

Механизмы газофазного распада С-нитросоединений по результатам квантово-химических расчетов †

Г.М.Храпковский, А.Г.Шамов, Е.В.Николаева, Д.В.Чачков

Казанский государственный технологический университет

420015 Казань, ул. К.Маркса, 72, факс (843) 236 – 7602

Казанский научный центр Российской академии наук

420111 Казань, ул. Лобачевского, 2, факс (843) 231 – 9006

Систематизированы данные по механизмам газофазного мономолекулярного распада нитроалканов, нитроалкенов и нитроаренов, полученные с использованием современных квантово-химических методов. Значительное внимание уделено обсуждению многостадийных процессов разложения нитросоединений до элементарных экспериментально наблюдаемых продуктов. Рассмотрены особенности конкуренции различных механизмов и влияние молекулярной структуры на изменение аррениусовских параметров первичного акта реакции.

Библиография — 125 ссылок.

Оглавление

I. Введение	980
II. Механизм термического распада нитроалканов	981
III. Механизм термического распада нитроалкенов	992
IV. Механизмы газофазного мономолекулярного распада нитробензола и его производных	1008
V. Заключение	1019

I. Введение

Изучение кинетики и механизмов реакций термического разложения является одним из важных направлений исследований в химии нитросоединений.^{1–3} Результаты изучения газофазного распада нитросоединений служат одним из основных источников сведений об энергиях диссоциации (*D*) связей в органических молекулах, энтальпиях образования органических радикалов. В настоящее время имеются подробные данные о кинетических закономерностях термодеструкции различных классов нитросоединений.^{2–5} Наиболее детально исследованы процессы термического разложения

нитроалканов, нитроалкенов и нитроаренов, для которых только в газообразном состоянии изучено более 100 реакций, определены аррениусовские параметры начальных стадий разложения, предложены механизмы, объясняющие экспериментально наблюдаемые продукты.^{3,5–8} Вместе с тем при обсуждении результатов экспериментального изучения кинетики термодеструкции с позиций того или иного механизма первичного акта возникают значительные трудности.^{2,3} Основная проблема заключается в том, что в экспериментально измеряемую константу скорости могут вносить вклад несколько параллельно протекающих процессов. При близости значений констант скоростей элементарных реакций правильная интерпретация результатов эксперимента значительно усложняется.

В связи со сказанным выше не вызывает сомнений важность независимой оценки констант скоростей элементарных стадий химических реакций, протекающих в процессе термодеструкции нитросоединений. Такие оценки могут быть получены с применением современных квантово-химических методов, которые в последние годы широко используются для изучения реакций термического разложения нитросоединений. Их результаты позволили существенно расширить число рассматриваемых механизмов и в ряде случаев уточнить трактовку экспериментальных данных. Особый интерес использование результатов квантово-химических расчетов

Г.М.Храпковский. Доктор химических наук, профессор, начальник отдела компьютерной химии КГТУ. Телефон: (843)231 – 4152, e-mail: khrapkovskii@kstu.ru

А.Г.Шамов. Начальник отделения информатизации КГТУ. Телефон: (843)231 – 4152, e-mail: shamov@kstu.ru

Е.В.Николаева. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела компьютерной химии КГТУ. Телефон: (843)231 – 4152, e-mail: katrin@kstu.ru

Д.В.Чачков. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же отдела и отдела информационных технологий КНЦ РАН. Телефон: (843)231 – 4152, e-mail: chachkov@kstu.ru
Область научных интересов авторов: исследование механизмов термического разложения органических соединений, квантовая химия.

Дата поступления 23 марта 2009 г.

† Обзор посвящается 100-летию юбилею члена-корреспондента АН СССР С.С.Новикова.

представляет для обсуждения центральной проблемы термической стабильности нитросоединений — влияния молекулярной структуры на изменение в ряду соединений энергии активации (E_a) и предэкспоненциального множителя реакции (A), отвечающих первичному акту термического разложения, и конкуренции различных механизмов. Число работ, посвященных квантово-химическому изучению молекулярной структуры и механизма термического распада C-, N-, O-нитросоединений, очень велико, что обусловлено большим научным и практическим интересом таких исследований. Кроме того, молекулы нитросоединений являются удобными объектами для теоретического изучения: небольшие размеры этих молекул позволяют применить самые разнообразные, в том числе и наиболее мощные неэмпирические квантово-химические методы.^{9, 10}

В настоящем обзоре обсуждаются результаты квантово-химических исследований механизмов газофазного распада нитроалканов, нитроалкенов и нитроаренов. В необходимых случаях даются ссылки на работы, посвященные теоретическому изучению молекулярной структуры и колебательных спектров C-нитросоединений, но только в связи с использованием этих данных для оценки энтальпии и энтропии активации реакций. Не рассматриваются теоретические работы, посвященные механизмам реакций термического разложения в конденсированной среде, поскольку эти проблемы нуждаются в специальном подробном обсуждении. В основном анализируются работы, опубликованные в последние 10–15 лет; среди более ранних публикаций отмечены только несколько основополагающих теоретических исследований, а также приведены необходимые ссылки на используемые экспериментальные данные. Работы, посвященные теоретическому изучению механизма термодеструкции C-нитросоединений и опубликованные до 1995 г. (главным образом, с использованием полуэмпирических методов), рассмотрены в обзорах^{11, 12}.

II. Механизм термического распада нитроалканов

Кинетика газофазного распада нитроалканов изучена наиболее подробно: исследовано более 80 реакций, для которых определены аррениусовские параметры, отвечающие первичному акту реакции.³ Точность определения энергии активации очень высокая, погрешность, по данным авторов, не превышает $4–8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} (\text{см}^3)$. Результаты экспериментов классифицируются по двум основным механизмам первичного акта реакции: радикальному с гомолитическим разрывом связи C–NO₂ и молекулярному, связанному с элиминированием HNO₂. По радикальному механизму в газообразном состоянии распадаются нитрометан, *гем*-динитро- и 1,1,1-тринитроалканы, их галогенпроизводные, а также некоторые α, α -дигалогенмононитроалканы. По молекулярному механизму при сравнительно невысоких температурах (600–750 К) происходит газофазный распад большинства мононитроалканов и некоторых их галогенпроизводных.^{1, 3}

1. Газофазный распад нитроалканов по радикальному механизму

Наиболее важная и не решенная в полной мере до настоящего времени проблема механизма газофазного распада нитроалканов связана с отсутствием сведений о структурах переходных состояний (ПС) реакций. Полученные^{3, 13} для нескольких простейших нитроалканов данные по величинам

констант реакции рекомбинации радикалов, которые образуются при гомолитическом разрыве связи C–NO₂, позволяют классифицировать ПС этой радикальной реакции как полужесткое. Однако попытки надежно определить величину критического расстояния связи C–NO₂, отвечающего ПС, не увенчались успехом. Опубликованные в ряде работ результаты по локализации ПС радикального газофазного распада с использованием различных квантово-химических методов, в основном полуэмпирических, не подтверждаются неэмпирическими расчетами.^{9, 10} В работе¹⁴ впервые было показано, что на пути реакции разрыва связи C–N в нитрометане отсутствует максимум и энтальпия (энергия) активации совпадает с энтальпией реакции. Из этих данных был сделан вывод о том, что барьер рекомбинации радикалов отсутствует (равен нулю). Расчеты проводились с использованием различных неэмпирических методов и методов теории функционала плотности (DFT-методов).

Согласующиеся с экспериментом значения $D(\text{C–N})$ и энергии активации реакции были рассчитаны с помощью гибридного метода функционала плотности B3LYP с различными базисами, в том числе базисом 6-31G(d), учитывающим поляризационные функции только на тяжелых атомах. Установлено, что для получения правильной асимптотики процесса необходимо проводить сближение предварительно разнесенных на 400–500 пм радикалов до расстояния, отвечающего образованию молекулы. Существенной особенностью используемой методики является предварительное смешивание верхней занятой и нижней свободной орбиталей. На рис. 1 представлены кривые, полученные для реакций радикального распада нитрометана и нитроэтана.^{14, 15}

В дальнейшем аналогичные данные были получены и для ряда других нитросоединений, а также для реакций гомолитического разрыва связей C–C и C–H в углеводородах.¹⁶ Следует отметить, что для некоторых реакций радикального распада органических соединений расчетами с использованием современных квантово-химических методов доказано существование барьеров рекомбинации радикалов.¹⁷

Отсутствие барьера рекомбинации в реакциях радикального распада нитросоединений теоретически обосновывает сравнение кинетических оценок $D(\text{C–N})$, полученных с использованием уравнения (1), с квантово-химическими и термодинамическими оценками по уравнению (2):

$$D(\text{C–N}) = E_a - RT, \quad (1)$$

где E_a — экспериментальное значение энергии активации радикального газофазного распада с гомолитическим разрывом связи C–NO₂, T — средняя температура интервала, в

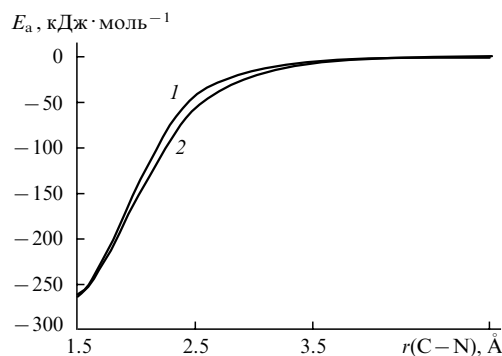


Рис. 1. Изменение энергии активации при сжатии связи C–N в нитрометане (1) и нитроэтана (2) (метод B3LYP/6-31G(d)).^{14, 15}

котором проводился эксперимент, R — универсальная газовая постоянная;

$$D(C-N) = \Delta H_R^\circ + \Delta H_{NO_2}^\circ - \Delta H_{R-NO_2}^\circ, \quad (2)$$

где ΔH_R° , $\Delta H_{NO_2}^\circ$, $\Delta H_{R-NO_2}^\circ$ — энтальпии образования продуктов и исходного соединения в реакции (3) соответственно:



При наличии барьера рекомбинации радикалов энтальпия (энергия) активации отличается от энтальпии реакции на величину соответствующего барьера. Отсутствие барьера рекомбинации существенно упрощает теоретическую оценку энтальпии (энергии) активации реакции на основе уравнений (1) и (2), но значительно усложняет расчет энтропии активации и предэкспоненциального множителя радикального распада.

В ситуации, когда на сечении поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль координаты реакции отсутствует барьер, согласно канонической вариационной теории переходного состояния (КВТПС),¹⁸ за ПС принимается точка на сечении ППЭ вдоль координаты реакции, в которой достигается максимальная величина свободной энергии. В работе¹⁰ этот подход был использован для реакции радикального распада тринитрометана.

На основе экспериментального изучения большого числа реакций радикального распада нитроалканов были выяснены основные закономерности влияния молекулярной структуры на энергию активации реакции, наиболее подробно рассмотренные в работе³. В частности, отмечено, что на величину $D(C-N)$ влияют индукционные, стерические и резонансные эффекты заместителей. При этом снижение энергии активации в большинстве случаев происходит при введении занимающих большой объем электроотрицательных заместителей (NO_2 , Cl , Br , I). Алкильные группы и атомы фтора практически не влияют на прочность связи $C-NO_2$. Другой особенностью реакций газофазного радикального распада нитроалканов является близость значений $D(C-N)$ для *гем*-динитро-, 1,1,1-тринитро- и галогеннитропроизводных метана, пропана и *n*-бутана. Для соответствующих моонитроалканов величины $D(C-N)$ несколько различаются, что может быть связано с погрешностью экспериментального определения, поскольку для моонитроалканов реакции осложняются конкурирующим элиминированием HNO_2 .

Изучение основных закономерностей изменения длины связи $C-N$ ($r(C-N)$) квантово-химическими методами (экспериментальные данные по геометрии свободных молекул имеются только для сравнительно небольшого числа нитроалканов¹⁹) показало, что уменьшение прочности связи $C-N$ в большинстве случаев сопровождается увеличением ее длины.^{11, 15, 19} По данным полуэмпирических квантово-механических методов установлено, что для большого числа нитроалканов справедлива корреляционная зависимость, связывающая энергию активации термического распада и изменение длины связи $C-N$ ($\Delta r(C-N)$) по сравнению с первым представителем ряда (нитрометаном, нитроэтаном, 1-нитропропаном, 1-нитробутаном):

$$\lg E_a = 2.34 - 0.0158 \Delta r(C-N), \quad (4)$$

где E_a измеряется в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, r в пм (коэффициент корреляции 0.967).

Аналогичная линейная зависимость связывает энергию активации и изменение потенциала ионизации (ΔI) молекул по сравнению с первым представителем ряда:¹¹

$$\lg E_a = 2.36 - 0.175 \Delta I \quad (5)$$

(коэффициент корреляции 0.955).

Как уже указывалось выше, наиболее значительное изменение энергии активации радикального газофазного распада и величины $D(C-N)$ происходит при замещении в молекулах нитроалканов атомов водорода на занимающие большой объем атомы галогенов (Cl , Br , I) и группы NO_2 . В этом случае расчет предсказывает значительное увеличение $\Delta r(C-N)$. Наиболее наглядно влияние стерических напряжений на длину и прочность связи $C-N$ можно наблюдать на примере различных по энергии конформеров полинитроалканов и галогеннитроалканов.¹⁹ В работах^{11, 20} для количественной оценки этого влияния использован коэффициент стерических напряжений α :

$$\alpha = \frac{E_s}{\Delta H_{at}^\circ}, \quad (6)$$

где E_s — энергия напряжения (общая энергия взаимодействия валентно-несвязанных атомов); ΔH_{at}° — энтальпия атомизации нитросоединения. Обе эти величины легко рассчитываются методами молекулярной механики. Для нитро- и галогенпроизводных метана, пропана и бутана увеличение коэффициента α в большинстве случаев сопровождается уменьшением энергии активации радикального газофазного распада и величину E_a можно определить по уравнению

$$\lg E_a = 2.380 - 0.065 \Delta \alpha \quad (7)$$

(коэффициент корреляции 0.962).

Среднеквадратичное отклонение расчетных и экспериментальных значений величины E_a , определенных по уравнению (7), не превышает $6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Рассмотренные выше зависимости представляют определенный интерес для изучения влияния различных структурных факторов на изменение в ряду нитроалканов величины $D(C-N)$ и энергии активации газофазного распада. В ряде случаев они позволяют оценивать надежность экспериментальных данных, полученных разными авторами.¹¹ Однако не следует переоценивать их возможности. Изучение нитроалканов с использованием современных неэмпирических методов позволяет внести в отмеченные выше зависимости существенные коррективы.^{9, 15}

Подтверждая в целом связь изменения величин $D(C-N)$ и $r(C-N)$ в ряду нитроалканов (исключение составляют фторнитроалканы¹⁵), результаты неэмпирических и DFT-методов показывают, что полуэмпирические методы переоценивают отталкивание валентно-несвязанных атомов при накоплении в молекуле объемных заместителей. Следует также отметить, что в ряде случаев использование полуэмпирических методов может приводить к ошибочным выводам. Так, в работе¹¹ указывается, что, по данным метода MINDO/3, для полинитроалканов наблюдается корреляционная зависимость

$$\lg E_a = 2.360 - 0.0277 \Delta r(C-N) \quad (8)$$

(коэффициент корреляции 0.984). В дальнейшем исследование с использованием современных неэмпирических и DFT-методов показало, что эта зависимость является артефактом. В действительности при увеличении числа нитрогрупп в молекулах наблюдается не увеличение, а уменьшение величины $r(C-N)$.¹⁵

Таблица 1. Структура молекулы нитрометана (длины связи в пм, углы в град).¹⁹

Параметр	Расчет методом B3LYP с разными базисами							Эксперимент
	6-31G(d)	6-311G(d,p)	cc-pvtz	6-311++G(d,p)	6-311++G(3df,3pd)	6-311++G(df,p)	6-311++G(2dp)	
C—H ¹	109.1	109.0	108.8	109.0	108.7	109.0	108.9	108.9
C—H ²	108.8	108.6	108.4	108.6	108.4	108.6	108.5	108.9
C—H ³	109.1	108.6	108.4	108.6	108.4	108.6	108.5	108.9
C—N	150.0	150.3	149.9	150.3	149.8	150.1	149.8	148.9
N—O ¹	122.6	122.0	121.8	122.1	121.8	122.0	122.1	122.4
N—O ²	122.7	122.0	121.8	122.1	121.8	122.0	122.1	122.4
C—N—O ¹	117.7	117.0	117.1	117.2	117.1	117.2	117.2	117.4
O ¹ —N—O ²	126.0	126.0	125.8	117.2	125.7	125.6	125.7	125.3
H ¹ —C—N	108.4	106.7	106.7	106.5	106.5	106.6	106.5	107.5
H ² —C—N	107.2	108.0	108.1	108.0	108.1	108.1	108.1	107.5
H ³ —C—N	107.1	108.0	108.1	108.0	108.1	108.1	108.1	107.5
H ¹ —C—H ²	112.2	112.9	112.9	113.0	113.0	112.9	113.0	107.5
H ¹ —C—H ³	112.0	110.6	110.4	110.5	110.4	110.5	110.4	107.5
H ² —C—H ³	109.7	110.5	110.4	110.5	110.4	110.5	110.4	107.5

Примечание. В равновесной конформации молекулы одна из плоскостей CHN перпендикулярна плоскости CNO₂.

Современные квантово-химические методы позволяют определить геометрические параметры свободных молекул нитроалканов с экспериментальной точностью. В связи с важностью этих данных для обсуждения влияния строения молекул на изменение в ряду соединений величины $D(\text{C—N})$ и аррениусовских параметров реакции радикального распада нитроалканов (E_a и $\lg A$) остановимся на этой проблеме более подробно. В настоящее время имеются многочисленные результаты, демонстрирующие надежность оценки геометрических параметров свободных молекул нитросоединений. В качестве примера в табл. 1 приведены соответствующие данные для нитрометана.¹⁹

Представленные результаты показывают, что все базисы в рамках гибридного DFT-метода B3LYP дают хорошо согласующиеся между собой и с результатами эксперимента оценки геометрических параметров. Для длин связей изменение расчетных оценок не превышает нескольких десятых пикометра, а для углов они $< 1^\circ$, т.е. наблюдаемые различия находятся на уровне погрешности экспериментального определения. Для других нитроалканов ситуация аналогичная. Следовательно, результаты расчета при необходимости могут дополнять, а в ряде случаев (например, для нитроэтана²⁰) даже уточнять экспериментальные данные.

Современные квантово-химические методы позволяют надежно оценивать энтальпии образования нитроалканов и энергии диссоциации связи C—N .^{15, 21, 22} Для расчета энергий диссоциации в ряду моонитроалканов наилучшие результаты дают методы G2 и G3, а также B3LYP с различными базисами.^{9, 22} Использование этих методов позволяет получить важные дополнительные сведения для обсуждения основных закономерностей влияния строения молекул на величину $D(\text{C—N})$ и энергию активации радикального распада нитроалканов.

Для полинитроалканов, содержащих несколько нитрогрупп у одного атома углерода, оценки энергий диссоциации, полученные DFT-методами, значительно хуже. Они систематически занижаются, причем тем больше, чем больше нитрогрупп находится у атома углерода. Например, для тринитрометана различие в экспериментальном (кинетическом) и расчетном (методами B3LYP/6-31G(d) и B3LYP/6-311++G(df,p)) значениях $D(\text{C—N})$ составляет более

20 кДж·моль⁻¹, для тетранитрометана это различие увеличивается до 27–28 кДж·моль⁻¹. Удовлетворительные оценки величины $D(\text{C—N})$ в ряду нитро-, динитро-, тринитро- и тетранитрометан дают только методы G2, G3 и QCISD.⁹ Поэтому для изучения реакций радикального распада полинитроалканов целесообразно использовать методы высокого уровня (например, QCISD с различными наборами базисных функций), а также композитные методы (G3B3, CBS-QB3). Для изомеров, имеющих одинаковое число нитрогрупп, разница энергий предсказывается с хорошей точностью не только композитными методами G2 и G3, но и различными DFT-методами, что позволяет использовать последние для изучения конкуренции различных механизмов термораспада.^{9, 19, 21}

Теоретическое изучение показало, что в ряду моонитроалканов наблюдаются значительные изменения основных геометрических параметров групп C—NO_2 , в том числе и $r(\text{C—N})$ (табл. 2).^{15, 22, 23} В нитрометане величина $r(\text{C—N})$, по данным расчета, на 1.2 пм меньше, чем в нитроэтаноле. В то же время соответствующие значения для нитроэтанола, 1-нитропропана, 1-нитробутана, 1-нитропентана практически совпадают.

На примере нитробутанов и нитропропанов можно проследить влияние изомерии на геометрию группы C—NO_2 . Длины связи C—N в 2-нитробутане и 2-нитропропане, одинаковые по данным расчета, существенно превышают соответствующие величины для соединений с первичными нитрогруппами. Для 2-метил-2-нитропропана расчет предсказывает наибольшее, а для 2-метил-1-нитропропана — наименьшее среди изомеров значения $r(\text{C—N})$.¹⁵ Для моонитроалканов увеличение длины связи C—N сопровождается уменьшением ее энергии диссоциации, а в тех случаях, когда длины связей совпадают, последние очень близки и по своей прочности. Следует отметить, что для изученных *гем*-динитроалканов и 1,1,1-тринитроалканов (динитрометан, динитрофторметан, динитродифторметан, 1,1-динитроэтан, 1,1-динитропропан, 1,1-динитробутан, тринитрометан, тринитрофторметан, 1,1,1-тринитроэтан, 1,1,1-тринитропропан, 1,1,1-тринитробутан) величина $\Delta r(\text{C—N})$ практически не изменяется;^{11, 15} данный факт можно сопоставить с постоян-

Таблица 2. Значения длины связи C—N и энергии диссоциации $D(C-N)$ при гомолитическом разрыве связи C—N по результатам расчетов методом B3LYP/6-31G(d).^{15, 22, 23}

Соединение	$r(C-N)$, пм	$D(C-N)$, кДж·моль ⁻¹	Соединение	$r(C-N)$, пм	$D(C-N)$, кДж·моль ⁻¹
CH ₃ NO ₂	149.9	236.1	CH ₃ CHClNO ₂	153.1	196.7
CH ₂ FNO ₂	152.1	230.1	CH ₃ CCl ₂ NO ₂	157.4	162.0
CHF ₂ NO ₂	154.0	218.9	CH ₂ ClCH ₂ NO ₂	151.5	216.3
CF ₃ NO ₂	155.0	215.5	CCl ₃ CH ₂ NO ₂	151.5	192.0
CH ₂ ClNO ₂	152.6	200.5	CCl ₃ CCl ₂ NO ₂	161.8	118.0
CHCl ₂ NO ₂	154.5	166.1	CH ₃ CHBrNO ₂	152.3	203.8
CCl ₃ NO ₂	161.3	133.1	CH ₃ CFCINO ₂	156.3	194.2
CHFCINO ₂	154.1	195.8	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NO ₂	151.1	235.6
CF ₂ ClNO ₂	156.3	192.5	CH ₃ CHNO ₂ CH ₃	152.4	230.1
CFCl ₂ NO ₂	158.3	167.0	CH ₃ CH ₂ CHFNO ₂	153.1	229.7
CH ₂ BrNO ₂	152.4	205.5	CH ₃ CH ₂ CHClNO ₂	153.6	198.8
CH ₃ CH ₂ NO ₂	151.2	236.0	CH ₃ CCl(NO ₂)CH ₃	156.2	189.1
CH ₃ CHFNO ₂	153.3	227.2	CH ₃ CH ₂ CHBrNO ₂	152.9	204.6
CH ₃ CF ₂ NO ₂	155.9	218.8	CH ₃ CBr(NO ₂)CH ₃	155.6	194.6
CH ₂ FCH ₂ NO ₂	151.4	230.6	CH ₃ (CH ₂) ₃ NO ₂	151.1	236.4
CHF ₂ CH ₂ NO ₂	150.4	226.0	CH ₃ CH ₂ CH(NO ₂)CH ₃	152.3	231.4
CF ₃ CH ₂ NO ₂	150.7	210.9	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ NO ₂	150.7	238.1
CF ₃ CF ₂ NO ₂	155.4	198.0	(CH ₃) ₃ CNO ₂	154.9	220.9

ством значений энергии активации газофазного распада этих соединений.

Важный дополнительный материал для изучения влияния химического строения на изменение геометрических параметров и энтальпий образования молекул и величин $D(C-N)$ дают результаты исследования галогеннитрометанов и галогеннитроэтанов (см. табл. 2).^{15, 22, 23} Замещение в молекуле нитрометана атомов водорода атомами фтора приводит к удлинению связи C—N и относительно слабо влияет на величину $D(C-N)$. Так, введение первого и третьего атомов F (т.е. переход от нитрометана к нитрофторметану и от нитродифторметана к нитротрифторметану) уменьшает величину $D(C-N)$ лишь на 4 и 6 кДж·моль⁻¹ соответственно, а уменьшение энтальпии образования соединения при введении в молекулу атома фтора практически полностью компенсируется аналогичным уменьшением энтальпии образования фторметильных радикалов. Для введения второго атома F (т.е. для перехода от нитрофторметана к нитродифторметану) расчет предсказывает относительно большее снижение величины $D(C-N)$ (на 11.2 кДж·моль⁻¹), что связано с дополнительной стабилизацией дифторметильного радикала.

При замещении атомов водорода атомами хлора отмечается значительное увеличение энтальпии образования соединений, в то время как для радикалов эти величины изменяются незначительно. В результате в ряду нитрометан, хлорнитрометан, дихлорнитрометан и трихлорнитрометан происходит сильное уменьшение величины $D(C-N)$.²¹

В смешанных нитрофторхлорметанах энергия диссоциации связи C—N определяется присутствием в молекулах и радикалах атомов хлора. Например, величина $D(C-N)$ в нитрофтордихлорметане, по данным расчета, несколько выше (на 0.8 кДж·моль⁻¹), чем в нитродихлорметане. Этот результат достаточно убедительно показывает, что при наличии объемных заместителей (двух атомов хлора) влияние атома фтора на величину $D(C-N)$ практически полностью нивелируется.

Качественно согласующиеся результаты были получены²² и для нитрофторэтанов. В присутствии атомов хлора эффект замещения атома водорода на фтор в нитро-

этанах проявляется слабо. Данные результаты указывают на ограниченную применимость утверждения, что атомы фтора в α -положении практически не влияют на величину $D(C-N)$ и энергию активации радикального распада, сформулированного на основе анализа экспериментальных данных.³ Это справедливо для полинитроалканов, но в случае моонитро-соединений в большинстве случаев не соблюдается.

Экспериментальные данные³⁻⁵ дают материал для обсуждения закономерностей влияния молекулярной структуры на изменение предэкспоненциального множителя реакции радикального газофазного распада нитроалканов. Подробный анализ позволил выявить три основных фактора, вызывающих увеличение предэкспоненциального множителя по сравнению с «нормальным» ($\Delta S = 0$, $A \sim 10^{-13}$ с⁻¹) значением:

- 1) уменьшение частот деформационных колебаний, ассоциированных со связью C—N;
- 2) освобождение внутреннего вращения относительно связи C—N;
- 3) уменьшение частот крутильных колебаний (вплоть до свободного вращения) групп, соседних с реакционным центром (в ряду нитроалканов такими группами могут быть алкильные заместители и NO₂).

С учетом этих факторов достаточно убедительно объясняются все экспериментальные закономерности изменения величины $\lg A$ в ряду родственных соединений.^{3, 5}

В настоящее время имеются многочисленные расчетные данные по низкочастотным колебаниям и барьерам вращения функциональных групп в нитроалканах,^{23, 24} которые в целом подтверждают правильность качественного анализа влияния заместителей, изложенного выше. Не противоречат ему и результаты расчета частот колебаний и барьеров вращения фрагментов, моделирующих ПС реакций радикального распада.¹⁵ Слабым местом подобных расчетов является отсутствие убедительных критериев для определения критического расстояния, геометрии и частот колебаний ПС. В связи с этим значительный интерес представляет работа¹⁰, в которой для реакции газофазного радикального распада тринитрометана была определена область существования ПС реакции при $r(C-N) \approx 280$ пм. Наличие ПС под-

тверждалось присутствием максимума на кривой изменения энергии Гиббса. В рассматриваемой работе в широком температурном интервале (300–2000 К) были рассчитаны константы скорости ряда первичных и вторичных стадий распада тринитрометана. Полученные расчетные значения аррениусовских параметров хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Методическая часть работы, связанная с выбором квантово-химических методов и проведением расчетов, выполнена очень тщательно. Определенные сомнения остаются в надежности метода локализации ПС. Известно, что максимум, полученный на кривой энергии при сканировании любого геометрического параметра и оптимизации остальных, не совпадает с переходным состоянием реакции. Например, в наших расчетах^{14,15} при сканировании длины связи C–N в нитрометане от 400 пм до равновесного значения $r(\text{C}–\text{N})$ на кривой энергии обнаруживались минимум и небольшой барьер в районе 300 пм, в то время как спуск из той же точки по координате реакции показывал монотонное убывание энергии вдоль пути реакции.

Нет никаких аргументов в пользу того, что на поверхности энергии Гиббса (ПЭГ) описанная авторами работ^{10,18} процедура должна привести к обнаружению седловой точки. Полученные результаты следует рассматривать как оценку величины барьера на ПЭГ сверху.

Другие реакции радикального распада нитроалканов на основе КВТПС не изучались. Проблема определения структуры ПС реакций радикального распада и строгого теоретического расчета аррениусовских параметров этих реакций нуждается в дополнительном исследовании.

Важной и недостаточно изученной проблемой механизма радикального распада нитроалканов является также количественная теоретическая оценка дальнейшего развития реакции. Для нитрометана, 1,1,1-тринитроэтана³ и ряда других нитроалканов имеются детальные многостадийные схемы, объясняющие все кинетические особенности реакций и наблюдаемые продукты на различных стадиях разложения. Однако эти сведения должны быть подтверждены независимыми теоретическими оценками констант скоростей элементарных реакций. Без этих данных механизм радикального распада нитроалканов в газообразном состоянии нельзя считать окончательно установленным.

2. Газофазное элиминирование азотистой кислоты из нитроалканов

Реакция элиминирования HNO_2 через плоское пятичленное переходное состояние является одним из наиболее изученных теоретически и экспериментально процессов термического распада нитросоединений. Впервые механизм этой реакции был теоретически изучен около 30 лет назад с использованием метода MINDO/3.^{25,26} Полученные результаты позволили сделать важный для понимания основных закономерностей влияния заместителей на энтальпию (энергию) активации реакции вывод о том, что переходное состояние, вопреки принятым ранее представлениям,³ является неполярным, т.е. дипольный момент ПС меньше, чем у исходных молекул (нитроэтана, 1-нитропропана и ряда других нитроалканов, не содержащих атомов галогенов). В дальнейшем этот вывод был подтвержден расчетами с использованием неэмпирических и DFT-методов,^{12,27–29} которые позволили добиться хорошего согласия экспериментальных и расчетных значений энергии активации. Теоретическое изучение реакции элиминирования HNO_2 особенно подробно прово-

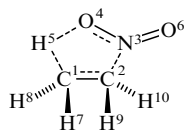
дилось для нитроэтана (табл. 3).¹⁵ Полученные с использованием ряда неэмпирических и DFT-методов значения энтальпии активации реакции хорошо согласуются с экспериментальными значениями энергии активации газофазного распада нитроэтана ($188.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).³

Результаты неэмпирических и полуэмпирических методов дают несколько различающуюся картину структуры ПС и механизма реакции. По данным методов MINDO/3 и PM3, в ПС наиболее сильно увеличивается длина связи C–H, образованная участвующим в реакции атомом водорода. Все остальные использованные методы предсказывают, что наиболее сильно в ПС изменяется длина связи C–N, которая практически уже разорвана. Учитывая, что полуэмпирические методы существенно завышают энтальпию (энергию) активации реакции, а неэмпирические и DFT-методы дают в целом хорошо согласующиеся с результатами эксперимента оценки, можно полагать, что их предсказания структуры ПС являются более надежными. Поскольку метод B3LYP с различными базисами дает достаточно надежные результаты, дальнейшее изучение влияния заместителей в работах^{28,29} проводилось с использованием метода B3LYP/6-31G(d). Наиболее важные из полученных данных представлены в табл. 4.

Анализируя основные изменения геометрических параметров реакционного центра в переходном состоянии по сравнению с исходными молекулами (см. табл. 2–4), можно объяснить изменение энтальпии активации реакции в ряду нитроалканов. Так, для нитроалканов нормального строения уменьшение энтальпии активации можно связать с уменьшением в ПС величин $r(\text{C}–\text{H})$ и $r(\text{N}–\text{O})$. Например, эти величины в реакциях 1-нитропропана и 1-нитробутана меньше, чем для нитроэтана, на 2.8 и 0.4 пм соответственно. С учетом различий в прочности связей эти изменения перекрывают относительно более сильное растяжение связи C–N для указанных соединений, поэтому энтальпии активации для них меньше, чем для нитроэтана. Интересно, что как геометрические параметры исходных молекул и ПС, так и барьеры реакций элиминирования HNO_2 из 1-нитропропана, 1-нитробутана и 1-нитропентана практически совпадают. Отметим, что для многих изученных нитроалканов изменения энтальпии активации и энергии диссоциации связи C–N происходят согласованно (рис. 2).

Если в реакции участвуют группы NO_2 при вторичном или третичном атоме углерода, уменьшение энтальпии активации происходит монотонно в ряду соединений с увеличением длины формирующейся в ПС двойной связи C=C. Понятно, что чем больше длина этой связи, тем меньшим энергетическим затратам соответствует перестройка одинарной связи C–C в двойную в ПС. Согласие расчетных и экспериментальных значений энергий активации можно признать достаточно хорошим. Средняя погрешность расчета для реакций мононитроалканов составляет $5.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹⁵). Для динитроалканов точность экспериментальных значений энергий активации газофазного элиминирования HNO_2 , пересчитанных в работе⁶ из данных, которые получены для реакции присоединения азотистой кислоты к алкенам, значительно ниже. Однако и в этом случае в целом достигается удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных величин энергии активации.

Значительный интерес представляют теоретические оценки барьеров реакции элиминирования HNO_2 из 1,1-динитроэтана и 1,1-динитропропана. Расчет предсказывает в этом случае небольшое (на 13.5 и $13.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) уменьшение энтальпии активации реакции по сравнению с

Таблица 3. Основные геометрические параметры переходного состояния и энтальпии активации реакции элиминирования HNO_2 из нитроэтана по данным различных квантово-химических методов.¹⁵

Метод	Расстояния, пм					Углы, град			$\Delta H_{298}^\ddagger$, кДж·моль ⁻¹
	C ¹ C ²	C ² N ³	N ³ O ⁴	O ⁴ H ⁵	C ¹ H ⁵	C ¹ C ² N ³	C ² N ³ O ⁴	C ² C ¹ H ⁵	
PM3	139.9	159.6	133.6	105.1	157.4	105.6	110.1	90.0	264.0
MINDO3	141.7	173.6	129.0	110.0	157.7	100.1	111.8	94.0	235.6
HF/3-21G	139.5	206.7	131.2	127.5	137.0	97.2	103.9	94.4	196.2
HF/6-31G(d)	139.1	213.1	123.9	127.6	135.4	96.2	102.8	92.6	259.8
HF/6-311 + + G(df,p)	139.0	210.4	122.8	127.1	134.9	97.1	102.8	91.4	243.9
HF/6-311 + + G(3df,3pd)	138.8	209.9	122.8	126.9	135.4	97.4	102.9	91.1	244.8
BLYP/6-31G(d)	139.9	231.0	131.6	127.7	138.7	93.8	99.3	94.5	161.5
BLYP/6-311 + + G(df,p)	139.5	230.7	130.1	130.0	136.1	94.0	99.1	94.4	147.7
B3LYP/3-21G	139.2	217.3	136.6	125.8	140.3	96.2	101.6	94.6	150.2
B3LYP/6-31G(d)	139.0	221.7	128.4	125.6	138.7	95.3	100.7	93.3	190.0
B3LYP/D95(d)	139.9	219.2	128.9	125.1	139.1	95.9	101.0	92.7	188.3
B3LYP/6-31 + G(d,p)	139.3	222.2	127.7	127.7	136.3	95.2	100.6	93.3	177.4
B3LYP/6-311 + + G(df,p)	138.7	220.8	127.0	127.2	136.6	95.7	100.6	92.9	174.9
B3LYP/6-311 + + G(3df,3pd)	138.6	219.9	126.8	127.2	136.7	96.0	100.7	92.6	175.3
B3LYP/D95 + + (3df,3pd)	138.8	219.9	127.0	127.1	136.6	95.9	100.8	92.6	174.9
MP2/6-31G(d)	138.8	211.9	129.1	124.5	139.6	96.5	103.3	93.0	225.5
MP2(fc)/6-31 + G(d,p)	139.1	211.5	128.8	124.9	137.3	96.4	102.9	92.5	213.0
MP2/6-311 + + G(df,p)	138.8	206.0	127.1	120.5	141.3	98.1	103.4	90.6	210.0
MP2(fc)/6-311 + + G(3df,3pd)	138.6	205.9	127.3	121.8	140.5	98.5	103.3	90.3	203.8
MP3(fc)/3-21G	140.4	204.6	134.2	126.9	140.3	98.0	104.8	93.7	192.9
MP3/6-31G(d)	139.1	208.7	126.8	125.7	138.2	97.1	103.8	92.7	235.1
MP4(full)/6-31G(d)	139.5	218.5	130.8	126.4	137.5	94.7	102.3	94.5	214.2
QCISD/6-31G(d)	139.7	218.8	129.2	128.5	135.3	94.7	102.1	94.5	219.2
QCISD(T)/6-31G(d)	140.0	219.0	130.1	128.0	136.4	94.7	102.2	94.6	212.5

Таблица 4. Геометрические параметры переходного состояния и энергии активации реакции элиминирования HNO_2 из некоторых нитроалканов (метод B3LYP/6-31G(d), $T = 600$ К) (нумерацию атомов см. в табл. 3).^{28,29}

Соединение	Расстояния, пм					Угол C ¹ C ² N ³ , град	E_a , кДж·моль ⁻¹	
	C ¹ C ²	C ² N ³	N ³ O ⁴	O ⁴ H ⁵	C ¹ H ⁵		расчет ^a	эксперимент
Нитроэтан	139.0	221.7	128.4	125.6	138.7	95.3	195.0	188.5
Нитропропан	139.3	223.5	128.1	128.4	135.9	95.5	192.0	188.1
Нитробутан	139.3	223.5	128.1	128.4	135.9	95.5	192.1	181.8
Нитропентан	139.3	223.6	128.1	128.6	136.1	95.6	191.9	181.8
Нитрогексан	139.2	223.7	128.2	128.6	136.1	95.6	191.8	181.4
2-Метил-1-нитропропан	139.6	224.4	128.0	130.5	133.9	95.9	192.4	182.7
3-Метил-1-нитробутан	139.3	223.8	128.2	128.5	135.9	95.5	187.9	183.9
2-Нитропропан	139.6	229.4	128.5	128.2	135.8	92.6	182.7	182.3
2-Нитробутан	139.8	230.9	128.4	130.8	133.4	93.0	186.1	181.4
2-Нитрогексан	139.8	231.4	128.5	130.9	133.5	93.0	181.7	183.1
2-Метил-2-нитропропан	140.3	236.9	128.7	130.6	133.4	90.3	173.2	177.2
2-Метил-2-нитробутан	140.8	238.8	128.6	133.0	131.4	90.6	168.3	179.3
3-Метил-2-нитробутан	140.5	231.8	128.2	132.8	131.8	93.5	168.4	173.0
2,3-Диметил-2-нитробутан	141.7	240.0	128.6	134.8	130.1	91.2	181.8	179.3
3,3-Диметил-2-нитробутан	139.7	235.5	128.4	129.7	133.8	91.0	170.4	170.5
1,1-Динитроэтан	138.6	220.0	127.6	125.7	137.8	95.4	181.5	196.5
1,2-Динитроэтан	140.3	197.3	129.1	114.5	153.8	100.4	179.0	192.4
1,1-Динитропропан	139.1	221.4	127.5	128.6	135.0	95.7	179.1	179.9
1,2-Динитропропан	140.7	199.6	128.9	116.5	150.1	93.6	177.0	171.5
1,3-Динитропропан	139.9	209.6	127.9	122.6	143.5	95.0	192.0	—

^a E_a (расчет) = $\Delta H^\ddagger + RT$.

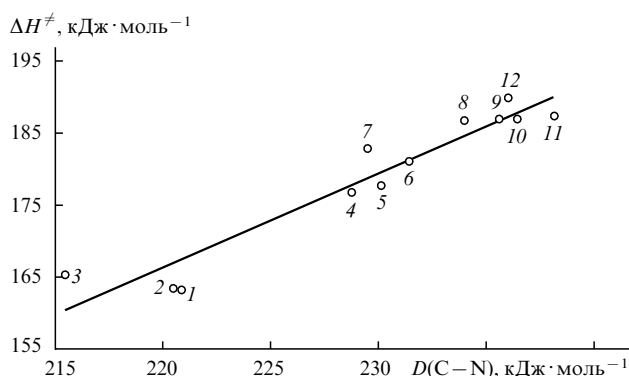


Рис. 2. Корреляция между значениями $\Delta H^\ddagger$ и $D(\text{C}-\text{N})$ для нитроалканов (коэффициент корреляции 0.954).^{14, 15}
 1 — $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$, 2 — $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$, 3 — $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 4 — $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$; 5 — $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$, 6 — $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$, 7 — $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 8 — $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{CH}_2\text{NO}_2$, 9 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$, 10 — $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{NO}_2$, 11 — $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 12 — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$.

нитроэтаном и нитропропаном соответственно. Хотя энергия активации радикального распада и величина $D(\text{C}-\text{N})$ для этих соединений уменьшаются сильнее (на 30–35 кДж·моль^{–1}),³ все же при проведении экспериментальных исследований нельзя полностью исключить возможный вклад распада по механизму элиминирования в суммарную константу скорости. При этом следует иметь в виду, что по сравнению с моонитросоединениями экспериментальное изучение *гем*-динитроалканов проводилось при существенно более низких температурах.

Определенные успехи были достигнуты и при расчете предэкспоненциального множителя реакции. Впервые теоретическая оценка *A*-фактора реакции газофазного элиминирования HNO_2 для нитроэтана, 1-нитропропана, 1-нитробутана была проведена³⁰ полуэмпирическим методом MINDO/3 с учетом заторможенного вращения функциональных групп, непосредственно примыкающих к реакционному центру, на основе модели симметричного волчка. Результаты расчета в целом достаточно хорошо передавали как тенденции изменения в ряду соединений (уменьшение $\lg A$ при переходе от нитроэтана к 1-нитробутану), так и абсолютные значения предэкспоненциального множителя. При этом расчетные оценки величины $\lg A$ систематически превышают результаты эксперимента на 0.25–0.3. Анализ полученных данных показал, что вращательные составляющие статистической суммы практически не дают вклада в изменение $\lg A$, что связано с незначительным изменением моментов инерции молекул в процессе перехода из основного состояния в переходное. Статистическая сумма внутреннего вращения в ПС во всех соединениях меньше, чем в основном состоянии, причем практически на одну и ту же величину. Из этих данных был сделан вывод, что в ПС происходит «замораживание» внутреннего вращения группы NO_2 . Основной вклад в изменение *A*-фактора реакции вносит колебательная составляющая, во всех случаях ее значение в ПС больше, чем в основном состоянии. Известно,²⁴ что метод MINDO/3 дает большие ошибки при расчете частот колебаний. Вместе с тем результаты работы³¹ показывают, что частотные вклады в колебательную статистическую сумму правильно отражают

реальную тенденцию изменения *A*-фактора реакции в ряду нитроалканов.

В настоящее время получены достаточно подробные расчетные данные по частотам колебаний^{19, 24} и барьерам вращения функциональных групп¹⁵ в молекулах нитроалканов, которые хорошо согласуются с имеющимися (к сожалению, малочисленными) результатами эксперимента. Это позволило более подробно рассмотреть особенности влияния строения молекул на изменение в ряду нитроалканов предэкспоненциального множителя реакции газофазного элиминирования HNO_2 .

Проведенное с использованием гибридного DFT-метода B3LYP исследование показало, что неплохие результаты для всех экспериментально изученных нитроалканов могут быть получены на основе наиболее простой модели — полностью заторможенного вращения функциональных групп в исходных молекулах и ПС.³² С учетом того, что в ПС часть вращений «заморожена», данная модель должна давать завышенные оценки *A*-фактора. Результаты расчета подтверждают, что для большинства реакций действительно наблюдается подобная тенденция, однако согласие расчетных и экспериментальных оценок в целом следует признать достаточно хорошим. Исключение составляют расчетные значения *A*-фактора реакции элиминирования HNO_2 для соединений с группами NO_2 у вторичных и третичных атомов углерода. Установлено,³¹ что для всех изученных экспериментально нитроалканов хорошо согласующиеся с экспериментом оценки могут быть получены при использовании наиболее общей модели — заторможенного асимметричного вращения всех функциональных групп реакционного центра. Хорошее согласие расчетных и экспериментальных значений $\lg A$ проиллюстрировано на рис. 3.

Приведенные данные показывают перспективность использования современных квантово-химических методов для оценки *A*-фактора реакции газофазного элиминирования HNO_2 . Вместе с тем эта важная и интересная проблема нуждается в дополнительном изучении.

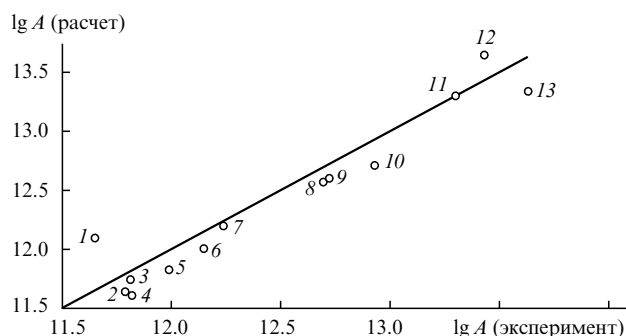


Рис. 3. Корреляция между расчетными (с учетом асимметричного внутреннего вращения относительно всех связей, примыкающих к реакционному центру) и экспериментальными значениями $\lg A$ (с^{–1}) для реакции элиминирования HNO_2 из нитроалканов ($T = 600$ K) (коэффициент корреляции 0.958).³¹
 1 — $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 2 — $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{NO}_2$, 3 — $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{CH}_2\text{NO}_2$, 4 — $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{NO}_2$, 5 — $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 6 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$, 7 — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$, 8 — $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$, 9 — $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$, 10 — $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$, 11 — $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$, 12 — $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 13 — $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$.

3. Нитро-нитритная перегруппировка

Механизм изомеризации нитрогруппы в молекулах нитросоединений в нитритную группу (нитро-нитритная перегруппировка, ННП) является одним из наиболее интересных и дискуссионных механизмов термического распада.³² В первых работах, обобщающих результаты изучения термического распада нитросоединений, ННП с последующим распадом образующихся нитритов по различным радикальным и нерадикальным механизмам рассматривалась как один из возможных альтернативных процессов первичного акта наряду с гомолитическим разрывом связи C—N и β -элиминированием азотистой кислоты.¹ Изучение ННП возобновилось в связи с появлением результатов экспериментального исследования газофазного распада нитроалканов методами масс-спектрометрии и инфракрасной многофотонной диссоциации (ИКМФД).³³ Очень важное значение имело квантово-химическое изучение структуры ПС и механизма реакции ННП в нитрометане, однако полученная Дьюаром с соавт.³⁴ величина энтальпии активации реакции ($199 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что значительно ниже $D(\text{C—N})$ в нитрометане) была вскоре опровергнута результатами неэмпирического исследования этой реакции методом MP2/6-31G(d).³⁵ По данным неэмпирического расчета, энтальпия активации более чем на $100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ превышает оценку из работы³⁴. В дальнейшем эта реакция была изучена с использованием различных неэмпирических и DFT-методов.^{36–43} В работе⁴¹ проанализированы основные теоретические исследования ННП и отмечено, что наиболее надежные оценки энтальпии активации реакции находятся в интервале $272–277.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Они были получены методами B3LYP/6-31G(d) и B3LYP/6-311++(df,p) соответственно. В качестве верхней границы энергетического барьера реакции рекомендуется значение $284.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, рассчитанное с помощью метода QSCD/6-31G(d). Отметим, что все эти величины значительно превышают энергию диссоциации связи C—N в нитрометане; по этим данным, вероятность экспериментального обнаружения ННП исключается, поскольку ее предэкспоненциальный множитель ($\lg A \approx 13.0$) существенно меньше предэкспоненциального множителя для радикального распада в газообразном состоянии ($\lg A = 14.3$). С этим выводом согласуются и результаты других теоретических исследований ННП.^{30, 42, 43}

Подробные сведения о влиянии заместителей на геометрические параметры переходного состояния и энтальпию активации реакции были получены в работах^{32, 41}; наиболее существенные результаты приведены в табл. 5.

По данным метода B3LYP/6-31G(d), энтальпия активации ННП нитрофторметана ниже, чем величина $D(\text{C—N})$ для этого соединения (на $17 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), хотя предэкспоненциальный множитель ННП (~ 13.0) существенно меньше предэкспоненциального множителя радикального распада нитрофторметана. Таким образом, открывается принципиально новая возможность конкуренции этих механизмов. При понижении температуры с большей скоростью должен протекать процесс с более низким значением энтальпии активации. Как уже отмечалось выше, расчет A -фактора реакций радикального распада в настоящее время представляет собой сложную задачу. В то же время анализ данных по кинетике газофазного распада полинитроалканов и нитрофторалканов показывает, что значения $\lg A$ для соединений, имеющих одинаковое число нитрогрупп, достаточно близки. Если предположить, что значения $\lg A$ для нитрометана и нитрофторметана равны ($\lg A = 14.3 \text{ (с}^{-1}\text{)}$), то можно ожи-

дать, что ННП будет вносить свой вклад в эффективную константу скорости газофазного распада нитрофторметана при 700 К. При 600 К вклад ННП в эффективную константу доминирует.

По данным расчета, для ННП нитроэтана наблюдается существенное уменьшение энергетического барьера активации (почти на $17 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) по сравнению с нитрометаном. Анализ распределения зарядов на атомах в переходных состояниях показывает значительное уменьшение отрицательного заряда на атоме углерода при появлении метильного заместителя; при этом заряды на атомах кислорода и азота изменяются незначительно (табл. 6).

Описанное изменение приводит к уменьшению притяжения противоположно заряженных атомов C и N и уменьшает отталкивание отрицательно заряженных атомов C и O в нитроэтаноле. Кроме того, длина связи C—O в переходном состоянии для нитроэтанола значительно больше, чем для нитрометана (207.1 и 200.7 пм соответственно). Эти различия, очевидно, и объясняют дополнительную стабилизацию переходного состояния и снижение энергетического барьера реакции нитроэтанола по сравнению с нитрометаном.

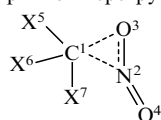
Изучение ННП динитрометана показало, что увеличение числа нитрогрупп мало влияет на величину энергетического барьера: по сравнению с нитрометаном энтальпия активации снижается на $\sim 7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что значительно меньше, чем уменьшение энергии диссоциации связи C—N в данном соединении.⁴¹ Аналогичные тенденции наблюдаются и для тринитрометана.¹⁰

Для нитрофторметанов и нитрохлорметанов энтальпии активации рассматриваемой реакции значительно ниже, чем для нитрометана.

Анализ изменения длин связей и углов в переходном состоянии не позволяет объяснить, почему именно для нитрофторметана наблюдается наибольшее снижение энергии активации.

В переходных состояниях ННП нитрофторметанов атомы углерода и азота заряжены положительно, а атом кислорода — отрицательно (см. табл. 6), в то время как в переходном состоянии ННП нитрометана (и нитрохлорметана) атом азота несет положительный заряд, а атомы углерода и кислорода — отрицательные заряды. Таким образом, атомы углерода и кислорода в нитрометане отталкиваются, а во нитрофторметанах — притягиваются. В результате в переходном состоянии длина связи C—O монотонно уменьшается в ряду нитрометан, нитрофторметан, нитродифторметан, нитротрифторметан. В этом ряду положительный заряд на атоме углерода резко увеличивается, тогда как заряд на атоме азота изменяется мало. Следовательно, существуют две противоположные тенденции: притяжение между атомами углерода и кислорода возрастает и одновременно возрастает отталкивание между атомами углерода и азота. В случае реакции нитрофторметана превалирует притяжение, что и приводит к большей стабилизации переходного состояния и существенному уменьшению энтальпии активации. В нитродифтор- и нитротрифторметане положительные заряды на атоме углерода достигают очень большой величины, поэтому возрастает роль отталкивания и заметно возрастает барьер активации реакции по сравнению с нитрофторметаном.

Для 1-нитро-1-фторэтанола энергетический барьер реакции снижается (по сравнению с нитроэтаном) существенно меньше, чем для реакции нитрофторметана. В отличие от производных нитрометана минимальное значение барьера предсказывается для 1-нитро-1,1-дифторэтанола.

Таблица 5. Геометрические параметры переходного состояния и исходного соединения (в скобках) и энтальпии активации нитро-нитритной перегруппировки нитроалканов, полученные методом B3LYP/6-31G(d).

Соединение	Расстояния, пм				Углы, град			$\Delta H_{298}^\ddagger$, кДж·моль ⁻¹
	C ¹ N ²	N ² O ³	C ¹ O ³	N ² O ⁴	O ³ C ¹ N ²	C ¹ N ² O ³	O ³ N ² O ⁴	
CH ₃ NO ₂ X ⁵ = X ⁶ = X ⁷ = H	194.8 (149.9)	129.8 (122.6)	200.7 (233.7)	120.5 (122.8)	38.3 (27.7)	73.3 (117.7)	118.7 (125.9)	279.1
CH ₂ FNO ₂ X ⁵ = X ⁶ = H, X ⁷ = F	197.8 (152.1)	129.6 (121.7)	197.9 (235.7)	120.4 (122.7)	38.2 (27.0)	70.9 (118.4)	118.8 (127.7)	210.9
CHF ₂ NO ₂ X ⁵ = H, X ⁶ = X ⁷ = F	196.7 (154.0)	129.2 (121.8)	199.4 (237.0)	120.3 (122.4)	38.1 (27.0)	72.1 (118.0)	119.4 (128.2)	233.9
CF ₃ NO ₂ X ⁵ = X ⁶ = X ⁷ = F	192.2 (155.0)	129.3 (121.8)	196.0 (236.7)	119.8 (122.0)	38.9 (27.3)	72.1 (117.0)	119.9 (128.7)	246.4
CH ₂ ClNO ₂ X ⁵ = Cl, X ⁶ = X ⁷ = H	195.2 —	128.3 —	206.3 —	120.4 —	37.1 —	76.1 —	119.5 —	264.9
CHCl ₂ NO ₂ X ⁵ = X ⁶ = Cl, X ⁷ = H	214.9 (154.5)	128.5 (121.7)	218.8 (237.3)	120.8 (122.4)	34.4 (26.9)	74.5 (118.0)	117.5 (127.8)	252.7
CCl ₃ NO ₂ X ⁵ = X ⁶ = X ⁷ = Cl	220.8 (161.3)	128.3 (121.2)	221.0 (242.1)	120.9 (121.5)	33.8 (26.5)	73.2 (117.2)	116.6 (128.5)	251.0
CHFCINO ₂ X ⁵ = Cl, X ⁶ = F, X ⁷ = H	203.8 (154.1)	128.4 (122.2)	210.5 (233.3)	120.6 (121.7)	36.1 (28.4)	74.8 (114.6)	119.0 (128.3)	248.1
CF ₂ CINO ₂ X ⁵ = Cl, X ⁶ = X ⁷ = F	199.2 (156.3)	129.1 (121.7)	202.4 (235.8)	120.0 (121.6)	37.5 (27.8)	72.6 (115.5)	119.0 (128.9)	248.5
CFCl ₂ NO ₂ X ⁵ = X ⁶ = Cl, X ⁷ = F	208.1 (158.3)	128.9 (121.5)	209.2 (238.0)	120.3 (121.5)	36.0 (27.3)	72.5 (115.9)	117.6 (128.9)	250.6
CH ₂ BrNO ₂ X ⁵ = Br, X ⁶ = X ⁷ = H	190.6 (152.4)	128.4 (121.7)	203.2 (238.4)	120.4 (122.7)	37.9 (26.1)	76.4 (120.4)	120.0 (127.1)	264.0
CH ₃ CH ₂ NO ₂ X ⁵ = X ⁷ = H, X ⁶ = CH ₃	201.9 (151.7)	129.7 (122.6)	207.1 (236.1)	120.9 (122.7)	37.0 (27.2)	73.7 (27.2)	118.2 (125.7)	262.3
CH ₃ CHFNO ₂ X ⁵ = F, X ⁶ = CH ₃ , X ⁷ = H	205.1 (153.3)	128.2 (121.9)	213.1 (236.9)	121.2 (122.8)	35.6 (26.9)	75.6 (118.4)	119.0 (127.0)	239.7
CH ₃ CF ₂ NO ₂ X ⁵ = X ⁷ = F, X ⁶ = CH ₃	207.9 (155.9)	129.2 (121.9)	208.7 (238.2)	120.8 (122.3)	36.1 (27.0)	72.3 (117.6)	118.1 (127.6)	231.4
CH ₃ CHClNO ₂ X ⁵ = Cl, X ⁶ = CH ₃ , X ⁷ = H	212.9 (153.1)	128.6 (122.2)	217.6 (236.0)	121.0 (122.6)	34.8 (27.3)	74.6 (117.5)	117.7 (126.6)	251.5
CH ₃ CCl ₂ NO ₂ X ⁵ = X ⁷ = Cl, X ⁶ = CH ₃	222.0 (157.4)	128.8 (122.3)	221.5 (237.5)	121.0 (121.5)	33.8 (27.7)	72.9 (115.6)	116.6 (127.2)	246.0

Таблица 6. Заряды на атомах (в единицах заряда электрона) в переходном состоянии нитро-нитритной перегруппировки некоторых алифатических С-нитросоединений (расчет методом B3LYP/6-31G(d)).

Соединение	Атомы			Соединение	Атомы		
	C	N	O		C	N	O
CH ₃ NO ₂	−0.293	0.300	−0.350	CH ₂ ClNO ₂	−0.234	0.330	−0.337
CH ₂ FNO ₂	0.160	0.307	−0.368	CH ₃ CH ₂ NO ₂	−0.124	0.278	−0.369
CHF ₂ NO ₂	0.519	0.297	−0.357	CH ₂ FCH ₂ NO ₂	0.311	0.278	−0.369
CF ₃ NO ₂	0.897	0.318	−0.345	CHF ₂ CH ₂ NO ₂	0.685	0.279	−0.375

В ряду нитрохлорметанов нитро-нитритная перегруппировка не может конкурировать с радикальным распадом. Во-первых, с увеличением числа атомов хлора резко уменьшается энергия диссоциации связи C—N (на 34 кДж·моль⁻¹ в нитрохлорметане по сравнению с нитрометаном²¹), тогда как энергия активации нитро-нитритной перегруппировки снижается существенно меньше (на 15 кДж·моль⁻¹).

Во-вторых, значение предэкспоненциального множителя для радикальных реакций более высокое.

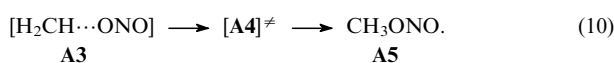
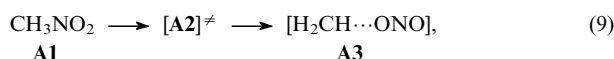
Таким образом, для нитрометана и большинства его производных практически исключается возможность экспериментального обнаружения ННП при изучении газофазного мономолекулярного распада.

Такой вывод, однако, не объясняет довольно низкую величину барьера ННП (215.5–238.5 кДж·моль⁻¹), получен-

ную методом ИКМФД,³³ а также наблюдаемые интенсивные пики с m/z 30, отвечающие иону NO^+ , в масс-спектрах продуктов распада нитрометана (**A1**). Однако следует отметить, что при термическом разложении нитрометана оксид азота может быть продуктом более глубоких стадий превращения. В этом случае его выход мало что говорит о природе первичных стадий реакции.

Первое из возможных объяснений перечисленных фактов может заключаться в протекании в условиях эксперимента вторичного процесса рекомбинации радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи $\text{C}-\text{N}$, по кислороду с последующим отрывом $\text{NO}^{\bullet}$.

Другое, на наш взгляд, наиболее интересное объяснение — возможность реализации ННП в две стадии через бирадикальные переходные состояния:⁴⁴



Намек на возможность подобного механизма можно найти в работе⁴⁵, но ее автор обнаружил лишь область переходного состояния (ОПС), а не локализовал ПС и, кроме того, не доказал, что данная ОПС вообще относится к исследуемому процессу. Это не позволило ему сделать какие-либо однозначные выводы. Что касается присутствия пика с m/z 30 в масс-спектрах,^{46–49} то это может быть следствием распада катион-радикала, а не самого нитрометана (эта возможность обсуждается ниже). В работах^{41,44} было проведено подробное теоретическое исследование механизма двустадийной бирадикальной нитро-нитритной перегруппировки.

На рис. 4 представлена энергетическая диаграмма распада нитрометана (**A1**), полученная методом B3LYP/6-31G(d).

Как уже отмечалось, рассматриваемый процесс протекает не в одну стадию, а в две (**A1** $\rightarrow$ **[A2]**[‡] $\rightarrow$ **A3** $\rightarrow$ **[A4]**[‡] $\rightarrow$ **A5**), и (в отличие от гипотезы вторичных процессов рекомбинации отдельных радикалов) на промежуточной стадии образуется комплекс $[\text{CH}_3\cdots\text{NO}_2]$ (**A3**). Лимитирующим процессом является не образование этого комплекса, а его распад. В этом случае энергетический барьер скорости определяющей стадии примерно на $22 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ниже барьера одностадийной реакции ННП (см. рис. 4).

На рис. 5 представлены структуры переходных состояний элементарных стадий (9) и (10) двустадийного процесса нитро-нитритной перегруппировки, а также заряды и спин-плотности на атомах.

Необходимо отметить, что энергия переходного состояния **[A2]**[‡] всего на $0.01 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ превышает энергию интермедиата **A3** (без учета энергии нулевых колебаний). При учете поправок на нулевые колебания относительная энтальпия образования комплекса **A3** несколько выше (на $2.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) относительной энтальпии образования переходного состояния **[A2]**[‡] (см. рис. 4). Такая инверсия — следствие малого различия энергий и того обстоятельства, что в ПС на одну степень свободы меньше, чем в локальном минимуме. В то же время энергия интермедиата **A3** на $2.9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ меньше, чем у бесконечно удаленных радикалов $\text{CH}_3^{\bullet}$ и $\text{NO}_2^{\bullet}$ (без поправок на нулевые колебания). Заметим, что взаимодействие радикалов $\text{CH}_3^{\bullet}$ и $\text{NO}_2^{\bullet}$ с образованием комплекса **A3** происходит безактивационно.

В табл. 7 приведены данные об энтальпиях образования, дипольных моментах и энтропиях реагентов, переходных состояний и продуктов реакций двустадийной нитро-нитритной перегруппировки.

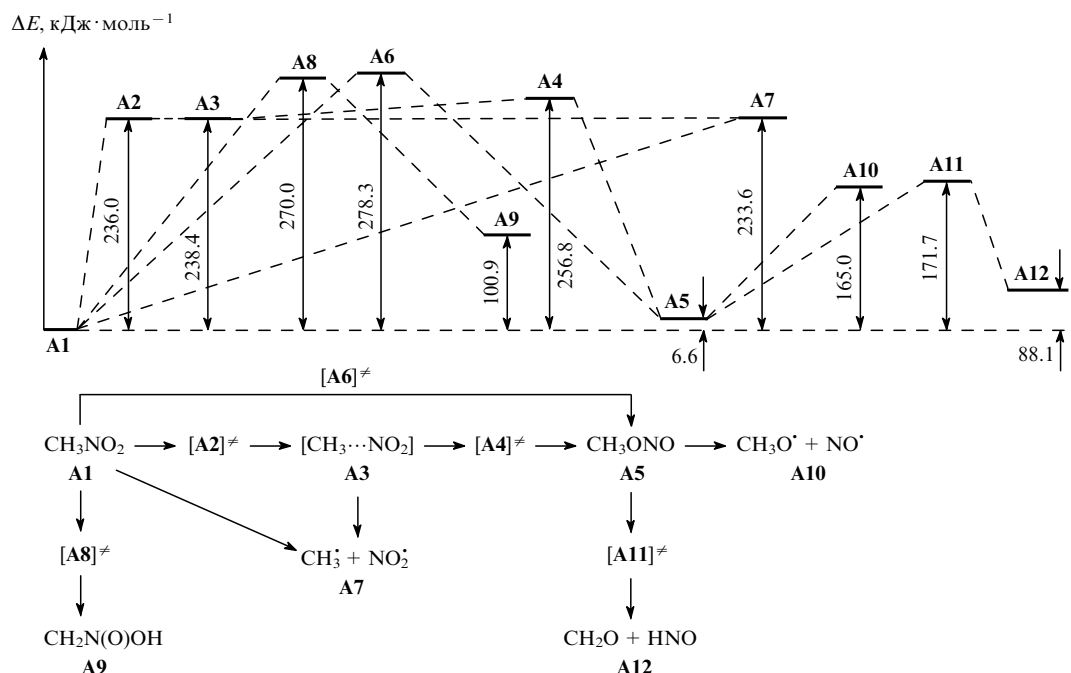


Рис. 4. Энергетическая диаграмма процесса распада нитрометана (**A1**), полученная методом B3LYP/6-31G(d). За ноль принята энтальпия образования нитрометана.⁴⁴

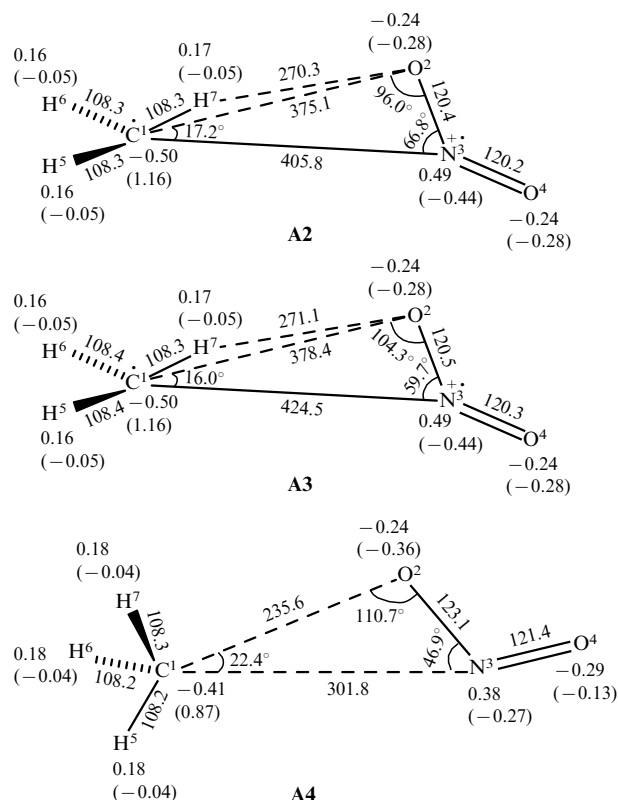


Рис. 5. Структуры (длины связи в пм) и заряды (в скобках — спиновые плотности) (в а. е.) на атомах синглетных бирадикальных переходных состояний первой (A2) и второй (A4) стадий, а также промежуточного синглетного бирадикального комплекса A3 процесса двустадийной нитро-нитритной перегруппировки (метод B3LYP/6-31G(d)).⁴⁴

Таблица 7. Энтальпии образования, дипольные моменты и энтропии реагентов, переходных состояний и продуктов реакций двустадийного процесса нитро-нитритной перегруппировки (см. рис. 4).

Соединение или ПС	ΔH_f° , кДж·моль ⁻¹	μ , Д	ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
CH ₃ NO ₂ (A1)	-67.9	3.4747	317.4
[A2] [‡]	168.0	0.2438	391.0
[CH ₃ ...NO ₂] (A3)	170.5	0.2532	238.4
[A4] [‡]	188.8	2.6773	341.7
CHONO (A5)	-61.4	2.4772	311.7

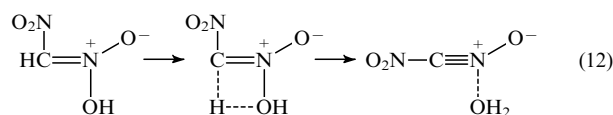
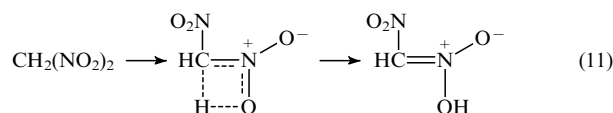
На рис. 4 представлены также альтернативные механизмы первичного акта распада нитрометана: одностадийная ННП (A1 → [A6][‡] → A5); гомолитический разрыв связи C—N (A1 → A7); 1,4-сигматропный сдвиг атома водорода с образованием *аци*-формы (A1 → [A8][‡] → A9). Кроме того, показаны два возможных пути дальнейшего развития процесса нитро-нитритной перегруппировки: гомолитический разрыв связи O—N в метилнитрите (A5 → A10) и образование формальдегида и HNO (A5 → [A11][‡] → A12).

Энтальпия активации распада метилнитрита на фрагменты CH₃O[•] и NO[•] существенно (на ~90 кДж·моль⁻¹) ниже, чем энтальпия активации лимитирующей стадии.

Обратный процесс рекомбинации радикалов является безбарьерным.

Таким образом, установлено наличие нового канала реакции ННП в нитрометане, который может конкурировать с радикальным механизмом газофазного распада. Судя по величинам энтропии активации, предэкспоненциальные множители двух стадий процесса ННП существенно превышают экспериментальные значения *A*-фактора реакции радикального распада. В этом случае должна реализоваться достаточно необычная в ряду C-нитросоединений ситуация: с повышением температуры должен возрастать вклад ННП. Приведенный выше механизм естественным образом объясняет результаты эксперимента.¹³ Кроме того, существуют косвенные указания на возможность реализации данного процесса и в опубликованных результатах изучения кинетики газофазного распада. Так, в наиболее подробном обзоре³ экспериментальных данных по термодеструкции нитроалканов отмечается различие в значениях аррениусовских параметров газофазного распада нитрометана, определенных в различных температурных интервалах.

Все другие обсуждаемые в литературе механизмы газофазного распада нитроалканов, очевидно, не могут конкурировать с рассмотренными выше процессами: радикальным распадом, элиминированием HNO₂ и ННП. Наибольший интерес представляет реакция изомеризации в *аци*-форму, которая впервые подробно исследована в работе³⁵. Теоретическое изучение процессов образования нитроновых кислот в полинитроалканах показало, что увеличение числа групп NO₂ в α -положении существенно снижает энтальпию активации реакции. На основе этих данных в работе⁵⁰ был предложен механизм элиминирования воды из *аци*-форм нитрометана, динитрометана и других нитроалканов, имеющих в α -положении два атома водорода.



Предлагаемый механизм объясняет особое место динитрометана в ряду нитроалканов. Динитрометан — единственное соединение в ряду, имеющее в α -положении две нитрогруппы (условие значительного уменьшения барьера реакции) и два атома водорода, обеспечивающих возможность элиминирования молекулы воды. По данным расчетов полуэмпирическими методами MINDO/3 и PM3,⁵⁰ лимитирующая процесс в целом стадия образования *аци*-формы динитрометана имеет барьер значительно меньше величины *D*(C—N). Однако исследование с помощью неэмпирических и DFT-методов показало, что этот вывод ошибочен и рассматриваемый механизм не может быть реализован при газофазном распаде нитроалканов.^{51,52} Вместе с тем нельзя полностью исключать возможность его реализации при жидкофазном распаде нитроалканов, в том числе и динитрометана, на что указывают экспериментальные данные.⁵³

Значительная часть сведений о механизме термического распада нитроалканов была получена с использованием масс-спектрометрии. При этом, однако, следует иметь в виду, что в процессе регистрации масс-спектров могут распадаться катион-радикалы, образующиеся в камере масс-

спектрометра при электронном ударе и несущие избыточную энергию. Кроме того, в камере масс-спектрометра отсутствует максвелл-болцмановское распределение по кинетическим энергиям, характерное для термических процессов. По этой причине каналы распада молекул и катион-радикалов очень часто не совпадают, хотя определенные аналогии возможны. Поэтому в ряде случаев результаты экспериментального исследования продуктов газозного распада на начальных стадиях разложения методом масс-спектрометрии^{46–49} не согласуются с данными кинетических исследований.³ В работах^{54,55} проведено подробное теоретическое изучение газозного распада катион-радикалов нитрометана и нитроэтана.

На рис. 6 представлена энергетическая диаграмма распада катион-радикала нитрометана (**B1**);^{54,55} из нее видно, что для соединения **B1** возможна изомеризация через переходное состояние **B2** в катион-радикал **B3**, в котором связь C–N значительно (на 35.5 пм) длиннее. Эта изомеризация лежит на пути наиболее энергетически выгодных каналов распада соединения **B1** — нитро-нитритной перегруппировки (**B1** → [**B2**][‡] → **B3** → [**B4**][‡] → **B5**) и разрыва связи C–N (**B1** → [**B2**][‡] → **B3** → [**B6**][‡] → **B7**). 1,4-Сигматропный сдвиг атома водорода протекает непосредственно из катион-радикала **B1** (**B1** → [**B8**][‡] → **B9**).

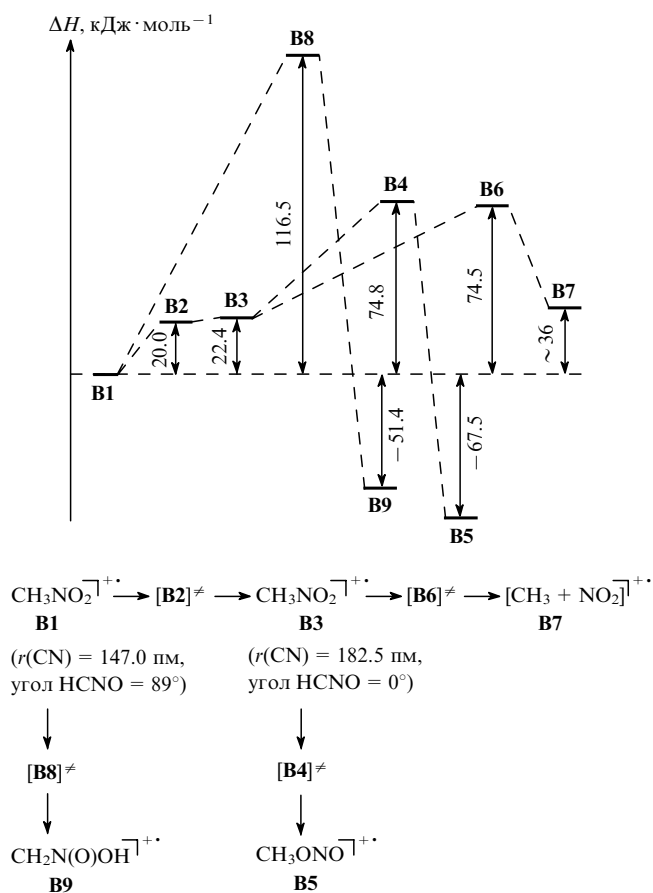


Рис. 6. Энергетическая диаграмма процесса распада катион-радикала нитрометана (**B1**), полученная методом B3LYP/6-31G(d) (за ноль принята энтальпия образования катион-радикала нитрометана).^{54,55}

Полученные результаты демонстрируют существенное уменьшение барьеров активации для ряда основных процессов газозного распада катион-радикалов по сравнению с реакциями молекул. В частности, барьер ННП для катион-радикала нитрометана (**B1**) ниже по сравнению с молекулой **A1** более чем в 5 раз (ср. рис. 4 и 6).

Анализ изменения основных параметров реакционного центра исходных соединений и переходного состояния нитро-нитритной перегруппировки для нитрометана и его катион-радикала показывает, что они сравнительно мало различаются. Например, изменение длины связи C–N в ходе ННП молекулы **A1** и катион-радикала **B1** составляет соответственно 45 и 50 пм. Однако в последнем существенно уменьшается прочность связи C–N, что приводит к снижению барьера нитро-нитритной перегруппировки. Теоретическое исследование деструкции катион-радикала нитрометана естественным образом объясняет появление иона NO⁺ в масс-спектре продуктов газозного распада соединения **A1**.^{46–49} Следовательно, при использовании результатов масс-спектрометрии для обсуждения механизма газозного распада надо учитывать особенности распада и молекул, и катион-радикалов.

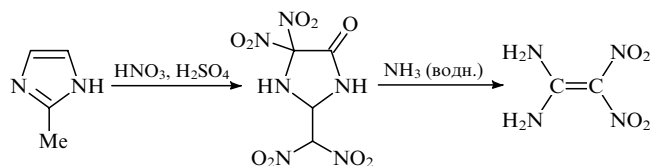
III. Механизм термического распада нитроалкенов

1. Мономолекулярный и бимолекулярный механизмы термодеструкции нитроэтилена

Экспериментальные данные по газозному распаду нитроалкенов (в отличие от нитроалканов) весьма малы. За исключением нескольких простейших молекул отсутствуют сведения о геометрических и термодинамических параметрах соединений и составе продуктов реакции на начальных стадиях разложения. Все это существенно осложняет выяснение механизма газозного распада нитроалкенов и обсуждение влияния строения молекул на величину барьеров первичного акта термического распада.

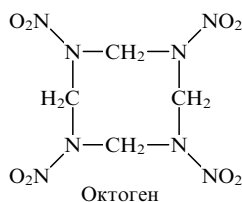
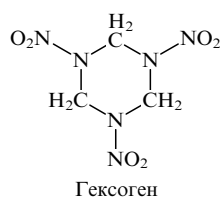
Долгое время предполагали, основываясь на близости энергий активации и предэкспоненциальных множителей реакций нитроалканов и нитроалкенов с одинаковым числом атомов углерода, что нитроэтилен (**C1**) и ряд других α-нитроалкенов распадаются по механизму элиминирования HNO₂.^{1,3,56,57} Однако если для мононитроалканов этот механизм подтверждается подробными данными о составе продуктов, то в случае нитроэтилена надежные сведения по составу продуктов на начальных стадиях разложения отсутствуют, и данный механизм является гипотетическим.

Синтез в 1998 г. 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена⁵⁸ стимулировал проведение новых теоретических и экспериментальных исследований нитроалкенов.^{59,60}



Необходимо отметить, что получению этого соединения предшествовали квантово-химические расчеты,⁶¹ авторы которых обратили внимание на то, что соединение имеет такую же молекулярную стехиометрию, как гексоген и окто-

ген, но отличается от последних существенно более прочными связями.

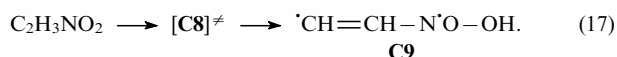
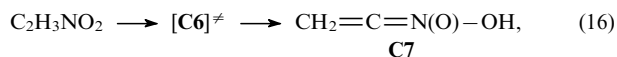
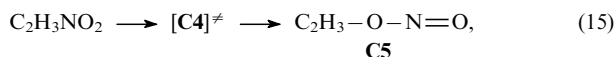
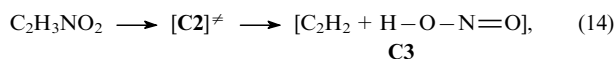
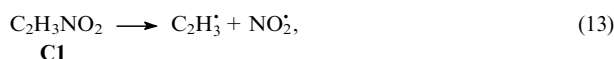


С этого момента интерес к изучению строения и реакционной способности нитроалкенов значительно возрос в связи с перспективами их использования в качестве взрывчатых веществ.

В 1998 г. на основании квантово-химических расчетов было установлено,^{62, 63} что барьер реакции элиминирования азотистой кислоты из нитроэтилена (табл. 8) существенно превышает экспериментально измеренную энергию активации газофазного распада (191.9 кДж·моль⁻¹) (см.³). Эти различия достигали 33.5–50.2 кДж·моль⁻¹ (для разных наборов базисных функций), что выше возможной погрешности оценки барьеров реакций методом функционала плотности B3LYP/6-311 + + G(df,p) (погрешность расчета оценивалась сравнением вычисленных и экспериментальных энтальпий образования для большого числа молекул и радикалов⁶⁴).

Полученная в работе⁶⁵ методом MP4/6-311 + G(d,p)//MP2(FC)/6-31G(d,p) величина барьера элиминирования HNO₂ из нитроэтилена (см. табл. 8) превышает не только экспериментальное значение, но и оценку методом B3LYP/6-311 + + G(df,p).^{62, 63, 66, 67}

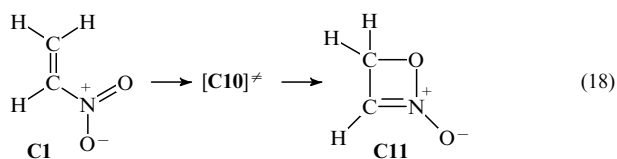
В работах^{62, 63, 65} рассмотрены и другие процессы распада нитроэтилена, а именно:



Энергетические характеристики этих процессов приведены в табл. 8, структуры и общие заряды на атомах в переходных состояниях C2, C4, C6, C8 и продуктах C3, C5, C7, C9 реакций (13)–(17) представлены на рис. 7. Этот же рисунок включает данные о распределении спиновой плотности на атомах в переходном состоянии C8 и продукте C9 процесса (17), которые доказывают, что данный процесс протекает через синглетное бирадикальное переходное состояние и в результате получается синглетный бирадикальный продукт.

На рис. 7 и далее приведены данные расчета методом B3LYP с набором базисных функций 6-31G(d). Это минимальный базис, в котором хорошо передается геометрия молекул и удовлетворительно — разности в энтальпиях образования изомеров.⁶⁴ Основные результаты исследования производных нитроэтилена были получены с использованием этого базисного набора. Данные других методов по геометрии исходных соединений, переходных состояний и продуктов реакций (13)–(17) можно найти в работах^{54, 62, 63, 65–67}.

Как видно из табл. 8, энтальпии активации всех рассмотренных выше реакций существенно превышают экспериментальную величину энергии активации газофазного распада нитроэтилена. Более выгодно образование циклического продукта — 4H-1,2-оксазет-2-оксида (C11).



Впервые подобная схема была предложена⁶⁸ при обсуждении высокотемпературного пиролиза β-нитростирола:

Таблица 8. Энтальпии активации процессов (13)–(18), рассчитанные разными методами.^{62, 63}

Процесс (уравнение)	$\Delta H_{298}^\ddagger$, кДж·моль ⁻¹			
	B3LYP ^a		QCISD(T)/6-31G(d) ^b	MP4/6-311 + G(d,p) / MP2(FC)/6-31G(d,p) ^c
	6-31G(d)	6-311 + + G(df,p)		
Разрыв связи C–N (13)	281.2	268.4	289.5	291.2
Элиминирование HO–N=O (14)	243.4	223.9	253.2	232.6
Нитро-нитритная перегруппировка (15)	241.5	237.4	244.5	226.8
1,3-Н-Сигматропный сдвиг в <i>аци</i> -форму (16)	257.6	249.2	274.8	256.0
1,4-Н-Сигматропный сдвиг в <i>аци</i> -форму (17)	300.3	280.2	—	—
Образование 4H-1,2-оксазет-2-оксида (18)	201.3	203.9	216.5	—

^a См. ^{62, 63, 66, 67}; ^b см. ^{54, 67}; ^c см. ⁶⁵.

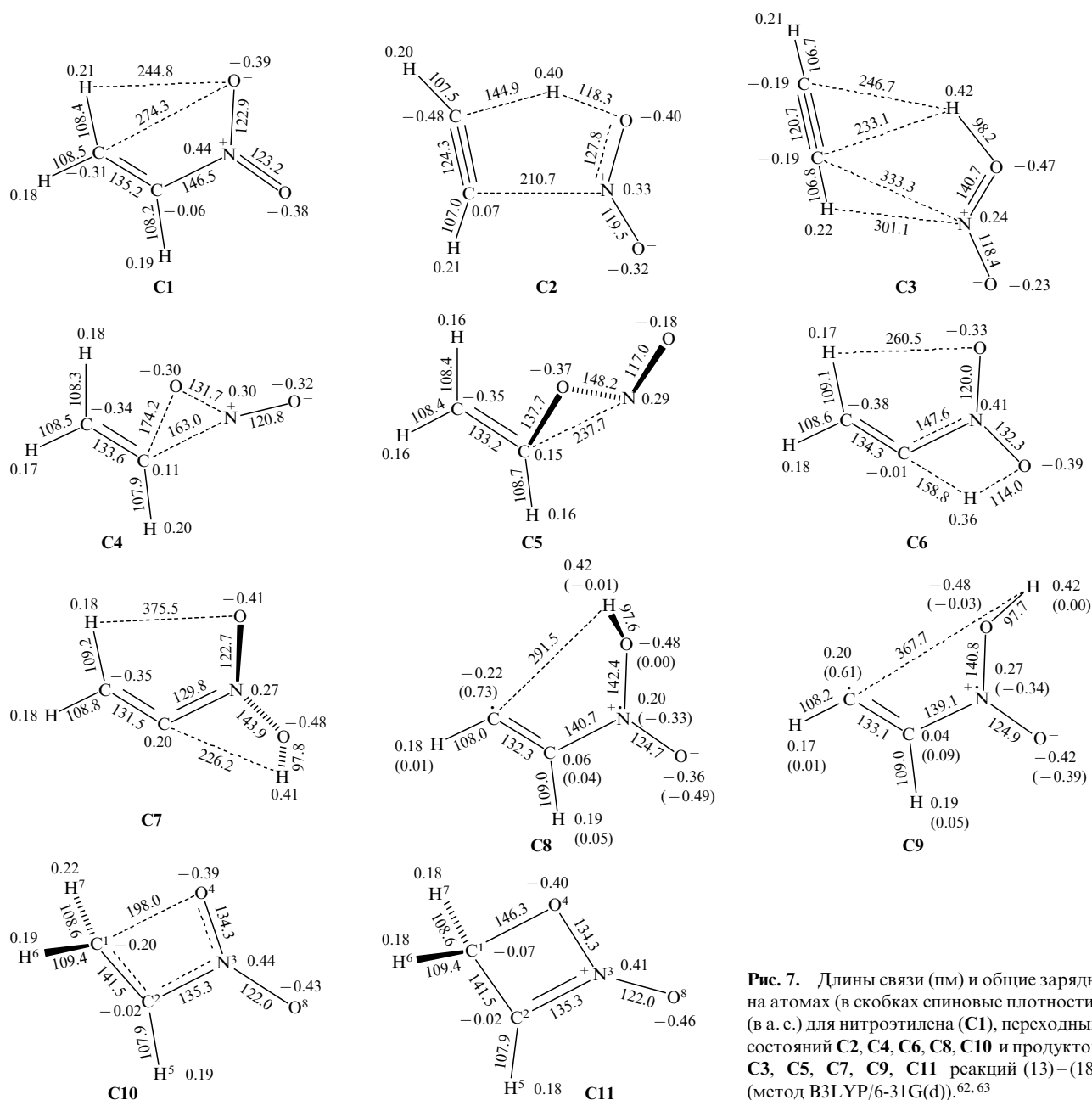
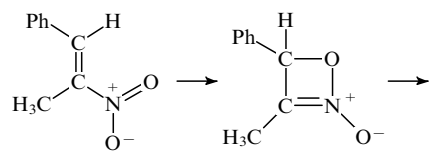
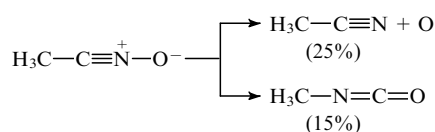
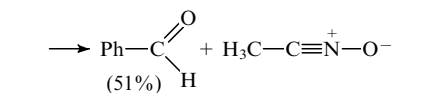


Рис. 7. Длины связи (pm) и общие заряды на атомах (в скобках спинные плотности) (в а. е.) для нитроэтилена (C1), переходных состояний C2, C4, C6, C8, C10 и продуктов C3, C5, C7, C9, C11 реакций (13)–(18) (метод B3LYP/6-31G(d)).^{62, 63}



(19)



(20)

Основными продуктами реакций (19) и (20) являются PhCHO и CH₃CN соответственно, что и послужило основанием для рассмотрения этого механизма. Однако в работе⁶⁸,

как и в работах^{69, 70}, посвященных распаду *цис*- α ,4-динитрозистилбена и 3-*трет*-бутил-4,4-диметил-2-нитропент-2-ена, отсутствовали какие-либо кинетические или энергетические обоснования возможности протекания подобного процесса.

Хотя образование соединения C11 в процессе термического распада нитроэтилена не было доказано экспериментально, аналогичные оксазеты были получены циклизацией замещенных нитроэтиленов.^{71–73}

Рассчитанный барьер реакции (18) (см. табл. 8)^{54, 62, 63, 66, 67} близок к экспериментальной оценке (191.9 кДж·моль⁻¹) (см.³). Различие составляет около 8 кДж·моль⁻¹, что находится в пределах возможной погрешности эксперимента. В то же время ошибка в 8–12 кДж·моль⁻¹ возможна и при расчете энthalпии активации, поэтому согласие расчетных и экспериментальных значений барьеров реакции следует признать удовлетворительным. Базисы 6-31G(d) и 6-311++G(df,p) (B3LYP) дают

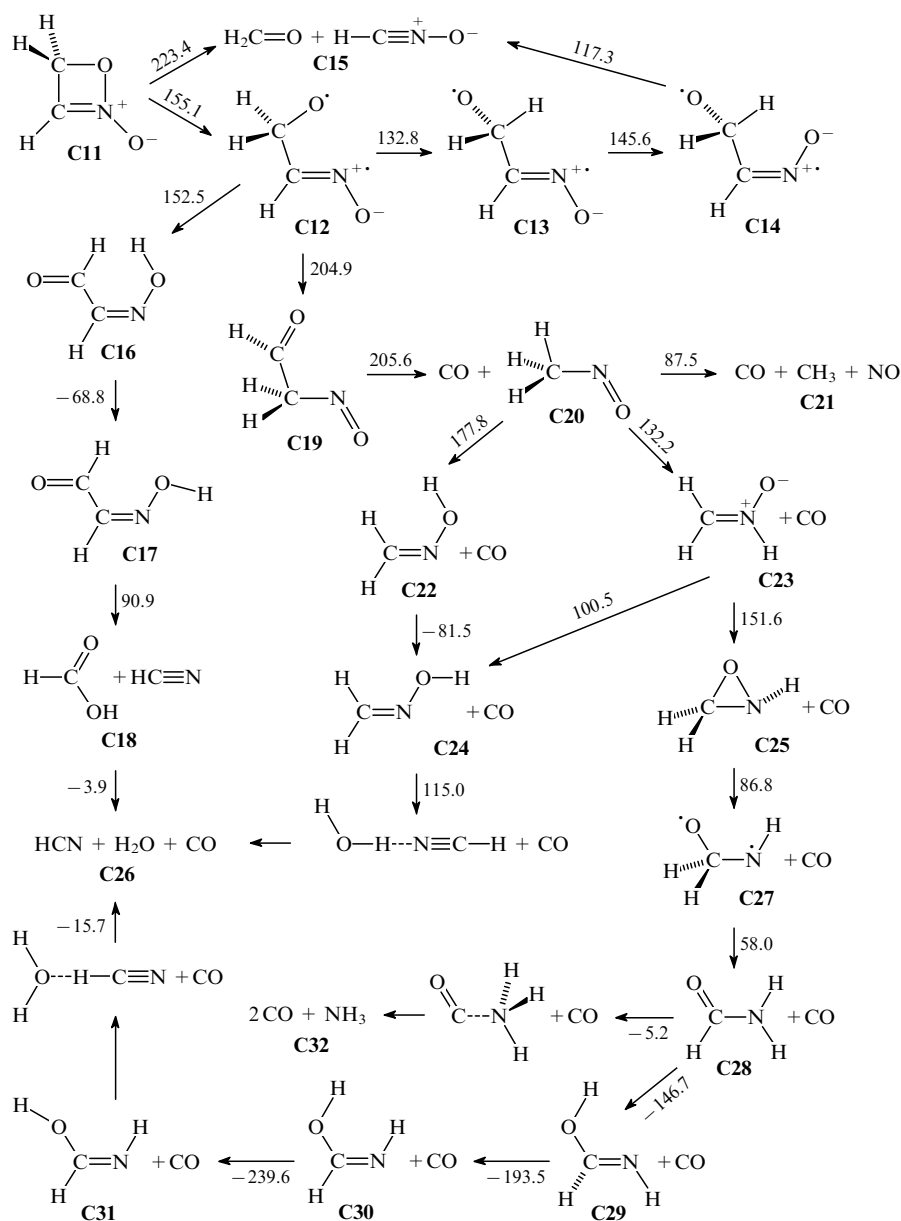


Рис. 8. Схема распада 4H-1,2-оксазет-2-оксида (C11) (метод B3LYP/6-311++G(df,p)).^{62,63}

Около стрелок указаны относительные энthalпии образования переходных состояний соответствующих процессов (в кДж·моль⁻¹). За ноль выбрана энthalпия образования нитроэтилена.

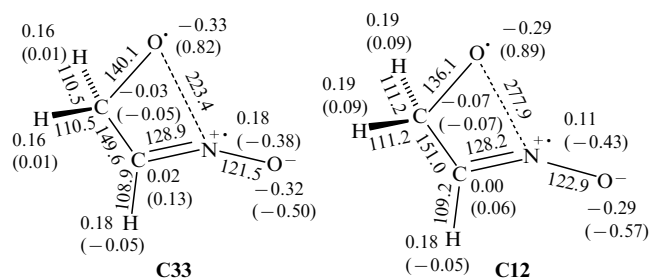


Рис. 9. Длины связей (пм) и заряды на атомах (спиновые плотности) (в а. е.) для переходного состояния C33 и продукта C12 реакции образования синглетного бирадикала 4H-1,2-оксазет-2-оксида (метод B3LYP/6-31G(d)).^{62,63}

очень близкие значения энthalпии активации. Сделанные на основании расчетов методом B3LYP выводы подтверждаются результатами изучения процессов (13)–(18) неэмпирическим методом QCISD(T)/6-31G(d)⁵⁴ (см. табл. 8).

Результаты исследования вторичных процессов распада соединения C11 суммированы на рис. 8.

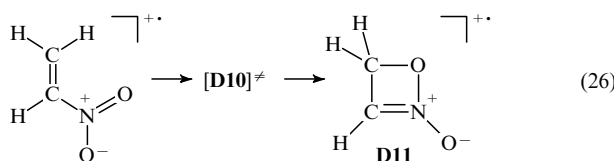
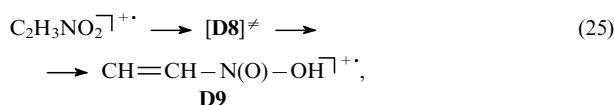
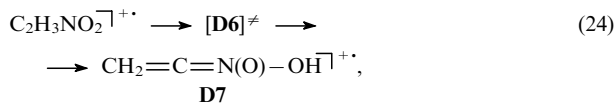
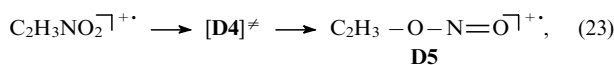
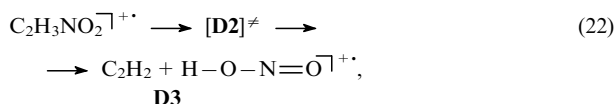
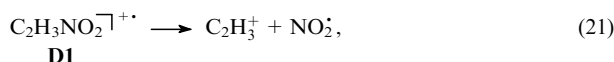
Наиболее вероятное развитие процесса состоит в образовании синглетного бирадикального интермедиата C12 (рис. 9), который может распадаться тремя способами. Первый из них связан с рядом конформационных переходов (C12 → C13 → C14), после которых бирадикал C14 распадается на формальдегид и нитрилоксид (C15). Второй — с перегруппировкой в (Z)-2-(гидроксиимино)ацетальдегид (C16) с последующим его разложением на синильную и муравьиную кислоты (C18). Третий — с перегруппировкой в 2-нитрозоацетальдегид (C19) с последующим распадом или

на монооксид углерода, метильный радикал и NO (**C21**), или на синильную кислоту, воду и CO (**C26**), или на монооксид углерода и аммиак (**C32**).

Отметим, что при распаде 4*H*-1,2-оксазет-2-оксида образуется не цвиттер-ион, а бирадикал **C12**, доказательством чего служат распределения зарядов и спиновых плотностей (см. рис. 9), а также дипольные моменты соответствующих структур (по данным метода B3LYP/6-31G(d), для соединения **C11** — 3.82 Д, для переходного состояния **C33** — 3.34 Д, для соединения **C12** — 3.38 Д). Они однозначно показывают высокую степень поляризации спиновой плотности на атоме кислорода и группе NO в бирадикале **C12** и незначительное перераспределение зарядов по сравнению с исходной структурой **C11**.

Образование циклического интермедиата **C11** при распаде нитроэтилена (**C1**) подтверждается данными масс-спектрометрии.⁷⁴ В масс-спектрах продуктов термического распада наблюдаются интенсивные пики ионов с *m/z* 44 ($[M-HCO]^+$) и *m/z* 43 ($[M-H_2CO]^+$), позволившие авторам работы⁷⁴ предложить механизм, включающий образование соединений **C11** и **C19**. Кроме того, в масс-спектрах продуктов разложения нитроэтилена присутствуют пики, отвечающие ионам $[M-CO]^+$, $[M-CH_3]^+$, $[M-NO]^+$ и др., что подтверждает выводы о реализации механизма, представленного на рис. 8. Однако использование результатов масс-спектрометрического анализа для обсуждения механизма реакции вызывает определенные возражения, так как в ходе подобного эксперимента могут распадаться не сами молекулы, а их катион-радикалы. Химические реакции последних имеют барьеры активации, существенно отличающиеся от барьеров аналогичных процессов с участием молекул, что было доказано расчетами газофазного мономолекулярного распада катион-радикала нитроэтилена (**D1**) методом B3LYP/6-31G(d).^{54, 67}

Как и для молекулы **C1**, для ее катион-радикала **D1** рассмотрено шесть основных механизмов мономолекулярного распада (уравнения (21)–(26)):⁵⁴



Исследование структуры катион-радикала **D1** показало существование двух различных конформаций — с углом поворота $\text{C}^4\text{C}^3\text{N}^2\text{O}^1$ примерно на 60° (**D1**) (ее энтальпия образования принята за ноль) и плоской (**D12**). Хотя по энергии структуры **D1** и **D12** различаются незначительно, они приводят к различным процессам. Реакции, включающие внутримолекулярный перенос водорода, относятся к конформеру **D12**, тогда как перегруппировки (23) и (26) характерны для структуры **D1**. Между двумя конформациями было найдено переходное состояние **D13** (табл. 9).

Изучение процесса (21) показало, что наиболее выгодным является разрыв связи C—N с образованием катиона C_2H_3^+ и радикала $\text{NO}_2^{\cdot}$ (табл. 10). Если положительный заряд сосредоточен на нитрогруппе, относительная энтальпия образования возрастает до $222.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

При растяжении связи C—N в катион-радикале **D1** были локализованы несколько переходных состояний (**D14**, **D16**) и минимумов (**D15**, **D17**) (см. табл. 9).

На основе данных по геометрии комплекса **D17** можно предположить два варианта дальнейшего развития процесса — распад с отрывом группы NO_2 или с отщеплением молекулы HNO_2 . Эти процессы пока не исследованы.

Несмотря на это, можно утверждать, что образование связи C—N в катион-радикале нитроэтилена не является безбарьерной реакцией, а имеет сложный механизм, включающий несколько устойчивых интермедиатов.

По данным расчетов, отщепление азотистой кислоты для катион-радикала нитроэтилена не является первичным актом, но может протекать как вторичный процесс механизма (21) или (25). Напротив, барьер нитро-нитритной перегруппировки значительно ниже энергии разрыва связи C—N (см. табл. 10, структуры ПС представлены на рис. 10).

Энтальпия активации 1,3-*H*-переноса значительно выше, чем у всех других рассмотренных механизмов (см. табл. 10), поэтому реализация данного процесса маловероятна. Напротив, 1,4-сигматропный сдвиг атома водорода при определенных условиях может конкурировать с другими процессами. Эти результаты принципиально отличаются от полученных при изучении нитроэтилена (**C1**),⁶⁶ где барьер реакции образования *аци*-формы по реакции (16) существенно ниже энтальпии активации альтернативного процесса (17).

Как и для молекулы **C1**, для катион-радикала **D1** расчет предсказывает, что механизм образования катион-радикала **D11** (реакция (26)) является единственно возможным объяснением наблюдаемых продуктов (см. табл. 10), о чем свидетельствуют и результаты, полученные методом масс-спектрометрии.⁷⁴ Реальную конкуренцию ему может составлять только процесс нитро-нитритной перегруппировки, барьер которой выше всего на $6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см. табл. 10). Этот вывод подтверждает и наличие в масс-спектрах пика с *m/z* 30.⁷⁴

На рис. 11 представлена схема изученных реакций механизма газофазного мономолекулярного распада катион-радикалов **D1** и **D12**, включая некоторые вторичные процессы.

Барьеры реакций, протекающих с участием катионов и катион-радикалов, значительно ниже вычисленных значений энтальпий активации реакций термического распада молекул. Поэтому данные метода масс-спектрометрии без дополнительных теоретических исследований не позволяют

Таблица 9. Геометрические параметры интермедиатов и переходных состояний между ними, относительная энтальпия процесса разрыва связи C—N в катион-радикале нитроэтилена.

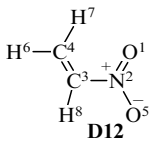
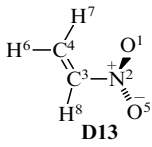
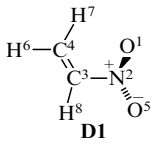
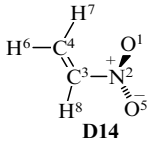
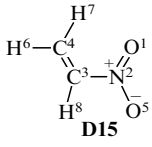
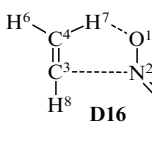
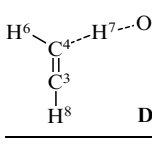
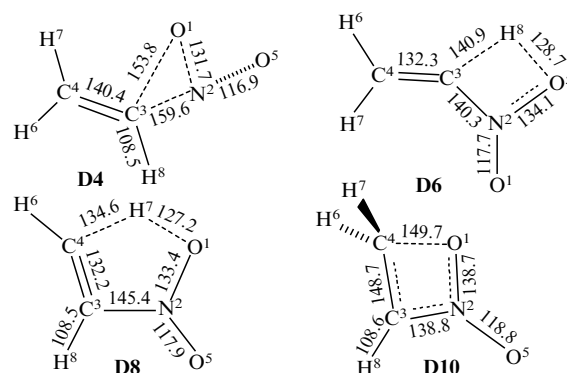
Структура	Длины связи r , пм						Двугранный угол $\text{C}^4\text{C}^3\text{N}^2\text{O}^1$, град	ΔH , кДж·моль $^{-1}$
	C^4C^3	C^3N^2	N^2O^1	N^2O^5	C^3H^7	H^7O^1		
 D12	135.0	139.9	124.5	125.5	108.8	253.7	0.0	1.6
 D13	135.3	141.4	127.1	121.6	108.7	253.7	28.5	1.64
 D1	136.6	145.2	119.0	126.8	108.7	269.5	62.1	0.0
 D14	129.6	187.6	119.1	119.1	108.7	256.5	– 15.3	46.6
 D15	129.1	194.7	118.7	119.1	108.8	255.9	0.0	48.8
 D16	126.1	324.1	118.6	120.8	112.3	192.8	0.0	72.8
 D17	125.4	455.7	118.3	122.5	115.1	174.0	179.5	62.4

Таблица 10. Параметры активации первичных стадий мономолекулярного распада катион-радикала нитроэтилена (**D1**) (энергия для катион-радикала принята относительно неплоского катион-радикала **D1**) (метод B3LYP/6-31G(d)).

Процесс	Уравнение реакции	$\Delta H_{298}^\ddagger$, кДж·моль $^{-1}$
Разрыв связи C—N	(21)	96.5
Элиминирование HO—N=O	(22)	
Нитро-нитритная перегруппировка	(23)	58.4
1,3- <i>H</i> -Сигматропный сдвиг в <i>аци</i> -форму	(24)	158.0
1,4- <i>H</i> -Сигматропный сдвиг в <i>аци</i> -форму	(25)	94.1
Образование 4 <i>H</i> -1,2-оксазет-2-оксида	(26)	51.8

**Рис. 10.** Длины связей (пм) в переходных состояниях первичных актов распада катион-радикала нитроэтилена (**D1**) (метод B3LYP/6-31G(d)).⁵⁴

D4 — для нитро-нитритной перегруппировки, **D6** — для 1,3-*H*-сигматропного сдвига в *аци*-форму, **D8** — для 1,4-*H*-сигматропного сдвига в *аци*-форму, **D10** — для образования циклического интермедиата.

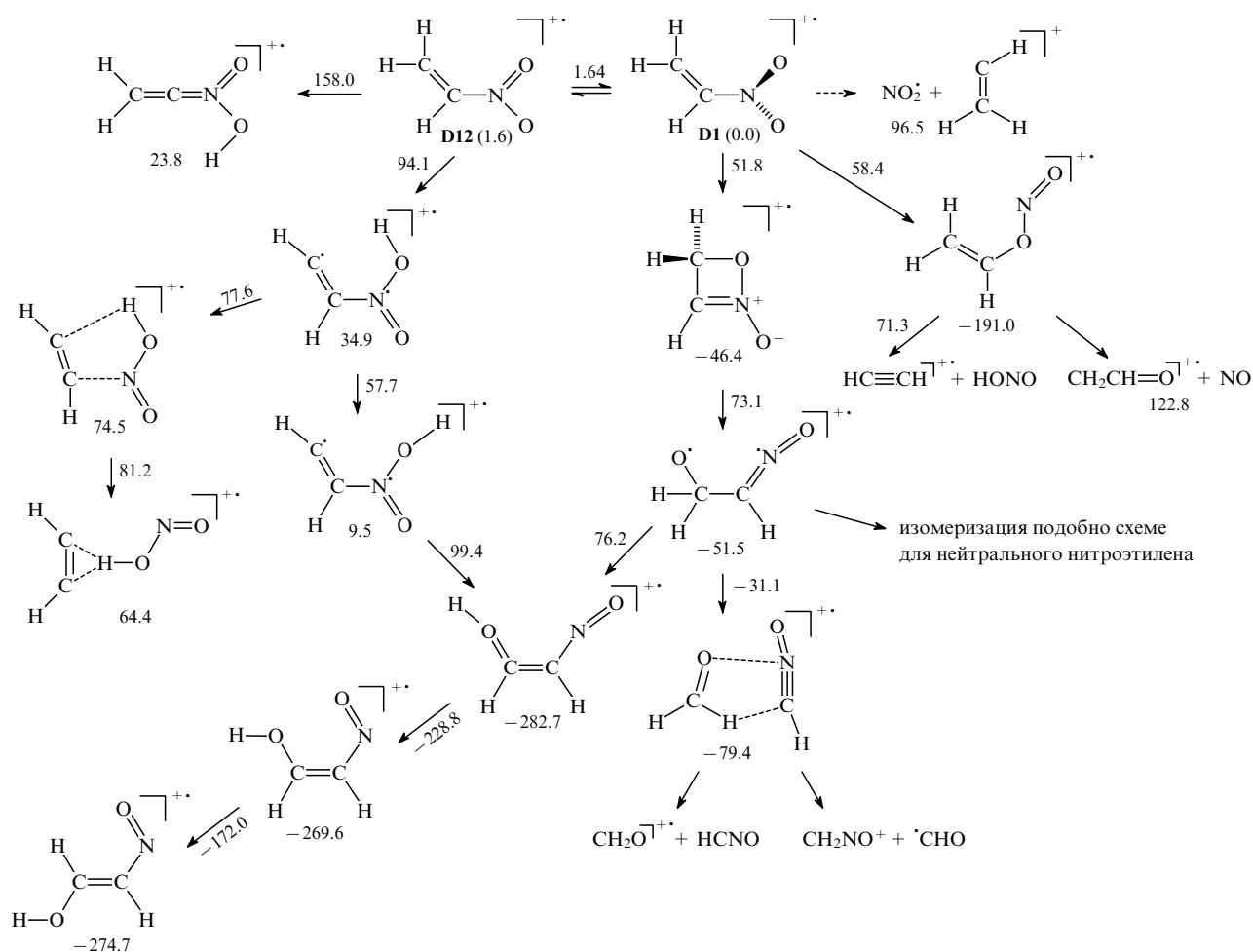


Рис. 11. Схема механизма газофазного мономолекулярного распада катион-радикала нитроэтилена (метод B3LYP/6-31G(d)).⁵⁴ Здесь и далее приведены энthalпии активации (рядом со стрелками) и энthalпии реакций (под структурами) в кДж·моль⁻¹. Пунктирными стрелками обозначены гипотетические процессы.

однозначно выбрать тот или иной механизм газофазного распада, а могут служить лишь отправной точкой для дальнейших исследований.

Для процессов, протекающих в жидкой фазе, и реакций в газовой фазе при высоких давлениях может наблюдаться механизм бимолекулярного термического распада. Квантово-химические расчеты предсказывают,^{67,75} что бимолекулярная схема разложения соединения **C1** связана с существенно меньшими затратами энергии по сравнению с мономолекулярными процессами и может быть автокаталитической (рис. 12, 13).

На первой стадии две молекулы нитроэтилена (**C1**), определенным образом сориентированные в пространстве, взаимодействуют между собой с образованием устойчивых циклов, подобно тому как это происходит в реакции Дильса–Альдера.^{67,75} В зависимости от возможных ориентаций молекул реагентов существуют четыре различных переходных состояния и соответствующие продукты. Последние имеют конформации «ванны», причем наиболее устойчивые изомеры образуются с большей энthalпией активации (см. рис. 12).

Как и для мономолекулярного разложения нитроэтилена, при распаде димерных продуктов **C34**, **C35**, **C36** и **C37**

(см. рис. 12) важную роль играют бирадикальные процессы (см. рис. 13).

Так, для изомера **C35**, структура которого представлена на рис. 14, наиболее энергетически выгодным является процесс, связанный с образованием синглетного бирадикального интермедиата **C39** по реакции (31) или через промежуточный продукт **C40** в две стадии ((32) и (33)) и его последующим распадом. Получающееся из циклов **C35** или **C40** посредством гомолитического разрыва связи NO соединение **C39**, проходя несколько стадий изомеризации, не связанных со значительными затратами энергии (реакции (34)–(41) на рис. 13), может привести к образованию формальдегида, нитрилоксида и нитроэтилена (**C45** или **C47**). Образующаяся молекула **C1** вновь вступает в реакцию, тем самым реализуется схема автокатализа.

Для изомера **C36** (см. рис. 12) возможна перегруппировка с образованием пятичленного цикла (разрыв связи N–O в цикле и замыкание нового цикла по связи C–O — 78.1 кДж·моль⁻¹) подобно реакции (42) на рис. 13.

В газовой фазе в условиях эксперимента⁵⁶ реализация подобного бимолекулярного механизма распада маловероятна из-за низкой концентрации нитроалкенов.

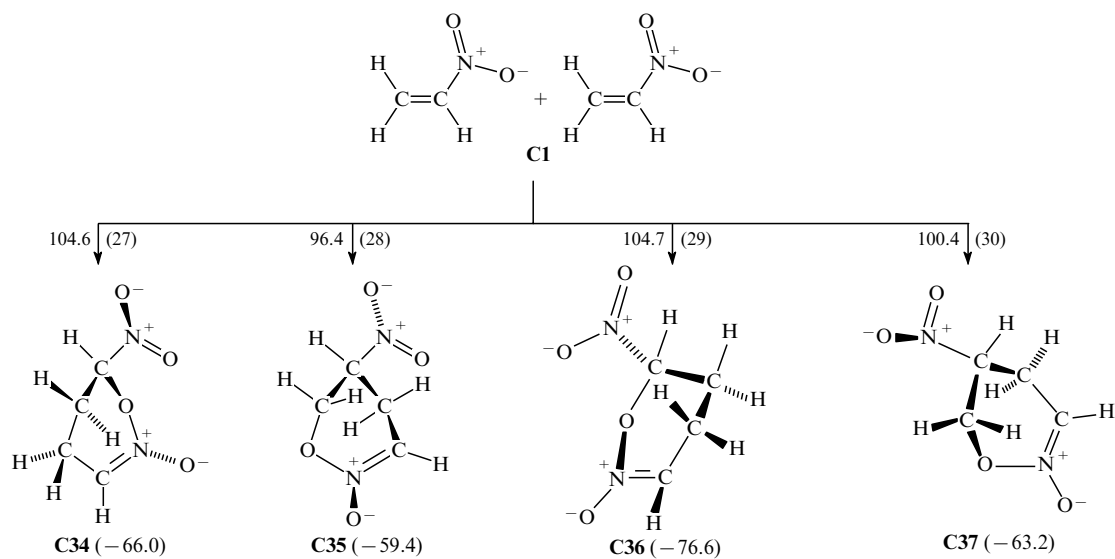


Рис. 12. Первичные стадии механизма бимолекулярного распада нитроэтилена (метод B3LYP/6-31G(d)).^{67,75} Здесь и далее в скобках около стрелок указаны номера реакций.

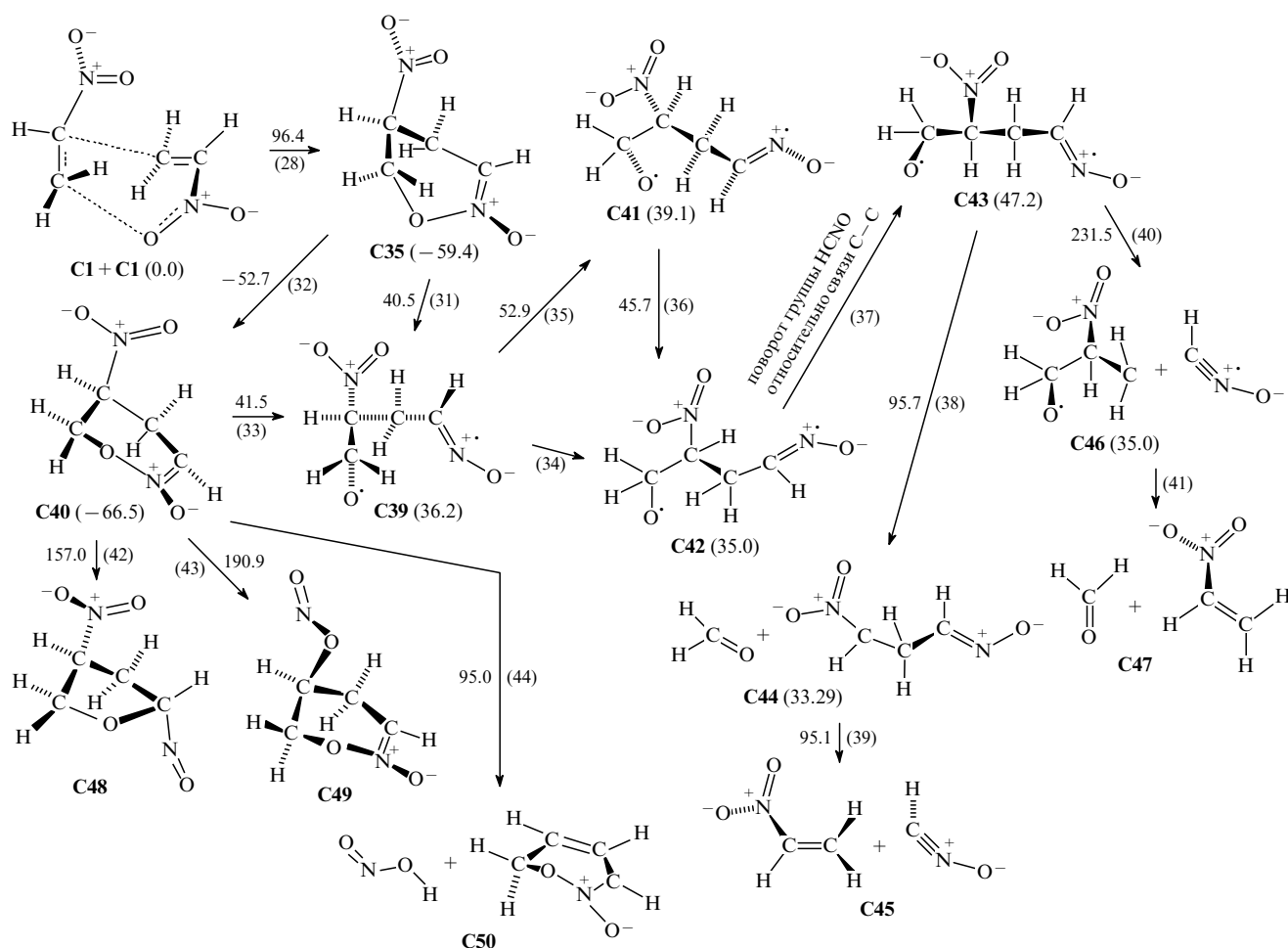


Рис. 13. Схема механизма бимолекулярного автокаталитического термораспада нитроэтилена (C1) (метод B3LYP/6-31G(d)).^{67,75}

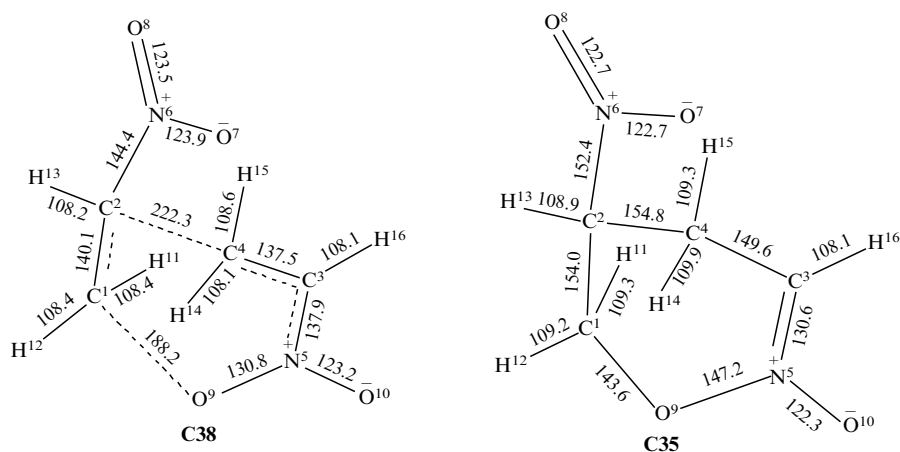
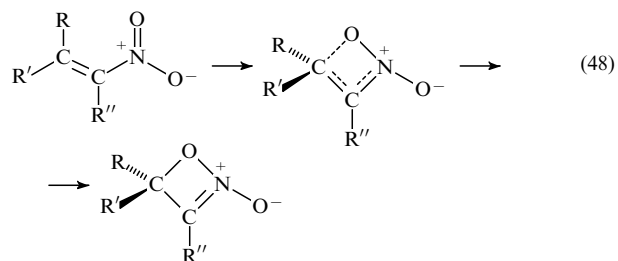
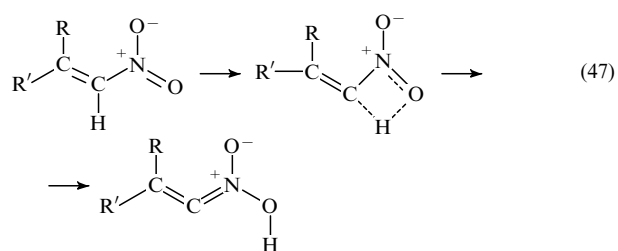
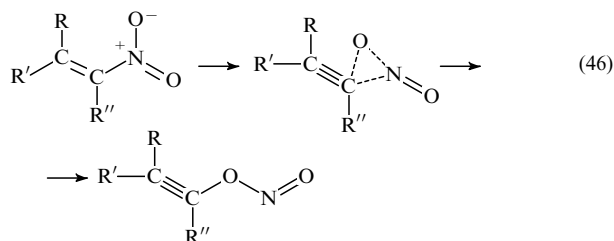
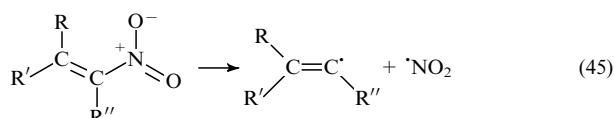


Рис. 14. Длины связей (пм) в переходном состоянии C38 и димере C35 (метод B3LYP/6-31G(d)).^{67, 75}

2. Механизм термического распада нитропропенов

В работах^{76–79} выполнены расчеты первичных стадий механизма термодеструкции нитропропенов, а именно *цис*-нитропропена (E1), *транс*-нитропропена (F1), 2-нитропроп-1-ена (G1) и 2-метил-1-нитропроп-1-ена (H1). Их структуры представлены на рис. 15.

Для *цис*- и *транс*-нитропропенов и 2-метил-1-нитропроп-1-ена возможна реализация следующих механизмов первичного акта:



R = CH₃, R' = R'' = H (E1); R = R'' = H, R' = CH₃ (F1);
R = R' = CH₃, R'' = H (H1).

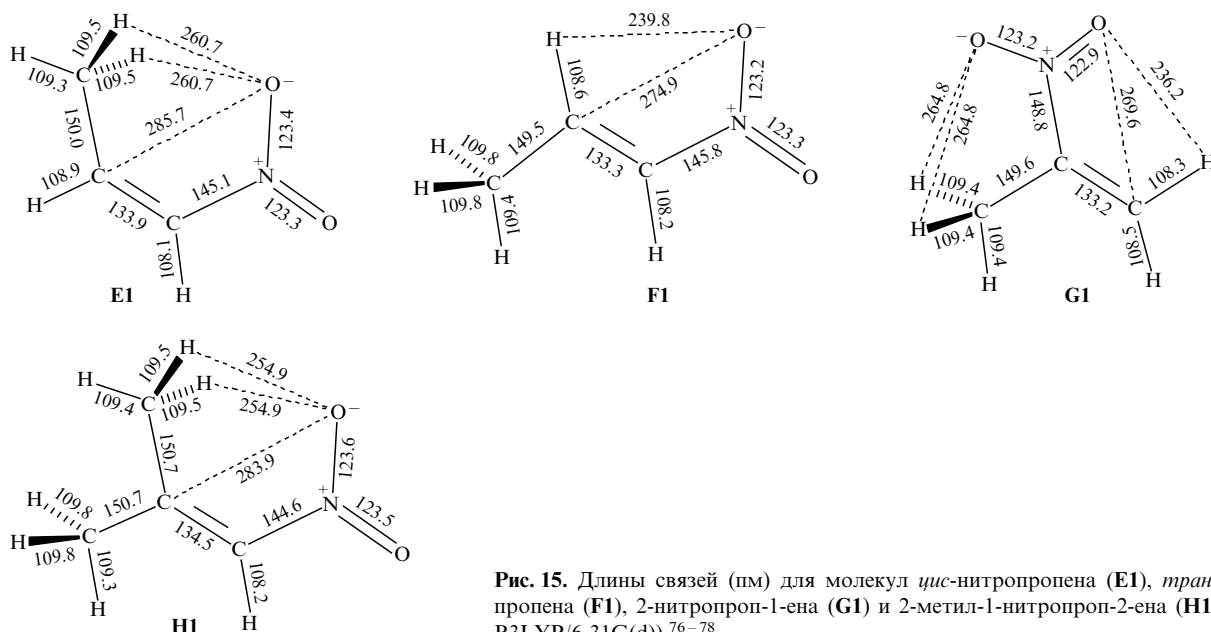
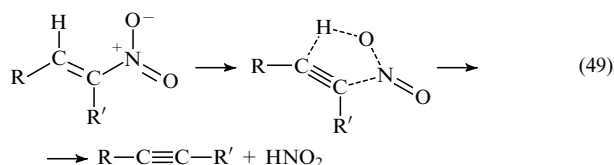


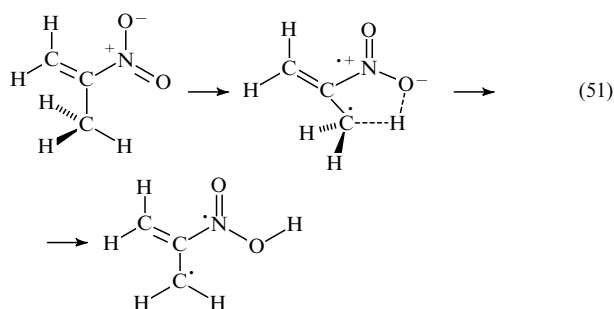
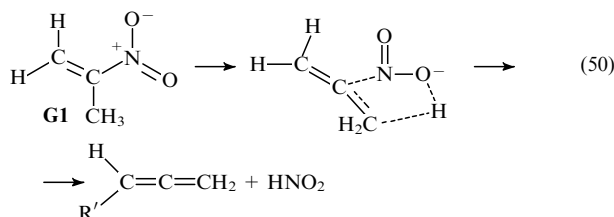
Рис. 15. Длины связей (пм) для молекул *цис*-нитропропена (E1), *транс*-нитропропена (F1), 2-нитропроп-1-ена (G1) и 2-метил-1-нитропроп-2-ена (H1) (метод B3LYP/6-31G(d)).^{76–78}

Для *транс*-нитропропена и 2-нитропроп-1-ена к перечисленным реакциям (за исключением процесса (47), невозможного для пропена **G1**), добавляется процесс элиминирования HNO_2 .

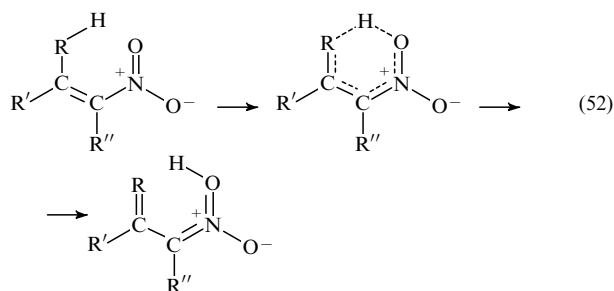


$\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{H}$ (**F1**); $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$ (**G1**).

Для соединений с водородсодержащим заместителем при одном с нитрогруппой атоме углерода, таких как 2-нитропроп-1-ен, возможны реакции:



Для нитроалкенов с водородсодержащим заместителем в *цис*-положении к нитрогруппе (соединения **E1** и **H1**) существует принципиальная возможность реализации еще одного канала газофазного распада, а именно 1,5-сигматропного сдвига атома водорода от RH к нитрогруппе:



$\text{R} = \text{CH}_2$, $\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$ (**E1**); $\text{R} = \text{CH}_2$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{R}'' = \text{H}$ (**H1**).

Квантово-химический расчет методом B3LYP/6-31G(d) первичных стадий основных альтернативных механизмов термодеструкции соединений **E1**, **F1**, **G1** и **H1** показал, что при их распаде, как и в случае нитроэтилена (**C1**), важную роль играет образование различных оксазетов.

Для *транс*-нитропропена (**F1**) и 2-нитропроп-1-ена (**G1**) механизмы термодеструкции, связанные с образованием на первичных стадиях 4-метил-4*H*-1,2-оксазет-2-оксида (**F2**)

Таблица 11. Энтальпии активации (кДж·моль⁻¹) процессов (45)–(52) для замещенных нитропропенов, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d).^{76–78}

Про- цесс	<i>цис</i> -Нитро- пропен (E1)	<i>транс</i> -Нитро- пропен (F1)	2-Нитро- проп-1-ен (G1)	2-Метил-1- нитро- проп-1-ен (H1)
(45)	281.1 303.3 ^a 266.1 ^d	291.8	270.7 (146.0) ^b	288.4 (~251) ^c
(46)	240.6	251.3	233.9	239.1
(47)	255.3	255.5		252.8
(48)	197.3	186.8 (176.8) ^c	196.7 (155.0) ^b	182.2
(49)		248.2	223.8 (155.0) ^b	
(50)			217.3	
(51)			254.2	
(52)	140.7 ~176.6 ^a			139.8 (151.5) ^c

Примечание. В скобках приведены экспериментальные данные.

^a Результаты расчета ⁷⁹ методом MP2/6-31G(d); ^b см.⁸⁰; ^c см.⁸¹;

^d результаты расчета ⁷⁹ методом MP4/6-31G(d) + ZPE; ^e см.^{56,81}.

и 3-метил-4*H*-1,2-оксазет-2-оксида (**G2**) соответственно, вероятно, являются единственно возможными, так как энтальпия активации первичной стадии образования указанных оксазетов имеет наименьшее значение среди всех изученных первичных процессов термического распада (табл. 11).

Это подтверждают и исследования вторичных процессов газофазного термораспада для *транс*-нитропропена (**F1**) (рис. 16).^{77,78}

Лимитирующей стадией механизма термического распада соединения **F1** является процесс циклизации в оксазет **F2** (48), т.е. его первичный акт. Дальнейшее развитие процесса связано с образованием на промежуточной стадии синглетного бирадикала **F3**, который либо изомеризуется с последующим разложением на уксусный альдегид и нитрил-оксид (**F7**), либо перегруппировывается в 2-оксипропаналь-оксим (**F8**) и в итоге распадается на экспериментально наблюдаемые продукты (синильную, уксусную кислоты, воду, метан, метиловый спирт и т.д.). Необходимо отметить, что оксим **F8** может появляться в результате бимолекулярной реакции нитрилоксида и уксусного альдегида.

Результаты исследования вторичных реакций распада *цис*-нитропропена (**E1**), протекающих с образованием на лимитирующей стадии 4-метил-4*H*-1,2-оксазет-2-оксида (**E2**) (рис. 17), показали, что данный механизм аналогичен механизму, рассмотренному для нитроэтилена (**C1**) и *транс*-нитропропена (**F1**).

Анализируя данные табл. 11, можно сделать вывод, что для *цис*-нитропропена и 2-метил-1-нитропроп-1-ена предпочтительны каналы распада, связанные с 1,5-сигматропным сдвигом атома водорода от водородсодержащего заместителя к кислороду группы NO_2 (реакция (52)). Однако исследование вторичных процессов опровергает однозначность этого вывода.

Впервые этот механизм был изучен для соединения **E1** неэмпирическим методом MP2/6-31G(d) в 1993 г.⁷⁹ Автор указанной работы предложил и рассчитал схему распада *цис*-нитропропена (**E1**), представленную на рис. 18.

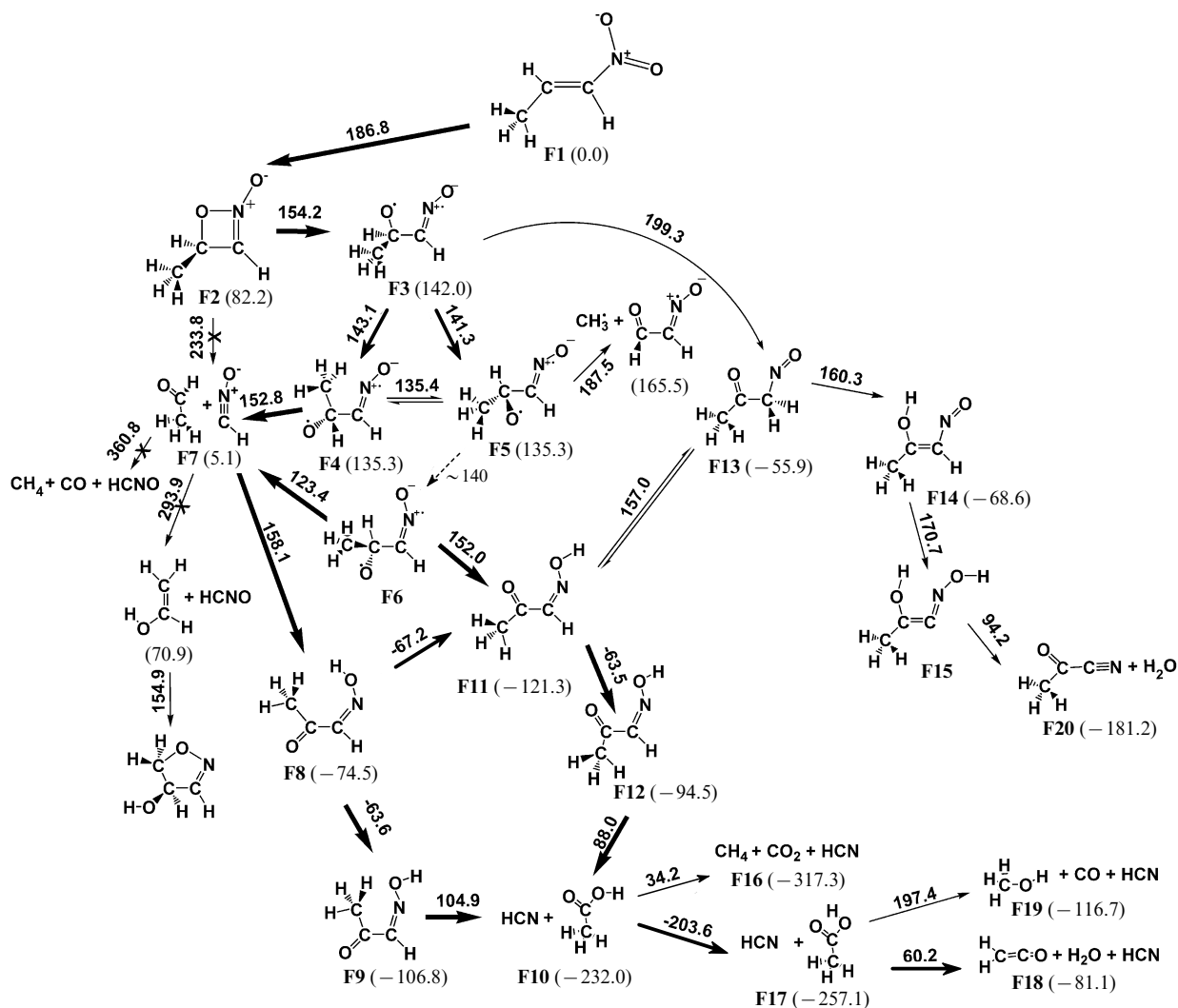


Рис. 16. Схема механизма распада *транс*-нитропропена (F1) (метод B3LYP/6-31G(d)).^{77, 78}

Здесь и далее жирными стрелками указано наиболее вероятное, тонкими — возможное, перечеркнутыми — маловероятное направление процесса. За ноль выбрана энтальпия образования *транс*-нитропропена.

Лимитирующей стадией механизма (52) является не первичный акт — образование *аци*-формы (E23), — а ее превращение в изоксазол-2(5*H*)-ол (E25). Этот вывод подтвердило и более позднее исследование методом функционала плотности B3LYP/6-31G(d) (рис. 19),^{76–78} хотя схема распада несколько отличалась от предложенной в работе⁷⁹.

В частности, дальнейший распад изоксазола E25 может идти через перегруппировки в оксим (1*E*)-пропандиаль (E37), который распадается на воду и 3-оксопропаннитрил (E38). Последний разлагается на ацетонитрил и CO (E39). Но этот канал энергетически невыгоден, так как его барьер превышает энтальпию активации лимитирующей стадии.

Альтернативный путь развития процесса связан с образованием синглетного бирадикала E27, который может изомеризоваться через оксиран-2-карбальдегидоксим (E28 или E29) в бирадикал (E30); из последнего в несколько стадий образуется оксим E37. Оксим E37 имеет двенадцать поворотных изомеров, в частности структуры E31–E36 (см. рис. 19) и другие, не показанные на рисунке. Относительная энтальпия активации самой энергетически невыгодной реакции из этой цепочки почти на 7 кДж·моль^{–1} ниже энтальпии активации

лимитирующей стадии всего процесса. Механизм дальнейшего распада оксима E37 аналогичен описанному ранее механизму его прямого образования из изоксазола E25 (см. рис. 19).

Таким образом, для *цис*-нитропропена относительная энтальпия образования переходного состояния лимитирующей стадии механизма (52), связанного с 1,5-сигматропным сдвигом атома водорода, всего на 14.8 кДж·моль^{–1} меньше барьера лимитирующей стадии процесса (48). Следовательно, эти два канала распада вполне могут конкурировать друг с другом.

Для соединения H1 вероятность протекания реакций газофазного распада через промежуточный 4,4-диметил-4*H*-1,2-оксазет-2-оксид (H2) с последующим его разложением по бирадикальной схеме существенно возрастает по сравнению с *цис*-нитропропеном. Лимитирующая стадия альтернативного механизма (52) образования *аци*-формы в результате 1,5-сигматропного сдвига атома водорода к нитрогруппе, которой также является образование 4-метилизоксазол-2(5*H*)-ола (H8), имеет относительную энтальпию активации несколько выше барьера лимитирующей стадии канала

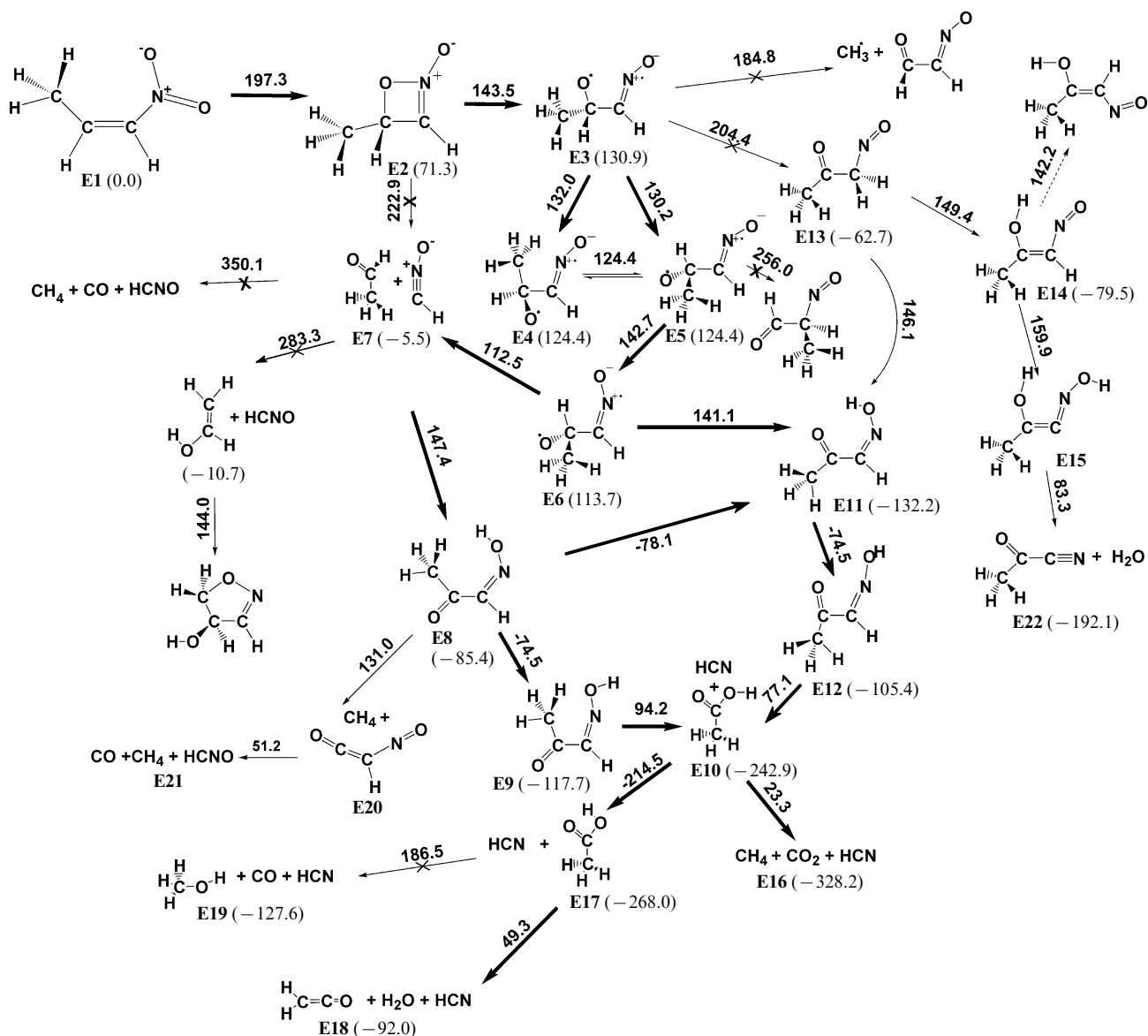


Рис. 17. Схема механизма распада *цис*-нитропропена (**E1**), первичной стадией которого является образование 4-метил-4*H*-1,2-оксазет-2-оксида (метод ВЗЛР/6-31G(d)).^{77, 78} За ноль выбрана энтальпия образования *цис*-нитропропена.

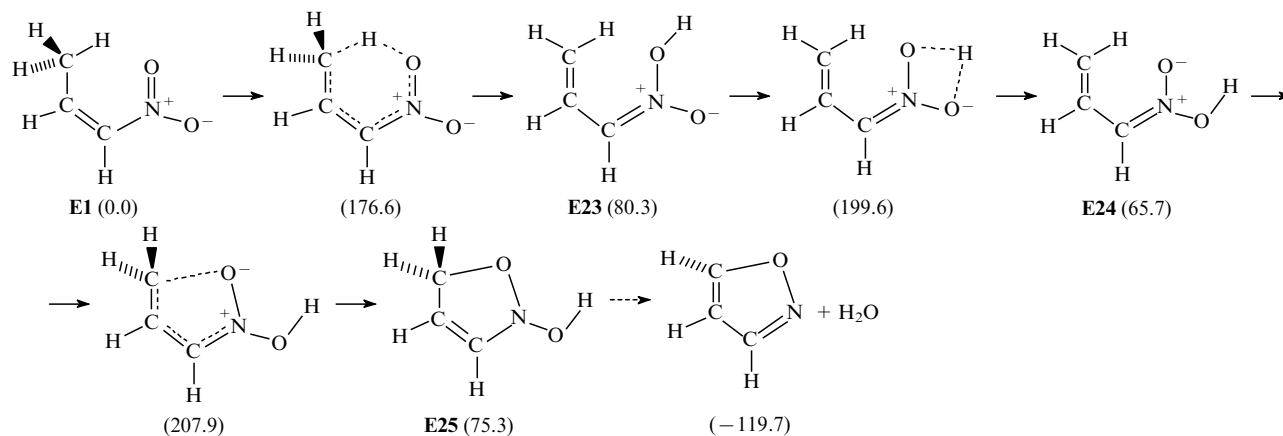


Рис. 18. Схема механизма распада *цис*-нитропропена (E1), первичной стадией которого является 1,5-сигматропный сдвиг атома водорода (метод MP2/6-31G(d)).⁷⁹ За ноль выбрана энергия *цис*-нитропропена.

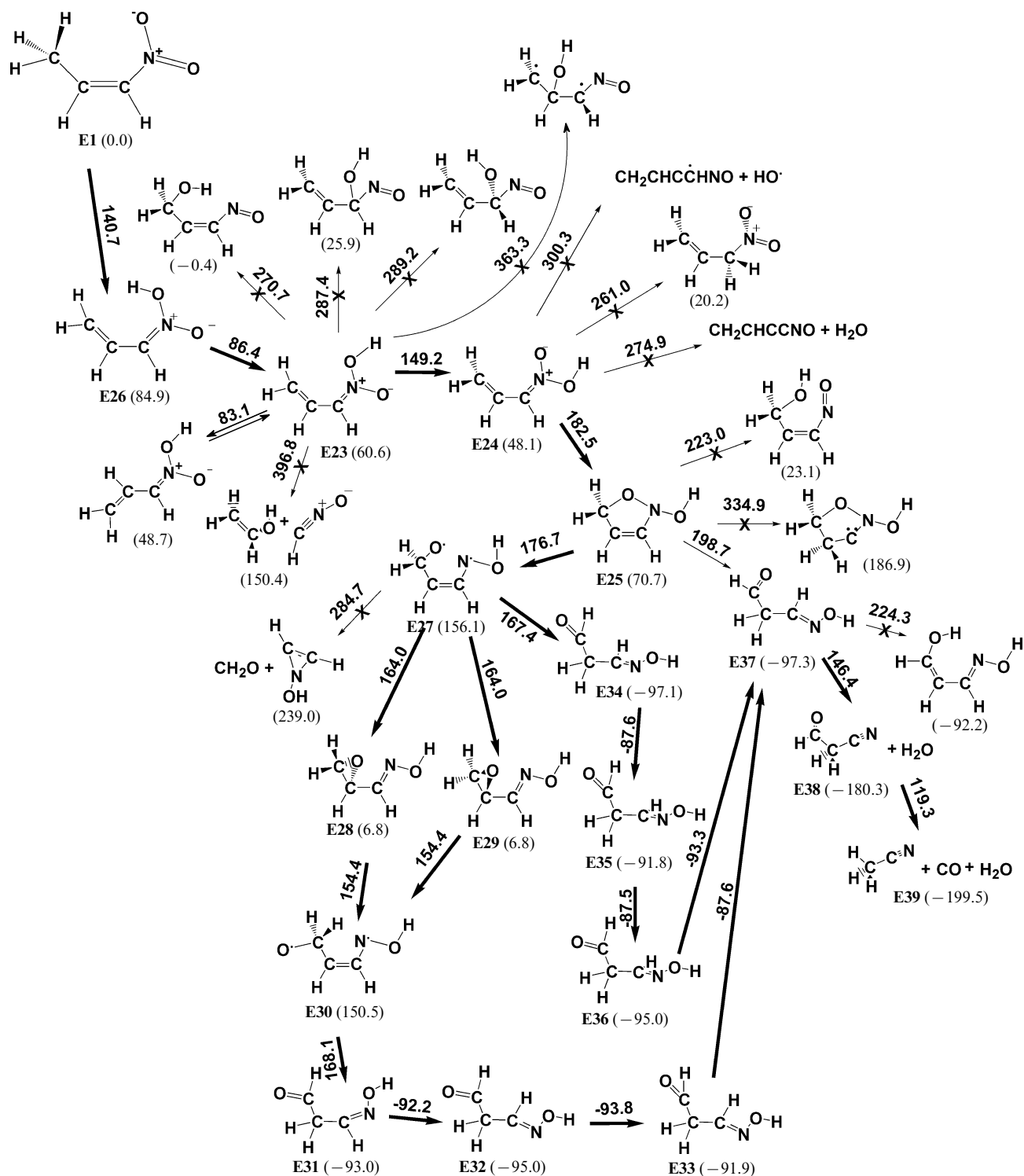


Рис. 19. Схема механизма распада *цис*-нитропропена (E1), первичной стадией которого является 1,5-сигматропный сдвиг атома водорода (метод B3LYP/6-31G(d)).^{77, 78} За ноль выбрана энтальпия образования *цис*-нитропропена.

циклизации в 4,4-диметил-4*H*-1,2-оксазет-2-оксид (см. табл. 11, рис. 20).

На рис. 21–24 представлены структуры переходных состояний и продуктов реакций первичных актов и лимитирующих стадий основных механизмов термического распада нитропропенов.

Таким образом, для замещенных нитропропенов основным каналом термодеструкции является механизм, связан-

ный с образованием на первичной стадии различных оксазетов. Для нитропропенов, имеющих в *цис*-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель, конкуренцию ему может составлять механизм, первичным актом которого является 1,5-сигматропный сдвиг атома водорода от группы RH к группе NO_2 .

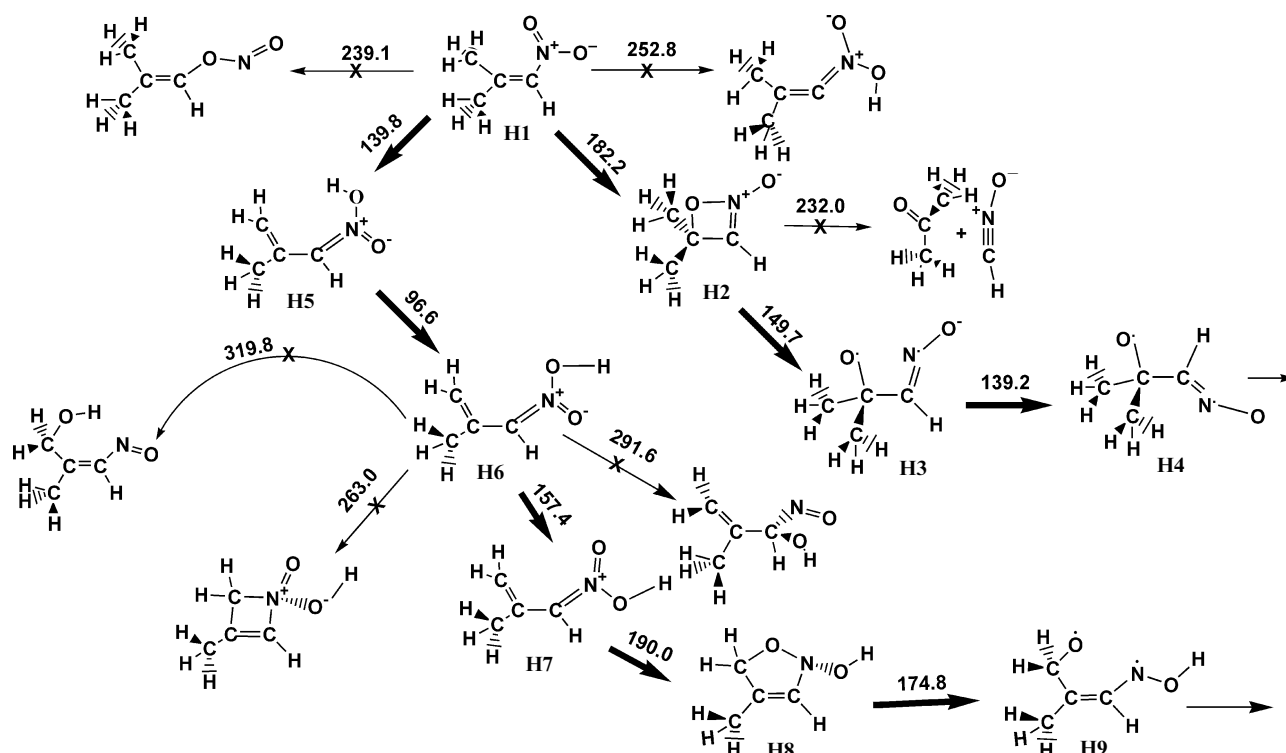


Рис. 20. Схема механизма распада 2-метил-1-нитропроп-1-ена (H1) (метод B3LYP/6-31G(d)).⁷⁸
За ноль выбрана энтальпия образования 2-метил-1-нитропроп-1-ена.

3. Механизм термического распада аминонитроэтиленов

Несомненный научный и практический интерес представляет исследование механизма термического распада аминонитроэтиленов (*цис*- и *транс*-аминонитроэтиленов **II** и **J1** соответственно), 1,1-диамино-2-нитроэтилена (**K1**)^{82–84}) в связи с

перспективами использования одного из представителей этого класса соединений, а именно 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7) (**L1**), в качестве взрывчатого вещества.^{61, 82, 85} Важностью проблемы обусловлено количество работ, посвященных теоретическому и экспериментальному исследованию синтеза и реакционной способ-

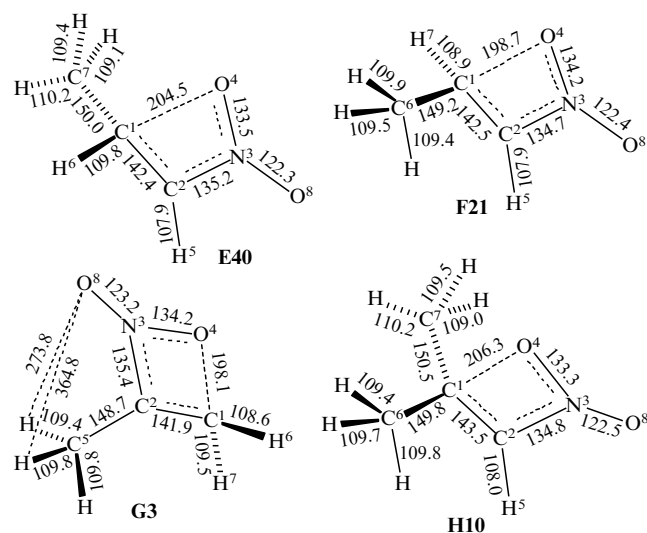


Рис. 21. Длины связей (пм) в переходных состояниях реакций образования оксазетов из замещенных и изомерных нитропропенов (метод (B3LYP/6-31G(d))).^{76–78}
E40 — из *цис*-нитропропена, **F21** — из *транс*-нитропропена, **G3** — из 2-нитропроп-1-ена, **H10** — из 2-метил-1-нитропроп-1-ена.

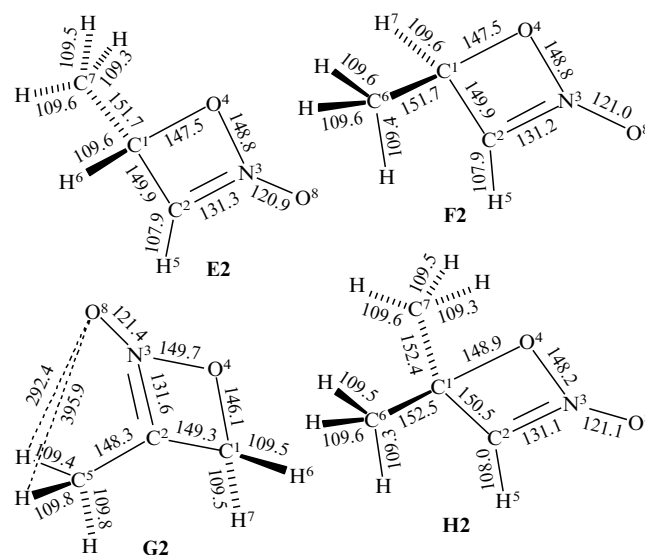


Рис. 22. Длины связей (пм) в молекулах продуктов циклизации замещенных и изомерных нитропропенов (метод B3LYP/6-31G(d)).^{76–78}
E2 и **F2** — 2-метил-4*H*-1,2-оксазет-2-оксиды, **G2** — 3-метил-4*H*-1,2-оксазет-2-оксид, **H2** — 4,4-диметил-4*H*-1,2-оксазет-2-оксид.

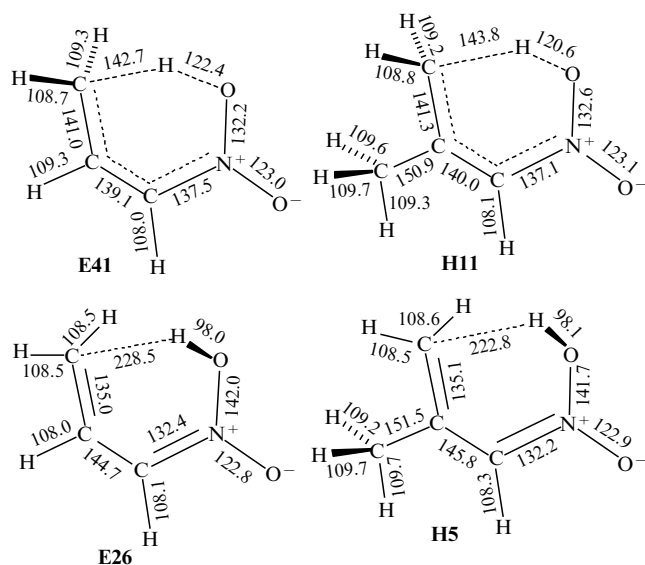


Рис. 23. Длины связей (пм) в переходных состояниях и молекулах продуктов реакций 1,5-сигматропного сдвига атома водорода в *аци*-формы для *цис*-нитропропена (**E41** и **E26**) и 2-метил-1-нитропроп-1-ена (**H11** и **H5**) (метод B3LYP/6-31G(d)).^{76–78}

ности,^{58, 61, 86–89} химических и физических строения,^{58, 59, 86, 90–97} кинетики и механизма термодеструкции^{82, 85, 99–101} соединения **L1**.¹⁰²

Для соединений **П**, **Ж1**, **К1** и **Л1** вероятна реализация каналов разложения (45), (46) и (48) ($R = \text{NH}_2$, $R' = R'' = \text{H}$ (**П**); $R = R'' = \text{H}$, $R' = \text{NH}_2$ (**Ж1**); $R = R' = \text{NH}_2$, $R'' = \text{H}$ (**К1**); $R = R' = \text{NH}_2$, $R'' = \text{NO}_2$ (**Л1**)). Для аминонитроэтиленов **П**, **Ж1** и **К1** допустима реакция (47) ($R = \text{NH}_2$, $R' = \text{H}$ (**П**); $R = \text{H}$, $R' = \text{NH}_2$ (**Ж1**); $R = R' = \text{NH}_2$ (**К1**)). Кроме того, для *транс*-аминонитропропена (**Ж1**) возможно отщепление азотистой кислоты по реакции (49) ($R = \text{NH}_2$, $R' = \text{H}$); а для

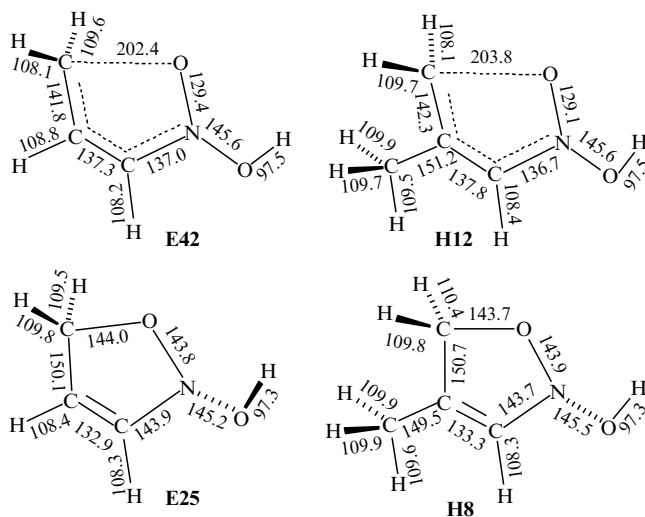


Рис. 24. Длины связей (пм) в переходных состояниях и молекулах продуктов реакций образования изоксазол-2(5H)-ола (**E42** и **E25**) и 4-метилизоксазол-2(5H)-ола (**H12** и **H8**) (метод B3LYP/6-31G(d)).^{76–78}

цис-аминонитроэтилена (**П**), 1,1-диамино-2-нитроэтилена (**К1**) и FOX-7 (**Л1**) — 1,5-сигматропный сдвиг атома водорода от RH к нитрогруппе (реакция (52)) ($R = \text{NH}$, $R' = R'' = \text{H}$ (**П**); $R = \text{NH}$, $R' = \text{NH}_2$, $R'' = \text{H}$ (**К1**); $R = \text{NH}$, $R' = \text{NH}_2$, $R'' = \text{NO}_2$ (**Л1**)).

Как видно из табл. 12, единственным возможным каналом распада соединения **Ж1** является образование 4-амино-4H-1,2-оксазет-2-оксида (**Ж2**). Это подтверждает и исследование вторичных процессов (рис. 25). Отличие схемы распада *транс*-аминонитроэтилена от механизмов термодеструкции нитроэтилена и *транс*-нитропропена состоит в том, что лимитирующей стадией является не первичный акт образования оксазета **Ж2**, как это было в случае соединений **С1** и **Ф1**, а один из вторичных процессов (см. рис. 25).

Наиболее энергетически выгодным каналом разложения оксазета **Ж2**, как и большинства изученных алкенов, является образование и последующая изомеризация синглетного бирадикала (**Ж3**).

Дальнейший процесс может быть связан с распадом синглетного бирадикала **Ж3** на уксусный альдегид и формамид, которые сначала образуют устойчивый комплекс (**Ж7**), лежащий по энергии несколько ниже, чем бесконечно удаленные молекулы (см. рис. 25). Этот комплекс при определенных условиях может изомеризоваться в (*Z*)-2-(гидроксиимино)-ацетамид (**Ж8**). Последний в результате нескольких стадий изомеризации распадается до элементарных продуктов (синильной и карбаминной кислот (**Ж15** или **Ж12**), воды, уксусного ангидрида, аммиака, диоксида углерода). Второй канал распада бирадикала **Ж3** (см. рис. 25) менее вероятен, как и для *цис*- и *транс*-нитропропенов.⁷⁸ Он связан с несколькими стадиями переноса атома водорода и образованием, например, аминооксонитрила и воды (**Ж19**).

Таблица 12. Энтальпии активации (кДж·моль⁻¹) процессов (45)–(49), (52) для некоторых аминонитроэтиленов, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d).^{82–84}

Про- цесс	<i>цис</i> -Амино- нитро- этилен (П)	<i>транс</i> -Амино- нитро- этилен (Ж1)	1,1-Диами- но-2-нитро- этилен (К1)	1,1-Диамино- 2,2-динитро- этилен (Л1)
(45)	336.5 (348.1) ^a (302.5) ^c (349.8) ^b	321.8 (336.4) ^b	350.6	283.0 (292.9) ^b (267.8) ^d (280.7) ^e
(46)	262.3	266.8	273.1	243.8 (241.3) ^e
(47)	251.5	235.3	230.5	
(48)	183.7	128.0	134.4	124.6
(49)		281.3		
(52)	43.1 (64.0) ^a		31.4	124.2

Примечание. Кинетические оценки энергии активации (кДж·моль⁻¹) термодеструкции FOX-7 (**Л1**) различными методами таковы: 338.8 (твердая фаза),⁹⁹ ~250 (аморфное состояние) и ~290 (кристалл),¹⁰¹ 238.3 (аморфное состояние) и 322.4 (кристалл).¹⁰²

^a Результаты расчета⁷⁹ методом MP2/6-31G(d); ^b результаты расчета⁶¹ методом B3P86/6-31G + (d,p); ^c результаты расчета⁷⁹ методом MP4/6-31G(d) + ZPE; ^d результаты расчета⁸⁵ методом B3LYP/avg-cc-pVDZ; ^e результаты расчета⁶⁰ методом B3LYP/6-31 + G(d,p).

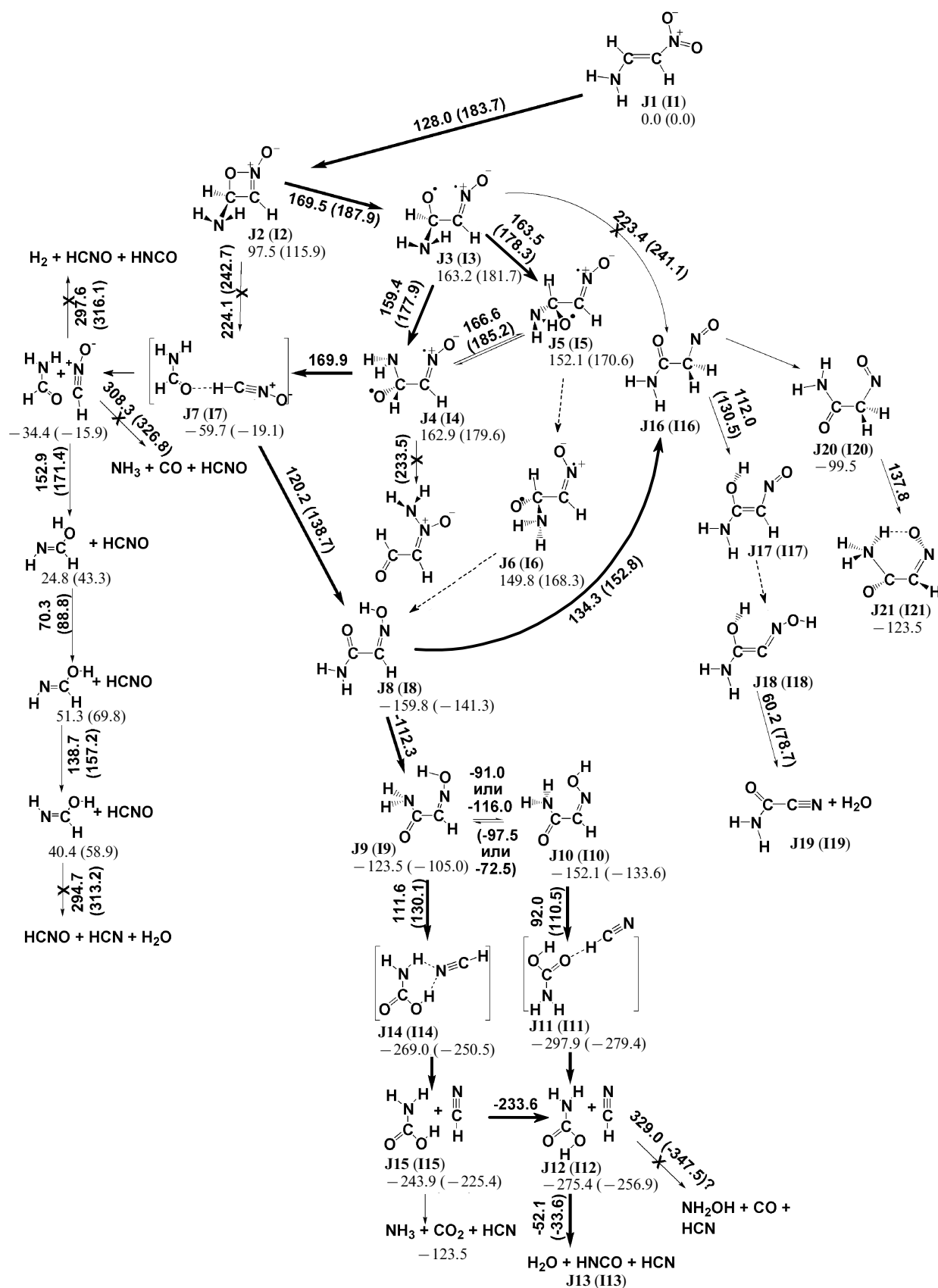


Рис. 25. Схема механизма распада *транс*-аминонитроэтилена (J1) и *цис*-аминонитроэтилена (J2) (метод B3LYP/6-31G(d)).^{82–84}

За ноль приняты энтальпии образования соединений J1 и J2 соответственно, в скобках приведены значения для термораспада *цис*-аминонитроэтилена. Процесс J9 (I9) ⇌ J10 (I10) может протекать через два переходных состояния, имеющих разную энтальпию образования. Переходные состояния различаются углами поворота группы OH.

Для *цис*-аминонитроэтилена (**II**) реакция образования циклического интермедиата (**12**) и его дальнейшее разложение протекают аналогично соответствующим процессам для соединения **J1** (см. рис. 25).

Наличие в *цис*-положении относительно нитрогруппы водородсодержащего заместителя приводит к принципиальной возможности реализации для аминонитроэтиленов **II**, **K1** и **L1** иного механизма распада, связанного с 1,5-сигматропным сдвигом атома водорода от группы NH_2 к группе NO_2 . Первичные акты этих процессов для указанных соединений имеют энтальпию активации значительно ниже барьеров альтернативных реакций (см. табл. 12). Казалось бы, полученные результаты позволяют сделать однозначный вывод о преимущественном протекании процесса газозафазного распада указанных соединений по данному механизму. Однако исследование вторичных процессов реакции показало, что это не так.

Впервые схема распада *цис*-аминонитроэтилена (**II**) по механизму (52) была исследована методом MP2/6-31G(d) в работе⁷⁹ (рис. 26). Как и для *цис*-нитропропена, лимитирующей стадией процесса (52) является не первичный акт, а образование 1,2,5-оксадиазол-2(5*H*)-ола (**125**). Этот результат подтверждает исследование процессов распада аминонитроэтилена (**II**) методом функционала плотности B3LYP/6-31G(d).^{83,84} Но в отличие от соединения **E1**, относительная энтальпия активации этой стадии значительно (почти в 1.5 раза) превышает барьер лимитирующей стадии канала циклизации (см. табл. 12, рис. 27). Все попытки найти путь распада *аци*-формы соединения **II** (см. рис. 27), энергетический барьер которого был бы меньше энтальпии активации лимитирующей стадии механизма образования 4-амино-4*H*-1,2-оксазет-2-оксида, оказались неудачными. Таким образом, канал, связанный с энергетически очень выгодной реакцией 1,5-сигматропного сдвига атома водорода от группы RNH_2 к группе NO_2 , вероятно, является тупиковым.

В табл. 13 представлены данные исследования лимитирующей стадии процесса (52) для 1,1-диамино-2-нитроэтилена и 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена.⁸²

Относительные энтальпии образования переходных состояний в реакциях, приводящих после ряда конформационных переходов к 4-амино-1,2,5-оксадиазол-2(5*H*)-олу (**K4**) и 4-амино-3-нитро-1,2,5-оксадиазол-2(5*H*)-олу (**L4**) из

аци-форм соединений **K1** и **L1** соответственно, почти в два раза превышают барьеры лимитирующих стадий механизма образования 4,4-диамино-4*H*-1,2-оксазет-2-оксида (**K2**) и 4,4-диамино-3-нитро-4*H*-1,2-оксазет-2-оксида (**L2**).

На рис. 28–30 представлены структуры переходных состояний и продуктов реакций первичных актов основных механизмов термического распада нитропропенов.

Таким образом, при распаде аминонитроэтиленов, как и в случае нитроэтилена и нитропропенов, наиболее вероятным каналом газозафазного мономолекулярного распада является образование на лимитирующей стадии различных замещенных оксазетов, хотя окончательно точку в этом вопросе ставить еще рано.

IV. Механизмы газозафазного мономолекулярного распада нитробензола и его производных

Термический распад ароматических нитросоединений в газозафазном состоянии протекает достаточно сложно, что затрудняет получение надежных кинетических данных, отвечающих первичному акту реакции. Дискуссионным остается и механизм разложения, поскольку отсутствует достаточное количество экспериментальных данных по барьерам различных альтернативных механизмов мономолекулярного распада.² Даже термохимические оценки энтальпий образования соединений и энергий диссоциации различных связей в ряду нитробензолов сравнительно малочисленны, а их точность уступает данным, полученным для нитроалканов.^{103,104} Поэтому использование квантово-химических методов для изучения строения и реакционной способности нитроаренов в процессе газозафазного мономолекулярного распада представляет особый интерес.

На этом пути, однако, существуют значительные трудности. Экспериментальные значения аррениусовских параметров, которые отвечают, по мнению авторов, первичному акту газозафазного распада, полученные в разных исследовательских группах, существенно различаются.² Результаты изучения состава продуктов разложения на начальных стадиях с использованием, главным образом, методов масс-спектрометрии не позволяют делать однозначные выводы о механизме реакции.^{105–108} Существуют проблемы в получении и

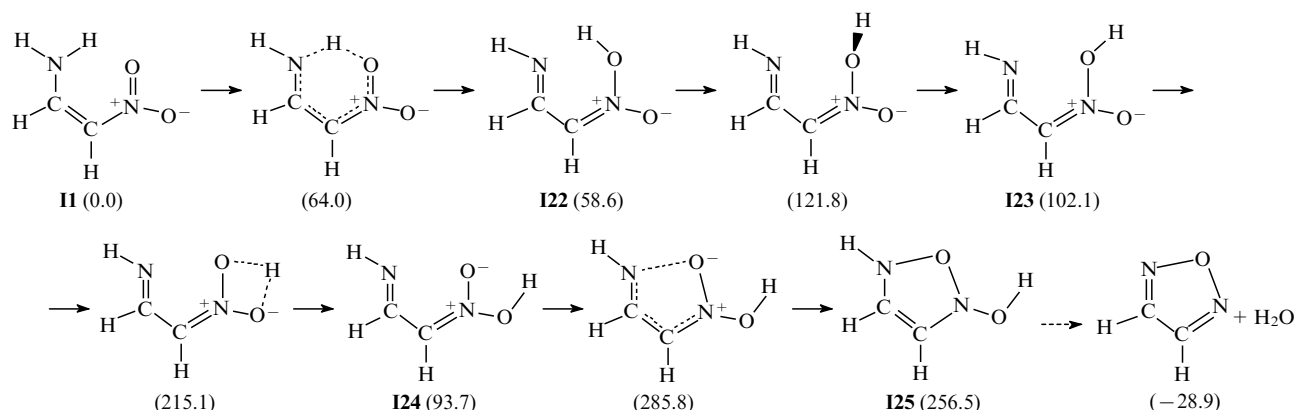


Рис. 26. Схема механизма распада *цис*-аминонитроэтилена (**II**), первичной стадией которого является 1,5-сигматропный сдвиг атома водорода от RNH_2 к группе NO_2 (метод MP2/6-31G(d)).⁷⁹

За ноль принята энергия *цис*-аминонитроэтилена.

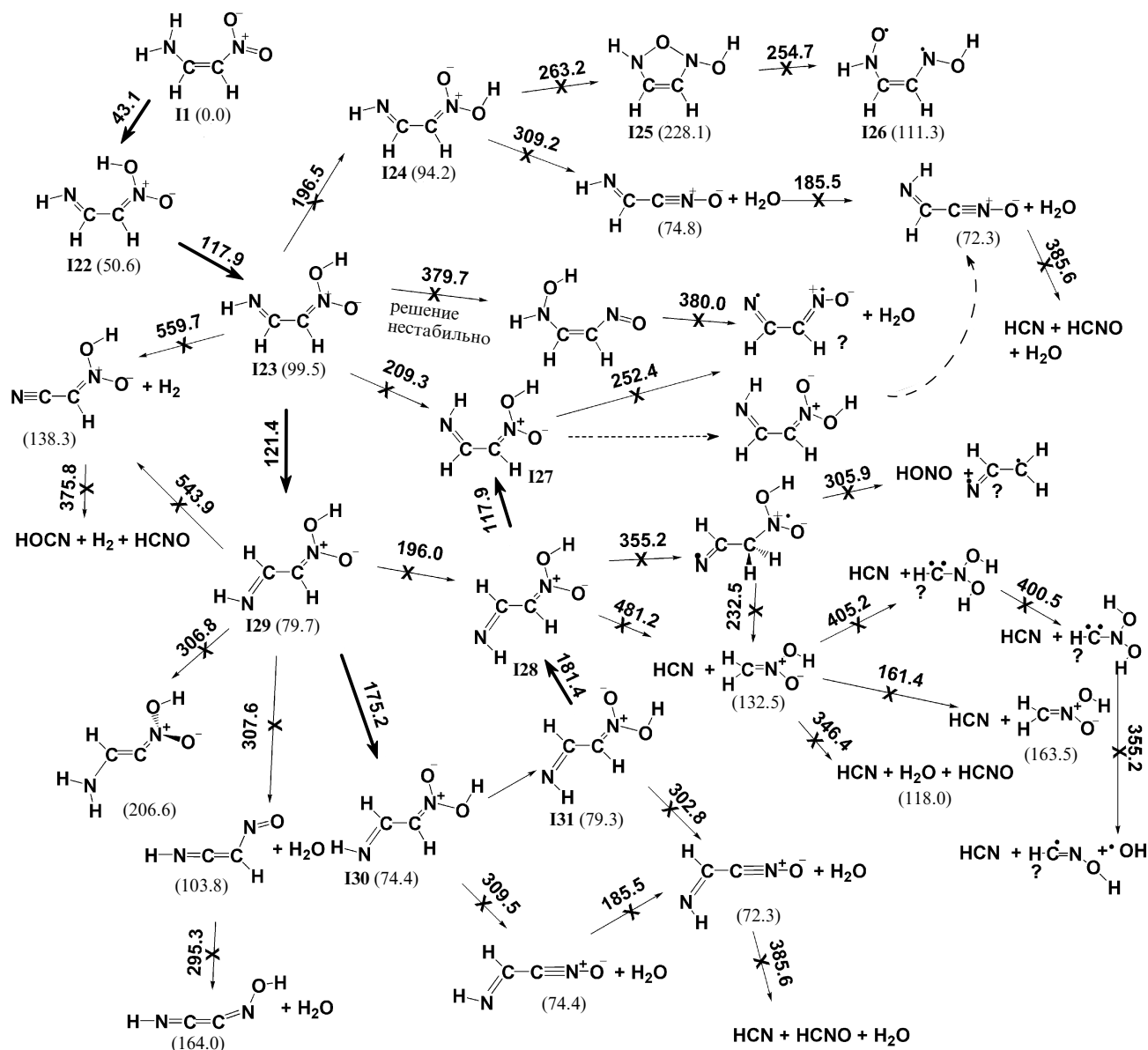


Рис. 27. Схема механизма распада *цис*-аминонитроэтилена (**II**), первичной стадией которого является 1,5-сигматропный сдвиг атома водорода от RH к группе NO₂ (метод B3LYP/6-31G(d)).^{82–84}

За ноль принята энтальпия образования *цис*-аминонитроэтилена. Вопросительным знаком отмечены гипотетические структуры.

Таблица 13. Лимитирующие стадии механизма 1,5-сигматропного сдвига атома водорода от водородсодержащего заместителя к нитрогруппе и их энтальпии активации для различных аминонитроэтиленов (метод B3LYP/6-31G(d), за ноль приняты энтальпии образования соответствующих соединений).

Соединение	Процесс	$\Delta H_{298}^\ddagger$, кДж·моль ⁻¹
1,1-Диамино-2-нитроэтилен (K1)	$\text{H}-\text{N}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{N}(\text{H})-\text{O}-\text{N}(\text{O})-\text{O}^-$ (K3) $\rightarrow$ $\text{H}-\text{N}(\text{H})-\text{O}-\text{N}(\text{O})-\text{O}^-$ (K4)	274.9
1,1-Диамино-2,2-динитроэтилен (L1)	$\text{H}-\text{N}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{N}(\text{H})-\text{O}-\text{N}(\text{O})-\text{O}^-$ (L3) $\rightarrow$ $\text{H}-\text{N}(\text{H})-\text{O}-\text{N}(\text{O})-\text{O}^-$ (L4)	228.0

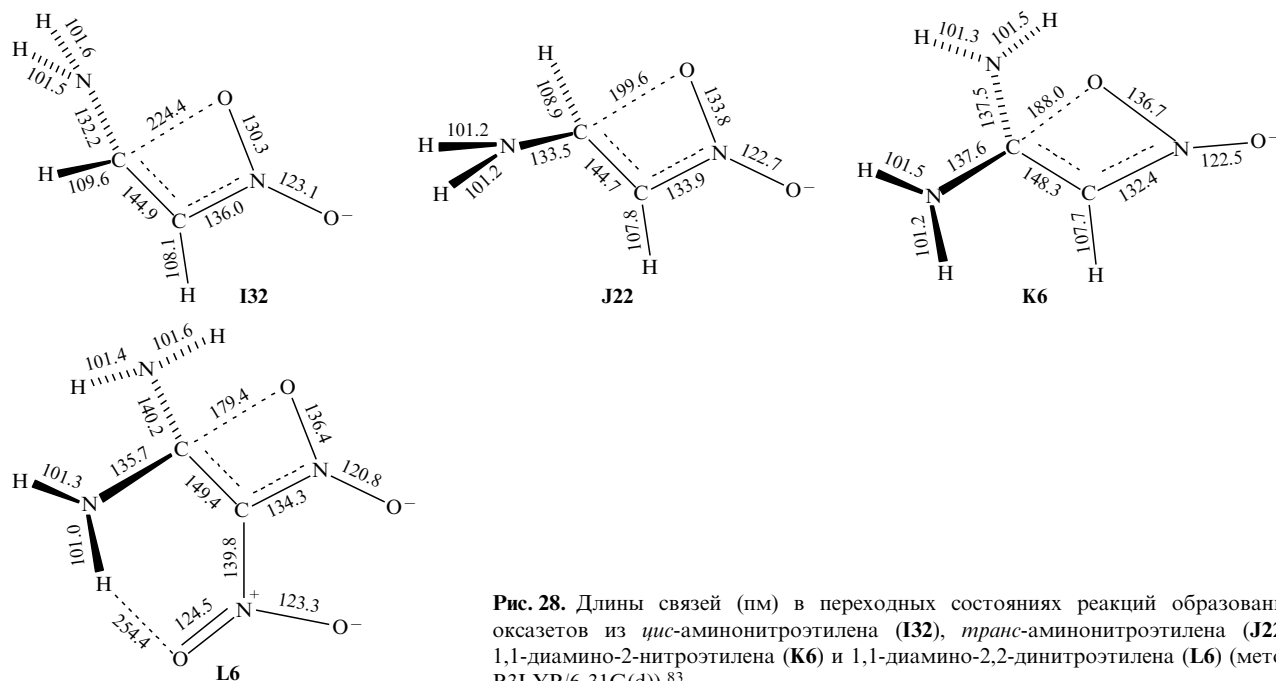


Рис. 28. Длины связей (пм) в переходных состояниях реакций образования оксазетов из *цис*-аминонитроэтилена (**I32**), *транс*-аминонитроэтилена (**J22**), 1,1-диамино-2-нитроэтилена (**K6**) и 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (**L6**) (метод B3LYP/6-31G(d)).⁸³

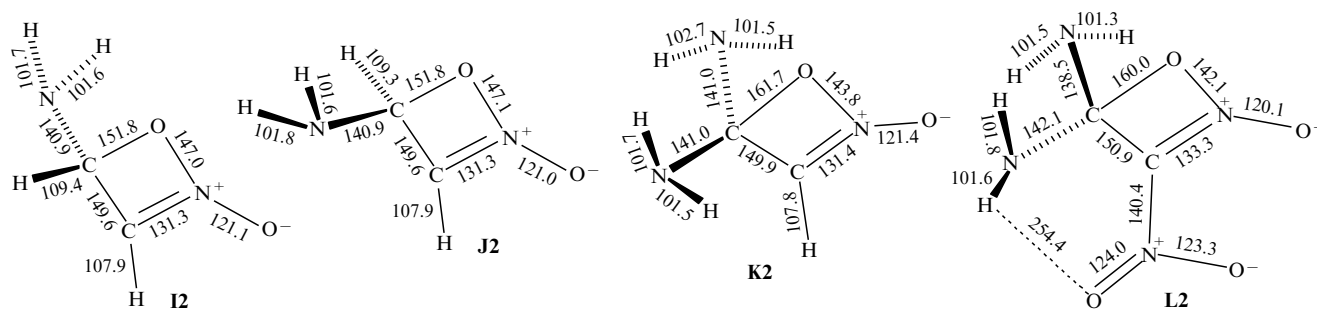


Рис. 29. Длины связей (пм) в молекулах продуктов циклизации замещенных и изомерных аминонитроэтиленов (метод (B3LYP/6-31G(d)).⁸³
I2 и **J2** — 4-амино-4H-1,2-оксазет-2-оксид, **K2** — 4,4-диамино-4H-1,2-оксазет-2-оксид, **L2** — 4,4-диамино-3-нитро-4H-1,2-оксазет-2-оксид.

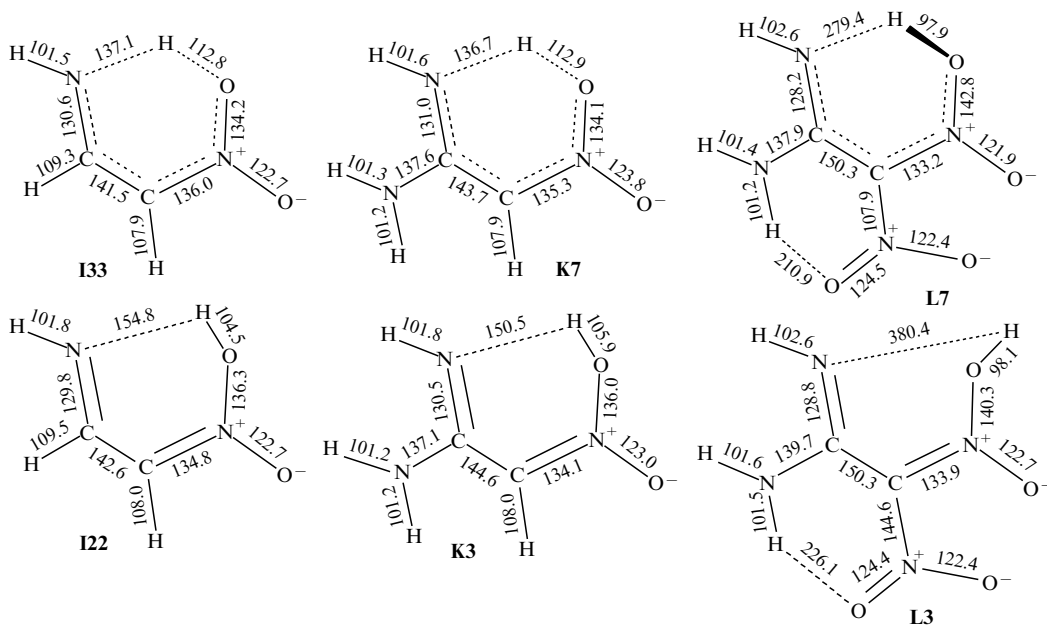


Рис. 30. Длины связей (пм) в переходных состояниях и молекулах продуктов реакции 1,5-сигматропного сдвига атома водорода в *аци*-формы для *цис*-аминонитроэтилена (**I33** и **I22**), 1,1-диамино-2-нитроэтилена (**K7** и **K3**) и 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (**L7** и **L3**) (метод B3LYP/6-31G(d)).⁸³

интерпретации сведений о низкочастотных колебаниях молекул, необходимых для расчета предэкспоненциального множителя реакций. Несколько лучше обстоит дело с изучением структуры свободных молекул нитроаренов. Методами микроволновой спектроскопии и газовой электрографии получены достаточно многочисленные данные.^{109, 110} Вместе с тем и здесь имеются определенные проблемы, в частности в изучении барьеров вращения функциональных групп. Другим серьезным препятствием на пути исследования механизма газофазного распада нитробензолов является сравнительно большой размер молекул, что ограничивает применение наиболее мощных и надежных неэмпирических методов.

Химия ароматических соединений богата и разнообразна, и число различных вариантов развития реакций термического разложения очень велико. Первоначально мы рассмотрим на примере нитробензола (**M1**) различные альтернативные механизмы газофазного распада, а затем обсудим особенности влияния молекулярной структуры на конкуренцию этих процессов. Теоретическое изучение газофазного распада нитробензола проводилось различными методами.^{12, 111, 112} В работе¹¹² все основные механизмы мономолекулярного распада нитробензола были рассчитаны двумя методами: PBE/L1 с использованием программы «Природа»¹¹³ и гибридного DFT-метода B3LYP/6-31G(d,p) с использованием программы Gaussian03.¹¹⁴ Полученные этими методами оценки величины $D(C-N)$ 284.7 и 292.6 кДж·моль⁻¹ достаточно близки между собой и хорошо согласуются с наиболее надежным значением энергии активации газофазного распада нитробензола 291.6 кДж·моль⁻¹ (см.⁸¹). Рассчитанная из экспериментальных данных по уравнению (2) величина $D(C-N)$ для нитро-

бензола, равная 285.8 кДж·моль⁻¹, находится между двумя приведенными выше расчетными теоретическими значениями. Отметим, что хорошие оценки $D(C-N)$ дают большинство квантово-химических методов, в том числе и полуэмпирических.¹²

Структура переходных состояний и барьеры активации изученных реакций нерадикального распада нитробензола представлены на рис. 31. На основе этих результатов можно сделать вывод, что участвовать в конкуренции с реакцией гомолитического разрыва связи C—NO₂ могут два процесса: ННП и не изучавшийся ранее в ряду ароматических соединений процесс образования бициклического интермедиата — (6*S*)-7-окса-8-азабицикло[4.2.0]окта-1(8),2,4-триен-8-оксида (**M7**). Аналогичные реакции циклизации рассматривались в разделе III.1 при обсуждении газофазного распада нитроэтилена. По данным работы¹¹², барьеры активации ННП и реакции циклизации близки и меньше, чем $D(C-N)$.

Предэкспоненциальный множитель реакции радикального распада (по экспериментальным оценкам¹¹⁵ $\lg A = 17.3$ (с⁻¹)) существенно выше, чем для рассматриваемых молекулярных механизмов, однако более низкие барьеры активации позволяют ННП и циклизации конкурировать с радикальным распадом при сравнительно невысоких температурах. Строгий теоретический расчет, учитывающий заторможенное вращение функциональных групп, для реакций нерадикального распада нитробензола не проводился. По данным метода PBE/L1, ориентировочные значения $\lg A$ для ННП и циклизации составляют соответственно 13.0 и 12.1 (с⁻¹) (см.¹¹²); метод B3LYP/6-31G(d,p) дает близкие значения: 13.05 и 12.1 (с⁻¹) (оценки получены для $T = 298.15$ K). Судя по данным работы³¹, величина $\lg A$ в реакциях нерадикального распада сравнительно слабо зави-

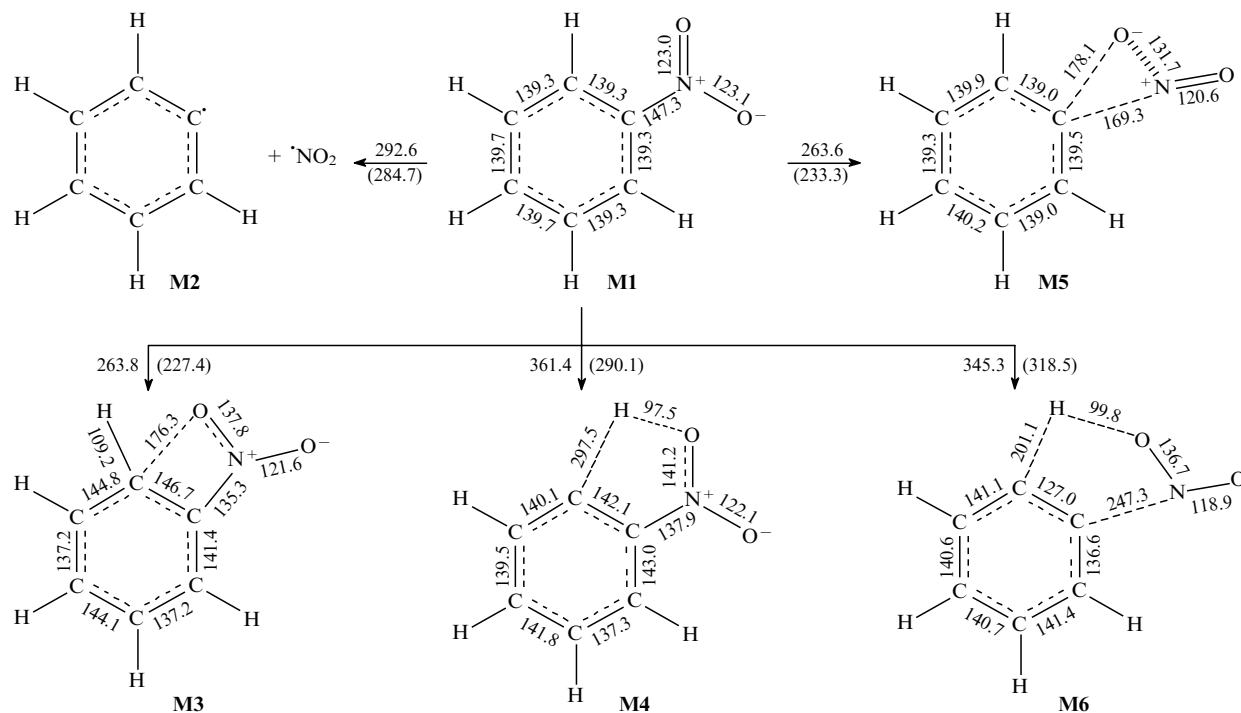


Рис. 31. Длины связей (пм) в переходных состояниях и энthalпии активации (по методу B3LYP/6-31G(d,p), в скобках — по методу PBE/L1; кДж·моль⁻¹) первичных актов реакций мономолекулярного разложения нитробензола.¹¹²

M2 — радикальный распад, **M3** — циклизация, **M4** — образование *анти*-формы, **M5** — нитро-нитритная перегруппировка, **M6** — элиминирование HNO₂.

сит от температуры, и для грубых оценок этой зависимости можно пренебречь. С учетом перечисленных допущений при $T = 600$ К скорость ННП, по оценке методом PBE/L1, в ~ 1.4 раза превышает скорость радикального распада, а циклизация протекает приблизительно в два раза медленнее, чем гомолитический разрыв связи $C-NO_2$. При 700 К ситуация изменяется и скорость радикального распада становится в 2.5 раза выше, чем скорость ННП. По данным метода V3LYP, скорость радикального распада выше, чем скорость альтернативных молекулярных процессов, и при 600 К. Однако эти результаты не исключают возможности конкуренции при снижении температуры.

Особенности механизма газофазного распада следует учитывать при разработке методики для прогнозирования запаса химической стойкости взрывчатых веществ по результатам высокотемпературного эксперимента. Для обсуждаемых в литературе схем механизма газофазного радикального распада нитробензола отсутствуют надежные экспериментальные оценки.² Несколько лучше обстоит дело с вторичными реакциями распада фенилнитрита (M8). Не вызывает сомнений, что энергия диссоциации связи $O-NO$ в этом соединении значительно ниже, чем величина $D(C-N)$ для нитробензола.¹¹⁶ Однако механизм дальнейшего развития процесса разложения изучен недостаточно. Все стадии меха-

низма образования бициклического интермедиата (см. рис. 31) имеют барьеры ниже, чем $D(C-N)$ для нитробензола. Механизм этот достаточно сложен, существует большое число альтернативных каналов. Для понимания дальнейшего развития наиболее важны следующие процессы (рис. 32).

1. Раскрытие четырехчленного цикла в бицикле M7 с образованием синглетного бирадикала M12.

2. Раскрытие бензольного кольца бирадикала M12 с образованием *N*-оксида (2*E*,4*E*)-5-формилпента-2,4-дионитрила (M13). Эта цепочка превращений показывает, что внутримолекулярное окисление нитробензола может конкурировать с разрывом связи $C-N$.

3. 1,2-Сигматропный сдвиг атома водорода в бирадикале M12 к соседней группе CH с образованием 2-нитрозоциклогекса-2,4-диен-1-она (M14).

4. Синхронный с отрывом группы NO 1,3-сигматропный сдвиг атома водорода в соединении M14 с образованием комплекса 6-оксоциклогекса-2,4-диен-1-ила и NO (M15), в котором группа $N=O$ располагается над бензольным кольцом на расстоянии 195 пм. Обращает внимание близость важнейших стадий разложения нитробензола по этому механизму и процесса газофазного распада нитроэтилена.

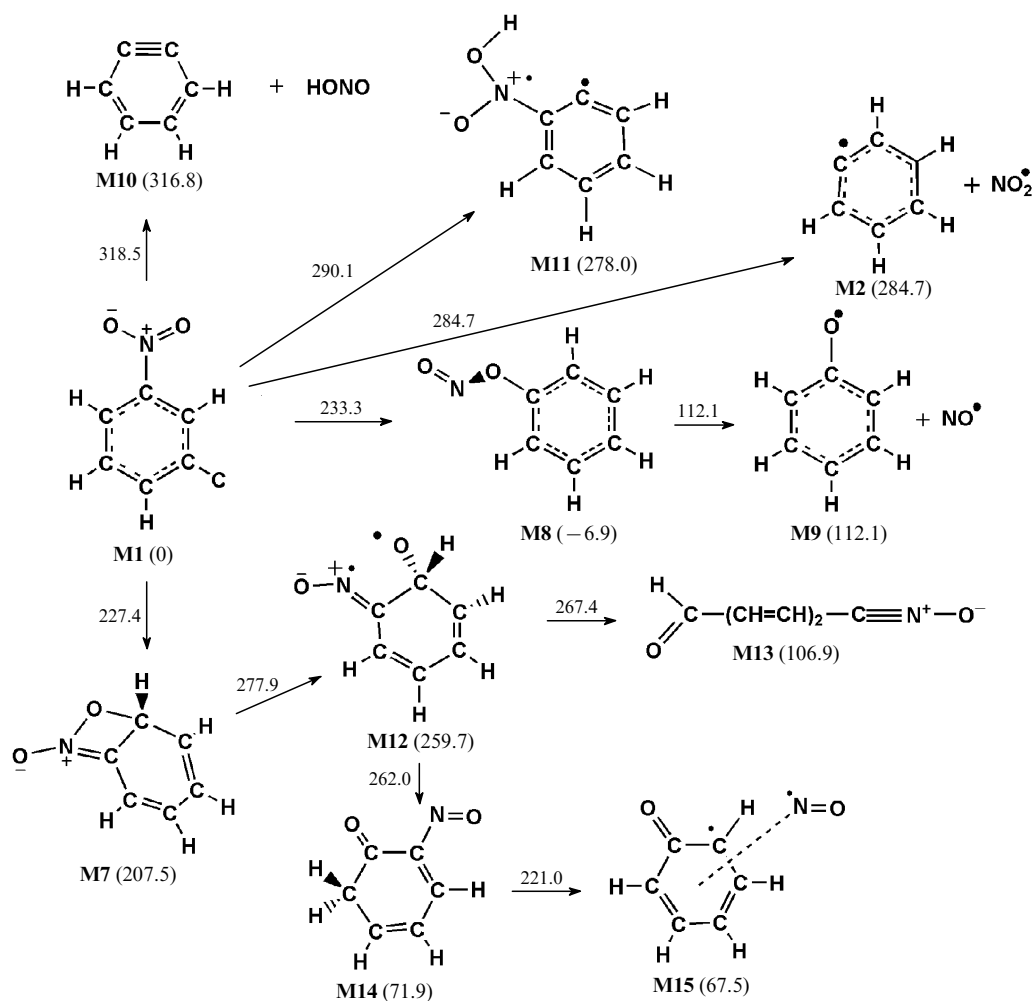


Рис. 32. Схема механизма распада нитробензола (M1) (метод PBE/L1).¹¹² За ноль принята энтальпия образования нитробензола.

На основе теоретического исследования можно предположить возможность по меньшей мере трех альтернативных механизмов газофазного распада нитробензола: гомолитического разрыва связи $C-NO_2$, нитро-нитритной перегруппировки и образования бициклического интермедиата. Для первых двух из них мы обсудим влияние молекулярной структуры на изменение барьеров реакции. Высокая энтальпия активации второй стадии процесса — бирадикального раскрытия четырехчленного цикла в бицикле — не позволяет данному механизму конкурировать с ННП для нитробензола, однако акцепторные заместители могут изменить ситуацию, как будет показано при рассмотрении процесса термодеструкции *o*-динитробензола.

1. Радикальный распад нитроаренов

В настоящее время считается установленным, что по радикальному механизму при сравнительно высоких температурах ($\sim 700-800$ K) разлагается нитробензол, а также большинство его монофункциональных производных: галогеннитробензолы, *m*- и *p*-нитроанилины, нитротолуолы, нитрофенолы.⁸ Очевидно, преимущественно по этому механизму происходит газофазный распад *m*- и *p*-динитробензолов, 1,3,5-тринитробензола и ряда других нитроаренов с акцепторными заместителями. На реализацию радикального механизма газофазного распада нитроаренов в условиях эксперимента указывают кинетические особенности протекания реакции, а также близость полученных значений энергии диссоциации связи $C-N$. Этот факт был отмечен уже в первых публикациях, посвященных квантово-химическому расчету величины $D(C-N)$ для нитробензолов.¹¹⁷ В дальнейшем были получены более подробные данные, которые позволили установить факт симбатного изменения прочности и длины связи $C-N$ в ряду нитроаренов. В работах^{117,118} было показано, что подобные зависимости могут быть использованы для оценки надежности результатов эксперимента и соответствия полученных значений энергии активации радикальному механизму. Например, установлено, что экспериментальные значения энергии активации газофазного распада *m*- и *p*-нитротолуолов занижены. Они выпадают из зависимости, описывающей другие монофункциональные производные нитробензола. Справедливость этого вывода была подтверждена результатами неэмпирических расчетов,^{119,120} а также оценками величины $D(C-N)$ с использованием методов функционала плотности.¹¹⁶

На основе анализа экспериментальных данных, а также изучения молекулярной структуры и расчета $D(C-N)$ установлено, что в ряду нитроаренов наиболее значительные изменения параметров $r(C-N)$ и $D(C-N)$ происходят при введении донорных заместителей (атомов галогенов, групп CH_3 , NH_2 , OH) в *para*- и *ortho*-положения. В этом случае возрастают энергия диссоциации связи $C-N$ и барьеры вращения групп NO_2 относительно связи $C-N$.¹²¹ Наблюдаемые изменения в ряду нитроаренов можно объяснить проявлением прямого полярного сопряжения донорных заместителей с акцептором (группой NO_2).¹¹⁷ При наличии донорных заместителей в *meta*-положении прямое полярное сопряжение отсутствует, и, как следствие, расчет предсказывает существенно меньшее изменение величин $r(C-N)$, $D(C-N)$ и барьеров вращения нитрогрупп по сравнению с нитробензолом. При наличии в *ortho*-положениях объемных групп, вызывающих поворот групп NO_2 относительно плоскости бензольного кольца, прямое полярное сопряжение нарушается, что сопровождается увеличением $r(C-N)$ и

уменьшением $D(C-N)$ и барьеров вращения группы NO_2 . В работе¹²¹ установлена корреляция между изменением барьера вращения нитрогруппы и длины связи $C-N$.

Указанные выше тенденции иллюстрируются расчетными данными в табл. 14 и на рис. 33 и 34. Аналогичные факторы, очевидно, проявляются и в более сложных ароматических нитросоединениях, содержащих несколько нитрогрупп и донорных заместителей. Акцепторные заместители, в частности группа NO_2 , альдегидные и карбоксильные группы, вызывают увеличение $r(C-N)$ и уменьшение барьеров вращения групп NO_2 .¹⁵ В работе¹¹⁷ показано, что, используя резонансные постоянные заместителей и количественную оценку стерических эффектов для *ortho*-замещенных нитробензолов, можно с хорошей точностью определить энергии активации практически всех изученных нитроаренов, распадающихся по радикальному механизму. Среднеквадратичное отклонение расчетных и экспериментальных значений для 14 изученных соединений составляет $7.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Если исключить *m*- и *p*-нитротолуолы, для которых экспериментальные значения энергии активации очевидно занижены, среднеквадратичное отклонение снизится до $3.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В рамках данного подхода можно оценить энергию активации радикального распада моно- и полифункциональных производных нитробензола, что позволяет контролировать и в необходимых случаях исправлять возможные ошибки эксперимента. Определенный интерес представляет возможность расчета энергии активации радикального распада и величины $D(C-N)$ для соединений, распадающихся в условиях эксперимента по различным нерадикальным механизмам (*o*-нитротолуол, *o*-нитроанилин, *o*-нитрофенол, *o*-динитробензол и их нитропроизводные). Эти сведения важны для изучения конкуренции различных механизмов первичного

Таблица 14. Длины связи (пм), энергии диссоциации ($D(C-N)$, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и барьеры вращения группы NO_2 (V_{NO_2} , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) в нитроаренах (расчет методом B3LYP/6-31G(d)).

Соединение	$r(CN)$	$r(NO)$	$D(CN)$	V_{NO_2}
$C_6H_5NO_2$	147.3	123.1	292.6	31.4
<i>o</i> -(CH_3) $C_6H_4NO_2$	147.5	123.1	281.9	18.0
<i>m</i> -(CH_3) $C_6H_4NO_2$	147.3	123.1	293.3	31.4
<i>p</i> -(CH_3) $C_6H_4NO_2$	146.9	123.2	296.8	33.1
<i>o</i> -(NH_2) $C_6H_4NO_2$	144.9	124.7	310.6	46.1
<i>m</i> -(NH_2) $C_6H_4NO_2$	147.4	123.2	294.6	31.4
<i>p</i> -(NH_2) $C_6H_4NO_2$	145.6	123.4	310.5	41.4
<i>o</i> -(OH) $C_6H_4NO_2$	144.7	125.3	326.1	63.6
<i>m</i> -(OH) $C_6H_4NO_2$	146.7	123.1	290.2	30.1
<i>p</i> -(OH) $C_6H_4NO_2$	146.2	123.3	303.1	37.7
<i>o</i> -(NO_2) $C_6H_4NO_2$	147.5	122.8	244.8	5.0
<i>m</i> -(NO_2) $C_6H_4NO_2$	147.7	122.9	280.8	30.1
<i>p</i> -(NO_2) $C_6H_4NO_2$	147.8	122.9	279.7	27.6
$C_6H_3(NO_2)_3$ -1,3,5	147.9	122.7	271.0	28.9
<i>o</i> - $FC_6H_4NO_2$	146.9	123.3	275.0	17.6
<i>m</i> - $FC_6H_4NO_2$	147.5	123.0	287.3	30.5
<i>p</i> - $FC_6H_4NO_2$	146.8	123.1	295.0	34.3
<i>o</i> - $ClC_6H_4NO_2$	147.5	123.1	261.3	9.6
<i>m</i> - $ClC_6H_4NO_2$	147.6	123.0	285.2	31.0
<i>p</i> - $ClC_6H_4NO_2$	147.1	123.1	291.2	32.6
<i>o</i> - $BrC_6H_4NO_2$	147.5	123.1	263.4	10.5
<i>m</i> - $BrC_6H_4NO_2$	147.5	123.0	285.1	31.0
<i>p</i> - $BrC_6H_4NO_2$	147.0	123.2	290.8	32.6

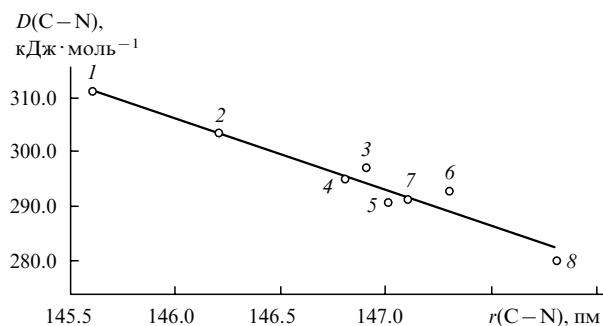


Рис. 33. Зависимость энергии диссоциации связи C—N от ее длины (коэффициент корреляции 0.94).

1 — $p\text{-(NH}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 2 — $p\text{-(OH)C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 3 — $p\text{-(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 4 — $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 5 — $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 6 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, 7 — $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 8 — $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{(NO}_2\text{)}_2$.¹⁵

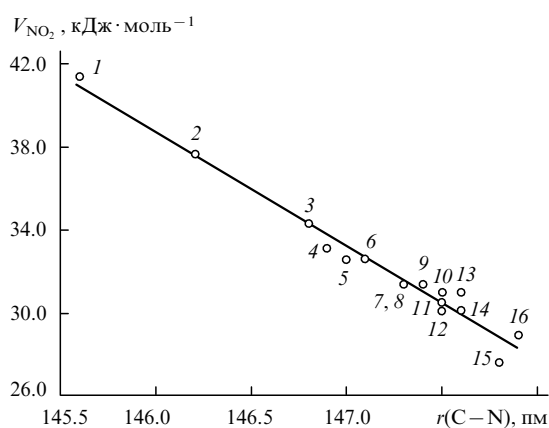


Рис. 34. Зависимость барьера вращения нитрогруппы от длины связи C—N (коэффициент корреляции 0.97).

1 — $p\text{-(NH}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 2 — $p\text{-(OH)C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 3 — $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 4 — $p\text{-(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 5 — $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 6 — $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 7 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, 8 — $m\text{-(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 9 — $m\text{-(NH}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 10 — $m\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 11 — $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 12 — $m\text{-(OH)C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 13 — $m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 14 — $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{(NO}_2\text{)}_2$, 15 — $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{(NO}_2\text{)}_2$, 16 — $\text{C}_6\text{H}_3\text{(NO}_2\text{)}_{3-1,3,5}$.¹⁵

акта газофазного распада нитроаренов при изменении температуры. Расчетные значения $D(\text{C—N})$, полученные с использованием квантово-химических методов, также можно использовать для обсуждения надежности экспериментальных данных. В большинстве случаев расчетные оценки энергии активации радикального распада на основе величины $D(\text{C—N})$ и уравнения (2) хорошо согласуются с экспериментальными значениями энергии активации. В этом случае среднеквадратичная погрешность расчетных и экспериментальных значений не превышает 4–5 кДж·моль^{–1} (см.¹¹⁹). Определенный интерес для обсуждения влияния заместителей могут представлять корреляционные зависимости, связывающие энергии E_a и $D(\text{C—N})$ с длиной рвущейся связи, потенциалом ионизации¹¹⁷ и другими геометрическими и энергетическими характеристиками молекул. Они подтверждают доминирующее влияние прямого полярного сопряжения на изменение в ряду ароматических нитросоединений перечисленных параметров. В ряде случаев следует учитывать также стерические факторы, приводящие к наруше-

нию сопряжения донорных заместителей с бензольным кольцом.

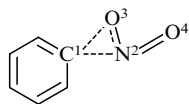
Предэкспоненциальный множитель реакции радикального распада в ряду нитроаренов изменяется незначительно.⁸ Для монофункциональных производных нитробензола, а также 1,3,5-тринитробензола наблюдаемое изменение величины $\lg A$ не превышает 0.6, что сопоставимо с погрешностью ее экспериментального определения. Подобная ситуация практически исключает возможность анализа влияния заместителей на величину A -фактора реакции. Можно отметить только несколько достаточно очевидных тенденций. Небольшое увеличение $\lg A$ наблюдается в ряду монофункциональных производных нитробензола при наличии в молекуле донорных заместителей. Сильнее этот эффект проявляется для *para*-замещенных соединений. Нитрогруппы в *m*- и *p*-динитробензолах (а также в 1,3,5-тринитробензоле) приводят к незначительному уменьшению $\lg A$ по сравнению с нитробензолом.

Надежные сведения о локализации ПС реакции радикального распада в ряду нитробензолов отсутствуют. Расчеты, сделанные для модельных фрагментов с растяжением связи C—N в интервале от 280 до 350 пм, позволяют получить для нитробензола данные, согласующиеся с экспериментальными значениями $\lg A$.¹⁵ В работе¹²¹ отмечено, что если пренебречь барьером вращения группы NO_2 в ПС из-за его малой величины, то наблюдаемые изменения $\lg A$ в ряду монофункциональных производных нитробензола можно объяснить различиями значений барьеров вращения в молекулах. Чем выше величина барьера вращения, тем больше $\lg A$. Хотя этот подход является грубым упрощением, он позволяет для большого числа нитроаренов добиться удовлетворительного согласия расчетных и экспериментальных оценок $\lg A$. На основе расчетных оценок величин $\lg A$, $D(\text{C—N})$ и E_a в работе¹⁵ было высказано предположение о наличии компенсационного эффекта в реакциях радикального газофазного распада нитроаренов. Это предположение представляется вполне вероятным, однако оно нуждается в дополнительном обосновании с привлечением экспериментальных и расчетных данных. При этом особый интерес представляет проведение строгих теоретических расчетов предэкспоненциальных множителей реакций.

2. Нитро-нитритная перегруппировка

Как было показано выше на примере нитробензола, барьер ННП существенно меньше величины $D(\text{C—N})$, что открывает принципиальную возможность конкуренции данного механизма с радикальным распадом. Изучение механизма ННП в ряду нитроаренов проводилось с использованием различных неэмпирических и DFT-методов,^{111, 112, 116, 119} результаты которых достаточно хорошо согласуются между собой. Наибольшее число реакций изучено в работе⁴¹. Сведения о геометрических параметрах ПС и энтальпиях активации для нитробензола, большого числа его монофункциональных производных, а также 1,3,5-тринитробензола представлены в табл. 15.

Для всех изученных соединений энтальпия активации нитро-нитритной перегруппировки меньше энергии диссоциации связи C—N, что указывает на принципиальную возможность вклада этого процесса в суммарную константу скорости газофазного термического распада. Для большинства изученных соединений указанные характеристики изменяются симбатно (рис. 35).

Таблица 15. Геометрические параметры переходного состояния и энтальпия активации нитро-нитритной перегруппировки для некоторых нитроаренов (расчет методом B3LYP/6-31G(d)).

Соединение	Расстояния, пм				Углы, град			$\Delta H_{298}^\ddagger$, кДж·моль ⁻¹
	C1N2	N2O3	C1O3	N2O4	O3C1N2	C1N2O3	O3N2O4	
C ₆ H ₅ NO ₂	169.2	131.7	178.2	120.7	44.5	71.4	120.9	263.6
<i>o</i> -(CH ₃)C ₆ H ₄ NO ₂	168.0	131.9	178.8	120.8	44.6	72.1	120.8	243.5
<i>m</i> -(CH ₃)C ₆ H ₄ NO ₂	169.4	131.7	178.4	120.8	44.4	71.5	120.8	263.2
<i>p</i> -(CH ₃)C ₆ H ₄ NO ₂	167.8	132.0	177.9	120.9	44.8	71.6	120.7	266.5
<i>o</i> -(NH ₂)C ₆ H ₄ NO ₂	159.0	132.9	180.4	123.5	45.6	75.7	119.3	264.9
<i>m</i> -(NH ₂)C ₆ H ₄ NO ₂	169.4	131.7	178.0	120.7	44.5	71.2	120.9	263.2
<i>p</i> -(NH ₂)C ₆ H ₄ NO ₂	163.6	132.9	177.5	121.6	45.6	72.7	120.3	276.1
<i>o</i> -(OH)C ₆ H ₄ NO ₂	166.3	133.3	181.5	121.0	44.8	73.7	120.1	282.9
<i>m</i> -(OH)C ₆ H ₄ NO ₂	169.4	131.6	177.6	120.6	44.5	71.1	121.0	261.9
<i>p</i> -(OH)C ₆ H ₄ NO ₂	165.2	132.6	177.5	121.2	45.3	72.2	120.6	273.2
<i>o</i> -(NO ₂)C ₆ H ₄ NO ₂	164.8	131.9	169.5	119.4	46.4	68.7	122.9	223.0
<i>m</i> -(NO ₂)C ₆ H ₄ NO ₂	168.8	131.6	176.5	120.1	44.8	70.7	121.5	261.1
<i>p</i> -(NO ₂)C ₆ H ₄ NO ₂	168.2	131.3	174.9	120.0	44.9	70.2	122.2	251.5
C ₆ H ₃ (NO ₂) ₃ -1,3,5	168.7	131.5	175.1	119.7	44.9	70.1	122.3	256.9
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ NO ₂	165.2	132.6	175.7	120.5	45.7	71.3	121.2	283.3
<i>m</i> -FC ₆ H ₄ NO ₂	169.0	131.6	177.2	120.4	44.6	71.0	121.2	262.3
<i>p</i> -FC ₆ H ₄ NO ₂	167.1	132.1	177.4	120.8	45.0	71.7	120.8	269.5
<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ NO ₂	166.4	132.2	175.9	120.3	45.3	71.1	121.5	245.9
<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ NO ₂	168.9	131.7	177.2	120.4	44.7	71.0	121.2	262.4
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ NO ₂	167.2	132.0	176.8	120.6	45.0	71.3	121.1	265.2

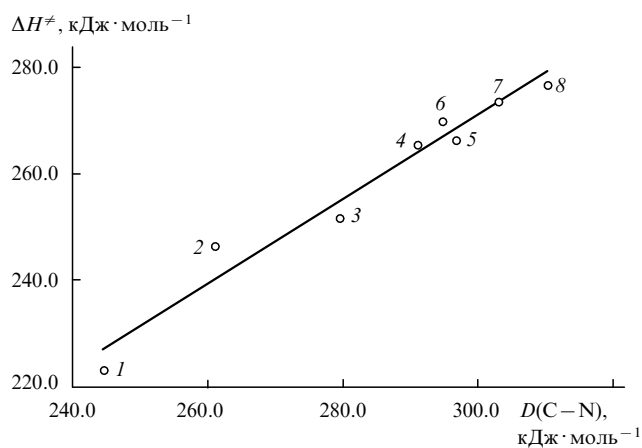
Наименьшие значения энергетического барьера этой реакции отмечены для *o*-динитробензола и *o*-нитротолуола. В ходе реакции именно для этих соединений наблюдается наименьшее изменение длин связей (Δr) в переходном состоянии по сравнению с исходной молекулой. Так, для *o*-динитробензола и *o*-нитротолуола $\Delta r(\text{C}-\text{N})$ составляет соответственно 17.3 и 20.5 пм, в то время как для нитробензола — 30 пм. Сравнение нитробензола, *m*-динитробензола и

1,3,5-тринитробензола показывает, что увеличение числа групп NO₂ приводит к незначительному снижению барьера реакции (на 6.7 кДж·моль⁻¹). Значения $\Delta r(\text{C}-\text{N})$ в этом ряду равны 21.9, 21.1 и 20.8 пм соответственно. Уменьшение энергетического барьера нитро-нитритной перегруппировки при увеличении числа нитрогрупп, по данным метода B3LYP/6-31G(d), выражено еще слабее, чем снижение прочности связи C—N. На основании этих данных можно полагать, что вклад нитро-нитритной перегруппировки в суммарную константу скорости газофазного распада для мононитробензолов должен быть больше, чем для их полинитропроизводных.

3. Газофазный распад нитроаренов с водородсодержащими заместителями в *орто*-положении к нитрогруппе

Изучение кинетики термического распада *o*-нитротолуола (N1), *o*-нитроанилина (O1) и *o*-нитрофенола (P1), а также ряда их нитропроизводных показало,^{7,81} что аррениусовские параметры для этих соединений существенно отличаются от значений, полученных для других нитроаренов с одинаковым числом нитрогрупп. Энергии активации и предэкспоненциальные множители для первых значительно ниже (табл. 16).

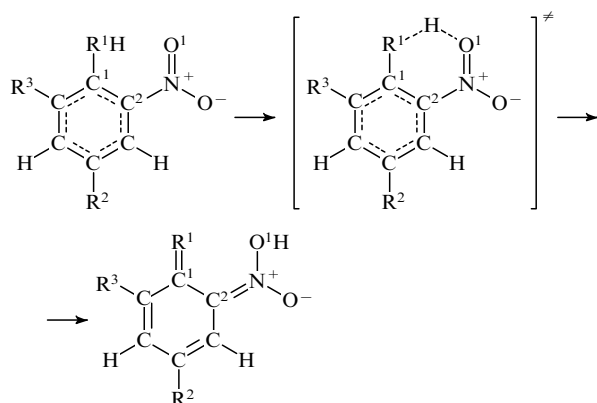
В масс-спектрах продуктов разложения этих соединений присутствуют интенсивные пики, отвечающие отрыву радикала OH, которые отсутствуют в масс-спектрах других ароматических нитросоединений.^{105, 106, 108, 122} На этом основании высказано предположение, что газофазный распад указанных ароматических нитросоединений начинается с изомеризации (рис. 36), сопровождающейся отрывом ра-

**Рис. 35.** Корреляция между величинами $\Delta H^\ddagger$ и $D(\text{C}-\text{N})$ (коэффициент корреляции 0.964).¹⁵

1 — *o*-C₆H₄(NO₂)₂, 2 — *o*-ClC₆H₄NO₂, 3 — *p*-C₆H₄(NO₂)₂, 4 — *p*-ClC₆H₄NO₂, 5 — *p*-(CH₃)C₆H₄NO₂, 6 — *p*-FC₆H₄NO₂, 7 — *p*-(OH)C₆H₄NO₂, 8 — *p*-(NH₂)C₆H₄NO₂.

Таблица 16. Кинетические параметры газозафазного распада ароматических соединений по молекулярному механизму.⁷

Соединение	<i>T</i> , К	<i>E</i> _а , кДж·моль ^{–1}	lg <i>A</i> (с ^{–1})
<i>o</i> -Нитротолуол (N1)	623–693	207 ± 5	12.4 ± 0.4
<i>o</i> -Нитроанилин (O1)	693–763	241 ± 8	13.5 ± 0.4
<i>o</i> -Динитробензол (Q1)	623–723	205 ± 10	12.3 ± 0.7
<i>o</i> -Нитрофенол (P1)	663–733	220 ± 8	12.6 ± 0.2
2,4,6-Тринитротолуол	593–663	197 ± 10	12.4 ± 0.8
2,4,6-Тринитроанилин	673–743	207 ± 8	12.6 ± 0.5

**Рис. 36.** Схема механизма образования *аци*-форм нитроаренов с водородсодержащими заместителями в *орто*-положении.¹²²

дикала ОН. Впервые теоретическое изучение альтернативных механизмов газозафазного распада 2,4,6-тринитротолуола было проведено в работе¹²³ с использованием в качестве модельного соединения 1-нитропропена. Авторы работы установили, что геометрические структуры реакционных центров *цис*-нитропропена и 2,4,6-тринитротолуола близки. С использованием полуэмпирических методов MINDO/3 и MNDO исследованы основные альтернативные механизмы первичного акта реакции: радикальный распад, ННП, межмолекулярный и внутримолекулярный перенос атомов водорода и кислорода. Энтальпии активации реакций нерадикального распада, полученные в работе¹²³, представлены в табл. 17.

Среди процессов мономолекулярного распада, протекающих в газозафазном состоянии, наименьший барьер, по данным метода MNDO, имеет ННП. Метод MINDO/3 предсказывает, что барьер реакции внутримолекулярного пере-

Таблица 17. Энтальпии активации реакций распада 1-нитропропена, рассчитанные разными методами.¹²³

Реакции	$\Delta H^\ddagger$, кДж·моль ^{–1}	
	MNDO	MINDO/3
Внутримолекулярный перенос атома водорода	249	182
Межмолекулярный перенос атома водорода	211	166
Внутримолекулярный перенос атома кислорода	534	209
Межмолекулярный перенос атома кислорода	435	186
Нитро-нитритная перегруппировка	216	147

носа атома водорода ниже, чем барьер ННП. В дальнейшем этот процесс был очень подробно изучен в работе⁷⁹ для соединений **N1**, **O1** и **P1**, а также для 2,4- и 2,6-динитро и 2,4,6-тринитропроизводных толуола, анилина и фенола. Исследование проводилось неэмпирическим методом HF/6-31G(d). В более поздних публикациях^{41, 111, 124, 125} эта реакция подробно изучалась с использованием различных полуэмпирических, неэмпирических и DFT-методов.

Результаты теоретического исследования подтверждают,¹⁵ что барьер реакции внутримолекулярного переноса атома водорода значительно ниже величины $D(C-N)$ для *o*-нитротолуола, *o*-нитроанилина, *o*-нитрофенола (табл. 18). В ряду соединений **N1**, **O1**, **P1** неэмпирические и DFT-методы предсказывают снижение энтальпии активации. Для *o*-нитрофенола энтальпия активации более чем в два раза ниже величины $D(C-N)$. Представленные на рис. 37 данные о геометрических параметрах реакционного центра первых представителей ряда позволяет объяснить указанную тенденцию.

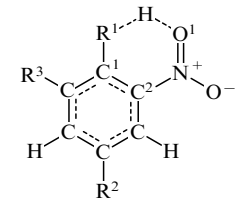
Переходные состояния в реакциях *o*-нитрофенола (**P1**) и *o*-нитроанилина (**O1**) совпадают со структурой продуктов реакции (за исключением торсионного угла HO^1NC^2 , близкого в ПС к 90°), в то время как ПС для *o*-нитротолуола (**N1**) в большей степени сдвинуто в сторону исходного соединения. Уменьшение энтальпии активации в ряду *o*-нитротолуол, *o*-нитроанилин, *o*-нитрофенол, особенно ярко выраженное для последнего соединения, обусловлено главным образом степенью невыгодности образующейся хиноидной структуры.

Увеличение числа нитрогрупп в *o*-нитротолуолах и *o*-нитрофенолах вызывает небольшое уменьшение энтальпии активации, а в *o*-нитроанилинах — наоборот, ее рост.

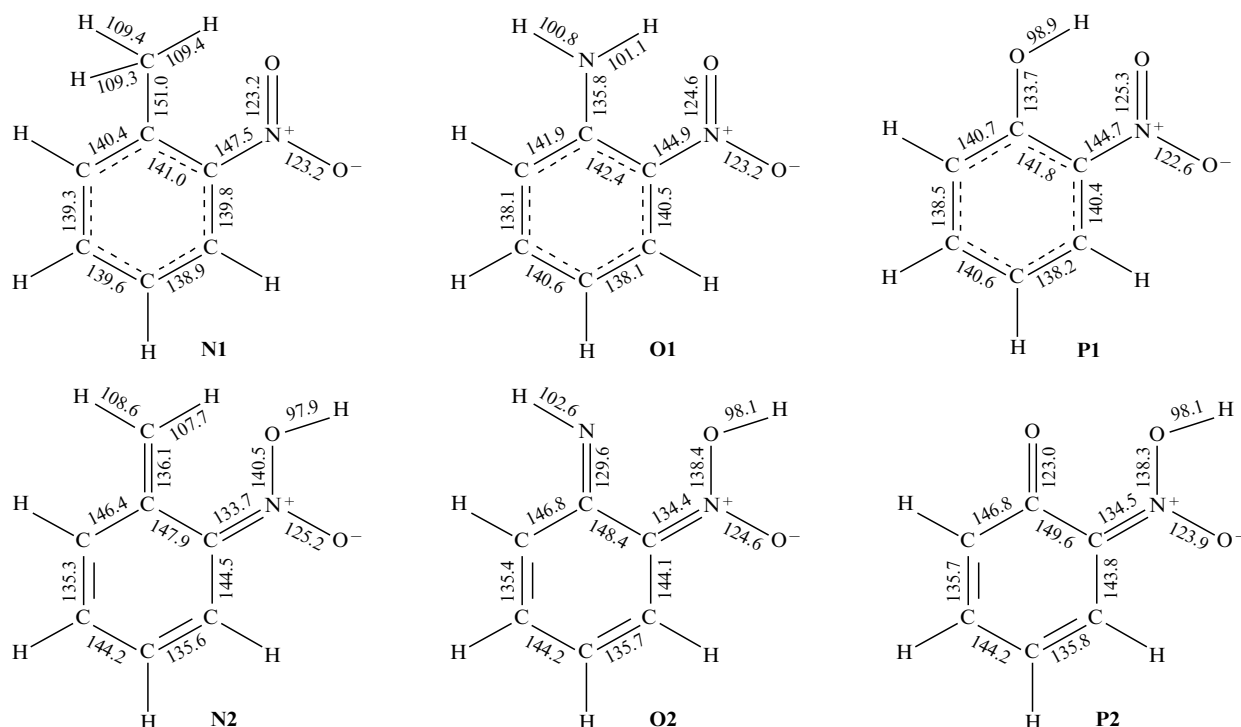
В ряду *o*-нитротолуол, *o*-нитроанилин, *o*-нитрофенол, по данным метода B3LYP/6-31G(d), происходит рост энтропии активации. Увеличение числа нитрогрупп вызывает также увеличение энтропии активации.

Следует отметить, что результаты расчета и экспериментальные данные существенно различаются: экспериментальные значения энергий активации во всех случаях превосходят расчетные величины. Наблюдаемые различия (наиболее значительные для реакций нитроанилинов) намного превышают RT (при $T = 600$ и 700 К соответственно 5 и 5.8 кДж·моль^{–1}). Учитывая, что метод B3LYP/6-31G(d) достаточно хорошо передает величины $D(C-N)$ для нитроалканов, нитроалкенов, нитроаренов, а также энтальпии активации реакции молекулярного распада нитроалканов, наблюдаемое значительное расхождение с экспериментальными данными можно объяснить тем, что в условиях эксперимента параллельно протекают несколько реакций, имеющих близкие константы скорости лимитирующих стадий.

Кинетику газозафазного распада *o*-нитротолуола, *o*-нитроанилина, *o*-нитрофенола изучали⁷ в интервале температур 623–733 К. Соответствующие *пара*- и *мета*-изомеры, которые разлагаются преимущественно по радикальному механизму и имеют близкие с *орто*-изомерами значения $D(C-N)$, исследовали в аналогичном интервале температур.⁸ Можно поэтому предположить, что в экспериментально измеряемую константу скорости термического распада ароматических нитросоединений с водородсодержащими заместителями в *орто*-положении к нитрогруппе может также вносить свой вклад радикальный распад, что приводит в конечном счете к завышению экспериментально измеренной энергии активации газозафазного распада *орто*-изомеров по сравнению с теоретическими оценками энтальпии активации пере-

Таблица 18. Длины связей в переходном состоянии, энтальпия активации и энтропия активации для реакции переноса водорода в некоторых нитроаренах (расчет методом B3LYP/6-31G(d)).


R ¹	R ²	R ³	Длины связей, пм						$\Delta H^\ddagger$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
			C ¹ C ²	C ² N	NO ¹	O ¹ H	HR ¹	R ¹ C ¹		
CH ₃	H	H	144.6	138.6	133.4	112.6	153.4	141.4	184.9	– 22.89
CH ₃	NO ₂	H	144.7	139.6	132.6	114.0	151.8	141.0	179.0	– 22.71
CH ₃	H	NO ₂	145.4	139.7	132.5	114.0	151.0	140.8	174.1	– 22.37
CH ₃	NO ₂	NO ₂	144.7	139.8	132.3	113.9	151.7	140.8	171.0	– 19.17
NH ₂	H	H	148.7	134.3	140.3	97.6	286.9	129.5	178.8	– 4.29
NH ₂	NO ₂	H	148.8	135.0	139.8	97.7	282.8	129.2	182.8	– 2.49
NH ₂	H	NO ₂	149.4	134.7	139.8	97.7	284.8	128.5	191.1	4.09
NH ₂	NO ₂	NO ₂	149.6	135.4	139.3	97.8	280.1	128.3	192.6	4.50
OH	H	H	150.0	134.5	140.5	97.7	277.2	123.1	135.1	6.45
OH	NO ₂	H	150.2	135.1	140.0	97.8	273.6	122.8	134.7	6.87
OH	H	NO ₂	150.1	134.8	140.1	97.8	271.9	122.3	129.1	26.02
OH	NO ₂	NO ₂	150.2	135.5	139.6	97.8	268.7	122.1	127.3	26.30

**Рис. 37.** Длины связей (пм) в исходных молекулах и переходных состояниях реакции переноса атома водорода для *o*-нитротолуола (N1 и N2), *o*-нитроанилина (O1 и O2) и *o*-нитрофенола (P1 и P2) (метод B3LYP/6-31G(d)).¹⁵

группировок соответствующих соединений в *аци*-формы. В работе⁴¹ высказывается предположение, что при снижении температуры проведения эксперимента нельзя исключить и возможности конкуренции ННП. Сравнение расчетных и экспериментальных значений предэкспоненциальных мно-

жителей реакции также указывает на вероятность вклада нескольких параллельно протекающих элементарных процессов в экспериментально измеряемую константу скорости термического распада *o*-нитротолуола, *o*-нитроанилина, *o*-нитрофенола и их производных. Если оценить на основе

приведенных в табл. 18 значений энтропии активации величину A -фактора реакции, то для *o*-нитротолуола получим расчетное значение $\lg A \approx 11.6$ (с^{-1}), что значительно ниже экспериментального (для $T = 298.15 \text{ K}$). Учет температурной зависимости не изменяет ситуации.

Таким образом, анализ расчетных и экспериментальных данных позволяет предположить, что для ароматических нитросоединений с водородсодержащими заместителями в *орто*-положении к нитрогруппе наиболее вероятным механизмом первичного акта термодеструкции является внутримолекулярный перенос атома водорода к нитрогруппе. Все изученные альтернативные механизмы первичного акта мономолекулярного распада имеют более низкие значения константы скорости.^{2, 15}

4. Образование бициклических интермедиатов

o-Динитробензол (**Q1**) распадается по нерадикальному механизму — на это указывают как экспериментальные значения аррениусовских параметров ($E_a = 205 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\lg A = 12.3$ (с^{-1})), так и результаты масс-спектрометрических исследований.^{105, 106, 108} В литературе обсуждаются несколько различных механизмов нерадикального распада *o*-динитробензола, в том числе отщепление атома или молекулы кислорода и ряд других схем.² Все они не имеют, однако, серьезного теоретического обоснования. Теоретическое изучение механизма газофазного распада *o*-динитробензола методами РВЕ/L1 и В3LYP/6-31G(d,p) было проведено в работе¹¹². Результаты обоих методов хорошо согласуются между собой (рис. 38). Реальный вклад в константу скорости термического распада *o*-динитробензола могут вносить ННП и образование бициклического интермедиата. Судя по результатам расчета, вклад реакции изомеризации в (6*S*)-6-нитро-7-окса-8-азабицикло[4.2.0]окта-1(8),2,4-триен-8-оксид (**Q2**) превалирует. В отличие от нитробензола, вторая стадия представляет собой синхронный процесс раскрытия четырехчленного цикла в бицикле **Q2** и отщепления нитрогруппы, протекающий с меньшей энтальпией активации, чем циклизация (см. рис. 38).

По аналогичному механизму в газообразном состоянии разлагаются 1,2,3- и 1,2,4-тринитробензолы, гексанитробен-

зол и другие полинитробензолы, имеющие нитрогруппы у соседних атомов углерода.¹¹²

Таким образом, результаты теоретического исследования с использованием современных квантово-химических методов позволяют объяснить все имеющиеся экспериментальные данные с позиций четырех основных механизмов газофазного мономолекулярного распада ароматических нитросоединений: гомолитического разрыва связи C—N, ННП, образования бициклического интермедиата и внутримолекулярного переноса атома водорода. Это не означает, что полностью исключается возможность реализации других механизмов первичного акта реакции, однако для них отсутствуют необходимые для обсуждения надежные теоретические или экспериментальные данные.

Для понимания механизма газофазного распада нитроаренов важное значение имеют результаты масс-спектрометрических исследований. Как уже отмечалось в других разделах данного обзора, их интерпретация связана с теоретическим изучением механизма деструкции катион-радикалов.⁵⁴ Энергии распада (ΔE) некоторых катион-радикалов ароматических нитросоединений (в предположении отсутствия барьеров обратных реакций) (метод В3LYP/6-31G(d)) и энтальпии активации некоторых процессов распада катион-радикалов ароматических нитросоединений (В3LYP/6-31G(d)) приведены ниже.

Процесс	ΔE , кДж·моль ⁻¹
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^{+\bullet} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5^+ + \text{NO}_2^-$	148.5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^{+\bullet} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5^+ + \text{NO}_2^+$	320.8
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^{+\bullet} \rightarrow p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^+ + \text{NO}_2^-$	167.2
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^{+\bullet} \rightarrow p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^+ + \text{NO}_2^+$	265.4
$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^{+\bullet} \rightarrow o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+ + \text{NO}_2^-$	156.2
$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^{+\bullet} \rightarrow o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+ + \text{NO}_2^+$	355.2
$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^{+\bullet} \rightarrow m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+ + \text{NO}_2^-$	174.0
$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^{+\bullet} \rightarrow m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+ + \text{NO}_2^+$	366.3
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^{+\bullet} \rightarrow p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+ + \text{NO}_2^-$	185.6
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^{+\bullet} \rightarrow p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+ + \text{NO}_2^+$	370.9

Процесс	$\Delta H^\ddagger$, кДж·моль ⁻¹
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^{+\bullet} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONO}^{+\bullet}$	114.2
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^{+\bullet} \rightarrow p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{ONO}^{+\bullet}$	115.6
$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^{+\bullet} \rightarrow o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ONO}^{+\bullet}$	117.8
$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^{+\bullet} \rightarrow m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ONO}^{+\bullet}$	134.4
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^{+\bullet} \rightarrow p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ONO}^{+\bullet}$	129.1
$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^{+\bullet} \rightarrow o\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N(O)OH}^{+\bullet}$	40.7

Приведенные данные позволяют сделать некоторые общие выводы о механизме распада молекул и катион-радикалов простейших ароматических нитросоединений. В большинстве случаев основные каналы распада молекул и катион-радикалов совпадают. Так, для изученных соединений (за исключением *o*-нитротолуола и *o*-нитроанилина) минимальный барьер отвечает нитро-нитритной перегруппировке. Для молекул и катион-радикалов *o*-нитротолуола и *o*-нитроанилина энергетически наиболее выгоден процесс внутримолекулярного переноса атома водорода. Однако барьеры реакций катион-радикалов значительно (в 2–8 раз) ниже, чем для соответствующих молекул. Эту особенность следует учитывать при интерпретации результатов масс-спектрометрических исследований.

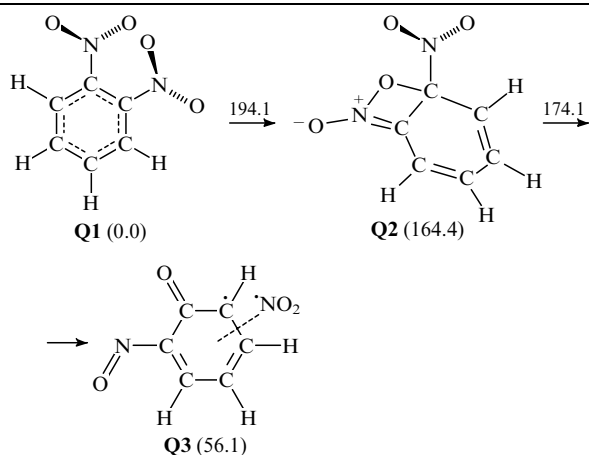


Рис. 38. Схема механизма распада *o*-динитробензола (**Q1**) (метод РВЕ/L1).¹¹²

За ноль принята энтальпия образования *o*-динитробензола.

В. Заключение

Представленный в обзоре материал наглядно демонстрирует, что современные квантово-химические методы стали важным инструментом исследования реакций газофазного мономолекулярного распада основных классов С-нитросоединений. Результаты теоретического изучения позволили существенно расширить число обсуждаемых механизмов и в ряде случаев (например, для нитроэтиленов и нитробензолов) изменить или уточнить трактовку результатов эксперимента.

Следует также отметить заметные успехи, достигнутые в понимании основных закономерностей влияния молекулярной структуры на изменение в ряду родственных соединений аррениусовских параметров первичного акта реакции. Вместе с тем остается еще целый ряд недостаточно изученных проблем как в понимании конкуренции различных механизмов газофазного мономолекулярного распада, так и в выяснении особенностей протекания реакции до экспериментально наблюдаемых продуктов. Поэтому не вызывает сомнения необходимость дальнейших исследований механизма реакций газофазного распада с использованием и экспериментальных, и теоретических методов. Большой интерес представляет, в частности, изучение реакций мономолекулярного распада нитросоединений с использованием квантово-химических методов высокого уровня (G3, G3B3, CBS-QB3, QCISD и др.).

При всех успехах теории, связанных с развитием современных неэмпирических методов и вычислительной техники, экспериментальные исследования в полной мере сохраняют свое ведущее положение. Кроме того, следует иметь в виду, что успехи, достигнутые в теоретическом изучении механизмов термического распада нитросоединений, стали возможны благодаря наличию большого числа надежных экспериментальных значений аррениусовских параметров первичного акта реакций газофазного распада, а также данных по составу продуктов на начальных стадиях разложения. Эти сведения позволяют контролировать надежность полученных результатов расчета и сделанных на их основе выводов.

Литература

- Г.М.Назин, Г.Б.Манелис, Ф.И.Дубовицкий. *Успехи химии*, **37**, 1443 (1968)
- T.B.Brill, K.J.James. *Chem. Rev.*, **93**, 2667 (1993)
- Г.М.Назин, Г.Б.Манелис. *Успехи химии*, **63**, 327 (1994)
- Г.М.Назин. *Успехи химии*, **41**, 1537 (1972)
- Г.М.Назин, Г.Б.Манелис. *Изв. АН. Сер. хим.*, 811 (1972)
- R.Shaw. *Int. J. Chem. Kinet.*, **5**, 261 (1973)
- В.Г.Матвеев, В.В.Дубихин, Г.М.Назин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 474 (1978)
- В.Г.Матвеев, В.В.Дубихин, Г.М.Назин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 783 (1978)
- V.G.Kiselev, N.P.Gritsan. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 4458 (2008)
- В.Г.Киселев, В.Е.Зарко, Н.П.Грицан. *Кинетика и катализ*, **47**, 357 (2006)
- Г.М.Храпковский, А.Г.Шамов, Г.А.Шамов, В.А.Шляпочников. *Рос. хим. журн.*, **41** (4), 14 (1997)
- Г.М.Храпковский, А.Г.Шамов, Г.А.Шамов, В.А.Шляпочников. *Журн. орг. химии*, **35**, 29 (1999)
- И.С.Заслонко, Ю.П.Петров, В.Н.Смирнов. *Кинетика и катализ*, **38**, 353 (1997)
- А.Г.Шамов, Г.М.Храпковский, Г.А.Шамов. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сб. статей V Всерос. конф.). Ч. 3.* Йошкар-Ола, 1998. С. 347
- Д.В.Чачков. Дис. канд. хим. наук. КГТУ, Казань, 2005
- G.G.Garifzianova, R.V.Tsyshevskii, A.G.Shamov, G.M.Khrapkovskii. *Int. J. Quantum Chem.*, **107**, 2489 (2007)
- Е.В.Николаева, А.Г.Шамов, Г.М.Храпковский, Х.Э.Харлампи. *Журн. общ. химии*, **72**, 802 (2002)
- B.C.Garett, D.G.Truhlar. *J. Chem. Phys.*, **70** 1593 (1979)
- В.А.Шляпочников, Г.М.Храпковский, А.Г.Шамов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 863 (2007)
- Yu.I.Tarasov, I.V.Kochikov, N.Vogt, A.V.Stepanova, B.K.Novosadov, R.Z.Deyanov, D.M.Kovtun, J.Vogt. *J. Mol. Struct.*, **872**, 150 (2008)
- Г.М.Храпковский, Д.В.Чачков, А.Г.Шамов. *Журн. общ. химии*, **71**, 1530 (2001)
- Г.М.Храпковский, Д.В.Чачков, А.Г.Шамов. *Журн. общ. химии*, **74**, 1835 (2004)
- В.А.Шляпочников. В кн. *Колебательные спектры алифатических нитросоединений*. Изд-во Марийск. гос. ун-та, Йошкар-Ола, 2007. С. 17
- М.А.Tafipolsky, I.V.Tokmakov, V.A.Shlyapochnikov. *J. Mol. Struct.*, **510**, 149 (1999)
- В.И.Фаустов, С.А.Шевелев, Н.А.Аникин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2800 (1979)
- В.И.Фаустов, С.А.Шевелев, Н.А.Аникин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2200 (1980)
- P.A.Denis, O.N.Ventura, H.T.Le, M.T.Ngyen. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 1730 (2003)
- Т.Ф.Шамсутдинов, Д.В.Чачков, Е.В.Николаева, А.Г.Шамов, Г.М.Храпковский. *Вест. Казан. технол. ун-та*, (2), 27 (2003)
- A.G.Shamov, E.V.Nikolaeva, D.V.Chachkov, G.M.Khrapkovskii. In *Proceedings of the 35th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2004. P. 127:1
- Г.М.Храпковский, Е.А.Ермакова, В.А.Захаров, А.Г.Шамов, В.А.Тихомиров. *Журн. физ. химии*, **64**, 2247 (1990)
- A.F.Shamsutdinov, T.F.Shamsutdinov, D.V.Chachkov, A.G.Shamov, G.M.Khrapkovskii. *Int. J. Quantum Chem.*, **107**, 2343 (2007)
- G.M.Khrapkovskii, E.V.Nikolaeva, D.V.Chachkov, A.G.Shamov. In *Proceedings of the IVth Seminar «New Trends in Research of Energetic Materials»*. University of Pardubice, Czech Republic, 2001. P. 162
- A.M.Wodtke, E.J.Hints, Y.T.Lee. *J. Phys. Chem.*, **90**, 3549 (1986)
- M.J.S.Dewar, P.J.Ritchie, J.Alster. *J. Org. Chem.*, **50**, 1031 (1985)
- M.L.McKee. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5784 (1986)
- M.T.Nguyen, H.T.Le, B.Hajgato, T.Veszpremi, M.C.Lin. *J. Phys. Chem.*, **107**, 4286 (2003)
- M.R.Manaa, L.E.Fried. *J. Phys. Chem.*, **102**, 9884 (1998)
- E.Martinez-Nunez, S.A.Vasquez. *J. Phys. Chem.*, **109**, 8907 (1998)
- E.Martinez-Nunez, S.A.Vasquez. *J. Phys. Chem.*, **111**, 10501 (1998)
- A.Fernandez-Ramos, E.Martinez-Nunez, M.A.Rios, J.Rodriguez-Otero, S.A.Vasquez, C.M.Estevez. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7594 (1998)
- Г.М.Храпковский, Е.В.Николаева, Д.В.Чачков, А.Г.Шамов. *Журн. общ. химии*, **74**, 983 (2004)
- E.Martinez-Nunez, I.Borgez Jr., S.A.Vasquez. *J. Phys. Org. Chem.*, **15**, 123 (2002)
- W.F.Hu, T.J.He, D.M.Chen, F.C.Liu. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 7294 (2002)
- Е.В.Николаева, А.Г.Шамов, Д.В.Чачков, Г.М.Храпковский. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сб. статей X Всерос. конф.). Ч. 3.* Казань, 2003. С. 241
- M.L.McKee. *J. Phys. Chem.*, **93**, 7365 (1989)

46. C.Lifshitz, M.Rejwan, I.Levin, T.Peres. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **84**, 271 (1988)
47. M.Siroes, J.L.Holmes, C.E.C.A.Hop. *Org. Mass Spectrom.*, **25**, 167 (1990)
48. E.E.Ferguson. *Chem. Rev. Lett.*, **138**, 450 (1987)
49. H.Egsgaard, L.Carlsen. *Chem. Phys. Lett.*, **147**, 30 (1988)
50. Г.М.Храпковский, А.М.Розин, В.А.Тихомиров, А.Г.Шамов, Г.Н.Марченко. *Докл. АН СССР*, **298**, 921 (1988)
51. G.M.Khrapkovskii, A.G.Shamov, G.A.Shamov, V.A.Slyapochnikov. *Mendeleev Commun.*, 169 (1997)
52. Г.М.Храпковский, А.Г.Шамов, Г.А.Шамов, В.А.Шляпочников. *Изв. АН. Сер. хим.*, 913 (2001)
53. J.Ottis, Z.Jalový, F.Liška. *J. Energ. Mater.*, **26**, 220 (2008)
54. Е.В.Николаева. Дис. канд. хим. наук. КГТУ, Казань, 2002
55. Е.В.Николаева, А.Г.Шамов, Г.М.Храпковский. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сб. статей VI Всерос. конф.)*. Т. 2. Уфа, 2002. С. 75
56. Г.Б.Манелис, Г.М.Назин, Ю.И.Рубцов, В.А.Струнин. В кн. *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов*. Наука, Москва, 1996. С. 35
57. T.H.Cottrell, T.E.Crahn, T.J.Reid. *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 584 (1951)
58. N.V.Latypov, J.Bergman, A.Langlet, U.Wellmar, U.Bemm. *Tetrahedron*, **54**, 11525 (1998)
59. H.Östmark, A.Langlet, H.Bergman, N.Wingborg, U.Wellmar, U.Bemm. In *Proceedings of the 11th (International) Symposium on Detonation*. Snow Mass, CO, 1998. P. 18
60. A.Gindulyte, L.Massa, L.Huang, J.Karle. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 11045 (1999)
61. P.Politzer, M.C.Concha, M.E.Grice, J.S.Murray, P.Lane, D.Habibollahzadeh. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **452**, 75 (1998)
62. A.G.Shamov, G.M.Khrapkovskii. In *Proceedings of the 30th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 1999. P. 60:1
63. А.Г.Шамов, Г.М.Храпковский. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сб. статей VI Всерос. конф.)*. Казань, 1999. С. 347
64. А.Г.Шамов, Г.М.Храпковский, Г.А.Шамов. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сб. статей V Всерос. конф.)*. Ч. 3. Йошкар-Ола, 1998. С. 183
65. A.Gindulyte, L.Massa, L.Huang, J.Karle. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 11040 (1999)
66. A.G.Shamov, G.M.Khrapkovskii. *Mendeleev Commun.*, 163 (2001)
67. А.Г.Шамов, Е.В.Николаева, Г.М.Храпковский. *Журн. общ. химии*, **74**, 1327 (2004)
68. T.H.Kinstle, J.G.Stam. *J. Org. Chem.*, **35**, 1771 (1970)
69. J.T.Pinhey, E.Rizzardo. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 4057 (1973)
70. A.Berndt. *Angew. Chem.*, **80**, 666 (1968)
71. K.Wieser, A.Berndt. *Angew. Chem.*, **87**, 72 (1975)
72. K.Wieser, A.Berndt. *Angew. Chem.*, **87**, 73 (1975)
73. T.Sheradsky, U.Reichman, M.Frankel. *J. Org. Chem.*, **33**, 3619 (1968)
74. H.Egsgaard, L.Carlsen. *Org. Mass Spectrom.*, **24**, 1031 (1989)
75. Е.В.Николаева, А.Г.Шамов, Г.М.Храпковский. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сб. статей VIII Всерос. конф.)*. Ч. 2. Йошкар-Ола, 2001. С. 190
76. А.Г.Шамов, Е.В.Николаева, Д.В.Чачков, Г.М.Храпковский. *Вест. Казан. технол. ун-та*, (2), 36 (2003)
77. А.Г.Шамов, Е.В.Николаева, Д.В.Чачков, Г.М.Храпковский. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сб. статей XI Всерос. конф.)*. Ч. 3. Казань, 2004. С. 82
78. A.G.Shamov, E.V.Nikolaeva, D.V.Chachkov, G.M.Khrapkovskii. In *Proceedings of the 36th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2005. P. 50:1
79. K.Lammertsma. *On the Viability of Nitronic Acids in the Decomposition of Nitroaromatics: a Theoretical Study of Nitronic Acids*. Alabama University, Birmingham Department of Chemistry, 1993. P. 70. Contract F08635-90-K-0204. Rep. A495372 (1993)
80. Y.-X.Zhang, S.H.Bauer. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 1217 (2000)
81. В.Г.Матвеев, В.В.Дубихин, Г.М.Назин. *Кинетика и катализ*, **7**, 280 (1976)
82. А.Г.Шамов, Е.В.Николаева, Д.В.Чачков, Г.М.Храпковский. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сб. статей X Всерос. конф.)*. Ч. 3. Казань, 2003. С. 233
83. Г.А.Шамов, Е.В.Николаева, Д.В.Чачков, Т.Ф.Шамсутдинов. В кн. *Фундаментальные и прикладные науки. (Сб. статей «Отчеты конкурса проектов 2002 АН РТ»)*. ФЭН, Казань, 2004. С. 437
84. А.Г.Шамов, Е.В.Николаева, Ф.И.Воробьева, Г.М.Храпковский. *Вест. Казан. технол. ун-та*, (2), 5 (2007)
85. H.Dorset. *Computational Studies of FOX-7, a New Insensitive Explosive*. Salisbury, South Australia, 2000. DSTO-TR-1054, AR-011-596 (2000)
86. I.J.Lochert. *Fox-7 — a New Insensitive Explosive*. Salisbury, South Australia, 2001. DSTO-TR-1238, AR-012-065 (2001)
87. A.J.Bellamy, P.Goede, C.Sandberg, N.V.Latypov. In *Proceedings of the 33th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2002. P. 3:1
88. G.Herve, G.Jacob, N.V.Latypov. *Tetrahedron*, **61**, 6743 (2005)
89. G.Herve, G.Jacob. *Tetrahedron*, **63**, 953 (2007)
90. E.Holmgren, P.Goede, N.V.Latypov. In *Proceedings of the 32th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2001. P. 119:1
91. A.J.Bellamy, N.V.Latypov, P.Goede. *J. Chem. Res. (S)*, 257 (2002)
92. C.Eldsäter, H.Edvinsson, M.Johansson, Å.Pettersson, C.Sandberg. In *Proceedings of the 33th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2002. P. 63:1
93. S.Ye, K.Tonokura, M.Koshi. *Combust. Flame*, **132**, 240 (2003)
94. A.Kretschmer, P.Gerber, A.Happ. In *Proceedings of the 35th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2004. P. 172:1
95. P.B.Kempa, M.Herrman, F.J.M.Metzger, V.Thome, A.Kjellström, N.V.Latypov. In *Proceedings of the 35th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2004. P. 71:1
96. U.Teipel, I.Fuhr, K.Hartlieb, A.Kjellström, C.Elsäter. In *Proceedings of the 35th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2004. P. 51:1
97. R.Wild, U.Teipel. In *Proceedings of the 35th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2004. P. 69:1
98. I.Fuhr, U.Teipel, J.Ulrich. In *Proceedings of the 35th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2004. P. 49:1
99. W.P.C.de Klerk, C.Popescu, A.E.D.M.van der Heijden. *J. Therm. Anal. Cal.*, **72**, 955 (2003)
100. A.Pettersson, P.Goede, A.Kjellström, S.Wallin. *Mass Spectrometric Study on FOX-7 Decomposition*. Tumba, Sweden, 2004. Project No. E2004, ISRN FOI-R-319-SE (2004)
101. U.Ticmanis, M.Kaiser, G.Pantel, I.Fuhr, U.Teipel. In *Proceedings of the 35th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2004. P. 70:1
102. A.J.Bellamy. *Struct. Bond*, **125**, 1 (2007)
103. Ю.А.Лебедев, Е.А.Мирошниченко, Ю.К.Кнобель. *Термохимия нитросоединений*. Наука, Москва, 1970
104. Л.В.Гурвич, Г.В.Карачевцев, В.И.Кондратьев, Ю.А.Лебедев, В.А.Медведев, В.А.Потапов, Ю.С.Ходеев. *Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону*. Наука, Москва, 1974. С. 69
105. E.K.Fields, S.Meyerson. *J. Org. Chem.*, **37**, 3861 (1972)
106. S.Meyerson, I.Puskas, E.K.Fields. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4974 (1966)

107. Б.Л.Корсунский, Г.М.Назин, В.Р.Степанов, А.А.Федотов. *Кинетика и катализ*, **34**, 775 (1993)
108. Г.М.Храпковский, Г.Н.Марченко, А.Г.Шамо́в. В кн. *Влияние строения молекул на кинетические параметры мономолекулярного распада C- и O-нитросоединений*. ФЭН, Казань, 1997. С. 139
109. Н.И.Садова, Л.В.Вилков. *Успехи химии*, **51**, 153 (1982)
110. Н.И.Садова, Л.С.Хайкин, Л.В.Вилков. *Успехи химии*, **61**, 2129 (1992)
111. G.Fayet, L.Joubert, P.Rotureau, C.Adamo. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 4054 (2008)
112. А.Г.Шамо́в, Е.В.Николаева, Д.В.Чачков, Г.М.Храпковский. *Вест. Казан. технол. ун-та*, (1), 5 (2009)
113. Д.Н.Лайков, Ю.А.Устынюк. *Изв. АН. Сер. хим.*, 804 (2005)
114. M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E.Scuseria, M.A.Robb, J.R.Cheeseman, J.A.Montgomery Jr., T.Vreven, K.N.Kudin, J.C.Burant, J.M.Millam, S.S.Iyengar, J.Tomasi, V.Barone, B.Mennucci, M.Cossi, G.Scalmani, N.Regga, G.A.Petersson, H.Nakatsuji, M.Hada, M.Ehara, K.Toyota, R.Fukuda, J.Hasegawa, M.Ishida, T.Nakajima, Y.Honda, O.Kitao, H.Nakai, M.Klene, X.Li, J.E.Knox, H.P.Hratchian, J.B.Cross, C.Adamo, J.Jaramillo, R.Gomperts, R.E.Stratmann, O.Yazyev, A.J.Austin, R.Cammi, C.Pomelli, J.W.Ochterski, P.Y.Ayala, K.Morokuma, G.A.Voth, P.Salvador, J.J.Dannenberg, V.G.Zakrzewski, S.Dapprich, A.D.Daniels, M.C.Strain, O.Farkas, D.K.Malick, A.D.Rabuck, K.Raghavachari, J.B.Foresman, J.V.Ortiz, Q.Cui, A.G.Baboul, S.Clifford, J.Cioslowski, B.B.Stefanov, G.Liu, A.Liashenko, P.Piskorz, I.Komaromi, R.L.Martin, D.J.Fox, T.Keith, M.A.Al-Laham, C.Y.Peng, A.Nanayakkara, M.Challacombe, P.M.W.Gill, B.Johnson, W.Chen, M.W.Wong, C.Gonzalez, J.A.Pople. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003
115. В.Г.Матвеев, Г.М.Назин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 774 (1975)
116. Д.В.Чачков, Е.В.Николаева, А.Г.Шамо́в, Г.М.Храпковский. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сб. статей VIII Всерос. конф.)*. Ч. 2. Йошкар-Ола, 2001. С. 198
117. Г.М.Храпковский, Е.А.Ермакова, В.А.Рафеев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2118 (1994)
118. M.Fang, Z.Li, Y.Fu. *Chin. J. Chem.*, **26**, 1122 (2008)
119. Д.В.Чачков, Е.В.Николаева, А.Г.Шамо́в, Г.М.Храпковский. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сб. статей VIII Всерос. конф.)*. Ч. 2. Йошкар-Ола, 2001. С. 202
120. A.G.Shamov, E.V.Nikolaeva, D.V.Chachkov, G.M.Khrapkovskii. In *Proceedings of the 34th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2003. P. 137:1
121. Г.М.Храпковский, Д.В.Чачков, А.Г.Шамо́в. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сб. статей IX Всерос. конф.)*. Ч. 2. Уфа, 2002. С. 234
122. J.H.Beynon, G.R.Lester, A.E.Williams. *J. Phys. Chem.*, **63**, 1861 (1959)
123. A.G.Turner, L.P.Davis. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5447 (1984)
124. T.Glenwinkel-Meyer, F.F.Crim. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **337**, 209 (1995)
125. R.Sabbah, M.Gouali. *Aust. J. Chem.*, **47**, 1651 (1994)

MECHANISMS OF GAS PHASE DECOMPOSITION OF C-NITRO COMPOUNDS FROM QUANTUM CHEMICAL DATA

G.M.Khrapkovskii, A.G.Shamov, E.V.Nikolaeva, D.V.Chachkov

Kazan State Technological University

72, Ul. K.Marksa, 420015 Kazan, Russian Federation, Fax +7(843)236–7602

Kazan Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences

2, Ul. Lobachevskogo, 420111 Kazan, Russian Federation, Fax +7(843)231–9006

Data on the mechanisms of gas-phase monomolecular decomposition of nitroalkanes, nitroalkenes and nitroarenes obtained using modern quantum chemical methods are described systematically. The attention is focused on the discussion of multistage decomposition of nitro compounds to elementary experimentally observed products. Characteristic features of competition of different mechanisms and the effect of molecular structure on the change in the Arrhenius parameters of the primary reaction step are considered.

Bibliography — 125 references.

Received 23rd March 2009