

Тематическое направление: Строение и механизм мономолекулярного распада С-, N-, O-нитросоединений. Часть V.
МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И ДЕСТРУКЦИИ АЦИ-ФОРМ С-НИТРОСОЕДИНЕНИЙ.

© Храпковский Григорий Михайлович,* Шамов Александр Георгиевич,*
Шамов Григорий Александрович, Николаева Екатерина Валерьевна
и Чачков Денис Владимирович

Центр новых информационных технологий. Казанский государственный технологический университет.
Ул. К. Маркса, 68. г. Казань 420015. Татарстан. Россия. Факс: (8432) 362-085. E-mail: shamov@kstu.ru

*Ведущий направление; *Поддерживающий переписку

Ключевые слова: неэмпирическое изучение, аци-форма, элиминирование воды, нитрометан, динитрометан, нитроэтан, галогеннитрометаны, нитроэтилен, галогеннитроэтилены, α-нитроолефины.

Резюме

Были изучены реакции образования аци-форм нитрометана (аци-НМ), аци-динитрометана (аци-ДНМ), аци-нитроэтана, аци-фторнитрометана, аци-слорнитрометана, аци-хлорнитроэтилена и катион-радикала аци-нитроэтилена. Для аци-НМ и аци-ДНМ исследован механизм распада с элиминированием воды. Для расчёта были использованы *ab initio* метод учета электронной корреляции MP2, метода теории функционала плотности B3LYP и полумэмпирический PM3 метод.

Результаты и дискуссия

Изучение механизма газофазного мономолекулярного распада С-нитросоединений представляет значительный интерес как в связи с проблемами теории горения и взрыва, так и для изучения взаимосвязи строения и реакционной способности азотсодержащих соединений в целом [1-7]. Кроме того, сведения о механизме газофазного распада нитросоединений необходимы и для понимания основных закономерностей протекания и теории мономолекулярных реакций, поскольку данные по термодеструкции нитроалканов, нитроалкенов и нитроаренов составляют значительную часть общего массива сведений о кинетических параметрах мономолекулярных реакций. В настоящее время только в газообразном состоянии изучено более 100 реакций нитросоединений, для которых надежно определены кинетические параметры мономолекулярного распада. Однако механизм первичного акта соответствующих реакций изучен недостаточно [5, 6], что связано как со сложностью проведения соответствующих экспериментальных исследований и неоднозначностью сделанных на их основе выводов, так и с отсутствием во многих случаях независимых оценок энергии элементарных стадий различных механизмов мономолекулярного распада.

Ранее предполагалось [5], что весь массив экспериментальных данных по кинетике газофазного распада алифатических С-нитросоединений можно объяснить с позиций двух механизмов первичного акта реакции: гомолитического разрыва С-N-связи и элиминирования азотистой кислоты. Однако в дальнейшем было выяснено, что с позиций этих двух механизмов нельзя объяснить наблюдаемые экспериментальные значения энергии активации газофазного распада нитроэтилена и ряда других его производных [2]. Кроме того, существует давно известная аномалия динитрометана, который по своей термической стабильности значительно уступает не только нитрометану, тринитрометану и тетранитрометану, но и своим галогенпроизводным. В то же время экспериментальные данные и результаты квантово-химического исследования согласованно указывают, что замещение в молекуле динитрометана атомов водорода на атомы хлора, брома или йода приводит к снижению энергии диссоциации С-N-связи. Существуют и определенные противоречия и в трактовке данных по кинетике газофазного распада нитрометана [5, 6], что также указывает на необходимость проведения дополнительных теоретических и экспериментальных исследований.

Храпковский Григорий Михайлович родился в 1946 году. В 1969 году - закончил Казанский государственный университет (КГУ). В 1973-1976 году - учился в аспирантуре в Центральном исследовательском институте химии и механизмов (ЦИИХМ), г. Москва (научный руководитель - профессор Георгий Константинович Клименко). 1976-1995 г.г. - работал в Государственном Исследовательском институте химических продуктов (ГИИХП) в отделе химии и технологии нитратов целлюлозы в качестве научного исследователя, ведущего научного исследователя, заведующего лабораторией и заместителя заведующего кафедры. В 1978 году - защитил кандидатскую диссертацию. В 1987 году - удостоен премии Совета Министров СССР. В 1991 году - защитил докторскую диссертацию. С октября 1995 года - работает заместителем директора Центра новых информационных технологий (ЦНИТ) в Казанском государственном технологическом университете, профессор кафедры аналитической химии КГТУ.

Основная область научных интересов: строение и реакционная способность органических соединений, теоретическое и экспериментальное изучение механизмов химических реакций, в том числе процессов газофазного мономолекулярного распада нитросоединений.

Автор более 250 научных работ, в том числе 6 монографий и учебных пособий. Гранты международного научного центра, РФФИ, Конкурсного центра фундаментального естествознания Министерства образования. РФ.



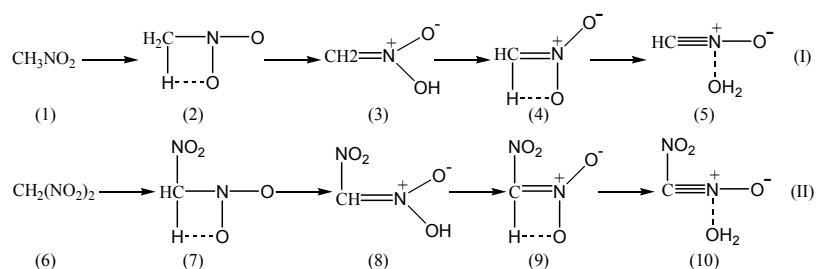
Николаева Екатерина Валерьевна - аспирант Центра новых информационных технологий. Родилась в 1976 г. В 1997 г. с отличием защитила диплом бакалавра на кафедре общей химической технология Казанского государственного технологического университета (КГТУ). В 1999 г. закончила КГТУ, защитив с отличием диплом магистра на той же кафедре. В 1999 г. поступила в аспирантуру при ЦНИТ КГТУ. В настоящее время готовится к защите кандидатской диссертации под руководством Шамова А.Г. и профессора Храпковского Г.М., по теме "Механизм газофазного распада некоторых молекул и катион-радикалов С-нитросоединений по данным квантово-химического исследования".

Основная область научных интересов: теоретическое изучение механизмов химических реакций с использованием квантово-химических методов.

Автор 40 печатных работ. Гранты РФФИ и Конкурсного центра фундаментального естествознания Министерства образования РФ.



Надежно установлено [7], что через *аци*-формы протекает жидкофазный распад нитрометана (**НМ**) и нитроэтана, а также газофазный распад **НМ** при больших давлениях и температурах 600-800° С, т.е. в надкритических условиях [8-9]. В то же время, кинетика и механизм реакций нитроновых кислот изучены явно недостаточно, что является серьезным препятствием для установления основных закономерностей протекания реакций термодеструкции С-нитросоединений в жидкой фазе [4,6]. В работе [9] на основе расчета методом MINDO/3 был предложен механизм, связанный с элиминированием воды от *аци*-формы динитрометана (**ДНМ**), объясняющий низкую термическую стабильность и особое место **ДНМ** в ряду нитроалканов. Однако метод MINDO/3 дает значительные ошибки в определении энтальпий образования **НМ** и **ДНМ**. Нерельно низкими оказались и рассчитанные энтальпии образования *аци*-формы [9], ниже, чем для **НМ** и **ДНМ**. Для **НМ** наблюдалось и значительное отличие барьера реакции образования *аци*-формы, рассчитанного MINDO/3 (227 кДж·моль⁻¹) и определенного неэмпирическим методом MP2/6-31G(d) (314 кДж·моль⁻¹) [10]. Учитывая, что предложенный в [9] механизм не только объясняет давно известную аномалию **ДНМ**, но и представляет значительный интерес для понимания основных закономерностей мономолекулярного распада нитросоединений в газообразном состоянии и конденсированной фазе, нами предпринято дополнительное изучение этого процесса на основе использования неэмпирических методов и полуэмпирического метода РМЗ. Исследовались реакции элиминирования воды от *аци*-формы **НМ** и **ДНМ** (I,II):



Для проведения неэмпирических расчетов использовался биэкспоненциальный базис Даннинга и Хэя (Dunning-Hays double Zeta valence basic Set) [11] с включением поляризационных d -функций для тяжелых атомов (в дальнейшем DZV-1d). Полная оптимизация геометрических параметров проводилась методом ОХФ, с последующим учетом электронной корреляции по теории возмущений Меллера-Плессе 2-го порядка (MP2) [12]. Для реакции **НМ** дополнительно оценивалось влияние поправок теории возмущений высших порядков (MP3, MP4(DQ)), а также проводилось сравнение с методом связанных кластеров с учетом двукратных возмущений (double substitutions) (CCD). Расчеты методом DFT B3LYP [13] проводились с использованием базисов 6-31G(d) и 6-311++G(df,p). Идентификация найденных стационарных точек переходных состояний (ПС) подтверждалась наличием одного отрицательного значения в матрице Гессе. Соответствие найденных ПС исследуемым реакциям дополнительно проверялось путем спусков к продуктам. Расчеты проводились с использованием программ GAMES [14] и GAUSSIAN-94 [15].



Область основных научных исследований: влияние молекулярной структуры на кинетические параметры мономолекулярного распада нитросоединений.



Область основных научных исследований: теоретическое изучение влияния молекулярной структуры на кинетические параметры мономолекулярного распада нитросоединений.

Некоторые из полученных данных о геометрии реакционного центра соединений и продуктов реакций (I, II) и соответствующих ПС приведены в табл. 1. Основные энергетические характеристики изученных процессов представлены в табл. 2 и 3.

Геометрические характеристики ПС реакций образования *аци*-формы **НМ** и **ДНМ**, исходных соединений и продуктов реакции, предсказываемые неэмпирическим методом и РМЗ достаточно близки. Основные различия связаны с тем, что РМЗ

Табл. 1. Некоторые геометрические параметры соединений и ПС (R, пм) реакций I, II по данным неэмпирического расчета^a.

Структура	R(C-N)	R(N-O)	R(C-H)	R(O-H)
1	148.4(151.4)	119.7(121.4)	107.8(110.1)	-
2	149.8(143.0)	127.2(130.6)	152.9(159.5)	115.7(121.8)
3	126.9(130.7)	135.2(144.1)	106.8(108.7)	95.4(95.6)
4	123.1(123.1)	220.9(187.5)	115.4(137.5)	149.0(141.6)
5+H ₂ O	113.1(116.6)	121.6(121.1)	105.8(107.0)	94.7(95.2)
6	148.5(154.8)	119.1(120.7)	107.4(111.7)	-
7	151.5(146.2)	126.3(129.2)	148.5(110.9)	118.2(130.7)
8	128.9(133.3)	134.7(142.6)	106.49(110.9)	95.6(95.7)
9	125.8(125.3)	194.7(182.1)	126.4(142.0)	130.6(138.4)
10+H ₂ O	113.0(117.6)	119.59(120.7)	-	94.7(95.1)

^a) в скобках приведены результаты полуэмпирического метода РМЗ.

Табл. 2. Энтальпия образования структур 1-10, рассчитанные РМЗ и MINDO/3 и полная энергия соответствующих стационарных точек, полученная с помощью *ab initio* методов.

Структура	$\Delta H_f^\circ/\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$		E/атомные единицы	
	РМЗ	MINDO/3	HF/DZV-1d	MP2/DZV-1d
1	-66.68	-44.0	-243.7183165	-244.3811414
2	201.53	182.50	-243.5847085	-244.2606494
3	-16.05	-45.50	-243.6876754	-244.3407572
4	164.92	101.00	-243.5544207	-244.2432007
5	-105.57	-192.50	-243.7055519	-244.3696817
6	-49.98	-72.00	-447.2135503	-448.4124691
7	140.93	84.50	-447.1004550	-448.3097009
8	-47.27	-144.00	-447.1836414	-448.3829176
9	128.48	-30.00	-447.0408109	-448.2889181
10	-138.40	-347.00	-447.1704994	-448.3778192

предсказывает заметное увеличение длины C-NO₂-связи в **ДНМ** по сравнению с **НМ**, что согласуется с основными закономерностями изменения геометрических параметров в ряду нитроалканов [16, 18].

В то же время, по данным неэмпирического расчета величины R(C-N) в **НМ** и **ДНМ** практически совпадают, а увеличение количества нитрогрупп приводит к заметному уменьшению R(N-O) на аналогичное уменьшение R(N-O) (но более слабо выраженное) указывает и РМЗ. В ПС по данным неэмпирического расчета и РМЗ наиболее сильно изменяются C-H- и N-O-связи. В то же время, изменения R(C-NO₂) невелики. Вместе с тем, неэмпирический метод отмечает небольшое увеличение длины C-NO₂-связи, а РМЗ, наоборот - ее незначительное уменьшение.

Табл. 3. Относительные энергии изученных процессов (в кДж·моль⁻¹).

Структура	$\Delta H_f/\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$		Е/атомные единицы		Метод	$\Delta H_{1,2}/\Delta E_{1,2}$	$\Delta H_{1,3}/\Delta E_{1,3}$	$\Delta H_{3,4}/\Delta E_{3,4}$	$\Delta H_{3,5}/\Delta E_{3,5}$
	PM3	MINDO/3	HF/DZV-1d	MP2/DZV-1d					
1	-66.68	-44.0	-243.7183165	-244.3811414	PM3	268.21	50.63	180.98	-89.14
2	201.53	182.50	-243.5847085	-244.2606494	MINDO/3 [8]	227.0	-1.50	146.50	-147.0
3	-16.05	-45.50	-243.6876754	-244.3407572	RHF/DZV-1d	350.78	80.44	349.95	-46.94
4	164.92	101.00	-243.5544207	-244.2432007	MP2/RHF/DZV-1d	316.35	88.24	274.00	-46.94
5	-105.57	-192.50	-243.7055519	-244.3696817	MP3	317.82	69.45	311.33	-34.14
6	-49.98	-72.00	-447.2135503	-448.4124691	MP4(DQ)	318.23	72.17	307.19	-39.50
7	140.93	84.50	-447.1004550	-448.3097009	CCD	319.41	71.79	306.85	-41.09
8	-47.27	-144.00	-447.1836414	-448.3829176	Метод	$\Delta H_{6,7}/\Delta E_{6,7}$	$\Delta H_{6,8}/\Delta E_{6,8}$	$\Delta H_{8,9}/\Delta E_{8,9}$	$\Delta H_{8,10}/\Delta E_{8,10}$
9	128.48	-30.00	-447.0408109	-448.2889181	Динитрометан				
10	-138.40	-347.00	-447.1704994	-448.3778192	PM3	191.91	2.72	175.74	-91.01
					MINDO/3 [8]	156.5	-72.0	104.0	-203.0
					RHF/DZV-1d	296.92	76.10	375.0	34.50
					MP2/RHF/DZV-1d	269.81	77.21	238.43	13.38

Таким образом, геометрические параметры ПС, рассчитанные неэмпирическим методом ближе к геометрии *аци*-формы, поэтому вычисленный барьер реакции по оценке расчета *ab initio* заметно выше (на 60-80 кДж·моль⁻¹), чем по данным РМЗ. В то же время изменения значений основных связей в ПС реакций **ДНМ** по сравнению с исходными молекулами существенно меньше, чем для реакции **НМ**, что и вызывает уменьшение барьера реакции. По данным неэмпирического расчета и РМЗ, это уменьшение составляет соответственно 46.5 и 76.3 кДж·моль⁻¹.

Результаты, представленные в табл. 3 показывают, что образование *аци*-формы является лимитирующей стадией изученных процессов I, II. Барьер второй стадии - элиминирование воды, заметно ниже, причем накопление нитрогрупп слабо влияет на его величину.

По данным РМЗ, барьер образования *аци*-формы в тринитрометане (**ТНМ**) составляет 142.5 кДж·моль⁻¹. По сравнению с реакцией **ДНМ** барьер снижается почти на 50 кДж·моль⁻¹. Следовательно, в ряду **НМ**, **ДНМ**, **ТНМ** снижение барьера реакции образования *аци*-формы выражено значительно сильнее, чем уменьшение D(C-N) (соответственно уменьшение на 125.5 кДж·моль⁻¹ (РМЗ) и 57-71 кДж·моль⁻¹ по различным экспериментальным оценкам [4]).

Следует, однако, иметь в виду, что оценки барьеров реакций изомеризации и мономолекулярного распада алифатических С-нитросоединений полуэмпирическими методами, а также неэмпирическими методами, в которых учет электронной корреляции проводится на основе процедуры МРх могут значительно отличаться от экспериментальных значений. Проведенное нами изучение ПС реакции β-элиминирования азотистой кислоты из нитроэтана и *n*-нитропропана (MP2/6-31G(d)) [19] показало, что расчетные значения энергии активации радикального газофазного распада алифатических нитросоединений [22] выше экспериментальных величин энергий активации газофазного распада. В работе [20] было установлено, что метод MP2/6-31G(d) значительно переоценивает барьер нитро-нитритной перегруппировки в **НМ**. Поэтому можно предположить, что полученные с использованием неэмпирического метода барьеры реакций **НМ** и **ДНМ** являются оценками сверху.

С целью получения дополнительных данных по энергетике мономолекулярного распада **НМ** и **ДНМ**, и **ТНМ** мы провели исследование определяющей стадии предлагаемого механизма - процесса образования *аци*-форм с использованием DFT метода B3LYP/6-31G(d). Недавно было показано, что для реакции элиминирования HNO₂ из нитроэтана он дает оценку, практически не отличающуюся от экспериментального значения (188.3 и 190.3 кДж·моль⁻¹ соответственно) [21]. Этот метод также хорошо предсказывает значения энергии активации радикального газофазного распада алифатических нитросоединений [22].

В табл. 4-6 представлены основные параметры геометрической и электронной структуры **НМ**, **ДНМ**, **ТНМ** и соответствующих *аци*-форм. На рис. 1 приводятся относительно более подробные сведения о структуре ПС реакций.

Анализ результатов показывает, что метод B3LYP/6-31G(d) хорошо передает геометрию нитрометана и его нитропроизводных. С целью получения более полной картины мы приводим также и сведения о геометрии C-NO₂-группы в тетранитрометане. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений длин валентных связей показывает, что в изученном ряду они достаточно близки. Максимальное различие (в значении длины C-NO₂-связи для тетранитрометана) не превышает 1.5 пм. Очень близки расчетные и экспериментальные значения C-H и N-O-связей, для которых наблюдаемые отличия не превышает 0.3 пм (0.003 Å).

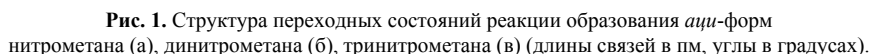


Табл. 5. Геометрические параметры *аци*-нитрометанов по данным B3LYP/6-31G(*d*) (R, пм, ∠, градусы).

^aв [] приводятся экспериментальные значения [16];
в () приводится погрешность экспериментального определения.

Табл. 6. Заряды на атомах и дипольные моменты нитрометанов и *аци*-нитрометанов по данным B3LYP/6-31G(d) (в единицах заряда электрона).

Табл. 7. Энтальпии образования соединений и барьеры реакций образования *аци*-форм нитрометана, динитрометана, тринитрометана (кДж·моль⁻¹).

Анализ геометрии ПС реакции образование *аци*-нитрометанов подтверждает описанные выше основные тенденции влияния накопления нитрогрупп на изменение геометрии реакционного центра. Наиболее сильно в переходном состоянии по сравнению с исходной молекулой изменяется длина С-Н-связи. Учитывая это можно было бы предположить, что первичной стадией рассматриваемого процесса является внутримолекулярный перенос водорода к кислороду NO₂-группы. Однако в процессе реакции происходят значительные изменения и других геометрических параметров реакционного центра (С-Н, и N-O-

Различия в величинах отрицательных зарядов на кислородах N-O- и O-H-групп сравнительно невелики. Вместе с тем, при переходе от *аци-НМ* к *аци-ДНМ* следует отметить заметное снижение величины отрицательного заряда на кислороде N-O-группы. Дальнейшее увеличение числа NO₂-групп (в *аци-ТНМ*) уже практически не влияет на величину этого заряда. Тенденция уменьшения отрицательного заряда на кислородах ОН-групп при переходе от *аци-НМ* к *аци-ДНМ* выражена значительно слабее. Заряды на водородах ОН-группы в изученных соединениях выше, чем на

связей). Несмотря на то, что в ряду реакций **НМ**, **ДНМ**, **ТНМ** величина $\Delta R(C-H)^*$ хотя и незначительно увеличивается (40.2; 41.5; 42 пм), что должно приводить к увеличению энтальпии активации (барьера) реакции, расчет предсказывает обратную тенденцию - значительное снижение барьеров (табл. 7). Это противоречит предположению о том, что механизм образования *аци*-форм связан с внутримолекулярным переносом водорода.

Поэтому, очевидно, реакционную способность естественно связать с изменением других геометрических параметров. Действительно, для реакций **НМ**, **ДНМ** и **ТНМ** абсолютное значение $\Delta R(C-N)$ существенно уменьшается (7.7; 4.0; 0.9), аналогичная тенденция, хотя и относительно более слабо выражаемая наблюдается для $\Delta R(N-O)$ - (10.6; 9.6; 8.9 пм) соответственно. На основе анализа значений энергий диссоциации и силовых постоянных различных связей реакционного центра можно утверждать, что противоположная тенденция изменения $\Delta R(N-O)$ и $\Delta R(C-H)$ в изученном ряду примерно компенсируют друг друга. Поэтому уменьшение барьера реакции образования *аци*-форм **НМ**, **ДНМ**, **ТНМ** с накоплением NO_2 -групп следует преимущественно связать с уменьшением разности величины $C-NO_2$ -связи в ПС и исходных молекулах. Учитывая эти результаты, механизм образования *аци*-нитрометанов, очевидно обусловлен не внутримолекулярным переносом водорода, а синхронным элиминированием, при котором происходит значительное изменение нескольких ($R(C-H)$ и $R(C-N)$, $R(N-O)$) геометрических параметров. Этот вывод согласуется и с результатами РМЗ и неэмпирического расчета методом РР2 (табл. 1).

Таким образом, проведенное изучение показывает, что накопление нитрогрупп значительно снижает барьеры реакции образования *аци*-форм нитрометанов. Наиболее надежными, мы считаем оценки, полученные методом ВЗЛР. Следует отметить, что увеличение базиса уменьшает барьер реакции образования *аци*-формы. Для процессов с участием **НМ** и **ДНМ** нами были получены методом ВЗЛР/6-311++G(df,p) значения барьеров равные соответственно 258.1 и 218.5 кДж·моль⁻¹. Следовательно, по данным этого метода величины барьеров образования *аци*-форм приближаются к термодинамическим оценкам $D(C-N)$ равным для **НМ** и **ДНМ** 253.3 и 225.5 кДж·моль⁻¹ соответственно [23].

Вместе с тем, абсолютные значения барьеров изученных реакций для **НМ**, **ДНМ** и **ТНМ** достаточно велики, поэтому возможность их реализации в процессах мономолекулярного газофазного распада представляется маловероятной, особенно если учесть, что предэкспоненциальные множители реакций радикального газофазного распада во много раз выше, чем для любых конкурирующих молекулярных процессов [4, 5]. В то же время известно, что при жидкофазном распаде **НМ** происходит существенное (80-100 кДж·моль⁻¹ [4-6]) снижение энергии активации первичного акта термического распада, по сравнению с газофазным процессом. Как уже отмечалось выше, при жидкофазном распаде **НМ** доказано образование *аци*-форм. Поэтому рассмотренные в нашей работе процессы могут представлять интерес для понимания закономерностей жидкофазного распада нитрометанов, и объяснения аномальной неустойчивости **ДНМ**.

Для алкил и галогенпроизводных **НМ** сохраняются основные особенности механизма реакции. По данным расчета для всех изученных моносоединений энтальпия активации процесса 1,3-сигматропного сдвига водорода существенно выше $D(C-N)$, поэтому этот процесс не может конкурировать с радикальным механизмом первичного акта газофазного распада, при котором происходит гомолитический разрыв $C-NO_2$ -связи. Следует отметить некоторые особенности реакций. Например, при переходе от **НМ** к нитроэтану энтальпия активации заметно увеличивается (более, чем на 15 кДж·моль⁻¹). Сравнение структур ПС реакции нитроэтана (рис. 2) и нитрометана (рис. 1а) показывает, что для реакции нитроэтана расчет предсказывает заметное увеличение $R(C-H)$ и $R(N-O)$, хотя в исходных молекулах эти величины близки. С этим, очевидно и связано увеличение барьера реакции.

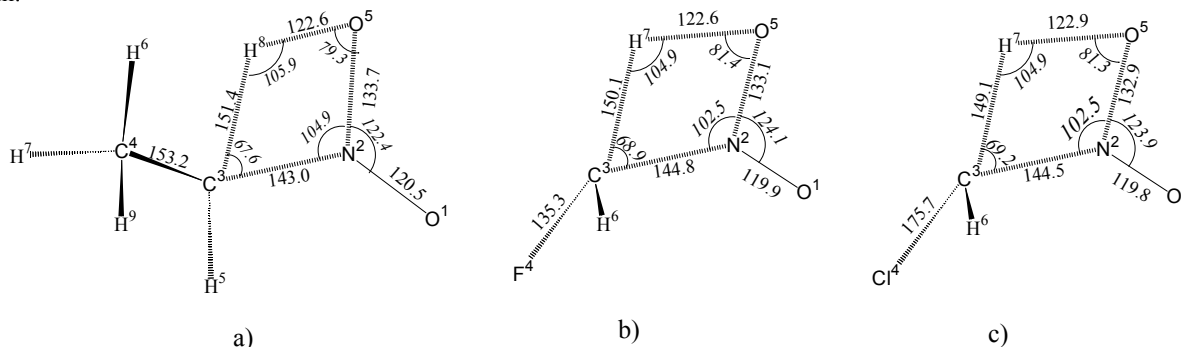


Рис. 2. Структуры переходных состояний реакций образований *аци*-нитроалканов.

Другой интересной особенностью реакции образования *аци*-нитроалканов является уменьшение энтальпии активации с ростом температуры. Некоторые данные, иллюстрирующие это положение, представлены в табл. 8. Определенный интерес могут представлять и сведения о геометрии изученных *аци*-нитроалканов, представленных на рис. 3.

Газофазный распад нитроэтилена и других нитроолефинов изучен значительно хуже, чем нитроалканов, однако в ряде случаев в литературе приводятся достаточно надежные значения кинетических параметров [5, 24], которые можно использовать при обсуждении различных альтернативных вариантов механизма первичного акта реакции. Долгое время предполагалось, что распад **НЭ** и его производных в газообразном состоянии связан с элиминированием азотистой кислоты. Однако проведенное недавно теоретическое исследование (ВЗЛР/6-31G(d), ВЗЛР/6-311++G(df,p) [25]), опровергло это предположение. Первичные и вторичные процессы разложения **НЭ** подробно рассматриваются в работе [25], поэтому здесь мы приводим только минимально необходимые для понимания дальнейшего изложения сведения. Энтальпия активации различных процессов первичного акта мономолекулярного распада **НЭ** (реакции 1-6) представлены в табл. 9.

Табл. 8. Энергия и энтальпия активации реакций образования *аци*-нитроалканов.

Реакция	Метод			
	ВЗЛР/6-31G(d)		ВЗЛР/6-311++G(df,p)	
	ΔE° , 0 K	ΔH° , 298 K	ΔE° , 0 K	ΔH° , 298 K
$CH_3NO_2 \rightarrow CH_2NOOH$	64.33	63.87	61.79	61.34
$CH_3FNO_2 \rightarrow CHFNOOH$	63.04	62.86	60.15	59.94
$CH_2ClNO_2 \rightarrow CHClNOOH$	59.41	59.21	57.21	57.00
$CH_3CH_2NO_2 \rightarrow CH_3CHNO(OH)$	67.59	67.59	67.59	64.81

* Здесь и в дальнейшем под ΔR понимается изменение длины рассматриваемой связи в ПС и исходной молекуле.

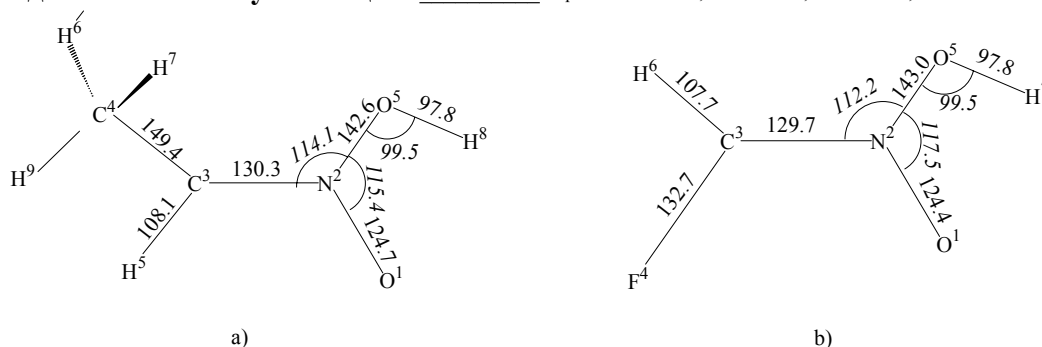
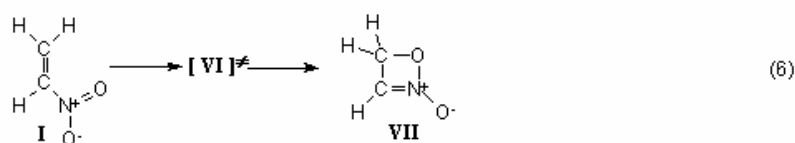
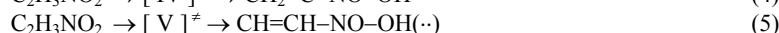
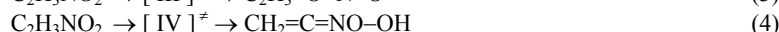
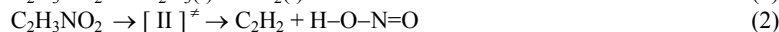


Рис. 3. Структуры *аци*-нитроэтана (а), *аци*-фторнитрометана (б).



По данным расчета наиболее энергетически выгодным является процесс циклизации с образованием 4*H*-1,2-оксазет-2-оксида. Энтальпия активации этой реакции близка экспериментальному значению энергии активации газофазного распада **НЭ** (192.0 кДж·моль⁻¹).

Барьер реакции 1,3-*H*-сдвига в *аци*-форму существенно выше и по данным расчета этот механизм не может быть одним из каналов газофазного распада **НЭ**. В отличие от нитроэтана в нитроэтилене может протекать еще один процесс, приводящий к образованию *аци*-формы 1,4-*H*-сдвига. Для нитроалканов соответствующие реакции, приводящие к образованию неустойчивых циклических продуктов заведомо энергетически не выгодны, поэтому нами специально не исследовались. Наличие двойной связи и единой сопряженной системы в **НЭ** может изменить ситуацию. На рисунке приведены сравнительные данные по геометрии переходного состояния реакции нитроэтана и нитроэтилена, полученные с использованием метода B3LYP/6-311++G(*df,p*), а также основные геометрические параметры исходных молекул. Анализ основных изменений длин связей в реакционном центре исходных молекул и процесса 1,3-*H*-сдвига показывает, что в случае нитроэтилена предсказываемые расчетом изменения существенно меньше, чем для реакции нитроэтана. Так, например, величина C-NO₂-связи в ПС практически не изменяется, значительно меньше деформируются и *N*-O и *C*-H-связи, что и объясняет снижение энтальпии активации процесса почти на 23 кДж·моль⁻¹. Реакция 1,4-*H*-сдвига энергетически существенно менее выгодна, так как она протекает через пятичленное бирадикальное переходное состояние и при этом существенно изменяются три связи исходной молекулы (C-C, C-N, N-O). По сравнению с процессом 1,3-*H*-сдвига в рассматриваемой реакции *N*-O-связь увеличивается почти на 0.1 Å, C-N – на 0.07 Å. Эти изменения вызывают существенно более значительные затраты энергии, чем растяжение C-N-связи (в случае 1,3-сигматропного сдвига). Поэтому барьер этой реакции заметно превышает энтальпию активации 1,3-сигматропного сдвига в **НЭ**.

Табл. 9. Параметры активации процессов (1)-(6), кДж·моль⁻¹.

Процесс	Соединение	Энергия + ZPE, 0 К		Энтальпия, 298.15 К	
		6-31G(<i>d</i>)	6-311++G(<i>df,p</i>)	6-31G(<i>d</i>)	6-311++G(<i>df,p</i>)
Разрыв связи C-N	C ₂ H ₃ NO ₂	275.2	262.5	281.2	268.4
	C ₂ H ₃ NO ₂	229.5	219.4	235.9	225.6
Элиминирование HO-N=O	C ₂ H ₃ NO ₂	242.5	223.1	243.4	223.9
	C ₂ H ₃ NO ₂	190.5	175.4	190.1	174.8
Нитро-нитритная перегруппировка	C ₂ H ₃ NO ₂	241.3	237.3	241.5	237.4
	C ₂ H ₃ NO ₂	261.0	251.5	262.5	251.5
1,3- <i>H</i> -сдвиг в <i>аци</i> -форму	C ₂ H ₃ NO ₂	257.2	248.9	257.6	249.2
	C ₂ H ₃ NO ₂	282.8	272.2	281.9	271.2
1,4- <i>H</i> -сдвиг	C ₂ H ₃ NO ₂	298.8	278.8	300.3	280.2
Циклизация	C ₂ H ₃ NO ₂	202.9	205.6	201.3	203.9

При изучении механизма газофазного распада нитросоединений достаточно широко используются различные варианты масс-спектрометрии [5, 6]. Ее данные в ряде случаев могут служить важным аргументом для принятия того или иного механизма первичного акта термодеструкции. Однако при этом следует учитывать вклад фрагментации-деструкции молекулярных ионов, которые обычно сопутствуют ионизации. Не рассматривая всего комплекса сложных проблем, связанных с влиянием условий ионизации на процесс фрагментации молекулярных ионов мы обсудим только связанный с основной темой нашей работы вопрос о барьерах реакций мономолекулярного распада катион-радикалов нитроэтилена. Приводимые ниже результаты были получены с использованием метода B3LYP/6-31G(*d*).

Как и для нейтральной молекулы **НЭ** [25], для его катион-радикала было рассмотрено шесть основных механизмов мономолекулярного распада (1-с - 6-с):

Для нейтральной молекулы **НЭ** выше было рассмотрено два альтернативных процесса образования *аци*-форм и показано, что барьеры этих реакций слишком велики, чтобы они могли выступать в качестве альтернативных каналов газофазного мономолекулярного распада (табл. 9) [25]. Однако при этом барьер реакции (4) был существенно ниже энтальпии активации процесса (5). Интересно отметить, что в катион-радикалах происходит инверсия механизмов (4-с) и (5-с). Энтальпия активации 1,3-*H*-переноса ($158.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) значительно выше барьеров всех рассмотренных ранее механизмов. Поэтому реализация данного процесса маловероятна. Напротив, 1,4-сигматропный сдвиг водорода (относительная энергия перехода $94.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) при определенных условиях, очевидно, может конкурировать с другими процессами (табл. 10, рис. 5).

На рис. 6 показана схема изученных нами реакций механизма газофазного мономолекулярного распада для катион-радикалов H_3 , включая некоторые вторичные процессы. В силу своей специфики катион-радикалы очень тяжело распадаются на отдельные фрагменты, образуя различные комплексы. Именно поэтому во многих случаях нам не удалось довести реакции до экспериментально наблюдаемых продуктов. При этом наблюдались устойчивые комплексы с расстояниями между атомами 3 Å и более.

Таким образом, барьеры реакций, протекающих с участием заряженных частиц значительно ниже вычисленных значений энтальпии активации реакций распада молекулы **НЭ**. Поэтому результаты масс-спектрометрии без дополнительных теоретических исследований не позволяют сделать выбор того или иного механизма газофазного распада, а могут служить лишь отправной точкой для дальнейших исследований.

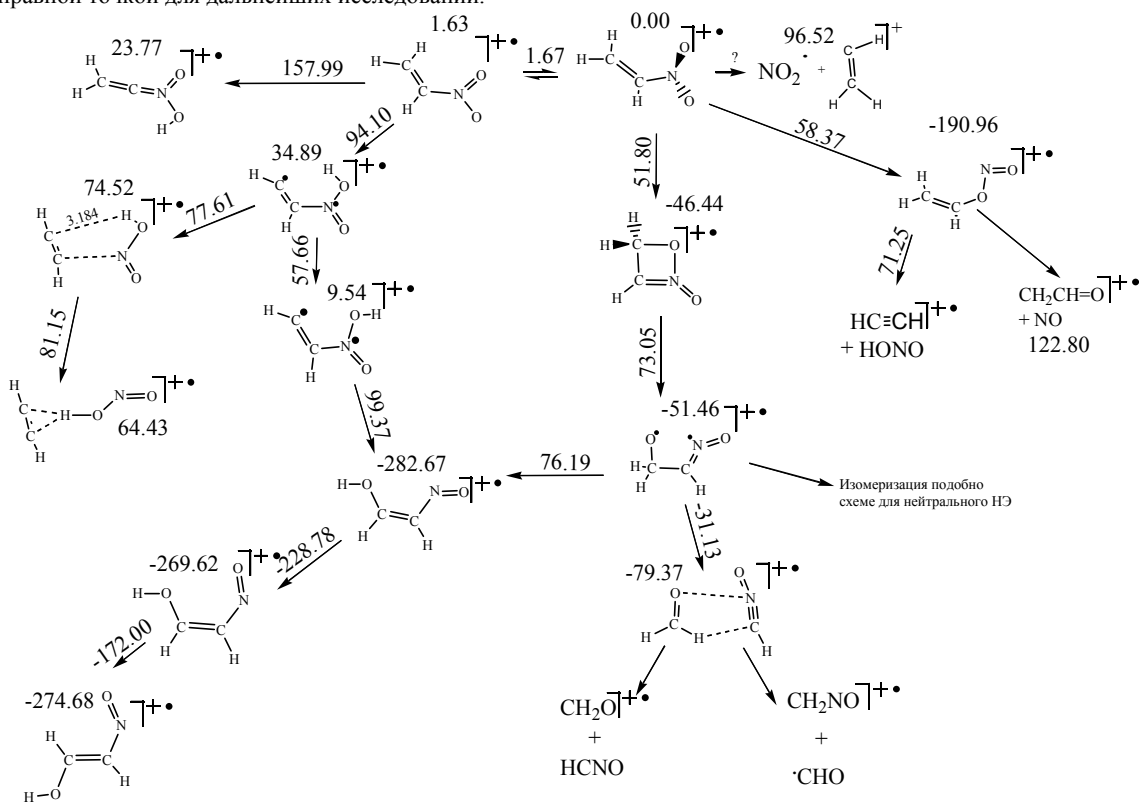


Рис. 6. Схема газозного мономолекулярного распада катион-радикала нитроэтилена, полученная методом B3LYP/6-31G(d) (кДж·моль⁻¹).

Приведенные в данном сообщении результаты показывают, что в ряде случаев образование *аци*-нитросоединений может играть важную роль в механизме газофазного мономолекулярного распада нитроалканов (например ДНМ) и нитроалкенов (*цис*-нитропропане, *цис*-нитробутане, аминонитроэтиленов). Кроме того, результаты теоретического исследования могут представлять интерес для обсуждения закономерностей жидкофазного распада, где образование *аци*-форм обнаружено экспериментально. Детальное теоретическое исследование газофазной реакции является важным первым шагом для изучения реакций в растворе и в расплаве и в дальнейшем мы предполагаем провести подобное изучение с использованием различных континуальных моделей, а также методов молекулярной динамики.

Табл. 11. Параметры активации первичных стадий мономолекулярного распада непредельных нитросоединений (B3LYP/6-31G(d)).

Процесс	Соединение	$\Delta H^\circ_{(298\text{ K})}$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta S^\circ_{(298\text{ K})}$, Дж·моль ⁻¹ ·К
1,3-Н-сдвиг в аци-форму	C ₂ H ₃ NO ₂	257.61	8.11
	транс-C ₃ H ₅ NO ₂	255.52	9.75
	C ₄ H ₇ NO ₂	252.84	-0.58
	цис-аминонитроэтилен	251.34	-2.10
	транс-аминонитроэтилен	235.36	0.81
	1,1-диамино-2-нитроэтилен	230.54	0.96
	транс-HFC=CHNO ₂	245.52	1.52
	цис-HFC=CHNO ₂	239.16	1.90
	F ₂ C=CHNO ₂	232.30	0.35
	C ₂ H ₃ NO ₂	300.33	8.37
1,4-Н-сдвиг в аци-форму	H ₂ C=CFNO ₂	319.45	-0.45
	транс-HFC=CHNO ₂	263.97	-0.05
	транс-HFC=CFNO ₂	256.77	-0.05
	H ₂ C=CClNO ₂	310.83	-0.52
	цис-C ₃ H ₅ NO ₂	140.67	-36.53
	C ₄ H ₇ NO ₂	139.83 (151.7)	-22.17
1,5-Н-сдвиг в аци-форму	цис-аминонитроэтилен	43.26	-16.12
	1,1-диамино-2-нитроэтилен	31.41	-7.36
	1,1-диамино-2,2-динитроэтилен	124.15	9.82

Литература

- [1] Новиков С.С., Севостьянова В.В., Швейхгеймер Г.А., Шляпочников В.А. Химия алифатических и алициклических нитросоединений. *Мир. Москва*. **1974**.
- [2] G.M. Khrapkovskii, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, A.G. Shamov. Nitro-nitrite rearrangement and mechanism of gas-phase monomolecular decomposition of C-nitrocompounds. *IV Seminar "New trends in research of energetic materials". Pardubice*. **2001**. P.17. 1-22.
- [3] K.L. Lammertsma, B.V. Prasad. *J.Am.Chem.Soc.* **1993**. 115. 2348.
- [4] Назин Г.М., Манелис Г.Б. *Успехи химии*. **1994**. 63. 327.
- [5] Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое заложение и горение взрывчатных веществ и порохов. *Москва: Наука*. **1996**.
- [6] Храпковский Г.М., Марченко Г.Н., Шамова А.Г. Влияние строения молекул на кинетические параметры мономолекулярного распада C- и O-нитросоединений. *ФЭН. Казань*. **1997**.
- [7] R. Engelke, W.I. Earl, C.M. Rohlffing. *Int.J.Chem.Kinet.* **1986**. 18. 1205.
- [8] K.R. Brower. *J.Org.Chem.* **1988**. 53. 3776.
- [9] Храпковский Г.М., Розин А.М., Тихомиров В.А., Шамова А.Г., Марченко Г.Н. *ДАН*. **1988**. 298. 921.
- [10] M.L. McKee. *J.Am.Chem.Soc.* **1986**. 108. 5784.
- [11] T.H. Dunning, P.J. Hay: in "Methods of Electronic Struct. Theory". Chapter 1. H.F. Shaefer. *Ed. Plenum Press. N.Y.* **1977**. 1.
- [12] C. Moller, M. Plesset. *Phys.Rev.* **1934**. 46. 618.
- [13] D. Becke. *J. Chem. Phys.* **1993**. 98. 5648; C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev.* **1988**. B37. 785; B. Mierhlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss. *Chem.Phys.Lett.* **1989**. 157. 200.
- [14] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguen, S. Su, T.L. Dupius and J.A. Montgomery. *J. Comput.Chem.* **1993**. 14. 1347.
- [15] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schelegel, P.M.W. Gill, P.M.W. Jonson, P.M.W. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople. *Gaussian 94, Revision E1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA*. **1995**.
- [16] Садова Н.И., Вилков Л.В. *Успехи химии*. **1982**. 51. 153.
- [17] Храпковский Г.М., Шамова А.Г., Шамова Г.А., Шляпочников В.А. *Изв. РАН. Сер.хим.* **1996**. 2438.
- [18] G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, G.A. Shamov, V.A. Shlyapochihov. *Mendelev Comm.* **1997**. No.4. 169.
- [19] Храпковский Г.М., Шамова А.Г., Шамова Г.А., Шляпочников В.А. *ЖОрХ*. **1996**. Т.35. Вып.6. 891.
- [20] M.L. McKee. *J.Phys.Chem.* **1989**. 93. 7365.
- [21] А.Г. Шамова, Г.М. Храпковский, Г.А. Шамова. Структура и динамика молекулярных систем. Сборник статей. *Йошкар-Ола-Казань-Москва*. **1998**. Т.3. 183.
- [22] Шамова А.Г., Храпковский Г.М. Структура и динамика молекулярных систем. Сборник статей. *Казань*. **1999**. 347.
- [23] Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А., Кнобель Ю.К. Термохимия нитросоединений. *Москва: Наука*. **1970**.
- [24] V.V. Dubikhin, G.M. Nazin, G.B. Manelis *Izv. Acad. Nauk SSSR, Ser.Khim.* **1979**. 2800 (*Bull. Acad. Sci. USSR, Div.Chem.Sci.* **1979**. 23. 889).
- [25] A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii. A theoretical study of the gas-phase pyrolysis of nitroethylene. *Mendelev Comm.* **2001**. No.4. C.163-164.
- [26] H. Egsgaard, L. Carlsen. *Org.Mass.Spectrom.* **1989**. 24. 1031.