

УДК 539.193+546.173.31

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО СУЩЕСТВОВАНИЯ НОВОГО ИЗОМЕРА N_2O_3 — НИТРИТА НИТРОЗОНИЯ

© 2009 И.И. Захаров^{1,2*}, О.И. Захарова²

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

²Восточно-Украинский национальный университет им. В. Даля, Северодонецкий технологический институт

Статья поступила 5 июня 2008 г.

Квантово-химическим методом функционала плотности DFT/B3LYP с использованием базиса 6-311++G(3df) рассчитаны геометрические, электронные и термодинамические параметры трех известных изомеров молекулярной структуры триоксида диазота N_2O_3 . Рассчитана структура нового изомера $NONO_2$. Из расчета колебательных частот следует, что структура $NONO_2$ характеризуется локальным минимумом потенциальной энергии и соответствует стационарному состоянию изомера N_2O_3 . Для молекулярной структуры $NONO_2$ характерен значительный отрицательный заряд на фрагменте NO_2 и положительный заряд на фрагменте NO . Электронную структуру изомера $NO^+NO_2^-$ можно характеризовать как *нитрит нитрозония*, который может окисляться в нитрит и участвовать в реакции нитрозилирования в соответствии с биогенными характеристиками интермедиата NO_x , предположенного в биологических системах при окислении NO .

Ключевые слова: метод функционала плотности, квантово-химические расчеты, триоксид диазота, изомеры, нитрит нитрозония.

Триоксид диазота N_2O_3 (азотистый ангидрид) — в обычных условиях неустойчивое соединение $N_2O_3 \leftrightarrow \bullet NO + \bullet NO_2$. Наиболее устойчивой формой N_2O_3 является плоская несимметричная структура O_2N-NO (C_s -симметрия), в которой радикал диоксида азота $\bullet NO_2$ слабо связан с радикалом $\bullet NO$ через атомы азота ($r_{N-N} = 1,86 \text{ \AA}$) (рис. 1, а). И хотя это соединение практического применения пока не находит, тем не менее оно является промежуточным продуктом в многочисленных превращениях окислов азота. С учетом этого, любые схемы и механизмы реакций окисления в присутствии окислов азота требуют знаний об особенностях электронного

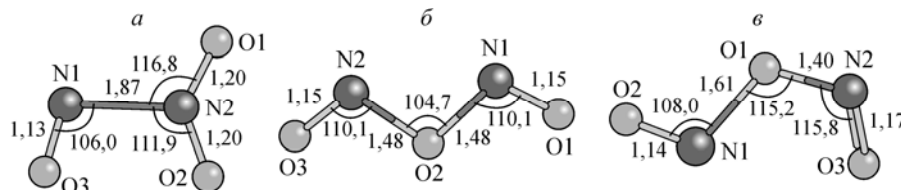


Рис. 1. Данные квантово-химического B3LYP/6-311++G(3df) расчета геометрической структуры стабильных изомеров молекулы N_2O_3 : а — структура характеризуется симметрией C_s (атомы лежат в одной плоскости), б — C_{2v} (имеется две плоскости симметрии), в — концевые атомы кислорода O2 и O3 не лежат в плоскости $N_1O_1N_2$ (симметрия C_1); рассчитанные торсионные углы: $\tau_{O_2N_1O_1N_2} = 186,6^\circ$, $\tau_{O_3N_2O_1N_1} = 17,0^\circ$

* E-mail: zvonu@rambler.ru

и молекулярного строения N_2O_3 . Например, вопреки хорошо известной стадии



в производстве азотной кислоты, физиологическое окисление NO кислородом в воде образует *нитриты* (производные азотистой кислоты), а не *нитраты* (производные азотной кислоты) [1]. Предполагается, что в физиологической системе образуется особая форма N_2O_3 [2] как вторичный продукт реакции (1): $NO + NO_2 \rightarrow N_2O_3$. Согласно исследованиям [2, 3], это должен быть до сих пор неизвестный реакционно-способный интермедиат NO_x , который "может окисляться в нитрит и должен участвовать в нитрозилировании" [1].

На основании этих экспериментальных результатов в данной работе предпринята попытка теоретического поиска молекулярной структуры нового изомера триоксида диазота N_2O_3 в виде *нитрита нитрозония* $NONO_2$. Аналогичная структура изомера тетраоксида диазота N_2O_4 в виде *нитрата нитрозония* $NONO_3$ недавно представлена нами в работе [4].

Как и в сообщении [4], нами использован метод молекулярных орбиталей (МО) в теории функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP. В базисе 6-311++G(3df) с оптимизацией геометрии проведен квантово-химический расчет всех трех известных изомеров молекулярной структуры N_2O_3 . Рассчитанные значения структурных, электронных и термодинамических параметров приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Экспериментальные геометрические и термодинамические параметры известны только для наиболее устойчивой несимметричной структуры O_2N-NO (см. рис. 1, а и табл. 1). Она наблюдается как в газовой фазе [5], так и в низкотемпературных матрицах [6], тогда как менее устойчивая симметричная форма $ONONO$ (см. рис. 1, б) и недавно обнаруженная *цис—транс*-форма (см. рис. 1, в) охарактеризованы только в низкотемпературных матрицах [6, 7].

Здесь важно отметить, что *основное* состояние N_2O_3 (см. рис. 1, а) формируется при взаимодействии радикалов $\bullet NO_2$ (2A_1) и $\bullet NO$ ($^2\Pi$) в их *основных* состояниях через спаривание спинов на связи N—N. Формирование симметричной формы $ONONO$ и *цис—транс*-формы N_2O_3 происходит при взаимодействии радикала $\bullet NO$ ($^2\Pi$) в *основном* состоянии и радикала $\dot{N}O_2$ (2B_2) в *первом возбужденном* состоянии 2B_2 , для которого характерна локализация неспаренного электрона на атомах кислорода [8]. Именно поэтому в этих структурах $ON-ONO$ формируется связь N—O, а не N—N.

Как следует из наших расчетов (см. табл. 1, рис. 2), образование новой формы $NONO_2$ также происходит через взаимодействие $\bullet NO$ ($^2\Pi$) в *основном* состоянии и $\dot{N}O_2$ (2B_2) в *возбужденном* состоянии 2B_2 с образованием двух связей N—O. Согласно расчетам B3LYP/6-311++G(3df) (см. табл. 1), энергетическая стабильность изомера $NONO_2$ на 12 кДж/моль превосходит стабильность *цис—транс*-формы N_2O_3 . Проведенный расчет колебательных частот для оптимизированной структуры изомера $NONO_2$, так же как и для трех ранее известных изомеров, показывает отсутствие мнимых частот в ИК спектре (табл. 2). Это означает, что молекулярная структура $NONO_2$ характеризуется локальным минимумом на гиперповерхности потенциальной энергии и соответствует стационарному состоянию молекулы N_2O_3 .

Как видно из результатов расчета в табл. 2, для молекулярной структуры $NONO_2$ характерен значительный отрицательный заряд на фрагменте NO_2^q ($q = -0,31e$) и положительный заряд на фрагменте NO^q ($q = 0,31e$). Рассчитанный дипольный момент в газовой фазе составляет 2,9 Д и является наибольшим из всех изомеров N_2O_3 . Наибольший рассчитанный дипольный момент и наибольшее рассчитанное значение энтропии $S_{298}^0 = 305,3$ Дж/(моль·К) из всех изомеров N_2O_3 , по нашему мнению, должно способствовать его преимущественному формированию в жидкой фазе биологических систем за счет эффекта сольватации.

Таким образом, рассчитанную электронную структуру нового изомера $NONO_2$ можно характеризовать как *нитрит нитрозония*, который может окисляться в нитрит (NO_2^-) и участвовать в реакции нитрозилирования (электрофильная реакция под действием NO^+) в соответствии с биогенными характеристиками интермедиата NO_x , предложенного в биологических системах при окислении NO [1—3].

Т а б л и ц а 1

Данные квантово-химического DFT-расчета электронной структуры и термодинамических параметров изомеров молекулы N₂O₃

Молекулярная система (симметрия, электронное состояние)	B3LYP/6-311++G(3df) расчет*			
	Геометрический параметр, Å	Энергетические и термодинамические характеристики		
		Полная энергия E_t , ат. ед., и энергия нулевых колебаний, E_0 , кДж/моль	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
N ₂ O ₃ (C _s - ¹ A') Рис. 1, а	$r(\text{N1—N2})$ 1,868 (1,864)	E_t -335,109821	86,5**	299,45
	$r(\text{N1—O3})$ 1,130 (1,142)	E_0 45,55	(86,6)	(314,7)
	$r(\text{N2—O1})$ 1,198 (1,217)	(42,54)		
	$r(\text{N2—O2})$ 1,198 (1,202)			
N ₂ O ₃ (C _{2v} - ¹ A ₁) Рис. 1, б	$r(\text{N1—O1})$ $r(\text{N2—O1})$ 1,484	E_t -335,103604	97,9	295,5
	$r(\text{N1—O2})$ $r(\text{N2—O3})$ 1,153	E_0 40,65		
N ₂ O ₃ (C ₁ - ¹ A) Рис. 1, в	$r(\text{N1—O1})$ 1,611	E_t -335,097588	125,8	291,5
	$r(\text{N1—O2})$ 1,135	E_0 52,78		
	$r(\text{N2—O1})$ 1,397			
	$r(\text{N2—O3})$ 1,173			
N ₂ O ₃ (C _s - ¹ A') Рис. 2	$r(\text{N1—O1})$ 1,11	E_t -335,098113	113,8	305,3
	$r(\text{N1—O2})$ 2,12	E_0 42,1		
	$r(\text{N2—O2})$ 1,23			
	$r(\text{N1—N2})$ 2,50			
N ₂ (¹ Σ _g)	$r(\text{N—O})$ 1,090 (1,097)	E_t -109,567372	0,0	191,35
		E_0 14,63	(0,0)	(191,50)
O ₂ (³ Σ _g)	$r(\text{O—O})$ 1,203 (1,207)	E_t -150,379488	0,0	204,90
		E_0 9,84	(0,0)	(205,04)

* В скобках приведены значения экспериментальных данных: <http://webbook.nist.gov/chemistry>.

** Теплота образования изомеров N₂O₃ рассчитана относительно энергетического уровня N₂(¹Σ_g) + 3/2O₂(³Σ_g) с учетом нулевых колебаний E_0 : $\Delta H = \Delta E_t + \Delta E_0$. Используемые соотношения энергетических единиц: 1 ат. ед. = 627,544 ккал; 1 ккал = 4,184 кДж.

Возможность стабилизации *нитрита нитрозония* NONO₂ в реакции окисления NO в биологических системах открывает новые представления о возможном механизме реакции (1).

Хорошо известно, что тримолекулярная реакция (1) является реакцией второго порядка по NO и первого порядка по кислороду как в жидкой [3], так и в газовой фазе [9]. 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 пока не находит общего признания [9, 10].

Основная схема механизма, предложенная для объяснения аномалии температурной зависимости скорости реакции (1), исходит из того, что в реакцию с кислородом вступают лишь диме-

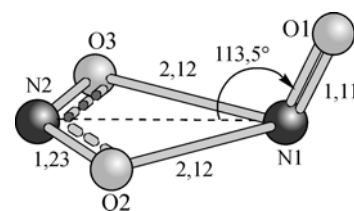


Рис. 2. Данные квантово-химического B3LYP/6-311++G(3df) расчета геометрической структуры нового изомера молекулы N₂O₃ (C_s-симметрия) типа нитрита нитрозония NONO₂

Заряды атомов q_e , дипольный момент μ (Д) и гармонические колебательные частоты ω (см^{-1}) изомеров молекулы N_2O_3 на основе квантово-химических расчетов B3LYP/6-311++G(3df)

Молекулярная система N_2O_3	Симметрия C_s Рис. 1, а, терм ${}^1A'$	Симметрия C_{2v} Рис. 1, б, терм 1A_1	Симметрия C_1 Рис. 1, в, терм 1A_1	Симметрия C_s Рис. 2, терм ${}^1A'$
$q_e(\text{N}_1)$	+0,195	+0,37	+0,381	+0,38
$q_e(\text{N}_2)$	+0,604	+0,37	+0,302	+0,29
$q_e(\text{O}_1)$	-0,367	-0,38	-0,314	-0,07
$q_e(\text{O}_2)$	-0,408	-0,18	-0,096	-0,30
$q_e(\text{O}_3)$	-0,024	-0,18	-0,273	-0,30
μ	2,39	0,49	1,61	2,88
ω_1	135 (A'') 0,5*	130 (B_1) 0,0*	71 (A) 3,1*	89 (A'') 5,1*
ω_2	199 (A') 0,6	225 (A_2) 0,0	127 (A) 188,6	192 (A') 1,0
ω_3	272 (A') 28,2	235 (A_1) 0,1	209 (A) 27,7	274 (A') 21,4
ω_4	442 (A'') 7,8	343 (B_2) 1066	248 (A) 321	312 (A'') 4,2
ω_5	590 (A') 22,6	394 (A_1) 4,4	435 (A) 37,9	538 (A') 16,7
ω_6	778 (A') 41,0	699 (B_2) 0,1	764 (A) 137	826 (A') 0,1
ω_7	1306 (A') 265	961 (A_1) 37,7	876 (A) 56,1	1239 (A') 96,3
ω_8	1622 (A') 410	1697 (B_2) 572	1603 (A) 262	1289 (A') 269
ω_9	1840 (A') 448	1747 (A_1) 0,2	1806 (A) 372	1919 (A') 790

* Рассчитанные значения ИК-интенсивности указаны для каждой частоты колебания (и типа симметрии), значения колебательных частот приведены с учетом масштабного множителя 0,9484, который хорошо корректирует рассчитанные характеристические частоты N_2O_3 к наблюдаемым: $\omega_9 = 1832 \div 1839 \text{ см}^{-1}$ для основного состояния, $\omega_8 = 1687 \div 1697 \text{ см}^{-1}$ для симметричного состояния и $\omega_4 = 243 \text{ см}^{-1}$ для *цис—транс*-состояния [<http://webbook.nist.gov/chemistry>].

ры $(\text{NO})_2$, вероятность образования которых с повышением температуры уменьшается:



В химико-технологической литературе по производству азотной кислоты [11, 12] отдается предпочтение механизму с образованием промежуточного соединения NO_3 (или комплекса $\text{ON} \cdot \text{O}_2$):



На основе ИК-спектроскопического исследования реакции окисления NO в аргоновой матрице при низкой температуре 10 К и идентификации в продуктах реакции (1) пероксирадикала OONO , авторы работ [13, 14] предложили новый молекулярный механизм окисления NO с участием интермедиата OONO :



Экспериментальное наблюдение ИК поглощения в области 1840 см^{-1} [13—15] 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 поглощения в области 1840 см^{-1} увеличивалась перед появлением NO_2 и впоследствии уменьшалась пропорционально увеличению концентрации NO_2 [13, 14]. В качестве наблюдаемого интермедиата авторами [13, 14] было предположено фор-

мирование несимметричного радикала NO₃ со структурой пероксинитрита OONO (²A'') в реакции окисления NO по схеме 4а—4б. Рассчитанная структура такого интермедиата OONO (²A'') методом MP2/6-31G* [10] оказалась энергетически менее стабильной относительно реагентов NO (²Π) + O₂ (³Σ_g) всего на ≈50 кДж, а оценка возможных колебательных частот двойной связи N=O в *цис*-структуре пероксинитрита O—O—N=O (²A'') совпадала с областью 1840 см⁻¹ [15]. Все это сформировало точку зрения, что пероксирадикал •OONO (²A'') может являться хорошим претендентом для интермедиата в реакции окисления NO. Тем не менее родоначальники обнаруженного ИК поглощения в области 1840 см⁻¹ [13, 14] впоследствии опубликовали опровержение своей интерпретации промежуточного продукта OONO: "Систематическая ошибка в обработке данных привела к неправильной интерпретации ИК спектра, поэтому наблюдаемая полоса 1840 см⁻¹ **должна быть отнесена к N₂O₃**, а не к OONO" [16].

Если принять во внимание, что N₂O₃ формируется только в продуктах реакции 2NO + O₂ → 2NO₂ через спаривание радикалов •NO и •NO₂, т.е. не может характеризоваться как интермедиат реакции, то вопрос о структуре промежуточной формы реакции окисления NO остается открытым. Для того чтобы прояснить эту запутанную ситуацию потребовались более детальные исследования продуктов реакции 2NO + O₂ с учетом изотопного обмена. В работе [15] были проанализированы ИК спектры поглощения различных форм N₂O_x в аргоновой матрице при температуре 10 К для продуктов двух реакций: ¹⁴N¹⁶O + ¹⁶O₂ и ¹⁴N¹⁶O + ¹⁸O₂.

В экспериментах ¹⁴N¹⁶O + ¹⁸O₂ полоса поглощения 1838 см⁻¹ оказалась меньше по интенсивности, чем в экспериментах ¹⁴N¹⁶O + ¹⁶O₂, и появилась новая полоса поглощения при 1788 см⁻¹. Учитывая, что интегральная интенсивность полосы 1838 см⁻¹ в экспериментах ¹⁴N¹⁶O + ¹⁶O₂ соответствует сумме интенсивностей двух полос (1838 см⁻¹ и 1788 см⁻¹) в экспериментах ¹⁴N¹⁶O + ¹⁸O₂, авторы приходят к важному выводу о том, что поглощение в области 1840 см⁻¹, обнаруженное в работах [13, 14] для реакции с ¹⁶O₂, соответствует *двум молекулярным формам*. Причем одна из них проявляет изотопный сдвиг высокочастотного колебания N=O (Δν ≈ 50 см⁻¹), а другая не проявляет.

Таким образом, удалось устранить противоречие работ [13, 14], что полоса поглощения в области 1840 см⁻¹ может менять свою интенсивность в соответствии со свойствами *промежуточной формы* реакции окисления NO и в то же время характеризовать высокочастотное колебание связи N=O в молекулярной форме *вторичного продукта реакции* N₂O₃. Ведь это было наложение полос поглощения для N₂O₃ и интермедиата реакции окисления NO.

Далее Батиа и Холл [15] установили, что когда матрицу с продуктами реакции ¹⁴N¹⁶O + ¹⁸O₂ подогревали до 15 К, полоса поглощения 1838 см⁻¹ исчезала полностью и не появлялась при охлаждении, что указывало на очень слабую связь в этой молекулярной структуре. В то же время полоса поглощения 1788 см⁻¹ не изменяла свою интенсивность, указывая на более прочную молекулярную форму. В случае же, когда матрично-изолированные продукты реакции ¹⁴N¹⁶O + ¹⁶O₂ подогревались до 15 К, то полоса поглощения 1838 см⁻¹ не исчезала полностью, а лишь уменьшалась по интенсивности.

Все эти данные неопровержимо доказывают, что в ходе реакции окисления NO формируются *две молекулярные структуры* с высокочастотной 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 является более стабильной и проявляет изотопный сдвиг высокочастотного колебания N=O (Δν ≈ 50 см⁻¹).

Этот вывод, очень важный для интерпретации механизма окисления NO, сделан в работе [15]. Однако при соотнесении этих двух полос с возможными молекулярными структурами авторы [15] делают непростительную ошибку — полосу поглощения с характеристиками интермедиата реакции соотносят с триоксидом азота N₂O₃, являющимся *вторичным продуктом реакции* окисления NO, а полосу более устойчивой формы, претерпевающей изотопный сдвиг, относят к пероксирадикалу •OONO как *интермедиат реакции* окисления NO. В подтверждение такой интерпретации авторы ссылаются на свои расчеты частот колебаний радикала ¹⁶O¹⁶O¹⁴N¹⁶O как интермедиата реакции ¹⁶O₂ + ¹⁴N¹⁶O и радикала ¹⁸O¹⁸O¹⁴N¹⁶O как интермедиата

реакции $^{18}\text{O}_2 + ^{14}\text{N}^{16}\text{O}$: "рассчитанная частота N=O колебаний соответствует 1840 см^{-1} , а изотопный сдвиг составляет 50 см^{-1} " [15].

Наиболее детальное квантово-химическое исследование пероксирадикала $\bullet\text{OONO}$ недавно проведено в работе [17]. 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, неэмпирическим расчетом с наиболее полным учетом электронной корреляции показано, что молекулярная структура радикала OONO не имеет минимума на потенциальной поверхности и не может быть обнаружена экспериментально. На основании этих исследований авторы [17] делают вывод, что *все предыдущие расчеты стабильной структуры OONO являются артефактом из-за недостаточно полного учета электронной корреляции, а все экспериментально наблюдаемые ее характеристики (ИК полоса поглощения в области 1840 см^{-1} и изотопный сдвиг $\approx 50\text{ см}^{-1}$) в продуктах реакции окисления NO должны быть отнесены к другой молекулярной структуре.*

Такой другой молекулярной структурой, по нашему мнению, может быть вторичный продукт реакции окисления NO — триоксид азота N_2O_3 . Ведь проявление высокочастотной полосы поглощения для основного состояния N_2O_3 в области 1840 см^{-1} признается всеми авторами экспериментальных исследований [13—16]. Однако для N_2O_3 считается невозможным фактом проявление изотопного сдвига $\Delta\nu \approx 50\text{ см}^{-1}$ во вторичном продукте реакции $^{18}\text{O}_2 + ^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. Ведь первичный продукт этой реакции NO_2 будет соответствовать изомеру $^{18}\text{O}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, а его последующее взаимодействие с реагентом $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ по схеме взаимодействия *основных состояний* $\bullet\text{NO}_2 + \bullet\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$ может дать только один изомер: $^{18}\text{O}^{16}\text{ON—N}^{16}\text{O}$. В нем не происходит изотопного замещения в связи N=O и, соответственно, не должно наблюдаться изотопного сдвига $\Delta\nu \approx 50\text{ см}^{-1}$ высокочастотного колебания связи N=O. Это полностью подтверждается экспериментальными данными, полученными в работе [18]: ИК спектр поглощения N_2O_3 , полученный через реакцию $\text{NO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$ при использовании различных изотопов NO_2 (N^{18}O_2 или $\text{N}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$) не дает изотопного сдвига высокочастотной полосы поглощения 1839 см^{-1} . Именно это обстоятельство заставило авторов [15] соотнести N_2O_3 с неустойчивой молекулярной структурой, которая в ИК спектре характеризуется полосой поглощения 1838 см^{-1} и не проявляет изотопного сдвига колебания N=O. Но описание "когда матрица с продуктами реакции $^{14}\text{N}^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}_2$ подогревалась до 15 К и полоса поглощения 1838 см^{-1} полностью исчезала" [15] не может соответствовать структуре N_2O_3 , которая стабильна не только в низкотемпературных матрицах [6], а даже в газовой фазе [5]!

Таким образом, мы приходим к выводу, что образующаяся в ходе реакции окисления NO стабильная молекулярная структура с высокочастотной полосой поглощения в области 1840 см^{-1} и изотопным сдвигом ($\Delta\nu \approx 50\text{ см}^{-1}$) должна соответствовать N_2O_3 . Осталось только понять, каким образом в продуктах реакции $^{14}\text{N}^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}_2$ может получиться изомер $^{18}\text{O}=\text{N—N}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, который способен проявить изотопное смещение колебания N=O.

Основываясь на результатах данной работы, что в реакции окисления NO получается первичный продукт NO_2 (2B_2) в *первом возбужденном состоянии* 2B_2 , можно предложить следующую схему формирования вторичного продукта N_2O_3 , наблюдаемого в низкотемпературных матрицах после реакции окисления NO:

а) первоначальное взаимодействие NO_2 (2B_2) с NO приводит к формированию структуры N_2O_3 с двумя эквивалентными связями N—O (*структура нитрита нитрозония*, изомер $\text{N}^{18}\text{O}^{16}\text{O—N}^{16}\text{O}$);

б) далее эта структура трансформируется в более стабильную *структуру симметричного изомера* N_2O_3 (изомер $^{18}\text{O—N—}^{16}\text{O—N—}^{16}\text{O}$);

в) далее структура симметричного N_2O_3 трансформируется в *структуру основного состояния* ON—NO_2 (при этом может возникнуть три изомера: с вероятностью 50 % изомер $^{18}\text{O}=\text{N—N}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, с вероятностью 25 % изомеры $^{18}\text{O}^{16}\text{ON—N}^{16}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{18}\text{ON—N}^{16}\text{O}$).

Возможность процессов взаимопревращений всех ранее наблюдаемых изомеров N_2O_3 между собой в низкотемпературных матрицах хорошо известна [7, 18]. Результаты V3LYP/6-311++G(3df) расчета колебательных частот трех изомеров основного состояния ON—NO_2

показали, что высокочастотное колебание ω_9 для изомеров $^{18}\text{O}^{16}\text{ON}=\text{N}=\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{18}\text{ON}=\text{N}=\text{O}$ не проявляет изотопного сдвига колебания $\text{N}=\text{O}$, а изотопный сдвиг $\Delta\omega_9 = 50 \text{ см}^{-1}$ характерен для изомера $^{18}\text{O}=\text{N}-\text{N}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$. Другими словами, предложенная в данной работе возможность стабилизации изомера N₂O₃ с молекулярной структурой нитрита нитрозония с последующей поэтапной трансформацией в основное состояние через симметричный изомер



может согласованно объяснить все экспериментальные результаты реакции окисления NO, полученные в работе [15].

Как сказано выше, на реальную возможность существования нитрита нитрозония NONO₂ указывают результаты исследований окисления NO в биологических системах [1—3]. Конкретных сообщений об экспериментальном наблюдении такого изомера N₂O₃ в литературе нет. Однако, анализируя экспериментальные данные ИК спектров продуктов реакции окисления NO в низкотемпературной матрице (O₂) [19, 20], 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 ассоциатов (NO)₂. Все это приводит к некоторому сдвигу характеристических частот молекулярных структур относительно их значений в матрицах (N₂) и (Ar) [20]. Этот сдвиг частот авторы [20] приписывают некоторому стабилизирующему взаимодействию молекулярных структур с матрицей (O₂). Так, характеристическая частота NO, замороженного в кислородной матрице (O₂), проявляется при 1866 см⁻¹, а в (N₂) и (Ar) при 1878 см⁻¹ и 1875 см⁻¹ соответственно [20]. **Важно отметить, что в кислородной матрице также проявляется молекулярная структура с более высокочастотным поглощением N=O, чем для NO, а именно, в области 1889÷1899 см⁻¹ [19, 20].** Эта полоса поглощения всегда наблюдается только в первый момент реакции окисления NO, а затем происходит ее распад. Таким образом, молекулярная структура, соответствующая этому ИК поглощению, определенно соответствует продукту реакции 2NO + O₂ → 2NO₂, который является неустойчивым и трансформируется в другие продукты реакции. Более высокочастотное ИК поглощение по сравнению с NO позволяет характеризовать такую структуру как молекулярный комплекс нитрозония (NO⁺). С электронной точки зрения удаление электрона с разрыхляющей π*-орбитали NO должно приводить к упрочнению связи N—O и, соответственно, к высокочастотному сдвигу валентного колебания N=O. Как следует из табл. 2, рассчитанная характеристическая частота в газовой фазе для нитрита нитрозония соответствует более высокочастотному колебанию $\omega_9 = 1919 \text{ см}^{-1}$, чем для NO в газовой фазе (1904 см⁻¹ [10]). Заметим, что характеристическая частота NO в кислородной матрице проявляется при 1866 см⁻¹ [20]. Все это позволяет нам интерпретировать экспериментальные результаты [19, 20] с ИК поглощением в области 1889÷1899 см⁻¹ как проявление молекулярной структуры нового изомера N₂O₃ — нитрита нитрозония NONO₂, соответствующей вторичному продукту окисления NO в кислородной матрице через реакцию NO₂ + NO → NONO₂.

Авторы искренне благодарят А.В. Арбузникова (Вюрцбургский университет, Германия) за помощь в анализе литературных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Недоспасов А.А., Беда Н.В. // Природа. — 2005. — № 7. — С. 35 — 42.
2. Wink D.A., Darbeshire J.F., Nims R.W. et al. // Chem. Res. Toxicol. — 1993. — 6. — P. 23 — 27.
3. Wink D.A., Nims R.W., Darbeshire J.F. et al. // Ibid. — 1994. — 7. — P. 519 — 525.
4. Захаров И.И., Колбасин А.И., Захарова О.И. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2008. — 44, № 1. — С. 24 — 29.
5. Bibart C.H., Ewing G.E. // J. Chem. Phys. — 1974. — 61. — P. 1293 — 1299.
6. Nour E.M., Chen L.-H., Laane J. // J. Phys. Chem. — 1983. — 87. — P. 1113 — 1120.
7. Lee C., Lee Y.-P., Wang X., Qin Q.-Z. // J. Chem. Phys. — 1998. — 109. — P. 10446 — 10455.

8. Захаров И.И., Колбасин А.И., Захарова О.И. и др. // Укр. хим. журн. – 2007. – **73**, № 5-6. – С. 91 – 100.
9. Tsukahara H., Ishida T., Mayumi M. // Nitric Oxide. – 1999. – **3**, N 3. – P. 191 – 198.
10. McKee M.L. // J. Amer. Chem. Soc. – 1995. – **117**. – P. 1629 – 1637.
11. Атрощенко В.И., Алексеев А.М., Засорин А.П. и др. Технология связанного азота. – Киев: Вища школа, 1985.
12. Химическая технология неорганических веществ (Книга 1). / Под ред. Т.Г. Ахметова. – М.: Высшая школа, 2002.
13. Guillory W.A., Johnston H.S. // J. Chem. Phys. – 1965. – **42**. – P. 2457 – 2561.
14. Guillory W.A., Johnston H.S. // J. Amer. Chem. Soc. – 1963. – **85**. – P. 1695 – 1696.
15. Bhatia S.C., Hall J.H. // J. Phys. Chem. – 1980. – **84**, N 24. – P. 3255 – 3259.
16. Morris E.D., Johnston H.S. // J. Chem. Phys. – 1967. – **47**. – P. 4282.
17. Eisfeld W., Morokuma K. // Ibid. – 2003. – **119**. – P. 4682 – 4688.
18. Varette E.L., Pimentel G.C. // Ibid. – 1971. – **55**. – P. 3813 – 3821.
19. Louis R.V. St., Crawford B. // Ibid. – 1965. – **42**. – P. 857 – 864.
20. Smith G.R., Guillory W.A. // J. Mol. Spectroscop. – 1977. – **68**. – P. 223 – 235.