

Из результатов расчетов видно, что наибольшая скорость сублимации достигается при увеличении толщины насыпного слоя.

Также по данным графиков были сделаны кинетические расчеты, в результате которых было выяснено, что процесс протекает по уравнению сокращающейся сферы:

$$\alpha = 1 - (1 - 11,1 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-\frac{25096,2}{RT}} \cdot t)^3$$

Таким образом, экспериментально было установлено что процесс сублимации гексафторотитаната аммония наиболее эффективно протекает при температуре 650°C, скорость. Скорость сублимации возрастает при увеличении толщины насыпного слоя. Выведенное уравнение сокращающейся сферы позволяет вычислить степень сублимации при заданных условиях [4].

#### Список литературы:

1. <http://www.mining-media.ru/ru/article/ekonomic>.
2. Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометального сырья Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2002.
3. Мельниченко Е. И. Оксифториды переходных металлов. Владивосток: Дальнаука 2001. - 35 с.
4. Розовский А. Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: «Наука», 1980.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИЗОМЕРОВ 3-НИТРО-1,5-БИС-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ) ФОРМАЗАНА

*П.В. Петунин, магистрант гр. 4ГМ31, Р.Р. Валиев, к.ф.-м.н., ассистент каф. ОНХ,  
П.С. Постников, к.х.н., ст. преп. каф. БИОХ  
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
E-mail: petuninpavel@yandex.ru*

Прогнозирование цветных характеристик веществ является важным аспектом органической химии, в частности, в химии красителей. В настоящее время активно развиваются квантово-механические методы расчета молекул, причем эти методы позволяют не только вычислять энергию молекулы, но и рассчитывать возбужденные состояния, что позволяет предсказывать УФ-спектры [1].

В настоящее время для изучения спектроскопических свойств активно используется как теория функционала плотности (DFT), так и *ab initio* методы. Результаты расчетов последних лет показывают, что точность вычислений энергий и вероятностей электронных переходов с помощью временно зависимой теории функционала плотности (TDDFT) не уступает, а часто и превосходит точность результатов вычислений с использованием *ab initio* методов.

Достаточно часто в качестве красителей используют формазаны [2]. Поэтому является актуальным использование TDDFT метода для теоретического изучения электронных спектров поглощения формазанов. 3-нитроформазаны очень

распространены в практике, кроме того они легко синтезируются, поэтому именно они были выбраны нами для исследования. В качестве модельного вещества для апробации данного метода расчета нами были выбраны два структурных изомера 3-нитро-1,5-бис-(4-метоксифенил) формазана. Данное вещество было синтезировано по разработанному нами методу [3]. Продукт существует в виде двух геометрических изомеров: «закрытой» и «открытой» формах. Наличие изомеров нехарактерно для 3-нитроформазанов [4], поэтому данное вещество стало предметом нашего исследования.

Предварительно методом колоночной хроматографии данные изомеры были разделены (элюент: гексан/АсОН=150/1). Каждый из изомеров был охарактеризован методами УФ-, ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии, кроме того, для подтверждения совпадения брутто-формул веществ был проведен элементный анализ веществ. Идентичность в ИК-спектрах веществ, а также совпадение данных элементного анализа в сочетании с данными ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии указывают на то, что эти соединения являются геометрическими изомерами.

Не смотря на общее сходство этих двух соединений, они сильно отличаются по своим свето-адсорбционным свойствам. Сравнительные УФ спектры и соответствующая структура формазанов показаны на рисунках 1,2.

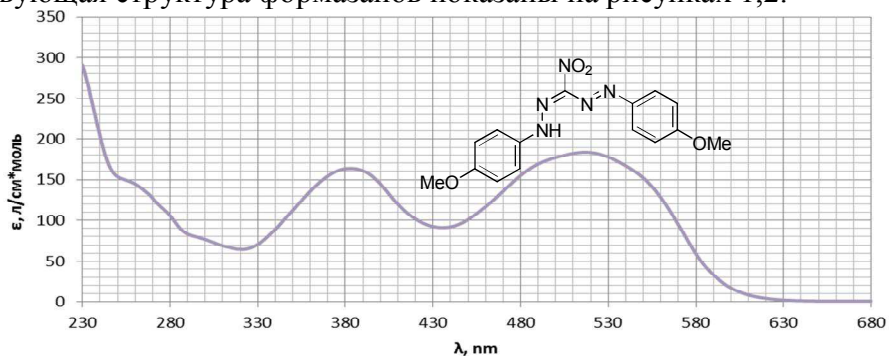


Рис. 1. УФ-спектр (в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) «открытого» изомера 3-нитро-1,5-(4-метоксифенил) формазана.

Как видно из приведенных спектров, длина волны полос поглощения обоих изомеров сходны, но интенсивность полос поглощения сильно отличаются. Молярные коэффициенты поглощения для «закрытого» изомера в 15-20 раз больше, чем у «открытого». Кроме того, соотношение поглощения между полосами в одном изомере отличаются от другого: так, например, для «закрытого» изомера отношение  $\epsilon$  для первых трех полос приблизительно равно 2:1,8:1, а для «открытого» - 1:0,9:0,8. Данное явление должно объясняться пространственной изомерией.

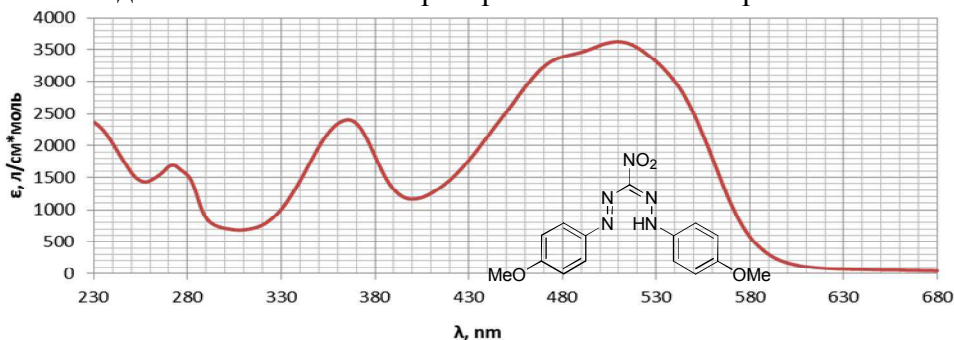


Рис. 2. УФ-спектр (в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) «закрытого» изомера 3-нитро-1,5-(4-метоксифенил) формазана.

Для объяснения обнаруженных различий были проведены квантово-химические расчеты структурных и спектроскопических свойств различных форм 3-нитро-1,5-(4-метоксифенил) формазана с использованием метода TDDFT. На рисунках 3,4 приведены их равновесные геометрии. Оптимизированная молекулярная структура хорошо коррелирует с кристаллографическими данными, полученными ранее [4].

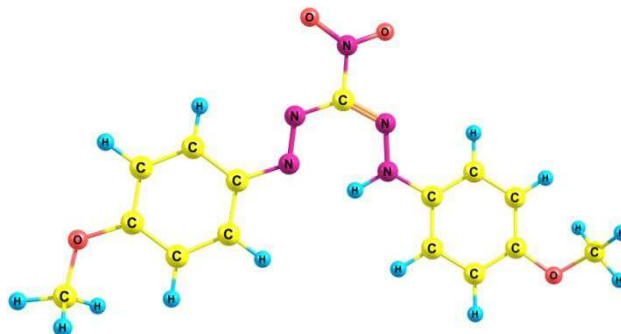


Рис. 3. Оптимизированная структура «закрытого» изомера 3-нитро-1,5-(4-метоксифенил) формазана.

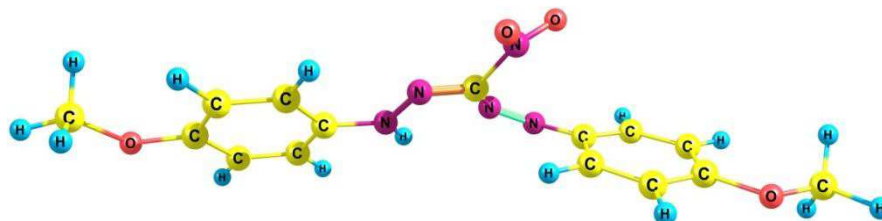


Рис. 4. Оптимизированная структура «открытого» изомера 3-нитро-1,5-(4-метоксифенил) формазана.

Отметим, что результаты расчетов полных энергий двух изомеров показывают, что «закрытый» изомер является наиболее стабильным. Полная энергия открытой формы на 16.48 ккал/моль больше энергии «закрытой» формы. Поэтому он является минорным изомером, что подтверждается данными ЯМР смеси двух изомеров.

В таблице 1 приведены теоретические и экспериментальные значения химических сдвигов для изомеров формазана. Цветом отмечены расчетные значения тех протонов, расчетное значение которых должно быть наиболее верным в данной модели.

Из таблицы 1 видно, что теоретическая модель достаточно хорошо описывает структуру реального вещества.

Также нами был проведен расчет возбужденных состояний для изомеров формазана. Расчетные и экспериментальные значения хорошо коррелируют, что подтверждает верность выбранной расчетной модели. Сравнение экспериментальных и расчетных данных приведено в таблице 2.

Таблица 1. Значения расчетных и экспериментальных химических сдвигов для двух изомеров 3-нитро-1,5-(4-метоксифенил) формазана.

Открытый			Закрытый		
NMR, ppm	Хим. сдвиг, ppm		NMR, ppm	Хим. сдвиг, ppm	
	Теоретич.	Эксперим.		Теоретич.	Эксперим.
25.10734	6.80266	8.23	23.17908	8.730916	7.68
23.59429	8.315709		23.92835	7.981653	
24.96917	6.940831	7.04	24.61267	7.297333	7.00
24.81674	7.093258		24.91404	6.99596	
22.19969	9.71031	15.66	16.47958	15.43042	15.45
24.81583	7.094169	8.33	24.82029	7.089709	7.68
23.75123	8.158766		23.3487	8.561297	
24.7495	7.160498	7.34	24.76679	7.143213	7.00
24.86069	7.049314		24.83875	7.07125	
28.19759	3.712413	3.92	28.14169	3.76831	3.89
28.23072	3.679277		28.13207	3.777933	
27.87133	4.038674		27.7744	4.135596	
28.15098	3.759018	3.94	28.15602	3.753977	3.89
28.13007	3.779926		28.19919	3.710806	
27.81907	4.090933		27.83474	4.075264	

Таблица 2. Значения расчетных и экспериментальных полос поглощения УФ для двух изомеров 3-нитро-1,5-(4-метоксифенил) формазана.

Открытый		Закрытый	
Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
495	514	515	515
447	490	416	477
365	381	377	365
263	259	280	272

Таким образом, нами показано, что метод TDDFT может быть использован для квантово-химического моделирования структуры 3-нитро-1,5-(4-метоксифенил) формазана и объяснения некоторых структурных характеристик данной молекулы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Гос. задания «Наука» проект №2387 и гранта РФФИ № 14-03-00743а.*

#### Список литературы:

1. Tavakol H. DFT and MP2 Study of Isomery Scheme in Formazan and Intermolecular and Intramolecular Proton Transfer Between Its Tautomers// International Journal of Quantum Chemistry – 2012. – vol. 112 – pp 1215 – 1224;
2. Nineham A. W. The Chemistry of Formazans and Tetrazolium Salts// Chem. Rev. – 1955. – vol. 55 – pp 355 – 483;
3. П.В. Петунин. Арендиазоний тозилаты как N-электрофилы в синтезе 3-нитроформазанов// Сборник научных трудов II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике» – 2013. – с.106 – 109;
4. Gilroy J. B., Otieno P.O., Ferguson M.J., McDonald R., Hicks R.G. Synthesis and Characterization of 3-Cyano- and 3-Nitroformazans, Nitrogen-Rich Analogues of  $\beta$ -Diketimine Ligands// Inorg. Chem. – 2008. – vol. 47 – pp 1279 – 1286