

УДК 539.193:546.174

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЕРОКСИДА
O=NO—ON=O И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ NO В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**© 2012 **И.И. Захаров^{1*}, Б.Ф. Минаев²**¹Восточно-украинский национальный университет им. В. Даля, Технологический институт, Северодонецк, Украина²Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого, Черкассы, Украина

Статья поступила 20 февраля 2011 г.

Методом функционала плотности DFT/B3LYP с использованием базиса 6-311++G(3df) рассчитаны геометрические, электронные и термодинамические параметры пероксида O=NO—ON=O как изомера тетраоксида азота N₂O₄. Расчетами конфигурационного взаимодействия в системе трех парамагнитных частиц с открытыми оболочками показано, что образование *цис—цис*-пероксида в ходе реакции окисления оксида азота 2NO (²Π) + O₂(³Σ_g) → O=NO—ON=O (¹A) происходит без энергетического барьера, в соответствии с недавно выполненными исследованиями. Рассмотрена молекулярно-орбитальная схема безбарьерной активации молекулярного кислорода и движущая сила реакции окисления NO. Спонтанный характер процесса обоснован идеей спин-катализа, когда реакция протекает в дву-триплетном состоянии с полным нулевым спином. Полученные результаты находятся в соответствии с экспериментальными данными о самопроизвольном и необратимом процессе, характеризующемся отрицательной *наблюдаемой* энергией активации.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, пероксид азота N₂O₄, реакция окисления NO, диоксид NO₂.

ВВЕДЕНИЕ

Оксид азота NO является промежуточным продуктом в промышленном процессе окисления аммиака для производства азотной кислоты. Технология производства состоит из двух основных стадий: окисления аммиака до окиси азота NO и переработка ее в азотную кислоту через окисление NO до NO₂,



Хорошо известно, что тримолекулярная реакция (1) является реакцией второго порядка по NO и первого порядка по кислороду [1]. Эта реакция является одним из немногих известных случаев, когда с повышением температуры химический процесс не только не ускоряется, но даже замедляется. Это определяет отрицательную *наблюдаемую* энергию активации для реакции (1), молекулярный механизм которой в литературе стал близок к пониманию только в последнее время [2–4].

Основная схема механизма, предложенная [1] для объяснения аномалии температурной зависимости скорости реакции (1), исходит из того, что в реакцию с кислородом вступают лишь димеры (NO)₂, вероятность образования которых с повышением температуры уменьшается:



* E-mail: zvonu@rambler.ru

В химико-технологической литературе [5, 6] отдается предпочтение механизму с образованием промежуточного соединения NO_3 (или комплекса $\text{ON} \cdot \text{O}_2$):



Далее, на основе ИК спектроскопического исследования реакции окисления NO в аргоновой матрице при температуре 10 К и идентификации в продуктах реакции (1) перокси-нитрата OONO , авторами работ [7, 8] предлагался молекулярный механизм окисления NO с участием пероксидного интермедиата OONO :



Анализируя предложенные схемы механизма реакции (1), в первую очередь необходимо отметить, что ни один из них [1—8] не отвечает на главный вопрос: *каким образом реакция $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ протекает без энергии активации при разрыве связи O—O , энергия которой составляет существенную величину ≈ 500 кДж/моль?* Другими словами, остаются неясными две проблемы:

(i) какова сущность процесса активация молекулярного кислорода с последующей диссоциацией связи O—O ?

(ii) какова движущая сила для тримолекулярного взаимодействия O_2 с двумя молекулами NO ?

Например, механизм реакции по схеме (2a)—(2б) предполагает взаимодействие триплетной молекулы кислорода O_2 ($^3\Sigma_g$) с димером $(\text{NO})_2$ в синглетном состоянии 1A_1 [9]. Такая реакция запрещена по спину и требует большой энергии активации. Это подтверждает тот факт, что в литературе нет ни одного квантово-химического расчета переходного состояния (ПС) и энергии активации (E_a) для данного механизма реакции (1), который мог бы соответствовать экспериментальному значению $E_a \approx 0$.

Квантово-химические исследования механизма реакции окисления NO по схеме (3a)—(3б), проведенные в работе [10], показали, что реакция (1) через образование промежуточного окисла NO_3 с симметричной структурой D_{3h} является запрещенной по орбитальной симметрии и требует существенной энергии активации. Это согласуется с экспериментальными данными по фотолитическому разложению $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ [11], которые показывают наличие в продуктах распада как основного триплетного состояния O_2 ($^3\Sigma_g$), так и возбужденного O_2 ($^1\Delta_g$) синглетного состояния кислорода. Все это привело авторов работ [10, 11] к выводу о невозможности образования NO_3 на низкоактивационном (адиабатическом) пути окисления NO .

Следующий этап в раскрытии механизма реакции (1) связан с представлениями о возможности формирования промежуточного комплекса $\text{ON} \cdot \text{O}_2$ [2] или пероксид-радикала OONO [7, 8] (реакции (4a)—(4б)). Образование таких промежуточных структур может происходить с очень низкой энергией активации. Как показано в [2], синглетное спаривание валентного электрона радикала NO ($^2\Pi$) с электроном триплетного состояния O_2 ($^3\Sigma_g$) приводит к формированию дублетного состояния комплекса $\text{ON} \cdot \text{O}_2$ ($^2A''$), энергия образования которого сопоставима с энергией димера $(\text{NO})_2$.

Экспериментальное наблюдение ИК поглощения в области 1840 см^{-1} [7, 8] в продуктах реакции NO с O_2 позволило говорить об обнаружении интермедиата реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$, так как интенсивность его ИК поглощения увеличивалась перед появлением NO_2 и впоследствии уменьшалась пропорционально возрастанию концентрации NO_2 [7]. В качестве наблюдаемого интермедиата реакции (1) авторами [7] было предположено формирование несимметричного радикала NO_3 со структурой перокси-нитрата OONO ($^2A''$) в реакции окисления NO по схеме (4a)—(4б). Рассчитанная методом MP2/6-31G* [2] структура такого интермедиата OONO ($^2A''$) оказалась энергетически менее стабильна относительно реагентов NO ($^2\Pi$) + O_2 ($^3\Sigma_g$) всего на ≈ 50 кДж, а оценка возможных колебательных частот двойной связи N=O в *цис*-структуре перокси-нитрита O—O—N=O ($^2A''$) совпадала с областью 1840 см^{-1} [8], характерной

для наблюдаемого интермедиата реакции (1). Все это формировало в литературе точку зрения на то, что перокси-радикал $\bullet\text{OONO}$ (${}^2A''$) может являться хорошим претендентом для выполнения роли интермедиата в реакции окисления NO [7, 8]. Тем не менее родоначальники обнаруженного ИК поглощения в области 1840 см^{-1} [7] впоследствии опубликовали опровержение своей интерпретации промежуточного продукта как возможной структуры OONO: "Систематическая ошибка в обработке данных привела к неправильной интерпретации ИК спектра, поэтому наблюдаемая полоса 1840 см^{-1} должна быть отнесена к N_2O_3 , а не к OONO" [12].

Следует принять во внимание, что N_2O_3 формируется только в продуктах реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ через спаривание радикалов $\bullet\text{NO}$ и $\bullet\text{NO}_2$, так как согласно [7] кислород *необратимо* реагирует с NO, давая NO_2 , который быстро и обратимо взаимодействует с NO, давая *вторичный продукт реакции* N_2O_3 . То есть N_2O_3 не может характеризоваться как интермедиат реакции (1), поэтому вопрос о структуре промежуточной формы реакции окисления NO оставался открытым.

Для того чтобы прояснить эту запутанную ситуацию потребовались более детальные исследования продуктов реакции $2\text{NO} + \text{O}_2$ с учетом изотопного обмена. С этой целью в работе [8] были проанализированы ИК спектры поглощения различных форм N_yO_x в аргоновой матрице при температуре 10 K для продуктов двух реакций: ${}^{14}\text{N}^{16}\text{O} + {}^{16}\text{O}_2$ и ${}^{14}\text{N}^{16}\text{O} + {}^{18}\text{O}_2$.

В экспериментах с изотопами ${}^{14}\text{N}^{16}\text{O} + {}^{18}\text{O}_2$ полоса поглощения 1838 см^{-1} оказалась меньше по интенсивности, чем в экспериментах при обычном содержании природных изотопов ${}^{14}\text{N}^{16}\text{O} + {}^{16}\text{O}_2$, а также появлялась новая полоса поглощения при 1788 см^{-1} . Интегральная интенсивность полосы 1838 см^{-1} в экспериментах с природным содержанием ${}^{14}\text{N}^{16}\text{O} + {}^{16}\text{O}_2$ соответствует сумме интенсивностей двух полос 1838 и 1788 см^{-1} в экспериментах с составом ${}^{14}\text{N}^{16}\text{O} + {}^{18}\text{O}_2$. Учитывая это, авторы [8] пришли к важному выводу о том, что поглощение в области 1840 см^{-1} , обнаруженное в работе [7] для реакции с ${}^{16}\text{O}_2$, соответствует двум молекулярным формам. Причем одна из них проявляет изотопный сдвиг высокочастотного N=O колебания ($\Delta\nu \approx 50\text{ см}^{-1}$), а другая не проявляет. Таким образом удалось устранить противоречие, возникшее в работе [7] и связанное с тем, что полоса ИК поглощения в области 1840 см^{-1} может менять свою интенсивность в соответствии со свойствами промежуточной формы реакции окисления NO. В то же время она может характеризовать высокочастотное колебание связи N=O в молекулярной форме вторичного продукта реакции — N_2O_3 . Просто имело место наложение полос поглощения вторичного продукта реакции — N_2O_3 и *промежуточной формы*, возникшей при реакции окисления NO.

Далее Батиа и Холл [8] установили, что когда матрица с продуктами реакции ${}^{14}\text{N}^{16}\text{O} + {}^{18}\text{O}_2$ нагревалась до 15 K, полоса поглощения 1838 см^{-1} исчезала полностью и не появлялась при охлаждении, что указывало на очень слабую связь в данной молекулярной структуре. В то же время полоса поглощения 1788 см^{-1} не изменяла свою интенсивность, указывая на более прочную молекулярную форму. Однако, когда матрично-изолированные продукты реакции нормальных изотопов ${}^{14}\text{N}^{16}\text{O} + {}^{16}\text{O}_2$ нагревались до 15 K, то полоса поглощения 1838 см^{-1} не исчезала полностью. Все эти данные неопровержимо доказали, что в ходе реакции окисления NO формируются *две молекулярные структуры с полосой поглощения в области 1840 см^{-1}* . Одна из этих структур является интермедиатом в реакции окисления NO, характеризуется очень высокой реакционной способностью к молекулярному распаду и в ИК спектре не проявляет изотопного сдвига колебания N=O. Другая молекулярная структура характеризуется более высокой термической стабильностью и проявляет изотопный сдвиг высокочастотного колебания N=O ($\Delta\nu \approx 50\text{ см}^{-1}$).

Заметим, что авторы работы [8] предложили свою интерпретацию структуры промежуточного продукта реакции окисления NO. Однако при соотнесении этих двух полос с возможными молекулярными структурами они делают существенную ошибку — полосу поглощения с характеристиками интермедиата реакции соотносят с триоксидом азота N_2O_3 , являющегося вторичным продуктом реакции окисления NO; а полосу более устойчивой формы, претерпевающей изотопный сдвиг, относят к перокси-радикалу $\bullet\text{OONO}$ как *интермедиату реакции* окисления NO.

В данной работе проведено сравнение результатов расчета реакции (1) и ее возможных интермедиатов с известными физико-химическими параметрами процесса. Получены дополнительные подтверждения механизма реакции, основанные на анализе литературных данных [2—4]. Рассмотрена природа безбарьерной активации молекулярного кислорода и движущая сила самопроизвольного процесса окисления NO.

МОДЕЛИ РЕАКЦИИ И МЕТОД РАСЧЕТА

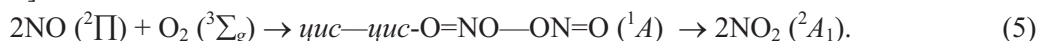
Наиболее обоснованной моделью механизма окисления NO долгое время считали молекулярную схему реакций (4а)—(4б) с участием интермедиата OONO. Идентификация пероксинитрата OONO основывалась на результатах ИК спектроскопического исследования реакции окисления NO в аргоновой матрице при низкой температуре [7, 8].

Наиболее детальное квантово-химическое исследование перокси-радикала •OONO было впоследствии проведено в работе Эйсфельда и Морокумы [13]. Показано, что экспериментально наблюдаемый изотопный сдвиг 50 см^{-1} не может быть приписан структуре OONO, так как в ней не происходит изотопного замещения в связи N=O. Более того, неэмпирические расчеты с наиболее полным учетом электронной корреляции показали, что молекулярная структура радикала OONO не имеет минимума на потенциальной поверхности и не может быть обнаружена экспериментально. На основании этих исследований авторы [13] делают вывод о том, что все предыдущие расчеты стабильной структуры OONO являются артефактом из-за недостаточно полного учета электронной корреляции. При этом все экспериментально наблюдаемые характеристики (ИК полоса поглощения в области 1840 см^{-1} [5] и изотопный сдвиг 50 см^{-1} [6]) в продуктах реакции окисления NO **должны быть отнесены к другой молекулярной структуре**. Сейчас можно утверждать, что такой структурой, в соответствии с экспериментальными [12] и теоретическими [14] исследованиями, является вторичный продукт реакции окисления NO — триоксид диазота N_2O_3 .

Таким образом, несмотря на значительные усилия по исследованию молекулярного механизма реакции окисления NO, интермедиат реакции окисления NO оставался не охарактеризованным, так как схемы реакции (3а)—(3б) и (4а)—(4б) не выдержали "теоретических испытаний".

Тем не менее в работе [2] уже были получены основополагающие результаты и предложены конкретные подходы к детальному пониманию молекулярного механизма реакции (1). Основываясь на квантово-химических исследованиях методами B3LYP/6-31G(d) и MP2/6-31G(d), МакКи [2] впервые теоретически предсказал возможность существования устойчивой пероксидной структуры *транс—транс*-O=NO—ON=O, которая могла бы быть ключом к пониманию магистрального пути реакции (1). Однако *транс—транс*-пероксид МакКи [2] оказался не тем ключевым интермедиатом процесса окисления NO, а всего лишь его побочным направлением [3, 4].

Впоследствии возможность стабилизации еще двух изомеров пероксидной структуры O=NO—ON=O была установлена в работе [15]: *транс—цис*-O=NO—ON=O и *цис—цис*-O=NO—ON=O. Также были рассчитаны геометрические, электронные и энергетические параметры других изомеров молекулярной структуры N_2O_4 [3, 4, 16], а наиболее устойчивая структура *цис—цис*-O=NO—ON=O пероксида была предложена в качестве интермедиата реакции окисления [3, 4]:



Эти представления хорошо соответствуют экспериментальным исследованиям ИК спектров при изоляции NO в кислородной матрице при низких температурах $\sim 13 \text{ K}$ [17]. Авторами показано (см. рис. 3 в [17]), что нагревание пленки NO/O₂ до $\sim 35 \text{ K}$ приводит к возможной диффузии NO и образованию двух молекулярных форм: *цис*-N₂O₂ и *изо*-N₂O₄. В течение 45 мин после нагревания пик поглощения 1861 см^{-1} (*цис*-N₂O₂) полностью распадается, а пик поглощения 1828 см^{-1} (*изо*-N₂O₄) достигает максимума. Другие продукты при этом практически не образуются. Основываясь на этих наблюдениях и экспериментальных данных по кинетике, ав-

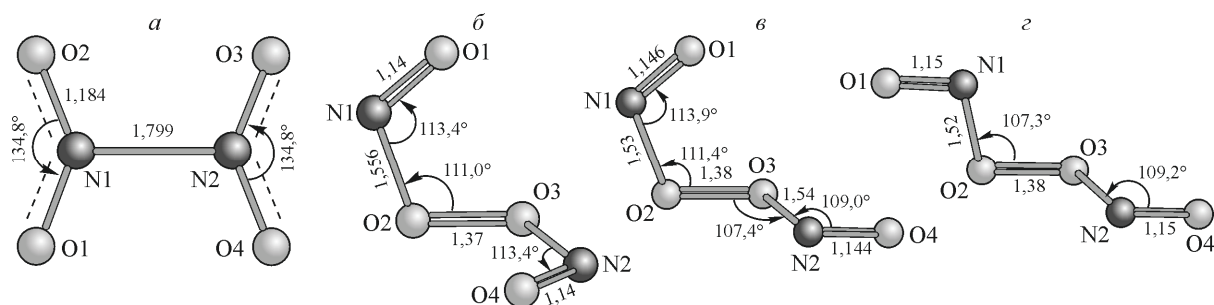


Рис. 1. Рассчитанные методом B3LYP/6-311++G(3df) геометрические параметры (длины связей в Å, углы в град.) различных изомеров молекулы N_2O_4 : структура основного состояния D_{2h} -симметрии (а); *цис—цис*-изомер $O=NO—ON=O$ симметрии C_2 , рассчитанный торсиальный угол $\tau_{N_1O_2O_3N_2} = 88,9^\circ$ (б); *цис—транс*-изомер $O=NO—ON=O$ симметрии C_1 , рассчитанный торсиальный угол $\tau_{N_1O_2O_3N_2} = 88,2^\circ$ (в); *транс—транс*-изомер $O=NO—ON=O$ симметрии C_2 , рассчитанный торсиальный угол $\tau_{N_1O_2O_3N_2} = 83,2^\circ$ (г)

торы [17] приходят к представлению, что в реакционном процессе происходит прямое взаимодействие двух радикалов NO с O_2 кислородной матрицы и формирование молекулярной структуры изомера N_2O_4 . Причем в дальнейшем структура *изо*- N_2O_4 диссоциирует до $2NO_2$.

Комментируя эти экспериментальные результаты, в первую очередь следует отметить, что наблюдаемая в работе [17] молекулярная форма *цис*-(NO)₂ соответствует хорошо известному *цис*-димеру N_2O_2 (1A_1) в синглетном состоянии с энергией димеризации $\sim 10—12$ кДж/моль [9], а движущая сила формирования димера определяется обменным взаимодействием синглетного спаривания двух радикалов $\bullet NO$. Здесь уместно заметить, что процесс этот является безактивационным и криогенная температура реакции — тому подтверждение. Вторая наблюдаемая молекулярная форма (*изо*- N_2O_4), по нашему мнению, соответствует пероксидной форме $O=NO—ON=O$ изомера тетраоксида азота N_2O_4 . Движущая сила формирования пероксидной формы N_2O_4 определяется обменным взаимодействием синглетного спаривания спинов π^* -электронов NO с π^* -электронами триплетного кислорода с образованием структуры *цис—цис*-ONO—ONO (рис. 1, б).

Детальное квантово-химическое исследование предложенного [3, 4] механизма реакции окисления (5) через пероксидную *цис—цис*- $O=NO—ON=O$ структуру приведено ниже. Квантово-химические расчеты интермедиатов с замкнутыми оболочками проведены методом теории функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP [18, 19] в базе 6-311++G(3df) с полной оптимизацией геометрии. Расчет колебательных частот проводился для каждой стационарной точки на поверхности потенциальной энергии: отсутствие рассчитанных мнимых частот характеризует молекулярную структуру как стабильную (стационарную); наличие одной мнимой частоты в ИК спектре характеризует структуру ПС. Модель координаты реакции рассчитана методом молекулярных орбиталей (МО) с учетом конфигурационного взаимодействия (КВ) в полном активном пространстве π^* -орбиталей исходных реагентов. Все расчеты проведены с использованием программного комплекса GAUSSIAN-03 [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Для обоснования предложенного механизма реакции (1) рассмотрим сначала результаты расчета возможных интермедиатов на основе теории функционала плотности (табл. 1, рис. 1). Тетраоксид азота D_{2h} - N_2O_4 (1A_g), как продукт димеризации NO_2 , также приведен для сравнения (см. рис. 1, а). Теплота его образования, энтропия и теплоемкость при постоянном давлении и нормальных условиях получены в хорошем согласии с опытными данными (см. табл. 1), что говорит о надежности метода расчета такой сложной системы как димер NO_2 (с точки зрения учета электронной корреляции). Пероксидной форме $O=NO—ON=O$ отвечает наиболее устойчивый *цис—цис*-изомер (см. рис. 1, б). *Цис—транс*-изомер (см. рис. 1, в) имеет энергию на 6,3 кДж/моль выше; наименее устойчив *транс—транс*-изомер (см. рис. 1, г и табл. 1).

Данные квантово-химического V3LYP/6-311++G(3df) расчета электронной структуры и термодинамических параметров для основного состояния тетраоксида азота N₂O₄ и пероксида O=NO—ON=O в различных структурных конформациях

Молекулярная система (электронное состояние)	Геометрия, Å	Энергия E_{tot} , ат. ед. и нулевых колебаний E_0 , кДж/моль Дипольный момент μ , Д	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$C_{p,298}^0$, Дж/(моль·К)
N ₂ O ₄ (¹ A _g) (рис. 1, а)	$R_{\text{N-N}}$ 1,799	E_{tot} -410,33217	11,84 ^а	301,67	68,54
	($R_{\text{N-N}}$ 1,782) ^б	E_0 61,40	(11,11) ^б	(304,38) ^б	(79,16) ^б
<i>цис—цис</i> O=NO—ON=O (¹ A)	$R_{\text{N=O}}$ 1,184	μ 0,0			
	($R_{\text{N=O}}$ 1,190)				
<i>цис—цис</i> O=NO—ON=O (¹ A)	$R_{\text{O-O}}$ 1,371	E_{tot} -410,27713	145,26	321,5	88,4
	$R_{\text{N-O}}$ 1,556	E_0 50,34	(—)	(—)	(—)
<i>цис—транс</i> O=NO—ON=O (¹ A)	$R_{\text{N=O}}$ 1,142	μ 0,945			
	(рис. 1, в)				
<i>цис—транс</i> O=NO—ON=O (¹ A)	$R_{\text{O2-O3}}$ 1,381	E_{tot} -410,27474	151,12	328,4	88,6
	$R_{\text{N1-O2}}$ 1,530	E_0 50,18	(—)	(—)	(—)
<i>транс—транс</i> O=NO—ON=O (¹ A)	$R_{\text{N1=O1}}$ 1,146	μ 0,824			
	(рис. 1, г)				
<i>транс—транс</i> O=NO—ON=O (¹ A)	$R_{\text{N2-O3}}$ 1,540				
	$R_{\text{N2=O4}}$ 1,144				
<i>транс—транс</i> O=NO—ON=O (¹ A)	$R_{\text{O-O}}$ 1,384	E_{tot} -410,27280	156,37	323,6	88,8
	$R_{\text{N-O}}$ 1,524	E_0 50,08	(—)	(—)	(—)
<i>транс—транс</i> O=NO—ON=O (¹ A)	$R_{\text{N=O}}$ 1,147	μ 0,740			

^а Теплота образования для основного состояния молекулярных систем рассчитана относительно уровня простых веществ O₂ (³Σ_g) и N₂ (¹Σ_g) в приближении: $\Delta H = \Delta E_{\text{tot}} + \Delta E_0$.

^б В скобках приведены значения экспериментальных данных: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Используемые соотношения энергетических единиц: 1 ат.ед. = 627,544 ккал; 1 ккал = 4,184 кДж.

Распад *цис—цис*-изомера пероксида O=NO—ON=O (см. рис. 1, б) является ключевым моментом реакции окисления NO (1). Расчет ПС для распада этого интермедиата проведен методом DFT в том же приближении V3LYP в базе 6-311++G(3df). Получена одна мнимая частота, соответствующая колебанию O—O, т.е. координате распада пероксида. Структура ПС (рис. 2) характеризуется растяжением связи O—O на 14 % от ее первоначальной длины и одновременным сжатием связей O—N почти на ту же величину. Все же структура ПС еще далека от продуктов реакции 2NO₂. Энергия активации (E_a) получена равной всего 7,4 кДж/моль, причем энергия ПС (-410,27343 ат. ед.) лежит много ниже уровня энергии исходных реагентов (-410,25929 ат. ед.), т.е. на 37,1 кДж/моль ниже. Легкость распада интермедиата и высокая экзотермичность реакции (5) объясняют спонтанный характер всего процесса. (Теплота реакции (1) по нашему расчету составляет -122 кДж/моль, тогда как эксперимент дает -112 кДж/моль).

Относительная стабильность изомеров промежуточного пероксида реакции (5) связана, по-видимому, с невалентными взаимодействиями атомов кислорода (см. рис. 1, б—г). Верхняя однократно заполненная π*-орбиталь в радикале NO имеет вклады от атома азота и кислорода, что способствует формированию *цис—цис*-изомера пероксида (рис. 3). При этом взаимно ортогональные МО кислорода не только связывают молекулу O₂ с двумя NO во взаимно перпендикулярных плоскостях относительно оси O—O, но и координируют целиком π*-связи N=O в тех же плоскостях (см. рис. 3). Цена этой координации составляет около 10,7 кДж/моль на обе N=O связи (по сравнению с *транс—транс*-изомером (см. рис. 3)), что дает около трети всей теплоты реакции образования *цис—цис*-пероксида. Из этого анализа и из рис. 3 мы видим важность ор-

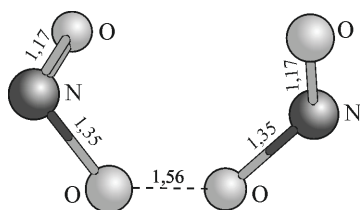


Рис. 2. В3LYP/6-311++G(3df) рассчитанная структура ПС реакции разрыва пероксидной связи: *цис-цис*-O=NO—ON=O → NO₂ + NO₂ (симметрия C₂, длины связей — в Å)

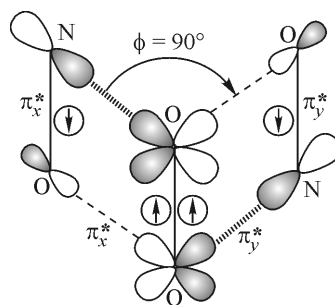
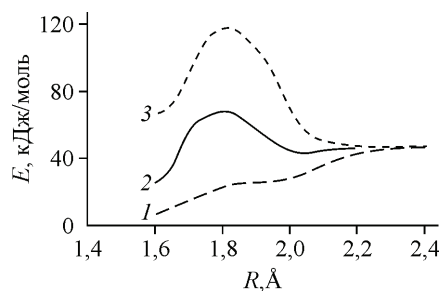


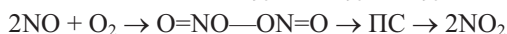
Рис. 3. Схема молекулярно-орбитального взаимодействия двух радикалов NO (²Π) с бирадикальной молекулой O₂ (³Σ_g⁻). Тримолекулярное столкновение 2NO + O₂ во взаимно-перпендикулярных плоскостях относительно молекулярной оси кислорода O—O приводит к образованию метастабильного пероксида O=NO—ON=O *цис-цис*-конфигурации

битального взаимодействия неспаренных спинов двух NO радикалов и триплетной молекулы кислорода. Во входном канале реакции (5) четыре неспаренных спина формируют целый набор мультиплетов: один синглет, три триплета и пять квинтетов. Таким образом, из девяти тройных столкновений только одно является реакционноспособным, которое отвечает синглетной ориентации четырех спинов. Это обстоятельство, конечно, важно в технологии производства азотной кислоты через стадию (1), так как затрудняет процесс получения единственного прямого интермедиата реакции (5). Провести расчет тримолекулярной реакции (5) методом DFT не представляется возможным, так как метод DFT применяется к синглетным системам только с замкнутыми оболочками. Метод Нудлемана [21] для синглетной открытой оболочки с четырьмя удаленными спинами не дает надежных результатов. Расчет такой реакции образования промежуточного пероксида во входном канале реакции (5) для сближения N=O + O₂ + N=O в *цис*-конформации (см. рис. 3) проведен нами методом МО Хартри—Фока с учетом конфигурационного взаимодействия (КВ) в полном активном пространстве π*-орбиталей исходных реагентов. Результаты расчетов для синглетных, триплетных и квинтетных состояний приведены на рис. 4. Синглетный канал реакции практически безактивационно ведет к образованию интермедиата реакции (5), тогда как триплетный и квинтетный каналы имеют высокие барьеры активации. Координату реакции моделировали как синхронный распад пероксида путем одновременного удлинения связей N₁O₂ и N₂O₃ (см. рис. 1, б). При этом использовали полуэмпирическое приближение РМЗ [22]. В соответствии с принципом микроскопической обратимости координата реакции для прямого и обратного протекания элементарного акта одинакова. Хотя расчет реакции (5) носит качественный характер из-за применения метода РМЗ, расчет КВ в полном активном пространстве важнейших орбиталей правильно описывает спиновую перестройку в ходе реакции. Заметим, что расчет DFT справедлив только на начальном этапе реакции распада, так как он имеет смысл только для замкнутых электронных оболочек. При этом реакция (1) по своей сути есть превращение в системе с открытыми оболочками, и ее модель должна учитывать сильную спиновую перестройку в рамках метода КВ для полного активного пространства.

Рис. 4. Расчет модели координаты реакции (5) по методу конфигурационного взаимодействия: синглетное состояние (1), триплетное состояние (2), квинтетное состояние (3), R — расстояние в Å между крайними атомами молекулы кислорода и атомами азота радикалов NO (при сближении двух NO во взаимно-перпендикулярных плоскостях относительно молекулярной оси кислорода O—O)



Результаты V3LYP/6-311++G(3df) расчета полной энергии E_{tot} , энергии нулевых колебаний E_0 и абсолютной энтропии S_{298}^0 для основного состояния реагентов, продуктов и ПС, а также термодинамических величин $\Delta_r G_{298}^0$, $\Delta_r H_{298}^0$ и S_{298}^0 для реакции окисления NO:



Молекулярная система (электронное состояние)	V3LYP/6-311++G(3df)			Экспериментальные значения ^б	
	Полная энергия E_{tot} , ат. ед.	Энергия нулевых колебаний E_0 , кДж/моль ^а	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль
NO ($^2\Pi$)	-129,93990	11,8 (0)	205,1	210,8	90,3
+					
NO ($^2\Pi$)	-129,93990	11,8 (0)	205,1	210,8	90,3
+					
O ₂ ($^3\Sigma_g^-$)	-150,37949	9,84 (0)	204,90	205,04	0,0
↓					
<i>цис—цис</i>	-410,27713	50,34 (0)	321,5	—	—
O=NO—ON=O (1A)	$\Delta H = -30,0$ кДж/моль				
Рис. 1, б					
↓					
ПС (1A)	-410,27343	48,0 (1)	311,4	—	—
Рис. 2	$E_a = 7,4$ кДж/моль	$i\omega = 476$ см ⁻¹			
↓					
NO ₂ (2A_1)	-205,15530	23,1 (0)	239,7	240,2	34,2
+					
NO ₂ (2A_1)	-205,15530	23,1 (0)	239,7	240,2	34,2
—					
$\Delta_r G_{298}^0 = -81,5$ кДж	$\Delta_r H_{298}^0 = -121,9$ кДж ^б		$\Delta_r S_{298}^0 = -135,7$ Дж/К	$\Delta_r S_{298}^0 = -146,2$ Дж/К	$\Delta_r H_{298}^0 = -112,2$ кДж

^а В скобках приведено число мнимых частот в колебательном спектре молекул. Отсутствие мнимых частот характеризует молекулярную структуру как стабильную (стационарную). Наличие одной мнимой частоты характеризует структуру переходного состояния (ПС).

^б Экспериментальные значения термодинамических параметров взяты из базы данных: [http://webbook.nist.gov/chemistry].

^в Теплота реакции окисления $\Delta_r H$ и образование интермедиата ΔH рассчитана в приближении: $\Delta_r H = \Delta_r E_{\text{tot}} + \Delta_r E_0$. Используемые соотношения энергетических единиц: 1 ат. ед. = 627,544 ккал; 1 ккал = 4,184 кДж.

Из рис. 4 мы видим, что движущей силой тримолекулярного столкновения (во взаимно перпендикулярных плоскостях относительно молекулярной оси кислорода O—O) является синглетное спаривание спинов π^* -электронов NO с π^* -электронами триплетного кислорода и образование пероксидной структуры *цис—цис*-O=NO—ON=O в виде метастабильного изомера (NO₂)₂. Два дублетных состояния NO радикалов формируют триплетную спиновую структуру; вместе с триплетным кислородом ($^3\Sigma_g^-$) возникает дву-триплетный синглет. Обменные силы в таком дву-триплетном синглете "захватывают" три частицы в реакцию (5), создавая предпосылки для активации молекулы O₂ и ее распада. Это типичный пример автокатализа, который мы называем спин-катализом; для него характерна спиновая перестройка через дву-триплетный синглет, позволяющая высвободить значительные обменные силы для протекания реакции [21, 22].

В табл. 2 даны результаты для реагентов, продуктов и переходного состояния реакции (5); термодинамические параметры для них также хорошо согласуются с опытом, в частности значения энтропии. В последней строке табл. 2 приведены энергия Гиббса, энтропия и теплота реакции (5). Из табл. 2 видна также энергетика образования промежуточного метастабильного *цис—цис*-пероксида ($\Delta H = -30$ кДж/моль). Перекрытие π^* -орбиталей радикалов NO и π_x^* , π_y^* MO кислорода при геометрии столкновения, показанное на рис. 3, очень эффективно даже при большом расстоянии $R = 2,2 \text{ \AA}$ (см. рис. 4). Попадая в сферу такого критического радиуса, молекулы начинают притягивать друг друга за счет синглетной фазировки спинов всей системы и перестройки обменных взаимодействий. Электрон, занимавший разрыхляющую π^* -орбиталь в радикале NO, становится связывающим для вновь возникающей связи между радикалом и молекулой O₂. При этом обменная стабилизация триплетной пары электронов в кислороде теряется за счет формирования новых канонических структур метода валентных связей (ВС). Известно, что методы MO и ВС приводят к одним и тем же результатам при достаточно полном учете КВ, что и сделано в нашей работе (по крайней мере на качественно верном уровне). Концертное взаимодействие трех частиц реакции (5) ведет к такому сильному понижению энергии, что распад связи O—O в *цис—цис*-пероксиде, требующий ничтожно малой активации в 7,4 кДж/моль, полностью обеспечен выделением энергии на стадии его образования (5).

Сущность процесса активации кислорода в реакции (1) такая же, как и в ряде ферментативных процессов, например в реакции цитохром-с-оксидазы (ЦСО) [23]. Она сводится к спин-катализу второго рода за счет спиновой перестройки обменных взаимодействий [23—25]. В ЦСО ионы железа и меди координируют молекулу O₂ так, что она почти без барьера активации распадается на атомы с одновременным вовлечением в промежуточные продукты. Спины ионов Fe(III) и Cu(II) играют ту же роль, что и спины радикалов NO в реакции (5). Заметим, что триплетные интермедиаты, рассмотренные в работе [4], на наш взгляд, не играют существенной роли в данной реакции, так же как и возможность синглет-триплетных (С—Т) переходов в ходе реакции. Спин-орбитальное взаимодействие (СОВ) между С и Т интермедиатами не имеет больших одноцентровых вкладов, так как анализ MO не выявил значительных изменений орбитального углового момента при С—Т переходах. Влияние СОВ может скорее проявиться при начальном сближении реагентов, поскольку радикалы NO в реакции (5) имеют орбитальный и спиновый угловые моменты. СОВ может смешивать различные комбинации состояний $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$, влияя тем самым на суммарный нулевой спин системы реагентов. В связи с этим мы предсказываем возможное влияние внешнего магнитного поля на реакцию (1) за счет квинтет-синглетных переходов во входном канале реакции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализируя экспериментальные данные ИК спектров продуктов реакции окисления NO в низкотемпературной матрице (O₂) [17], мы находим удивительные результаты. Во-первых, именно в кислородной матрице наблюдается наибольшее количество продуктов окисления NO. Во-вторых, в кислородной матрице наблюдается большая устойчивость различных молекулярных структур по сравнению с матрицами (N₂) и (Ar). Например, при температуре ~13 К удается наблюдать состояние изолированного NO вместо обычных наблюдаемых ассоциатов (NO)₂.

Если затем кислородную матрицу вместе с NO нагревать до $T = 35 \text{ K}$ (см. состояние 2 на рис. 3 в [17]), то начинается движение и диффузия NO в кислородной матрице. При этом происходит (фиксируется) только два процесса: образование *цис*-(NO)₂ (нижняя кривая на рис. 3 в [17]) и образование молекулярной структуры *изо*-N₂O₄ (верхняя кривая на рис. 3 в [17]), которую мы соотносим с *цис—цис*-пероксидом O=NO—ON=O. Важно также отметить, что на втором шаге "реакции" не происходит образования ни NO₂ (кривая 3 на рис. 3 в [17]), ни вторичного продукта реакции — димера $D_{2h}(\text{NO}_2)_2$ (кривая 4 на рис. 3 в [17]). Заметим, что именно низкие температуры и позволяют образовываться известному димеру *цис*-N₂O₂ (1A_1) с очень малой энергией димеризации 10—12 кДж/моль и без энергии активации. Здесь можно провести параллель, что в этих же термодинамических условиях образуется и другой продукт, ранее не-

известный и названный авторами работы [17] как *изо*-N₂O₄. Нами он интерпретируется как *цис*—*цис*-пероксид O=NO—ON=O. Эта молекулярная форма формируется с большей теплотой образования, чем димер *цис*-(NO)₂ и тоже без энергии активации.

Следующий, третий шаг эксперимента: после нагревания до $T = 35$ К ждут 45 мин, чтобы закончились все химические процессы. Это приводит к следующему результату: во-первых, концентрация димера *цис*-(NO)₂ стала "нулевой". Таким образом, димеры *цис*-(NO)₂ исчезли в кислородной матрице (см. состояние 3 на нижней кривой рис. 3 в [17]), тогда как концентрация *изо*-N₂O₄ достигает максимума (см. состояние 3 на верхней кривой рис. 3 в [17]). На третьем шаге уже появляется продукт реакции NO₂, отсюда авторы работы [17] делают традиционный вывод для того времени, что димеры *цис*-(NO)₂ вступают в реакцию с кислородом и дают NO₂. Однако следующие этапы "реакции" 4 и 5, показанные на рис. 3 в [17], характеризуются последовательным уменьшением концентрации *изо*-N₂O₄ (достигается минимум) и возрастанием концентрации NO₂ (достигается максимум). При этом следует отметить, что на этих этапах "реакции" концентрация димеров *цис*-(NO)₂ остается "нулевой" и, следовательно, участие димеров *цис*-(NO)₂ в образовании продуктов реакции не происходит.

В связи с этим нам представляется другой сценарий происходящего: так, мы хорошо знаем, что в реальных технологических условиях (при T выше комнатной) никаких димеров N₂O₂ в газовой смеси NO+O₂ не образуется, а реакция с кислородом идет! Значит, есть более мощная движущая сила для NO, чем взаимодействовать с другим NO. Эта более мощная движущая сила — обменное взаимодействие синглетного спаривания двух NO с кислородом с существенным тепловым эффектом ($\Delta H = -30$ кДж/моль). Другими словами, через 45 мин после нагревания в кислородной матрице устанавливается термодинамическое равновесие, в результате которого все димеры N₂O₂ распадаются и формируется молекулярная структура *цис*—*цис*-пероксида (на рис. 3 в [17] показано возрастание концентрации *изо*-N₂O₄ в состоянии 3), которая уже и дает продукт реакции NO₂.

Именно такая интерпретация экспериментальных результатов работы [17] находится в полном соответствии с результатами наших расчетов. Во-первых, традиционная точка зрения об участии димеров *цис*-(NO)₂ в реакции окисления NO по схеме (2а)—(2б) не находит своего подтверждения в этих экспериментах [17] даже при низких температурах. Перефразируя этот результат, можно провозгласить, что механизм реакции окисления NO по схеме (2а)—(2б) не выдержал "низкотемпературных испытаний".

Следовательно, интермедиат *изо*-N₂O₄ призван играть ключевую роль в образовании продуктов реакции окисления NO, причем термодинамические условия формирования молекулярной формы *изо*-N₂O₄ в кислородной матрице хорошо соответствуют представлениям о безактивационном характере взаимодействия 2NO+O₂ с образованием устойчивого *цис*—*цис*-пероксида O=NO—ON=O (¹A) в синглетном состоянии (см. [4], а также рис. 4 в данной работе). Как отмечается в работе [17], при нагревании пленки NO/O₂ до 35 К немедленно возникает сильное поглощение в области ИК спектра ~1825—1850 см⁻¹, которое впоследствии быстро распадается. Высокочастотное колебание N=O в этой области является характеристическим для реакционной молекулярной формы в матрицах (O₂) [15] и (Ar) [6]. Таким образом, это характеристическое высокочастотное ИК поглощение определенно соответствует интермедиату *цис*—*цис*-O=NO—ON=O, который является неустойчивым и трансформируется в продукты реакции. Как следует из квантово-химических DFT расчетов [15], рассчитанная характеристическая частота для пероксида *цис*—*цис*-O=NO—ON=O действительно соответствует валентному колебанию N=O в области $\omega_{as} = 1838 \div 1848$ см⁻¹. Все это приводит нас к новому представлению о механизме реакции окисления NO, в котором ключевым этапом является безактивационное образование метастабильного *цис*—*цис*-пероксида:



ВЫВОДЫ

На основе молекулярной схемы орбитального перекрывания двух радикалов NO ($^2\Pi$) с бирадикальной молекулой O₂ ($^3\Sigma_g$) (см. рис. 3) и расчетов методами КВ и DFT показано, что движущей силой тримолекулярного взаимодействия 2NO + O₂ является синглетное спаривание спинов π^* -электронов молекул NO с π_g^* -электронами триплетного кислорода. Именно такое взаимодействие двух NO радикалов во взаимно-перпендикулярных плоскостях относительно молекулярной оси кислорода O—O и приводит к формированию низкоэнергетического ($\Delta H = -30$ кДж/моль), но малоустойчивого интермедиата реакции со структурой пероксида *цис—цис*-O=NO—ON=O (см. рис. 3, б). Охарактеризованная структура переходного состояния реакции распада пероксида O=NO---ON=O → 2NO₂ (см. рис. 2) указывает на очень низкий энергетический барьер ($E_a = 7,4$ кДж/моль), лежащий ниже энергетического уровня реагентов 2NO + O₂. Все это находится в соответствии с теоретическими и экспериментальными данными о спонтанном и необратимом характере процесса окисления NO в газовой фазе 2NO + O₂ → 2NO₂, который характеризуется отрицательной наблюдаемой энергией активации [1—4]. Триплетные интермедиаты, рассмотренные в работе [4], на наш взгляд, не играют существенной роли в данной реакции, так же как и возможность синглет-триплетных переходов в ходе ее. Влияние спин-орбитального взаимодействия может скорее проявиться при начальном сближении реагентов. Мы также предсказываем возможное влияние внешнего магнитного поля на реакцию (1) за счет квинтет-синглетных переходов во входном канале реакции.

Авторы признательны Украинско-американской лаборатории вычислительной химии Научно-технического комплекса "Институт монокристаллов" за возможность проведения квантово-химических расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsukahara H., Ishida T., Mayumi M. // Nitric Oxide. – 1999. – 3, N 3. – P. 191 – 198.
2. McKee M.L. // J. Amer. Chem. Soc. – 1995. – 117. – P. 1629 – 1637.
3. Olson L.P., Kuwata K.T., Bartberger M.D. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2002. – 124, N 32. – P. 9469 – 9475.
4. Gadzhiev O.B., Ignatov S.K., Razuvaev A.G. et al. // J. Phys. Chem. – 2009. – A113, N 32. – P. 9092 – 9101.
5. Апрощенко В.И., Алексеев А.М., Засорин А.П. и др. Технология связанного азота. – Киев: Вища школа, 1985.
6. Химическая технология неорганических веществ (книга 1) / Под ред. Т.Г. Ахметова. – М.: Высшая школа, 2002.
7. Guillory W.A., Johnston H.S. // J. Chem. Phys. – 1965. – 42. – P. 2457 – 2561.
8. Bhatia S.C., Hall J.H. // J. Phys. Chem. – 1980. – 84, N 24. – P. 3255 – 3259.
9. Захаров И.И., Ануфриенко В.Ф., Захарова О.И. и др. // Журн. структур. химии. – 2005. – 46, № 2. – С. 221 – 227.
10. Siegbahn P.E.M. // J. Comput. Chem. – 1985. – 6. – P. 182 – 188.
11. Mikhaylichenko K., Riehn C., Valachovic L. et al. // J. Chem. Phys. – 1996. – 105. – P. 6807 – 6817.
12. Morris E.D., Johnston H.S. // J. Chem. Phys. – 1967. – 47. – P. 4282.
13. Einfeld W., Morokuma K. // J. Chem. Phys. – 2003. – 119. – P. 4682 – 4688.
14. Захаров И.И., Захарова О.И. // Журн. структур. химии. – 2009. – 50, № 2. – С. 227 – 234.
15. Wang X., Qin Q.-Z. // Int. J. Quant. Chem. – 2000. – 76. – P. 77 – 82.
16. Захаров И.И., Колбасин А.И., Захарова О.И. и др. // Теорет. и эксперим. химия. – 2008. – 44, № 1. – С. 24 – 29.
17. Smith G.R., Guillory W.A. // J. Mol. Spectroscop. – 1977. – 68. – P. 223 – 235.
18. Becke A.D. // Phys. Rev. – 1988. – A38. – P. 3098 – 3100.
19. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. – 1988. – B37. – P. 785 – 789.
20. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision B.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
21. Noodleman L. // J. Chem. Phys. – 1981. – 74. – P. 5737 – 5743.
22. Stewart J.J.P. // J. Comp. Chem. – 1989. – 10, N 2. – P. 209 – 220.
23. Минаев Б.Ф. // Успехи химии. – 2007. – 76, № 11. – С. 1039 – 1063.
24. Zakharov I.I., Minaev B.F., Petrenko D.V. et al. // Вісн. Черкаського Університету. – 2010. – 174. – P. 49 – 59.
25. Minaev B.F. // J. Mol. Catalysis A. – 2001. – 171, N 1, 2. – P. 53 – 72.