41		-0,051	-0,681	2,71
MP2/6-311G(3d,2p)	1,213	1,035	123,73	112,54	-0,182	-0,450	-9,58	3,48	3,45		0,030	-0,738	2,35
MP4(SDQ)/6-311G(3d,2p)	1,220	1,032	123,49	113,02	-0,181	-0,456	-9,62	3,50	3,45		0,034	-0,740	2,33
QCISD/6-311G(3d,2p)	1,221	1,033	123,54	112,93	-0,180	-0,458	-9,63	3,49	3,45		0,035	-0,741	2,33

**Таблица 2.** Расчетные энергетические характеристики (в хартри) и наименьшее значение нормального колебания ( $\text{см}^{-1}$ ) молекулы аминонитрена

Метод	$E_{\text{tot}}$ (хартри)	ZPE (хартри)	$E_{\text{tot+H}}$ (хартри)	$E_{\text{tot+G}}$ (хартри)	$\nu$ ( $\text{см}^{-1}$ )
синглетное состояние					
B3LYP/cc-pVTz	-110,651046	0,026520	-110,662069	-110,646096	1003
B3PW91/cc-pVTz	-110,604708	0,026697	-110,574185	-110,599576	1012
MP2/6-311G(3d,2p)	-110,361962	0,027546	-110,330596	-110,355983	1053
MP4(SDQ)/6-311G(3d,2p)	-110,379655	0,027618	-110,348212	-110,373611	1011
QCISD/6-311G(3d,2p)	-110,381377	0,027385	-110,350164	-110,375569	966
триплетное состояние					
B3LYP/cc-pVTz	-110,630157	0,026137	-110,600103	-110,626834	747
B3PW91/cc-pVTz	-110,585924	0,026316	-110,555691	-110,582415	744
MP2/6-311G(3d,2p)	-110,340205	0,026953	-110,309350	-110,336067	772
MP4(SDQ)/6-311G(3d,2p)	-110,363199	0,026966	-110,332340	-110,359054	807
QCISD/6-311G(3d,2p)	-110,365763	0,026859	-110,335012	-110,361728	817

**Таблица 3.** Расчетные термодинамические характеристики (ккал/моль) синглет-триплетного расщепления аминонитрена

Метод	$\Delta E_{\text{tot}}(S-T)$ (ккал/моль)	$\Delta H(S-T)$ (ккал/моль)	$\Delta G(S-T)$ (ккал/моль)
B3LYP/cc-pVTz	13,11	11,64	11,85
B3PW91/cc-pVTz	11,79	11,37	10,53
MP2/6-311G(3d,2p)	13,65	12,96	12,13
MP4(SDQ)/6-311G(3d,2p)	10,33	9,55	8,73
QCISD/6-311G(3d,2p)	9,8	9,18	8,36

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

В таблице 1 представлены рассчитанные значения геометрических (длины связей, валентные углы) и электронных (конденсированные заряды, энергия граничных молекулярных орбиталей, дипольный момент) параметров молекулы аминонитрена различными по уровню теориями. Как видно из этих данных, геометрическое строение аминонитрена сильно зависит от электронного состояния, в котором он находится. Так, аминонитрен в синглетном состоянии имеет плоское треугольное строение, тогда как в триплетном состоянии наблюдается переход в пирамидальную структуру (рис. 2). Методы функционала плотности (B3LYP/cc-pVTz, B3PW91/cc-pVTz), Меллера-Плессета различных порядков (MP2/6-311G(3d,2p), MP4/6-311G(3d,2p)), а также метод конфигурационного взаимодействия (QCISD/6-311G(3d,2p)), дают очень близкие значения геометрических параметров в рамках двух рассматриваемых состояний.

При переходе от **1a** к **1b** происходит удлинение связи N-N в среднем на 0,129 Å для методов функционала плотности, на 0,162 Å для методов MP, и укорачивание связи N-H в среднем на 0,027 Å и 0,019 Å соответственно. Необходимо отметить, что все методы показали существенную динамику уменьшения валентного угла H-N-N при переходе от S к T состоянию (в среднем

происходит уменьшение на 10,57 град. для методов B3LYP/cc-pVTz, B3PW91/cc-pVTz, и на 11,92 град. для MP2/6-311G(3d,2p), MP4/6-311G(3d,2p), QCISD/6-311G(3d,2p)). Уменьшение величины валентного угла H-N-N по сравнению с H-N-N менее значительно и для B3LYP/cc-pVTz, B3PW91/cc-pVTz в среднем составляет 0,88 град. и для MP2/6-311G(3d,2p), MP4/6-311G(3d,2p), QCISD/6-311G(3d,2p) – 2,84 град. соответственно.

Рассмотрение зарядов в S и T аминонитрене позволяет заключить следующее: как в синглетном, так и в триплетном состояниях наблюдается значительное разделение зарядов в рамках всех рассматриваемых методов. В синглетном состоянии концевой атом азота с незавершенной электронной оболочкой имеет незначительный отрицательный заряд (в среднем -0,181 а.е.), тогда как аминный азот имеет более отрицательный заряд (в среднем -0,453 а.е.). В T состоянии наблюдается более существенное разделение зарядов. Концевой атом азота имеет незначительный отрицательный заряд в среднем -0,05 а.е. (B3LYP/cc-pVTz, B3PW91/cc-pVTz) и положительный заряд в среднем 0,035 а.е. (MP2/6-311G(3d,2p), MP4/6-311G(3d,2p), QCISD/6-311G(3d,2p)), аминный же атом азота приобретает большой отрицательный заряд, в среднем -0,7 а.е. Аналогичная динамика распределения электронной плотности прослеживается и при рассмотрении значений дипольного момента, причем ди-

польный момент для синглетного состояния выше, чем для триплетного.

Достаточно низкое значение длины связи N-N в синглетном аминонитрене и крайне значительное распределение зарядов делает достаточно убедительным предположение о полярной резонансной структуре аминонитрена [6] (рис. 3).

Существенный вклад полярной структуры является важной особенностью электронного строения аминонитренов, отличающей их от C-нитренов и от типичных карбенов. Электрофильные свойства, характерные для карбенов, и связанные с наличием незавершенной электронной оболочки у аминонитренов могут быть незначительно выражены и даже маскированы отчетливыми проявлениями нуклеофильных свойств сильно отрицательно заряженного концевго атома азота с высокой заселенностью.

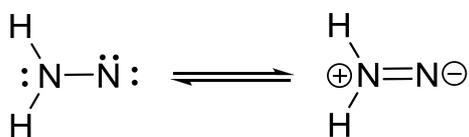


Рис. 3. Резонансные структуры для молекулы аминонитрена

В таблицах 2, 3 приведены расчетные значения энергетических характеристик (полная энергия, энергия нулевых колебаний, термические поправки на энтальпию и свободную энергию Гиббса), а также термодинамические параметры синглет-триплетного расщепления аминонитрена.

Как следует из приведенных данных, наибольшей стабильностью обладает синглетная форма аминонитрена. Она более стабильна, чем триплетная и  $\Delta E_{\text{tot}}(S-T)$  составляет 9,8 ккал/моль (QCISD/6-311G(3d,2p)), 10,33 ккал/моль (MP4(SDQ)/6-311G(3d,2p)), 13,65 ккал/моль (MP2/6-311G(3d,2p)), 11,79 ккал/моль (B3PW91/cc-pVTz), 13,11 ккал/моль (B3LYP/cc-pVTz). Аналогичная тенденция наблюдается и при рассмотрении изменения энтальпии ( $\Delta H(S-T)$ ) и свободной энергии Гиббса ( $\Delta G(S-T)$ ) синглет-триплетного расщепления аминонитрена. Данные результаты подтверждаются экспериментально. Так в работах [20, 21] отмечено, что в соответствии с стереохимическими постулатами Скелла, молекула аминонитрена реагирует с двойной связью исключительно в синглетном состоянии.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

– Молекула аминонитрена в синглетном состоянии имеет плоскую треугольную форму, а в триплетном искажается и принимает пирамидальную конфигурацию.

– На основании расчетов зарядов показано, что наибольший вклад в существующие резонансные структуры для аминонитрена вносит полярная структура.

– Синглетная форма аминонитрена является более стабильной формой по сравнению с триплетной.

Работа выполнена при финансировании Министерства образования и науки Российской Федерации – Государственное задание № 426.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Michaelis A., Luxemburg K. Ueber einige Derivate des unsymmetrische Allylphenyl- und Allyl-Tolyldiazins // Ber. – 1893. – P. 2174.
2. Busch M., Weiss B. Ueber as-Dibenzylhydrazine // Ber. – 1900. – 33. – P. 2701.
3. Overberger C.G., Marks B.S. Azo Compounds. Oxidation Studies of 1,1 Disubstituted Hydrazines // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – P. 4104.
4. Boehm J.R., Balch A.L., Bizot K.F. Oxidation of 1,1-dimethylhydrazine by cupric halides. Isolation of a complex of 1,1-dimethyldiazene and a salt containing the 1,1,5,5-tetramethylformazanium ion // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – P. 501.
5. Baird N.C., Wernette D.A. The electronic structures, geometries, and relative energies of some  $N_2H_2$  and  $N_2H_2^+$  systems // Can. J. Chem. – 1977. – P. 350.
6. Иоффе Б.В., Чернышев В.А. Исследование окисления гидразина в водных растворах // ДАН СССР – 1974. – 214. – P. 336.
7. Беспалов В.Я., Карцова Л.А., Барановский В.И. Использование метода МИНДО для предсказания стабильности нитренов // ДАН СССР. – 1971. – С. 99.
8. Hayes L.J., Billingsley F.P., Trindle C. INDO [intermediate neglect of differential overlap] molecular orbital study of .alpha.-heteroatom nitrenes // J. Org. Chem. – 1972. – P. 3924.
9. Wong D.P., Fink W.H., Allen L.C. Theoretical Predictions on the Structures of Diimide // J. Chem. Phys.. – 1970. – P. 6291.
10. Wagniere G. On the electronic structure of  $N_2H_2$ . A possible triplet ground state in diazines // Theor. Chim. Acta. – 1973. – P. 269.
11. Baird N.C. Barr R.F. On the electronic structure of  $N_2H_2$ . A possible triplet ground state in diazines // Can. J. Chem.. – 1973. – P. 3303.
12. Lathan W.A., Curtiss L.A., Hehre W.J. // Molecular Orbital Structures for Small Organic Molecules and Cations. Im: Progress in Physical Organic chemistry. Rt. by Streitwieser A. Jr., Taft R.W. N.Y., J. Wiley – 1974 – P. 175.
13. Ahlrichs R., Staemmler V. An ab initio study of the electronic structure of diimide // Chem. Phys. Lett. – 1976. – P. 77.
14. Becke A.D. Effective potentials in density-functional theory // Phys. Rev. B. – 1988. – 38. – P. 3098.
15. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. – 1988. – P. 785.
16. Becke A.D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – P. 5648.
17. Hehre W.J., Radom L., Schleyer P., v. R.: Pople J.F. Ab Initio Molecular Orbital Theory: John Wiley&Sons: New York, 1986, P. 426.
18. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dipius M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. – 1993. – P. 1347.
19. Granovsky A.A. <http://www.classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>

20. Anderson D.J., Gilchrist T.L. Reactive intermediates. and olefins // J. Chem. Soc. C. – 1970. – P. 576.  
Part X. Synthesis of aziridines from aminonitrenes

**QUANTUM CHEMICAL STUDY GEOMETRICAL AND ELECTRONIC STRUCTURES AMINONITRENE  
IN SINGLET AND TRIPLET STATES**

© 2014

*M.A. Troshina*, Master of Science, Docent of the chair «Chemistry, Chemical Process and Technology»  
*G.I. Ostapenko*, Doctor of Chemistry, Professor of the chair «Chemistry, Chemical Process and Technology»  
*Togliatti State University, Togliatti (Russia)*

*Keywords:* aminonitrene; density functional method; electronic structure; singlet-triplet inversion.

*Annotation:* *Ab initio* methods MO LCAO SCF using wide basis sets (6-311G(3d, 2p), cc-pVTz) calculated geometric and electronic parameters of the singlet and triplet forms aminonitrene, force field parameters and values of the oscillation frequency, as well as the thermodynamic parameters obtained stability of the singlet and triplet forms aminonitrene.