

переход поверхностного комплекса  $\text{CuL}_n^{2-n}$  в раствор. Для силикагеля марки КСС, в случае Ni и Cu (II), наблюдалось образование билигандных комплексов, причем на поверхности силикагеля КСС устойчивость аммиачных комплексов меди выше, чем на поверхности ШСК-силикагеля.

Известно, что замещение ионов водорода на ионы металлов приводит к образованию на поверхности льюисовских кислотных центров, которые способны быть акцепторами электронов при взаимодействии с электронодонными молекулами или ионами при образовании поверхностных адсорбционных комплексов. Сила этих центров определяется константой устойчивости поверхностного комплекса.

1. Образование и свойства комплексов переходных металлов на поверхности окисных адсорбентов. Сб. науч. трудов. Л.: ЛГПИ, 1979. 80с.

2. Боков Н.Т. Термодинамика образования роданидных, хлоридных и бромидных комплексов кобальта (II) на поверхности пористого стекла и в растворах метилового спирта: Дис. ... канд. хим. наук / ЛГПИ. Ленинград, 1974. 126с.

## ДИМЕРИЗАЦИЯ $\text{HNOO}$ В СОСТОЯНИЯХ РАЗЛИЧНОЙ МУЛЬТИПЛЕТНОСТИ

*Птицына А.А., Талипов М.Р., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л.*

Институт органической химии УНЦ РАН

450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 71

Нитрозооксиды - интермедиаты фотоокисления ароматических азидов, образуются при взаимодействии триплетных нитренов с кислородом. Высокая реакционная способность и отсутствие в системе субстрата окисления делает вероятным протекание димеризации  $\text{HNOO}$  в состояниях различной мультиплетности. Изучение термохимии данной реакции показало, что наиболее вероятно взаимодействие  $^1\text{HNOO}$  и  $^3\text{HNOO}$ ,  $\Delta_f H^\circ = -50$  кДж/моль,  $\Delta_f H^\circ = 29,3$  кДж/моль[1]. Учитывая возможность *цис-транс*-изомерии молекул как на триплетной, так и на синглетной ППЭ [2], можем предположить, что протекание димеризации  $\text{HNOO}$  возможно по четырём направлениям: *цис*- $^1\text{HNOO} + \text{транс}$ - $^3\text{HNOO}$ , *цис*- $^3\text{HNOO} + \text{транс}$ - $^1\text{HNOO}$ , *транс*- $^1\text{HNOO} + \text{транс}$ - $^3\text{HNOO}$ , *цис*- $^1\text{HNOO} + \text{цис}$ - $^3\text{HNOO}$ .

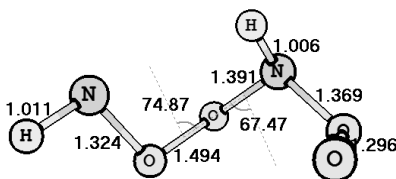
В данной работе в приближении CASPT2/CASSCF(12;10)/6-311+G(d,p) было проведено сканирование ППЭ всех четырёх

направлений димеризации  $\text{HNOO}$ , были найдены переходные состояния и соответствующие им активационные барьеры (таблица 1).

Таблица 1.

| $\Delta H^\ddagger_r$ , кДж/моль |               |                   |                 |                 |
|----------------------------------|---------------|-------------------|-----------------|-----------------|
|                                  | $^1cis+^3cis$ | $^1trans+^3trans$ | $^1trans+^3cis$ | $^1cis+^3trans$ |
| CASPT2                           | 17,1          | 13,5              | 6,5             | 0               |

- Релаксированное сканирование по диэдральному углу OONO.
- Полная оптимизация найденных минимумов.
- Релаксированное сканирование оптимизированных структур по диэдральному углу NOON с последующей оптимизацией найденных минимумов.



1. Птицына, А.А., Талипов М.Р., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. // Вестник Башкирского университета, 2008. 13(3(I), 776-779.
2. Talipov, M.R., Khursan S.L., Safiullin R.L. // J. Phys. Chem., 2009, 113, 6468-6476