

УДК 539.192:546.175.323

ЭЛЕКТРОННАЯ И ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРЫ ИЗОМЕРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ DFT РАСЧЕТЫ

© 2009 И.И. Захаров*, О.И. Захарова, А.Б. Целищев, М.Г. Лория

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск²Восточноевропейский национальный университет им. В. Даля, Технологический институт, г. Северодонецк, Украина

Статья поступила 1 сентября 2008 г.

На основе метода функционала плотности B3LYP/6-311++G(3df,3pd) в работе приведены квантово-химические расчеты электронной структуры, геометрии и термодинамических параметров восьми изомеров азотной кислоты: трех известных изомеров в форме пероксиазотистой кислоты ONOОН и пяти новых изомеров в форме оксо-конформации OON(H)O. Молекулярная структура каждого изомера характеризуется локальным минимумом на гиперповерхности потенциальной энергии молекулярной системы HNO₃ и соответствует одному из ее стационарных состояний. Теоретическое исследование реакционной способности впервые охарактеризованных оксо-изомеров азотной кислоты может найти адекватное объяснение экспериментов по автокаталитическому использованию паров азотной кислоты в связывании молекулярного азота. Полученные результаты могут служить направлением принципиально новых методов связывания атмосферного азота и активации метана, которые являются фундаментальными проблемами для развития химической науки и технологии.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, метод функционала плотности (DFT), молекулярная структура, термодинамические параметры, изомеры HNO₃.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время HNO₃ и ее изомеры в форме пероксиазотистой кислоты *цис*- и *транс*-ONOОН (рис. 1) хорошо известны и находят широкое применение в научной и практической

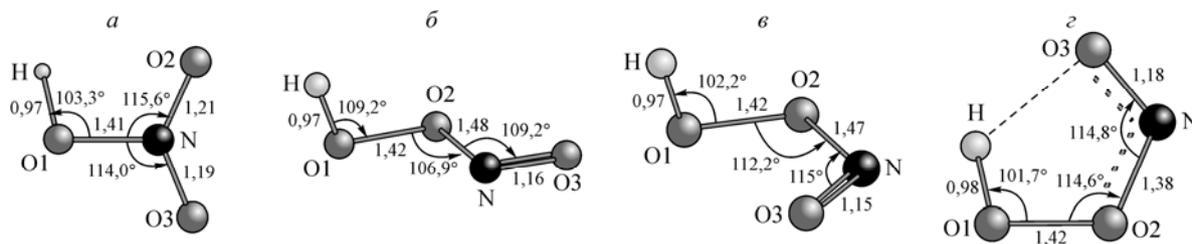


Рис. 1. Данные квантово-химического B3LYP/6-311++G(3df,3pd) расчета геометрической структуры: *a* — основного состояния HNO₃ и трех ее изомеров в форме пероксиазотистой кислоты (длины связей в Å, углы в град.), *б* — *транс*-ONOОН; *в* — *цис*-неплоская ONOОН, *г* — *цис*-плоская ONOОН. Геометрия структур *a* и *г* характеризуется симметрией C_s (атомы лежат в одной плоскости). В структурах *б* и *в* концевой атом H не лежит в плоскости O₁O₂NO₃ (симметрия C₁), рассчитанные торсионные углы τ_{HNO₁O₂N} = 98,7 и 95,0° соответственно

* E-mail: zvonu@rambler.ru

деятельности [1—3]. В связи с установлением важной роли пероксиазотистой кислоты в физиологических процессах, исследование ее высокой химической и биологической активности является предметом постоянного внимания многих исследователей (см. ссылки в обзорах [2, 3]). Даже в случае малоактивных субстратов, таких как химически инертный метан, его окисление может происходить в мягких условиях [4]. То же можно сказать и про азотную кислоту, окислительные способности которой считаются непревзойденными. Так, недавно получено изобретение [5], согласно которому было успешно проведено окисление химически инертного молекулярного азота в парах азотной кислоты при температурах 758—1173 К. Все это вызывает необходимость дальнейших исследований электронной структуры изомеров азотной кислоты, ее возможных электронных и структурных состояний с целью понимания и объяснения высокой химической и биохимической реакционной способности HNO_3 .

В данной работе приведены квантово-химические расчеты электронной структуры, геометрии и термодинамических параметров восьми изомеров азотной кислоты, помимо основного состояния HNO_3 : трех изомеров в форме пероксиазотистой кислоты ONOOH и пяти изомеров в форме оксо-конформации $\text{OON}(\text{H})\text{O}$. Проведенный расчет колебательных частот для всех рассмотренных изомеров указывает на отсутствие мнимых частот в ИК спектре. Это означает, что молекулярная структура каждого изомера характеризуется локальным минимумом на гиперповерхности потенциальной энергии молекулярной системы HNO_3 и соответствует одному из ее стационарных состояний.

В квантово-химических расчетах использован метод молекулярных орбиталей (МО) в теории функционала плотности (DFT) с трехпараметрическим обменно-корреляционным функционалом B3LYP [6, 7]. Оптимизация геометрических параметров молекулярных структур и расчеты ИК спектров проведены с использованием валентно-расщепленного базиса 6-311++G(3df,3pd), включающего две диффузные и четыре поляризационные орбитали для атомов кислорода, азота и водорода. Заряды атомов и дипольные моменты рассчитывали на основе анализа электронной плотности по Малликену. Все расчеты проводили с использованием квантово-химического программного комплекса GAUSSIAN-92 [8].

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ *цис*-, *транс*-ИЗОМЕРОВ ПЕРОКСИАЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ ONOOH

На рис. 1 и в табл. 1 приведены данные квантово-химического DFT расчета электронной структуры и термодинамических параметров основного состояния HNO_3 и трех ее известных изомеров в форме *цис*- и *транс*-пероксиазотистой кислоты ONOOH .

Хотя экспериментальные данные физико-химических свойств HNO_3 для газовой фазы очень ограничены [9], рассчитанные нами методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) величины молекулярных (см. рис. 1, а) и термодинамических параметров HNO_3 хорошо согласуются с известными экспериментальными данными [9] и совпадают с теоретическими расчетами B3LYP/6-311+G(3df,2p), приведенными в базе данных NIST [9] (см. табл. 1).

Расчет трех изомеров пероксиазотистой кислоты ONOOH проведен в соответствии с предыдущим теоретическим исследованиями (см. [10, 11] и ссылки в них).

Геометрия *транс*-изомера ONOOH (см. рис. 1, б) соответствует характерной пероксидной структуре XO—OY , в которой атомы X и Y образуют связи с пероксидным кислородом под "прямым" торсионным углом (рассчитанный торсионный угол $\tau_{\text{HO}_1\text{O}_2\text{N}} = 98,7^\circ$). Как показывают все предыдущие расчеты [10, 11], структура *транс*-изомера ONOOH является наименее устойчивой.

Более стабильной структурой является *цис*-изомер ONOOH , который стабилизируется в виде двух структур. Кроме характерной пероксидной геометрии с "прямым" торсионным углом ($\tau_{\text{HO}_1\text{O}_2\text{N}} = 95,0^\circ$, см. рис. 1, в), *цис*-изомер ONOOH проявляется еще и в виде плоской структуры (из-за сильной водородной связи концевых атомов H и O3) (см. рис. 1, г). Причем плоская *цис*-геометрия является наиболее устойчивым состоянием пероксиазотистой кислоты ONOOH , что соответствует предыдущим теоретическим исследованиям [10, 11]. Это также находится

Т а б л и ц а 1

Данные квантово-химического DFT расчета электронной структуры и термодинамических параметров основного состояния HNO_3 и трех ее изомеров в форме пероксиазотистой кислоты: *транс*- ONOOH , *цис*-неплоская ONOOH и *цис*-плоская ONOOH

Молекулярная система (симметрия, электронное состояние)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd) расчет*				
	Геометрические характеристики, Å	Энергетические и термодинамические характеристики			
		Полная энергия E_{tot} , ат. ед. и энергия нулевых колебаний E_0 , кДж/моль	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	$C_{p,298}^0$, Дж/моль·К
HNO_3 (C_S-1A') Рис. 1, а	$r(\text{H}-\text{O}1) = 0,97$ (0,96) $r(\text{N}-\text{O}1) = 1,41$ (1,405) $r(\text{N}-\text{O}2) = 1,21$ (1,21) $r(\text{N}-\text{O}3) = 1,19$ (1,21)	$E_{\text{tot}} = -281,000176$ $E_0 = 69,3$	-116,3** (-134,3)	265,85 (266,4)	52,87 (54,12)
<i>транс</i> - ONOOH (C_1-1A) Рис. 1, б	$r(\text{H}-\text{O}1) = 0,97$ $r(\text{O}1-\text{O}2) = 1,42$ $r(\text{N}-\text{O}2) = 1,48$	$E_{\text{tot}} = -280,943554$ $E_0 = 60,65$	+23,7 (4±13)	280,2 (301±8)	64,51 —
<i>цис</i> - ONOOH (неплоская) (C_1-1A) Рис. 1, в	$r(\text{N}-\text{O}3) = 1,16$ $r(\text{H}-\text{O}1) = 0,97$ $r(\text{O}1-\text{O}2) = 1,42$	$E_{\text{tot}} = -280,946458$ $E_0 = 60,2$	+15,7 (4±13)	282,3 (301±8)	64,58 —
<i>цис</i> - ONOOH (плоская) (C_S-1A') Рис. 1, г	$r(\text{N}-\text{O}2) = 1,47$ $r(\text{N}-\text{O}3) = 1,15$ $r(\text{H}-\text{O}1) = 0,98$ $r(\text{O}1-\text{O}2) = 1,42$	$E_{\text{tot}} = -280,948924$ $E_0 = 61,9$	+10,9 (4±13)	276,5 (301±8)	59,67 —
N_2 ($1\Sigma_g$)	$r(\text{N}-\text{N}) = 1,090$ (1,097)	$E_{\text{tot}} = -109,567372$ $E_0 = 14,63$	0,0 (0,0)	191,35 (191,50)	29,10 (29,12)
O_2 ($3\Sigma_g$)	$r(\text{O}-\text{O}) = 1,203$ (1,207)	$E_{\text{tot}} = -150,379488$ $E_0 = 9,84$	0,0 (0,0)	204,90 (205,04)	29,28 (29,37)
H_2 ($1\Sigma_g$)	$r(\text{H}-\text{H}) = 0,74$ (0,74)	$E_{\text{tot}} = -1,180034$ $E_0 = 26,40$	0,0 (0,0)	130,25 (130,52)	29,10 (28,83)

* В скобках приведены значения экспериментальных данных для азотной [9] и пероксиазотистой кислот [14], а также молекул N_2 , O_2 и H_2 [9].

** Теплота образования изомеров HNO_3 рассчитана относительно энергетического уровня простых веществ $1/2\text{H}_2(1\Sigma_g) + 1/2\text{N}_2(1\Sigma_g) + 3/2\text{O}_2(3\Sigma_g)$ с учетом энергии нулевых колебаний E_0 : $\Delta H = \Delta E_{\text{tot}} + \Delta E_0$. Используемые соотношения энергетических единиц: 1 ат. ед. = 627,544 ккал/моль, 1 ккал = 4,184 кДж.

в соответствии с инфракрасными спектрами пероксинитритов ONOOM щелочных металлов ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) [12] и пероксинитрит-аниона ONOO^- [13]. Их ИК исследования в низкотемпературной матрице (Ar) показывают, что *цис*- и *транс*-изомеры находятся в равновесии с преобладанием *цис*-изомера [12]. Фотоактивация через УФ облучение приводит к увеличению концентрации *транс*-изомера, а под действием ИК излучения равновесие *цис*↔*транс* почти полностью сдвигается в сторону более устойчивого *цис*-изомера [13].

Рассчитанные значения термодинамических параметров *цис*- и *транс*-изомеров пероксиазотистой кислоты ONOOH приведены нами (см. табл. 1) в сравнении с известными экспериментальными данными [14]. Отметим, что полученная относительная энергетическая стабиль-

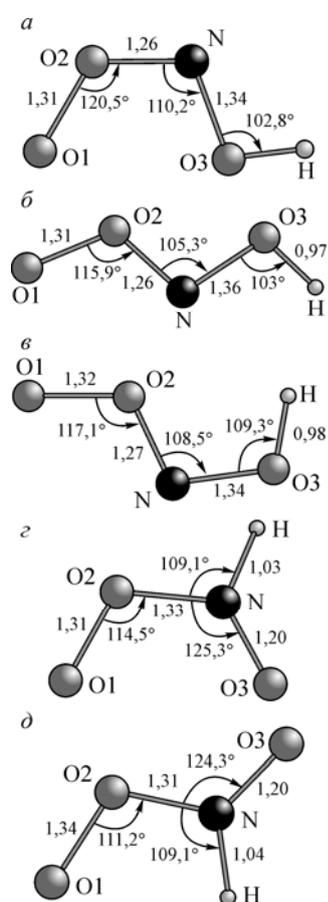
ность изомеров пероксиазотистой кислоты ONOOH полностью соответствует предыдущим теоретическим исследованиям (см. [10, 11] и ссылки в них).

Анализ высокой и полифункциональной реакционной способности ONOOH в растворах детально представлен в работе [2]. В данной работе мы акцентируем свое внимание на высоких окислительных свойствах ONOOH . Отметим результаты работ [15—17], в которых предложены механизмы "прямого" и "непрямого" окисления субстрата кислотой ONOOH . В "непрямом" окислении предполагается изомеризация кислоты ONOOH в активированную форму ONOOH^* , которая очень быстро взаимодействует с субстратом. Это вытекает из кинетических данных, согласно которым наблюдается первый порядок реакции по пероксинитриту и нулевой порядок по окисляемому веществу. То есть лимитирующей стадией окисления является внутримолекулярная активация пероксинитрита. И хотя данные о возможной природе и структуре активированного реагента ONOOH^* отсутствуют, мы предприняли попытку квантово-химического поиска таких структур.

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НОВЫХ ИЗОМЕРОВ HNO_3

В основе нашего предположения о возможной структуре активированного изомера ONOOH^* лежит представление о наличии существенной водородной связи концевых атомов водорода и кислорода в основном состоянии пероксиазотистой кислоты ONOOH . Наличие такой связи приводит к стабилизации пероксида HO—OY в виде плоской структуры (см. рис. 1, з), хотя обычно атомы X и Y образуют связи с пероксидным кислородом под торсионным углом $90—120^\circ$ [18].

На рис. 2 и в табл. 2 приведены данные квантово-химического $\text{B3LYP/6-311++G(3df,3pd)}$ расчета электронной структуры и термодинамических параметров пяти новых изомеров азотной кислоты, которые мы характеризуем как оксо-изомеры OON(H)O . Общей характерной чертой этих изомеров является формирование "новой" связи атома водорода с фрагментом N—O



при разрыве "старой" связи с пероксидной группой O—O—X . Гидридный перенос водорода от атома O1 к атому O3 в структуре ONOOH (см. рис. 1, з) требует значительной энергии активации. Расчет переходного состояния (ПС) гидридного переноса из структуры пероксиазотистой кислоты ONOOH в основное состояние оксо-изомера OON(H)O (см. рис. 2, а) проводили в двух приближениях:

1) для замкнутых оболочек (синглетное состояние, $S = 0$) рассчитанная энергия переходного состояния $E(\text{ПС})$ составила $-280,8772$ ат. ед.;

2) для спин-поляризованных оболочек (бирадикальное состояние, $S = 0$) в приближении broken symmetry рассчитанная энергия $E(\text{ПС}) = -280,8782$ ат. ед.

Таким образом, рассчитанная энергия активации гидридного переноса от пероксидной группы —O—O—X к нитритной группе Y—N—O— составила 188,4 и 185,7 кДж/моль соответственно для "спаренного" и "бирадикального" синглетного состояния, а появление на атомах переходного состояния отличной от нуля спиновой плотности несущественно энергетически стабилизирует ПС (менее 3,0 кДж).

Рассчитанная энергия стабилизации пяти новых изомерных структур OON(H)O составила 10—50 кДж/моль относительно ПС гидридного переноса (см. табл. 2), что указывает на их сравнительно

Рис. 2. Данные квантово-химического $\text{B3LYP/6-311++G(3df,3pd)}$ расчета геометрической структуры пяти новых оксо-изомеров азотной кислоты (длины связей в Å, углы в град.)

Т а б л и ц а 2

Данные квантово-химического DFT расчета электронной структуры и термодинамических параметров оксо-изомеров OON(H)O

Молекулярная система (симметрия, электронное состояние)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd) расчет*				
	Геометрические характеристики, Å	Энергетические и термодинамические характеристики			
		Полная энергия E_{tot} , ат. ед. и энергия нулевых колебаний E_0 , кДж/моль	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$C_{p,298}^0$, Дж/(моль·К)
<i>цис</i> -OONOН- <i>транс</i> (C_S-^1A') Рис. 2, а	$r(\text{H}-\text{O}3) = 0,97$ $r(\text{O}1-\text{O}2) = 1,31$ $r(\text{N}-\text{O}2) = 1,26$ $r(\text{N}-\text{O}3) = 1,34$	$E_{tot} = -280,893265$ $E_0 = 65,0$	+151,8	267,8	55,28
<i>транс</i> -OONOН- <i>транс</i> (C_S-^1A') Рис. 2, б	$r(\text{H}-\text{O}3) = 0,97$ $r(\text{O}1-\text{O}2) = 1,31$ $r(\text{N}-\text{O}2) = 1,26$ $r(\text{N}-\text{O}3) = 1,36$	$E_{tot} = -280,883892$ $E_0 = 62,6$	+182,3	270,5	59,25
<i>транс</i> -OONOН- <i>цис</i> (C_S-^1A') Рис. 2, в	$r(\text{H}-\text{O}3) = 0,98$ $r(\text{O}1-\text{O}2) = 1,32$ $r(\text{N}-\text{O}2) = 1,27$ $r(\text{N}-\text{O}3) = 1,34$	$E_{tot} = -280,881334$ $E_0 = 61,7$	+188,1	270,0	58,64
<i>цис</i> -OONHO (C_S-^1A') Рис. 2, з	$r(\text{H}-\text{N}) = 1,03$ $r(\text{O}1-\text{O}2) = 1,31$ $r(\text{N}-\text{O}2) = 1,33$ $r(\text{N}-\text{O}3) = 1,20$	$E_{tot} = -280,883889$ $E_0 = 62,4$	+183,9	269,0	55,49
<i>транс</i> -OONHO (C_S-^1A') Рис. 2, д	$r(\text{H}-\text{N}) = 1,04$ $r(\text{O}1-\text{O}2) = 1,34$ $r(\text{N}-\text{O}2) = 1,31$ $r(\text{N}-\text{O}3) = 1,20$	$E_{tot} = -280,881131$ $E_0 = 62,4$	+189,4	270,2	56,59

малую энергетическую стабильность. Отметим также, что электронная структура оксо-изомеров не допускает появления на атомах отличной от нуля спиновой плотности (в спин-поляризованных вариантах расчета), что позволяет считать их классическими изомерами азотной кислоты.

В табл. 3 приведены рассчитанные гармонические колебательные частоты ω оксо-изомеров азотной кислоты на основе квантово-химических расчетов B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Проведенный расчет колебательных частот для оптимизированных структур оксо-изомеров OON(H)O (см. рис. 2), так же как и для ранее известных ее изомеров (см. рис. 1), показывает отсутствие мнимых частот в ИК спектре (см. табл. 3). Это означает, что каждая из этих молекулярных структур характеризуется локальным минимумом на гиперповерхности потенциальной энергии и соответствует стационарному состоянию молекулы HNO₃.

Значения колебательных частот (см. табл. 3) приведены с учетом масштабного множителя 0,9484, который хорошо корректирует рассчитанные гармонические частоты ω_8 и ω_9 к экспериментально наблюдаемым частотам $\nu_8 = 1600$ и 1700 см^{-1} для валентных колебаний N=O и $\nu_9 = 3300$ и 3560 см^{-1} для валентных колебаний O—H *цис*- и *транс*-изомеров пероксиазотистой кислоты соответственно [9].

Особенностью оксо-изомеров OON(H)O является наличие концевой пероксидной группы в структурной формуле O—O—X, что позволяет сравнивать их с пероксидным радикалом OOR. Рассчитанные высокие значения дипольного момента $\mu = 2,5\text{—}4,5\text{Д}$ и пониженная электронная плотность на пероксидном кислороде (см. табл. 3) потенциально характеризуют оксо-

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные заряды атомов q_e , дипольный момент μ (Д) и гармонические колебательные частоты ω (см^{-1}) оксо-изомеров $\text{OON}(\text{H})\text{O}$ (см. рис. 2) в сравнении с *цис*- и *транс*-изомерами ONOON (см. рис. 1) на основе квантово-химического метода $\text{B3LYP/6-311++G(3df,3pd)}$

Молекулярная система HNO_3	Симметрия C_s , рис. 1, з, терм $^1A'$	Симметрия C_1 , рис. 1, б, терм 1A	Симметрия C_s , рис. 2, а, терм $^1A'$	Симметрия C_s , рис. 2, б, терм $^1A'$	Симметрия C_s , рис. 2, в, терм $^1A'$	Симметрия C_s , рис. 2, г, терм $^1A'$	Симметрия C_s , рис. 2, д, терм $^1A'$
$q_e(\text{O}_1)$	-0,51	-0,50	-0,34	-0,36	-0,39	-0,37	-0,46
$q_e(\text{O}_2)$	-0,03	-0,16	+0,08	+0,09	+0,10	-0,04	-0,02
$q_e(\text{O}_3)$	-0,33	-0,20	-0,54	-0,54	-0,45	-0,41	-0,42
$q_e(\text{N})$	+0,33	+0,34	+0,26	+0,26	+0,26	+0,41	+0,48
$q_e(\text{H})$	+0,54	+0,52	+0,54	+0,55	+0,48	+0,41	+0,43
μ	0,96	1,76	3,83	4,26	3,55	4,45	2,46
ω_1	343 (66)*	202 (7,3)*	361 (4,1)*	281 (11)*	281 (0,0)*	309 (3,0)*	230 (24)*
ω_2	350 (6,9)	286 (108)	497 (54,7)	407 (2,9)	403 (35,5)	485 (15,5)	380 (26)
ω_3	488 (30)	344 (6,9)	563 (59,0)	425 (109)	504 (108)	580 (58,3)	621 (1,8)
ω_4	639 (106)	447 (106)	785 (75,7)	630 (3,2)	629 (2,7)	811 (39,2)	823 (45)
ω_5	800 (64)	768 (123)	1008 (113)	991 (325)	984 (311)	898 (40)	873 (99)
ω_6	916 (13)	966 (68,7)	1028 (55)	1110 (2,9)	1102 (3,0)	1006 (128)	1094 (86)
ω_7	1367 (72)	1340 (52)	1130 (148)	1113 (30)	1106 (79)	1371 (49)	1310 (108)
ω_8	1576(200)	1712 (249)	1372 (48)	1389 (73)	1369 (34)	1522 (242)	1539 (327)
ω_9	3339 (39)	3551 (52)	3561 (179)	3586 (208)	3410 (55)	3190(62)	3021 (29)

* В скобках приведены рассчитанные ИК интенсивности (КМ/моль) для каждой частоты колебания. Значения колебательных частот приведены с учетом масштабного множителя 0,9484.

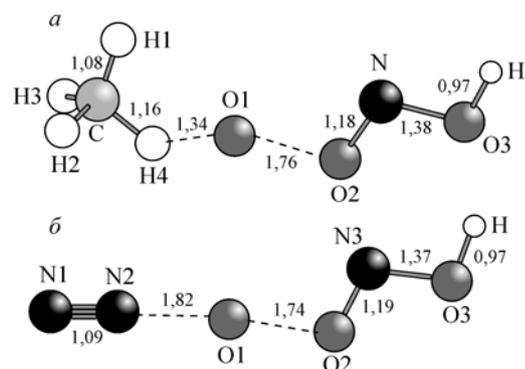
изомеры $\text{OON}(\text{H})\text{O}$ как высоко реакционно-способные в реакциях окисления. Исследование реакционной способности оксо-изомеров азотной кислоты и их возможного участия в реальных процессах окисления субстратов (CH_4 , N_2) представлено в следующем разделе статьи.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОКСО-ИЗОМЕРОВ $\text{OON}(\text{H})\text{O}$ В АКТИВАЦИИ МЕТАНА И МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА

На рис. 3 приведены рассчитанные структуры ПС активации метана (структура *а*) в реакции



и ПС активации молекулярного азота (структура *б*) в реакции



В качестве активного оксо-изомера $\text{OON}(\text{H})\text{O}$ в расчетах рассмотрена *транс*-конфигурация OONOH (см. рис. 2, б).

В табл. 4 приведены результаты квантово-химического DFT расчета полной энергии E_{tot} , энер-

Рис. 3. Данные квантово-химического $\text{B3LYP/6-311++G(3df,3pd)}$ расчета ПС активации метана (структура *а*) в реакции (1) и ПС активации молекулярного азота (структура *б*) в реакции (2). Длины связей приведены в Å

Т а б л и ц а 4

Результаты квантово-химического DFT расчета полной энергии E_{tot} , энергии нулевых колебаний E_0 и энтропии S_{298}^0 для основного состояния молекул и ПС в реакции активации метана оксо-изомером азотной кислоты: $\text{CH}_4 + \text{OONOH} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{OH} + \text{HNO}_2$

Молекулярная система (электронное состояние)	DFT/6-311++G(3df,3pd)		
	Полная энергия E_{tot} , ат. ед.	Энергия нулевых колебаний E_0 , кДж/моль *	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
CH_4 (1A_1)	-40,537394	117,0 (0)	176,6
+			
OONOH ($^1A'$)	-280,883892	62,6 (0)	270,5
↓			
ПС ($^1A'$)	-321,385040	174,3 (1)	375,1
Рис. 3, а	$E_a = 89,9$ кДж/моль **	$i\omega = 600$ см $^{-1}$	
↓			
CH_3 ($^2A''_2$)	-39,858357	78,0 (0)	194,7
+			
OH ($^2\Pi$)	-75,766245	22,2 (0)	178,2
+			
HNO_2 (1A_1)	-205,786516	53,1 (0)	248,1
	$\Delta_r H_{298}^0 = +0,4$ кДж		$\Delta_r S_{298}^0 = +173,5$ Дж/К

* 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.

** Энергия активации E_a и теплота реакции $\Delta_r H$ рассчитаны с учетом энергии нулевых колебаний в приближении: E_a или $\Delta_r H = \Delta_r E_{\text{tot}} + \Delta_r E_0$.

гии нулевых колебаний E_0 и энтропии S_{298}^0 для основного состояния молекул и ПС в реакции (1) взаимодействия метана с *транс*-конфигурацией OONOH . Отметим, что структура ПС характеризует определенный канал реакции при наличии только *одной мнимой частоты* в рассчитанном ИК спектре, как это показано в табл. 4 для реакции (1). Все наши попытки рассчитать канал реакции активации метана с образованием метанола



приводили к структуре ПС с двумя мнимыми частотами в рассчитанном ИК спектре. В связи с чем мы предполагаем, что образование метанола (3) должно проходить в две стадии. На первой стадии процесса происходит активация метана с образованием радикалов метила и гидроксила (1), а затем образование метанола через взаимодействие этих радикалов. Энергия активации всего процесса соответствует активации реакции (1), рассчитанное значение которой составило $E_a = 89,9$ кДж/моль (см. табл. 4). Это можно сравнить с рассчитанной величиной энергии активации метана пероксиазотистой кислотой ONOOH ($E_a = 128,9$ кДж/моль) [19] или азотистой кислотой ONOH ($E_a = 129,7$ кДж/моль) [20], если научиться стабилизировать такие высокоэнергетические изомеры азотной кислоты. Так, теплота образования оксо-изомеров на 130—170 кДж/моль выше, чем для перокси-изомеров, и на 250—300 кДж/моль выше основного состояния азотной кислоты (см. табл. 1 и 2).

Согласно современным экспериментальным данным [5], поиск азотных соединений с высоким энергосодержанием предлагается вести в продуктах быстрого термоллиза азотной кислоты. Авторами [5] показано, что впрыскивание азотной кислоты в воздушную среду при темпе-

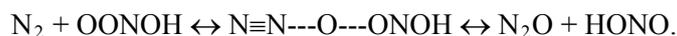
Результаты квантово-химического DFT расчета полной энергии E_{tot} , энергии нулевых колебаний E_0 и энтропии S_{298}^0 для основного состояния молекул и ПС в реакции активации молекулярного азота оксо-изомером азотной кислоты: $\text{N}_2 + \text{OONOH} \leftrightarrow \text{N}\equiv\text{N}-\text{O}-\text{ONOH} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{HONO}$

Молекулярная система (электронное состояние)	DFT/6-311++G(3df,3pd)		
	Полная энергия E_{tot} , ат. ед.	Энергия нулевых колебаний E_0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
N_2 ($^1\Sigma_g$)	-109,567372	14,6 (0)*	191,35
+			
OONOH ($^1A'$)	-280,883892	62,6 (0)	270,5
↓			
ПС ($^1A'$) Рис. 3, б	-390,413101 $E_a = +100,8$ кДж	77,8 (1) $i\omega = 603$ см ⁻¹	253,9
↓			
N_2O ($^1\Sigma_g$)	-184,733347	29,4 (0)	219,3
+			
HONO (1A_1)	-205,786516	53,1 (0)	248,1
	$\Delta_r H_{298}^0 = -174,8$ кДж		$\Delta_r S_{298}^0 = +5,55$ Дж/К

* См. сноску к табл. 4.

ратурах 758—1173 К приводит к 85%-му приросту оксидов азота. Это позволяет предположить возможность образования в продуктах термоллиза азотной кислоты молекул с высоким энергетическим содержанием, способных к активации и окислению молекулярного азота $\text{N}\equiv\text{N}$. Результаты данного исследования показывают, что такими высокоэнергетическими соединениями в продуктах быстрого термоллиза азотной кислоты можно считать оксо-изомеры $\text{OON}(\text{H})\text{O}$.

В табл. 5 приведены результаты квантово-химического DFT расчета полной энергии E_{tot} , энергии нулевых колебаний E_0 и энтропии S_{298}^0 для основного состояния молекул и ПС в реакции взаимодействия молекулярного азота с *транс*-конфигурацией OONOH оксо-изомера азотной кислоты:



Рассчитанная энергия активации этого процесса составляет $E_a = +100,8$ кДж, что сопоставимо с энергией активации метана. Рассчитанная теплота реакции $\Delta_r H_{298}^0 = -174,8$ кДж и энтропия реакции $\Delta_r S_{298}^0 = +5,55$ Дж/К (см. табл. 5) указывает на термодинамическую возможность самопроизвольного протекания реакции окисления молекулярного азота $\text{N}\equiv\text{N}$ при температурах ~ 1000 К, так как энергия Гиббса реакции существенно отрицательна ($\Delta_r G_{1000}^0 \approx -180$ кДж). Энергетический барьер реакции $E_a \approx 100$ кДж также является преодолимым для температур ~ 1000 К.

Таким образом, полученные результаты находят адекватное объяснение экспериментов М.М. Караваева [5] по автокаталитическому использованию паров азотной кислоты в связывании молекулярного азота. Эти результаты могут служить направлением принципиально новых методов связывания атмосферного азота и активации метана, которые являются фундаментальными проблемами для развития химической науки и технологии [21, 22].

Авторы искренне благодарят чл.-корр. НАН Украины Е.С. Рудакова, д.х.н. В.Л. Лобачева и к.х.н. В.П. Третьякова (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины) за помощь в анализе полученных результатов и литературных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Апрощенко В.И., Каргин С.И.* Производство азотной кислоты. – М.: ГОСТИХИМЛИТ, 1962.
2. *Лобачев В.Л., Рудаков Е.С.* // Успехи химии. – 2006. – **75**, № 5. – С. 422 – 444.
3. *Goldstein S., Lind J., Merenyi G.* // Chem. Rev. – 2005. – **105**, N 6. – P. 2457 – 2470.
4. *Рудаков Е.С., Третьяков В.П., Лобачев В.Л. и др.* // Теор. эксперим. химия. – 2006. – **42**, № 5. – С. 295 – 299.
5. *Иванов Ю.А., Караваев М.М.* Способ получения оксидов азота. Пат. РФ 2156730 С1 МПК С01 В21/30, заявл. 27.01.2000.
6. *Becke A.D.* // Phys. Rev. – 1993. – **98**. – P. 5648 – 5652.
7. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**. – P. 785 – 789.
8. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 92/DFT, Revision G.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993.
9. <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
10. *Tsai H.H., Hamilton T.P., Tsai Y.H. et al.* // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 37. – P. 15087 – 15095.
11. *Zhao Y., Houk K.N., Olson L.D.* // J. Phys. Chem. A. – 2004. – **108**. – P. 5864 – 5871.
12. *Lo W.J., Lee Y.P., Tsai Y.H. et al.* // J. Chem. Phys. – 1995. – **103**. – P. 4026 – 4034.
13. *Liang B., Andrews L.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2001. – **123**. – P. 9848 – 9854.
14. *Koppenol W.H., Kissner R.* // Chem. Res. Toxicol. – 1998. – **11**. – P. 87 – 90.
15. *Goldstein S., Squadrito S., Pryor W.A., Czapski G.* // Free Radical Biol. Med. – 1996. – **21**. – P. 965 – 974.
16. *Lymar S.V., Jiang Q., Hurst J.K.* // Biochem. – 1996. – **35**. – P. 7855 – 7861.
17. *Coddington J.W., Wherland S., Hurst J.K.* // Inorg. Chem. – 2001. – **40**. – P. 528 – 532.
18. *Антоновский В.Л., Хурсан С.Л.* Физическая химия органических пероксидов. – М.: ИКЦ "АКАДЕМ-КНИГА", 2003.
19. *Shustov G.V., Spinney R., Rauk A.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – **122**. – P. 1191 – 1199.
20. *Chan W.T., Heck S.H., Pritchard H.O.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – **3**. – P. 56 – 62.
21. *Апрощенко В.И., Алексеев А.М., Засорин А.П. и др.* Технология связанного азота. – Киев: Вища школа, 1985.
22. *Рудаков Е.С.* Реакции алканов с окислителями, метало-комплексами и радикалами в растворах. – Киев: Наукова думка, 1985.