

УДК 541.14+544.18

## ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФИДА ТРИПЛЕТНЫМИ НИТРОСОЕДИНЕНИЯМИ

© 2023 г. С. В. Зеленцов<sup>а</sup>, Д. В. Овсянников<sup>а, \*</sup>, А. Пыслару<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский нижегородский университет им. Н.И. Лобачевского”, пр. Гагарина, 23, Н. Новгород, 603022 Россия

\*E-mail: ovsyannikov@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 20.01.2023 г.

После доработки 16.03.2023 г.

Принята к публикации 17.03.2023 г.

Рассматривается механизм переноса атома кислорода между молекулами нитросоединения и диметилсульфида в триплетном состоянии. Этот путь реакции может быть одним из возможных в реакции фотохимического окисления серосодержащего соединения. Квантово-химическое моделирование показало, что подобная реакция возможна, при этом обладает достаточно низкой энергией активации. Структуры переходных состояний реакции обладают практически одинаковым строением в различных растворителях. Вычисление спиновых плотностей и зарядов на атомах в переходных состояниях говорит в пользу того, что существенного разделения зарядов не наблюдается. Это также подтверждают вычисления активационных параметров реакции переноса кислорода при участии различных растворителей. При увеличении диэлектрической проницаемости среды растворителя энергии активации практически не меняются. Все полученные данные могут говорить в пользу радикального механизма переноса атома кислорода при участии триплетного нитросоединения.

**Ключевые слова:** нитросоединения, диметилсульфид, фотохимия, квантовая химия, триплетное состояние

DOI: 10.31857/S0023119323040162, EDN: QOBYZE

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Хорошо известно, что нитросоединения (НС) под действием света легко переходят в одно из возбужденных синглетных состояний, и затем, благодаря интеркомбинационной конверсии (ИКК), легко переходят в триплетное состояние с квантовым выходом до 0.67 [1]. Наряду с этим фактом известно о сравнительно малых временах ИКК для некоторых НС [2].

Ранее нами в качестве фотохимических окислителей были предложены НС [3, 4]. Была предложена реакционная схема, включающая перенос атома водорода к молекуле НС в триплетном состоянии. Предполагалось, что эта реакция является радикальной. В пользу этого говорит квантово-химическое исследование, на основании которого получены структуры переходных состояний реакций с участием различных молекул НС и аминов. При этом, структура переходных состояний была примерно одинаковой. Кроме того, в работе [5] изу-

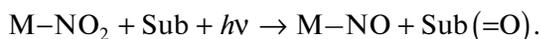
чался перенос электронной плотности с участием молекулы НС и сероводорода. Продемонстрировано, что переноса не происходит. Это может говорить о возможном участии радикалов в реакции. В рассмотрение не был включен вариант переноса атома кислорода от триплетного НС к молекуле субстрата.

В работе [6] описан пример фотохимического переноса атома кислорода посредством N-окисей. Наличие и большая роль ИКК в фотохимии нитрозосоединений, в частности, HNO и CH<sub>3</sub>NO, продемонстрированы в работах [7–9]. Она обеспечивает быстрый переход от <sup>3</sup>RNO к <sup>1</sup>RNO.

Согласно квантово-химическим расчетам [10, 11] в реакции Me<sub>2</sub>S с *cis*-ONOO<sup>-</sup> переносится атом O через равновесное образование комплекса [Me<sub>2</sub>S...ONOO<sup>-</sup>] и последующий разрыв связи O–O на скорость определяющей стадии



Недавно [12] появилась работа, в которой упоминается возможность протекания реакции



Авторы связывают перенос атома кислорода с превращением нитратов в молекулярный азот в растениях под действием солнечного света.

Анализ литературных источников приводит к необходимости подтверждения механизма пере-

носа атома кислорода в качестве одного из возможных способов фотохимического восстановления  $HC$ .

## МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Целью данной работы является изучение процесса переноса атома кислорода от молекулы  $HC$  в триплетном состоянии на атом серы. Нами предложена реакционная схема



где  $R$  — заместитель. В реакцию вступает триплетное  $HC$  и молекула диметилсульфида в основном состоянии. В результате переноса атома кислорода образуется молекула диметилсульфок-

сида и нитрозосоединение. В качестве заместителей были выбраны  $H$ ,  $Me$ ,  $Ph$ , а также замещенные производные бензола.

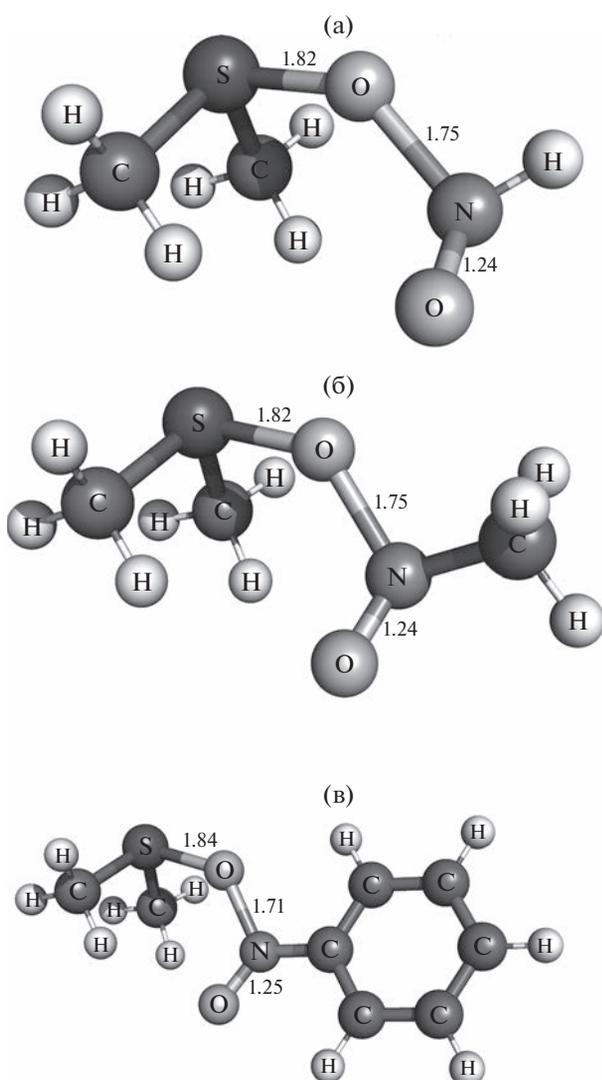
Для моделирования этого процесса был выбран метод BP86/def2-SVP, реализованный в программе *orca* версии 5.0.3 [13]. Результаты экспериментов получены с использованием узла кластера Intel Sandy Bridge E5-2660 2.2 GHz, 64GB RAM, работающего под управлением ОС Linux CentOS 7.2. Авторы считают применение функционала BP86 достаточным для достижения поставленной перед работой цели. Изображения подготовлены в программе *PyMol* [15].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны вычисленные структуры переходных состояний (ПС) для реакций в системах  ${}^3\{(CH_3)_2S\dots RNO_2\}$ . Цифрами рядом со связями указаны их длины в ангстремах. С увеличением размера заместителя строение ПС существенно не изменяется. Перенос атома кислорода идет по траектории, представляющую собой прямую линию. В табл. 1 приведены основные геометрические параметры этих ПС.

Из приведенных выше данных можно сделать вывод о том, что перенос атома кислорода осуществляется по траектории, близкой к прямой линии между атомами азота и серы. Механизм такого переноса может включать образование нитрозосоединения в триплетном состоянии и диметилсульфоксида в синглетном состоянии. Указанный механизм подтверждается распределением спиновой плотности в ПС (см. табл. 2).

Действительно, значимые по величине спиновые плотности подчиняются отношению  $\rho(N) > \rho(O) > \rho(S) > \rho(O)$ . В случае нитробензола наблюдается незначительные спиновые плотности на атомах углерода в кольце, что говорит о частичном смещении спиновой плотности на кольцо (их величина в интервале 0.1–0.2 по абсолютной величине, в табл. 2 они не показаны). Таким образом, в результате переноса атома кислорода



**Рис. 1.** Переходные состояния для реакции триплетных нитросоединений с диметилсульфидом: а —  ${}^3\{HNO_2 + (CH_3)_2S\}$ , б —  ${}^3\{CH_3NO_2 + (CH_3)_2S\}$ , в —  ${}^3\{C_6H_5NO_2 + (CH_3)_2S\}$ .

**Таблица 1.** Геометрические характеристики переходных состояний в реакциях переноса атомов кислорода в системе  ${}^3\{(\text{CH}_3)_2\text{S}\dots\text{RNO}_2\}$  полученные методом BP86/def2-SVP

R	B(C–S)	B(S–O)	B(O–N)	B(N=O)	A(O–N–O)	A(N–O–S)	A(O–S–C)	A(ONO'S)
H	0.1819	0.1817	0.1747	0.1239	120.2	137.3	98.1	–62.8
CH <sub>3</sub>	0.1820	0.1819	0.1752	0.1242	117.5	134.3	97.8	45.7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.1820	0.1831	0.1724	0.1241	118.5	130.3	96.7	2.4
F	0.1817	0.1850	0.1860	0.1169	125.4	121.8	95.7	179.5
4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.1820	0.1832	0.1723	0.1241	118.7	130.2	96.9	2.4
2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	0.1822	0.1857	0.1717	0.1244	117.5	129.4	96.6	32.8
4-OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.1821	0.1831	0.1726	0.1243	118.5	129.7	96.7	–4.9
4-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.1823	0.1832	0.1733	0.1245	118.1	129.2	96.6	–12.2

Здесь B – длина связи, нм, A – валентный или двугранный угол, град.

**Таблица 2.** Распределение спиновой плотности в промежуточных состояниях для переноса одного из атомов кислорода триплетного нитросоединения на атом серы диметилсульфида<sup>1</sup>

R	Спиновая плотность на атомах			
	ρ(S)	ρ(O)	ρ(N)	ρ(O')
H	0.4689	0.1464 (0.7961)	0.7508 (0.3886)	0.5754 (0.7961)
CH <sub>3</sub>	0.4686	0.1442 (0.7516)	0.7591 (0.4608)	0.5167 (0.7516)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.4687	0.1381 (0.6990)	0.7087 (0.4232)	0.4417 (0.6990)
<i>p</i> -NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.4678	0.1511 (0.6875)	0.7074 (0.4290)	0.4326 (0.6875)

<sup>1</sup> Показаны величины, большие 0.1 по абсолютной величине. В скобках приведены величины спиновой плотности в исходных НС. Штрихом указан атом, не участвующий в переносе.

образуется триплетное нитрозосоединение, которое затем претерпевает ИКК в синглетное состояние.

Для разработки механизмов химических реакций важно изучить влияние заместителей и растворителей на реакционную способность. В определенных условиях такой величиной являются активационные параметры, в частности, энергия активации. Более показательной является свободная энергия Гиббса за счет учета энтропийного фактора.

В табл. 3 приведены энергетические барьеры реакции переноса атома кислорода от нитрогруппы на диметилсульфид. Были использованы заместители как донорного, так и акцепторного типа. Из представленных результатов можно сделать вывод о том, что введение электроноакцепторных заместителей в *para*-положение к нитрогруппе лишь незначительно уменьшает свободную энергию Гиббса активации по сравнению с незамещенным бензолом, тогда как введение электронодонорного заместителя оставляет этот параметр практически неизменным.

В табл. 4 приведены результаты расчетов влияния диэлектрической проницаемости растворителя ε на свободную энергию Гиббса ( $\Delta G^\ddagger$ ) переноса атома кислорода от HNO<sub>2</sub> на атом серы диметилсуль-

**Таблица 3.** Энергетические барьеры реакций переноса атомов кислорода от нитрогруппы на субстрат

Нитросоединение	$\Delta G^\ddagger$ , ккал/моль
<sup>3</sup> HNO <sub>2</sub>	19.74
<sup>3</sup> MeNO <sub>2</sub>	20.09
<sup>3</sup> PhNO <sub>2</sub>	21.03
<sup>3</sup> FNO <sub>2</sub>	36.63
<sup>3</sup> <i>p</i> -FPhNO <sub>2</sub>	20.53
<sup>3</sup> 1,4,6-F <sub>3</sub> PhNO <sub>2</sub>	18.33
<sup>3</sup> <i>p</i> -NH <sub>2</sub> PhNO <sub>2</sub>	20.83
<sup>3</sup> <i>p</i> -HOPhNO <sub>2</sub>	20.07

фоксида. Изученные растворители расположены в порядке уменьшения диэлектрической проницаемости. Оказалось, что проведение реакции в растворителях со значениями ε более 1.89 на свободную энергию Гиббса практически не влияло. Отсутствие указанной зависимости говорит, по-видимому, о неполярном характере ПС. Аналогичная ситуация сохраняется, если в качестве НС будет нитрометан. Энергии Гиббса активации в случае нитро-

**Таблица 4.** Влияние диэлектрической проницаемости растворителя ( $\epsilon$ ) на свободные энергии Гиббса, рассчитанные для реакционной системы  $^3\{\text{диметилсульфид}-\text{HNO}_2\}$ 

Растворитель	$\epsilon$	$\Delta G^\ddagger$ , ккал/моль		
		HNO <sub>2</sub>	MeNO <sub>2</sub>	PhNO <sub>2</sub>
Вода	80.4	20.02	20.81	20.15
Диметилсульфоксид	47.2	20.04	20.77	20.16
Диметилформамид	38.3	20.04	20.77	20.17
Метанол	32.63	20.05	20.81	20.17
Ацетон	20.7	20.06	20.77	20.14
Октанол	10.3	20.10	19.80	20.17
Тetraгидрофуран	7.25	20.10	20.71	20.19
Хлороформ	4.9	20.13	20.74	20.26
Гексан	1.89	19.67	20.70	19.39
Без растворителя	1.00	19.74	20.09	21.03

**Таблица 5.** Значения спиновых плотностей (по Малликену), рассчитанные на атомах реакционного центра

R*	S	O	N	O'
CH <sub>3</sub>	0.4686	0.1442 (0.7516)	0.7591 (0.4608)	0.5167 (0.7516)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.4687	0.1381 (0.6990)	0.7087 (0.4232)	0.4417 (0.6990)
p-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.4678	0.1511 (0.6875)	0.7074 (0.4290)	0.4326 (0.6875)
p-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.4674	0.1422 (0.7004)	0.7099 (0.4326)	0.4415 (0.7004)
p-НОС <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.4669	0.1510 (0.6964)	0.7091 (0.4340)	0.4390 (0.6964)
2,4,6-FC <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	0.4380	0.1862 (0.7165)	0.6441 (0.4034)	0.5210 (0.7165)

\* В скобках показаны спиновые плотности на атомах для исходных НС в триплетном состоянии.

бензола имеют аналогичную тенденцию, что говорит об отсутствии влияния растворителя на протекание реакции переноса кислорода. Следовательно, в ПС нет существенного разделения зарядов. Это подтверждают данные табл. 5, в которой указаны спиновые плотности атомов, рассчитанные на атомах реакционного центра, образованного атомами серы, азота и двух атомов кислорода. Штрихом указан атом кислорода, не участвующий в переносе.

Исходя из представленных результатов, можно сделать следующий вывод. Природа использованного растворителя (по крайней мере, его диэлектрическая проницаемость) практически не влияет на активационные параметры реакции. Это говорит в пользу того, что реакция является радикальной. Тем не менее, наименьшая энергия активации соответствует протеканию реакции

при отсутствии растворителя или в присутствии растворителя с наименьшей диэлектрической проницаемостью. Это наблюдение практически исключает механизмы, одной из стадий которых является перенос заряда.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакция переноса атома кислорода от триплетного НС к гетероатому происходит со сравнительно низкой энергией активации Гиббса. Структуры переходных состояний в изученных реакциях имеют схожие геометрические параметры, причем координатой реакции является перемещение атома кислорода между нитрогруппой и окисляемым атомом субстрата. Распределение спиновой плотности в ПС изученных реакций и в исходных реакционных системах. А именно, предполагается радикальный механизм реакции.

Полученные данные говорят о возможности переноса атома кислорода в фотохимических реакциях НС с субстратами, если субстрат допускает такую возможность.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hurley R., Testa A.C.* // JACS. 1968. Т. 90. № 8. С. 1949
2. *Adachi S., Kohguchi H., Suzuki T.* // The Journal of Physical Chemistry Letters. 2018. Т. 9. № 2. С. 270.
3. *Овсянников Д.В., Зеленцов С.В.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 3. С. 199.
4. *Овсянников Д.В., Зеленцов С.В.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 2. С. 95.
5. *Фомичев Д.А., Овсянников Д.В., Зеленцов С.В.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 4. С. 277.
6. *Sako M., Shimada K., Hirota K., Maki Y.* // J. Am. Chem. Soc. 1986. Т. 108. № 19. С. 6039.
7. *Noble M., Qian C.X.W., Reisler H., Wittig C.* // J. Chem. Phys. 1986. Т. 85. № 10. С. 5763.
8. *Toniolo A., Persico M.* // J. Chem. Phys. 2001. Т. 115. № 4. С. 1817.
9. *Sarkar R., Loos P.-F., Boggio-Pasqua M., Jacquemin D.* // J. Chem. Theory Comput. 2022. Т. 18. № 4. С. 2418.
10. *Musaev D.G., Geletii Y.V., Hill C.L.* // J. Phys. Chem. A. 2003. Т. 107. № 30. С. 5862.
11. *Clarke J.L., Kastrati I., Johnston L.J., Thatcher G.R.J.* // Can. J. Chem. 2006. Т. 84. С. 709.
12. *Kulbir Das S., Devi T., Goswami M., Yenuganti M., Bhardwaj P., Ghosh S., Sahoo S.C., Kumar P.* // Chem. Sci. 2021. Т. 12. С. 10605.
13. *Neese F., Wennmohs F., Becker U. et al.* // J. Chem. Phys. 2020. Т. 152. С. 224108.
14. *Суперкомпьютер ННГУ "Лобачевский"*: <http://hpc-education.unn.ru/ru/ресурсы>
15. The PyMOL Molecular Graphics System, Version 2.0 Schrödinger, LLC.