

На правах рукописи

Цышевский Роман Витальевич



**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ  
ГАЗОФАЗНОГО РАСПАДА НЕКОТОРЫХ АЛКАНОВ И НИТРОАЛКАНОВ**

02.00.04 - физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



003457672

Казань – 2008

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Храповский Григорий Менделевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Чмутова Галина Алексеевна

доктор химических наук, профессор  
Ремизов Александр Борисович

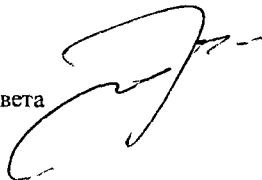
Ведущая организация: ГОУ ВПО «Тверской государственный университет»

Защита диссертации состоится «23» декабря 2008 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.03 при Казанском государственном технологическом университете (г. Казань, ул. К. Маркса, 68, КГТУ, зал заседания Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного технологического университета:

Автореферат разослан «22» ноября 2008 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



А.Я. Третьякова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Изучение кинетики и механизма термического разложения является важным элементом исследований реакционной способности алканов и нитроалканов. Процессы термодеструкции лежат в основе ряда промышленных методов переработки углеводородов нефти и газа. Для нитроалканов, способных к самопроизвольному разложению при сравнительно невысоких температурах, изучение термического распада обеспечивает безопасные режимы их получения, а также изготовления, переработки и хранения различных композиций на основе нитроалканов. В настоящее время имеется большой массив экспериментальных данных по кинетике газофазного распада алканов и нитроалканов, который является одним из наиболее важных источников сведений об энергиях диссоциации связей в органических молекулах и энтальпиях образования органических радикалов.

Важная дополнительная информация о механизмах реакций термического разложения может быть получена с использованием современных квантово-химических методов. Для алканов и нитроалканов результаты квантово-химических исследований позволили существенно расширить число обсуждаемых механизмов, получить новые интересные сведения о влиянии молекулярной структуры на изменение в ряду аррениусовских параметров первичного акта реакции и конкуренцию различных механизмов. Вместе с тем, число теоретически изученных реакций алканов и нитроалканов ограничивается в основном небольшим числом простейших соединений. Явно недостаточно исследованы, например, процессы газофазного распада полинитроалканов. Практически неизученным остается вопрос о роли конформационных превращений в этих реакциях. Не проводилось систематическое изучение катионов и катион-радикалов нитроалканов, что затрудняет интерпретацию результатов масс-спектро스코пии, которые широко используются для обсуждения механизма термического распада нитросоединений.

**Целью настоящей работы** является выявление закономерностей влияния строения молекул на конкуренцию различных механизмов первичного акта газофазного распада некоторых алканов и нитроалканов на основе использования результатов современных квантово-химических методов.

Выбор в качестве **объектов исследования** алканов и нитроалканов определяется тем, что для них имеются достаточно подробные сведения по кинетике термического разложения, геометрии и колебательным спектрам молекул. Наличие экспериментальных данных позволяет постоянно контролировать результаты расчетов, оценивать надежность полученных результатов и выводов.

**Конкретные задачи включают в себя:**

1. Определение точности расчета геометрических параметров, частот колебаний и барьеров химических реакций методом ВЗЛУР с различными наборами базисных функций.
2. Изучение основных механизмов первичного акта реакций газофазного распада алканов и нитроалканов и роли конформационных превращений в этих процессах.
3. Исследование на примере нитрометана, динитрометана (ДНМ) и тринитрометана, а так же ряда других моно- и полинитроалканов реакций образования аци-форм (нигроновых кислот) в газообразном состоянии.
4. Рассмотрение на основе полученных в работе данных и результатов эксперимента конкуренции различных механизмов первичного акта термического распада некоторых молекул и катион-радикалов нитроалканов, изучения конформационных превращений в этих реакциях.

**Научная новизна работы** определяется тем, что в ней впервые проведено теоретическое исследование ряда основных механизмов газофазного распада алканов, мононитроалканов и полинитроалканов с использованием метода ВЗЛР. При этом:

1. Для реакций гомолитического разрыва связей С-С и С-Н в этане, пропане, *n*-бутане, *n*-пентане и связей С-Н в 1-нитропане, 1-нитробутане, ДНМ, 1,1- и 1,2-динитроэтанах доказано отсутствие максимумов на пути реакции.

2. Для *n*-бутана и *n*-пентана и их катион-радикалов изучены реакции элиминирования метана. Исследованы конформационные превращения, находящиеся на пути реакции.

3. Обнаружено большое число различных конформационных переходов в реакции образования аци-форм (нитроновых кислот) и диаци-форм ДНМ.

4. Проведено подробное теоретическое исследование основных альтернативных перадикальных механизмов распада *n*-нитропропана и *n*-нитробутана, динитрометана, 1,1- и 1,2-динитроэтанола, 1,1-, 1,2- и 1,3-динитропропанов.

5. Для изученных механизмов газофазного распада молекул и катион-радикалов алканов и нитроалканов проведено сопоставление энтальпий активаций и энтальпий реакций.

**Достоверность представленных результатов** подтверждается сопоставлением с данными по экспериментальному определению энергий активации газофазного распада исследованных реакций, а также энтальпий образования исходных соединений и барьеров реакций, геометрических и спектральных характеристик молекул и радикалов.

**Практическая значимость работы** определяется тем, что полученные результаты могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных по кинетике и механизму термодеструкции алканов и нитроалканов. Сведения по энтальпиям образования катион-радикалов и барьерам активаций реакций с их участием представляют интерес для корректного использования результатов масс-спектрометрии при изучении механизмов реакций газофазного распада. Кроме того, в работе имеется большое число сведений о геометрии молекул, энтальпиях образования, колебательных спектрах нитроалканов, которые могут представлять интерес для широкого круга специалистов в области химии и химической технологии нитросоединений.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены на XIII-XV Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2006-2008), X Международной конференции по квантовой и вычислительной химии им. В.А. Фока (Казань, 2006), X Международном семинаре "New trends in research of energetic materials" (Чехия, Пардубице, 2007), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007). Кроме того, результаты работы докладывались на итоговых научно-технических конференциях КГТУ в 2006-2007 гг.

**Публикации.** По материалам диссертационной работы имеются 21 публикация, в том числе 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК: 1 статья в «International Journal of Quantum Chemistry» и 3 статьи в «Вестнике Казанского технологического университета», а также 5 других статей и 12 информативных тезисов докладов на международных и Всероссийских конференциях.

**Структура диссертационной работы.** Диссертация изложена на 185 страницах, содержит 90 таблиц, 46 рисунков, список литературы включает 152 ссылки. Работа содержит введение, 3 главы, раздел «Заключение и выводы», список литературы. В первой главе проводится обзор работ, посвящённых экспериментальному и квантово-химическому изучению газофазного мономолекулярного распада алканов, нитроалканов

и их катион-радикалов. Во второй главе рассмотрены некоторые методические особенности проводимых квантово-химических исследований. В третьей главе приводятся основные результаты расчетов, их анализ и сравнение с экспериментальными данными.

Автор выражает глубокую благодарность своим учителям Г.М. Храпковскому и А.Г. Шамову, а также Г.Г. Гарифзяновой – за помощь и поддержку на всех этапах проведения работы, Е.В. Николаевой и Д.В. Чачкову – за участие в обсуждении полученных результатов.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Важной предпосылкой успешного проведения теоретического изучения механизма реакций газозафазного мономолекулярного распада является правильный выбор квантово-химического метода расчета. Анализ литературных данных показывает, что оптимальным с точки зрения точности оценки аррениусовских параметров реакции при минимальных затратах времени расчета является использование гибридного метода функционала плотности V3LYP. Для исследования реакций термического распада C-, N-, O-нитросоединений рекомендуется использование базисных наборов 6-31G(d) и 6-311++G(df,p). Проведенное нами дополнительное изучение возможностей различных базисов в рамках метода V3LYP для определения геометрических параметров, энтальпий образования и колебательных спектров молекул алканов и нитроалканов в основном подтвердило правильность этих рекомендаций. Все базисы, учитывающие поляризационные функции на тяжелых атомах (мы проверяли 10 базисных наборов) дают близкие, хорошо согласующиеся с экспериментальными оценками значения длин связей и углов. Энтальпии образования соединений лучше других передают методы V3LYP/6-31G(d) и V3LYP/6-311++G(3df,3pd). Несколько хуже согласуются с экспериментом результаты, полученные методом V3LYP/6-311++G(df,p) (табл. 1).

В то же время этот метод лучше других передает частоты колебаний. Для изученных соединений средняя (по всем частотам) относительная погрешность составляет 1.5-3.5%. Точность расчета низкочастотных колебаний, вносящих основной вклад в колебательную составляющую статсуммы составляет 2-4%. Абсолютная погрешность при этом составляет около 6-7 см<sup>-1</sup>, коэффициент корреляции расчетных и экспериментальных значений находится в интервале 0.997-0.999. Близкие, но все же несколько худшие характеристики дает метод V3LYP/6-311++G(3df,3pd).

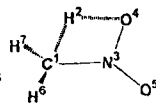
Таблица 1. Энтальпии образования некоторых алканов и нитроалканов

Соединение	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль			Эксперимент
	V3LYP			
	6-31G(d)	6-311++G(df,p)	6-311++G(3df,3pd)	
CH <sub>4</sub>	-75.3	-69.5	-76.8	-74.5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-82.3	-67.4	-79.5	-83.7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-92.4	-72.3	-89.5	-438.1
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-109.0	-76.8	-98.9	-104.6
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	-70.4	-57.1	-86.0	-80.8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	-94.3	-71.9	-79.5	-100.4
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	-106.3	-76.1	-114.5	-125.1
CH <sub>3</sub> CH(NO <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	-118.4	-87.9	-125.4	-139.7
CH <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-30.2	-7.0	-59.3	-59.8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-70.3	-36.2	-91.3	-102.1
CH <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> )	-84.5	-53.8	-106.8	-95.8

\* Шамов, А.Г. Теоретическое изучение механизма газозафазного распада нитроэтилена / А.Г. Шамов, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский // Журнал общей химии – 2004. – Т. 74. – Вып. 8. – С. 1327 – 1342.

В отличие от энтальпии образования барьеры активации реакции радикального распада, а также геометрические параметры переходного состояния (ПС) молекулярного (нерадикального) распада существенно меньше зависят от используемых базисов, что иллюстрируется таблицами 2 и 3.

**Таблица 2.** Геометрические параметры и энтальпии активации для реакции образования аци-формы нитрометана (длины связей в пм, углы в градусах)



Параметр	B3LYP						
	6-31G(d)	6-31+ G(d,p)	6-311 G(d,p)	6-311++ G(d,p)	6-311++ G(df,p)	6-311++ G(2d,p)	6-311++ G(df,pd)
C <sup>1</sup> H <sup>2</sup>	149.2	147.7	147.8	147.5	147.3	147.4	147.2
H <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	124.0	124.5	123.8	124.6	124.7	125.0	124.7
C <sup>1</sup> N <sup>3</sup>	142.2	142.2	142.9	142.5	142.2	142.0	142.2
N <sup>3</sup> O <sup>4</sup>	133.2	133.1	132.3	132.6	132.5	132.7	132.5
N <sup>3</sup> O <sup>5</sup>	120.3	120.4	119.4	119.6	119.4	119.5	119.5
C <sup>1</sup> N <sup>3</sup> O <sup>4</sup>	104.4	104.3	104.3	104.3	104.4	104.4	104.4
C <sup>1</sup> N <sup>3</sup> O <sup>5</sup>	132.5	132.4	132.3	132.3	132.2	132.2	132.2
C <sup>1</sup> H <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	105.2	105.8	106.0	105.7	105.6	105.5	105.7
H <sup>2</sup> O <sup>4</sup> N <sup>3</sup>	79.5	78.9	79.2	79.1	79.0	78.9	78.9
E <sub>a</sub> , кДж/моль	270.0	257.3	255.5	274.3	256.6	258.4	254.3

**Таблица 3.** Энергия диссоциации C-N связи в молекулах нитрометана и нитроэтана (B3LYP)

Базис	D(C-N), кДж/моль	
	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> • + NO <sub>2</sub> •	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> • + NO <sub>2</sub> •
3-21G(d)	232.5	242.9
6-31G(d)	238.6	235.8
6-31+G(d,p)	233.3	231.3
6-311G(d,p)	227.0	226.6
6-311++G(d,p)	228.7	226.3
6-311++G(df,p)	228.0	225.3
6-311++G(2d,p)	232.7	227.7
6-311++G(df,pd)	228.2	229.5
Эксперимент	234.3	233.1

Очевидно, это связано с частичной компенсацией ошибок в расчете энтальпий образования реагентов, ПС и продуктов реакции.

Приведенные в работе результаты были получены с использованием пакета прикладных программ Gaussian 98. При изучении реакций наличие ПС во всех случаях доказывалось присутствием одного отрицательного значения в матрице вторых производных, а его соответствие изученному процессу подтверждалось спусками по координате реакции от переходного состояния к исходным веществам и продуктам. При изучении реакций радикального распада часто использовался неограниченный метод B3LYP, в котором первоначально смешивались высшая занятая и низшая свободная молекулярная орбитали. Эта процедура позволяет получить правильную асимптотику в процессах гомолитического разрыва связи.

## 1. Механизмы газофазного распада молекул и катион-радикалов алканов

В настоящее время значительное внимание уделяется теоретическому изучению реакций газофазного распада углеводородов. Вместе с тем ряд принципиальных вопросов механизма этих процессов остается неясным. Для реакций радикального распада большой интерес представляет оценка барьеров рекомбинации радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связей С-С и С-Н.

Энергия диссоциации рвущейся связи  $R_1-R_2$  в молекуле алкана может быть рассчитана по уравнению:

$$D(R_1 - R_2) = \Delta_f H^*(R_1) + \Delta_f H^*(R_2) - \Delta_f H^*(R_1 - R_2), \quad (1)$$

где  $R_1$  и  $R_2$  – радикальные фрагменты, образующиеся при разрыве связи. Оценки энергии диссоциации связей С-С и С-Н, полученные по этому уравнению, используются в различных расчетных и экспериментальных (термохимических) методах. Однако сопоставление полученных результатов с данными исследования кинетики деструкции возможно только при отсутствии барьера рекомбинации радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве рассматриваемой связи.

Обычно в теоретических и экспериментальных исследованиях принимается, что барьер рекомбинации радикалов равен нулю. Однако это предположение нуждается в специальном обосновании в каждом конкретном случае, поскольку существуют реакции, в которых доказано наличие подобного барьера.

Доказательство отсутствия барьеров реакции рекомбинации было получено двумя способами. В первом радикалы разносились на расстояние 500-600 пм друг от друга и проводилось сканирование длины, образующейся связи до ее значения в молекуле с оптимизацией геометрии в каждой точке. Во втором – вычисляли путь реакции рекомбинации в обоих случаях происходило монотонное понижение энергии вплоть до энергетического минимума.

На рис. 1 представлены соответствующие данные для молекулы этана.

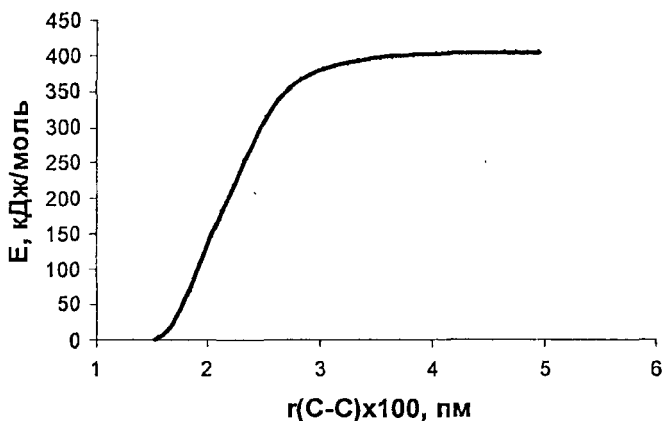


Рис. 1. Изменение энергии вдоль пути реакции рекомбинации двух метильных радикалов в этане.

Аналогичные кривые были получены для рекомбинации радикалов в этан, пропан, *n*-бутан и *n*-пентан (для связей C-C и C-H) и в мононитроалканах (для связи C-N). Полученные данные свидетельствуют о том, что в изученных процессах энгальпии активации совпадают с энгальпией реакции и обосновывают возможность расчета энергий диссоциации на основе уравнения (1), а также использование квантово-химических и термохимических оценок энергий диссоциации связей для определения энергии активации радикального газофазного распада.

Для молекул и катион-радикалов *n*-бутана и *n*-пентана были изучены реакции, протекающие по нерадикальному (молекулярному) механизму элиминирования метана с образованием алкенов. Было установлено, что процесс элиминирования метана из молекулы бутана протекает в две стадии. На первой стадии происходит переход *n*-бутана из транс-конформации в *гош*-конформацию. На второй стадии протекает собственно элиминирование молекулы метана и образование пропилена (рис. 2). Процессу конформационного перехода молекулы *n*-бутана из транс-конформации в *гош*-конформацию I-II-III соответствует переходное состояние II, в котором угол поворота относительно центральной связи C-C составляет  $-118.7^\circ$ . В данном переходном состоянии двугранный угол между водородами, присоединенными к атомам углерода у центральной связи C-C, не превышает  $3.5^\circ$ , а длины связей практически не изменяются. В переходном состоянии (IV) реакции элиминирования метана по данным расчета происходит удлинение периферийной связи C<sup>8</sup>-C<sup>11</sup> до 194.4 пм и связи C<sup>5</sup>-H<sup>7</sup> до 144.2 пм (рис. 2). Одновременно с этим происходит сжатие центральной связи C<sup>5</sup>-C<sup>8</sup> на 9.4 пм по сравнению с исходной молекулой.

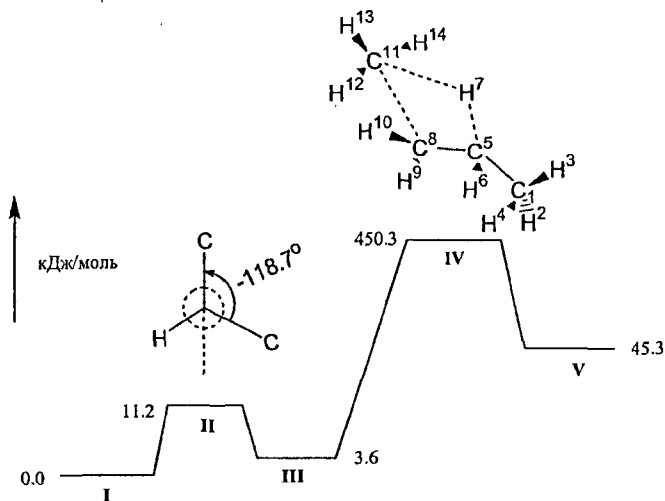


Рис. 2. Энергетическая диаграмма реакции элиминирования метана из молекулы *n*-бутана: I – транс-конформация *n*-бутана; II – ПС конформационного перехода; III – *гош*-конформация *n*-бутана; IV – ПС реакции элиминирования метана из *n*-бутана; V – пропилен и метан (B3LYP/6-311+G(df,p))



Для катион-радикала *n*-бутана барьер активации реакции элиминирования метана резко снижается по сравнению с нейтральной молекулой. Следует отметить, что элиминирование метана в этом случае также происходит от гош-конформера катион-радикала *n*-бутана. По данным метода ВЗЛ.УР/6-31G(d), гош-конформер катион-радикала *n*-бутана лежит выше по энергии по сравнению с транс-конформером на 2.3 кДж/моль, энтальпия активации процесса конформационного перехода составляет 7.3 кДж/моль. Энтальпия активации для реакции элиминирования метана от катион-радикала *n*-бутана (гош-конформация) составляет 112.3 кДж/моль. Это более чем в 4 раза меньше по сравнению с аналогичной реакцией для *n*-бутана. Энтальпия реакции элиминирования метана от катион-радикала *n*-бутана составляет -0.4 кДж/моль.

Расчеты показали, что реакция элиминирования метана от *n*-пентана с образованием бутена-1 также протекает через конформационный транс-гош переход, находящийся на пути реакции. Барьер конформационного перехода составляет 10.3 кДж/моль. Значения энтальпии активации реакции элиминирования метана от *n*-пентана (449.5 кДж/моль) и энтальпии реакции (51.1 кДж/моль), предсказываемые методом ВЗЛ.УР/6-311++G(df,p) практически не отличаются от значений, полученных для аналогичной реакции *n*-бутана.

Интересно, что реакция элиминирования метана от катион-радикала *n*-пентана происходит непосредственно из наиболее энергетически выгодной транс-конформации. Энтальпия активации (99.8 кДж/моль, ВЗЛ.УР/6-311++G(df,p)) в 3.5 раза ниже барьера активации реакции элиминирования метана от молекулы *n*-пентана.

Из реакций нерадикального распада нитроалканов в работе наиболее подробно исследовался механизм изомеризации в аци-форму. Значительный интерес к исследованию этой реакции связан с тем, что аци-формы обнаружены при экспериментальном исследовании газофазного распада нитроалканов при высоких давлениях. Кроме того, данная реакция является лимитирующей стадией процесса, объясняющего особое положение динитрометана в ряду нитроалканов.

Изучение реакций образования аци-форм 1-нитропропана и 1-нитробутана позволило установить, что в переходных состояниях основные геометрические параметры практически не отличаются от соответствующих величин, полученных для реакций нитрометана и нитроэтана. Очень близки и значения энтальпий активации и энтальпий реакции. Так, например, по данным метода ВЗЛ.УР/6-31G(d) энтальпии активации процессов образования аци-форм 1-нитропропана и 1-нитробутана составляют соответственно 262.3 и 261.7 кДж/моль, а энтальпия реакций равны соответственно 60.8 и 59.9 кДж/моль. Существенно, что все используемые в работе базы согласованно предсказывают небольшое снижение энтальпии активации в ряду нитрометан, нитроэтан, 1-нитропропан, 1-нитробутан. На примере реакций 1-нитропропана и 1-нитробутана было установлено, что на пути реакции находится транс-гош переход, величина барьера которого по данным метода ВЗЛ.УР/6-31G(d) для 1-нитропропана и 1-нитробутана составляет 3.4 и 7.6 кДж/моль соответственно. Интересно, что в отличие от молекул алканов, в которых наиболее выгодной являлась транс-конформация, в их нитропроизводных более устойчивой является гош-конформация. Отмеченные различия очень малы и составляют для 1-нитропропана и 1-нитробутана 1.1 и 1.2 кДж/моль соответственно.

Реакции образования аци-форм были изучены для катион-радикалов 1-нитропропана и 1-нитробутана. Найденные переходные состояния представлены на рис. 3.

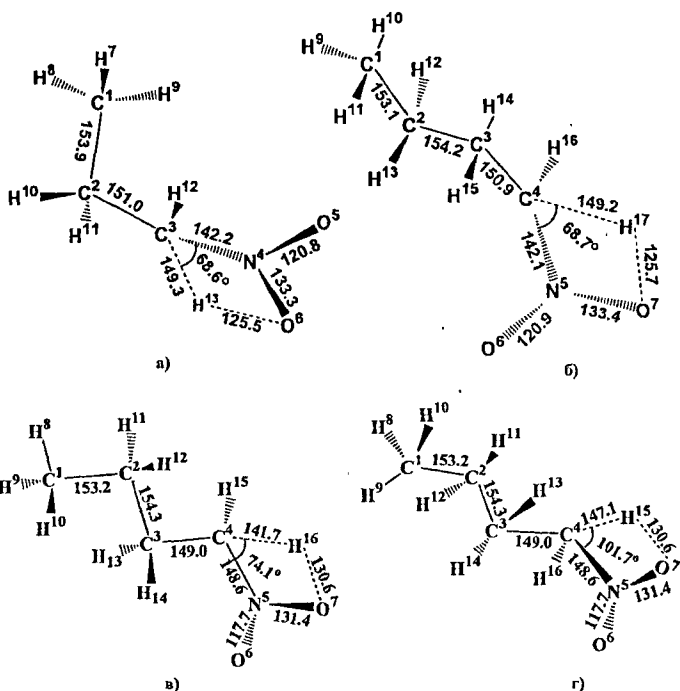


Рис. 3. Геометрические структуры переходных состояний реакций образования аци-форм в (а) – 1-нитропропане, (б) – 1-нитробутане, (в) – катион-радикале 1-нитропропана и (г) – катион-радикале 1-нитробутана (V3LYP/6-31G(d)) (длины связей в пм, углы в градусах).

Значение энтальпий активации процессов образования аци-форм катион-радикалов 1-нитропропана и 1-нитробутана (111.9 и 119.1 кДж/моль - V3LYP/6-31G(d)) более чем в два раза ниже, чем для образования аци-форм из молекул 1-нитропропана и 1-нитробутана (262.3 и 261.0 кДж/моль). Анализ геометрических параметров реакционных центров ПС этих реакций показывает, что в молекулах и катион-радикалах они достаточно близки (рис. 3). Наблюдаемое изменение барьеров активации можно очевидно объяснить уменьшением в катион-радикалах прочности некоторых связей реакционного центра.

Другой интересной особенностью изученных процессов с участием катион-радикалов является значительное снижение энтальпии реакции образования аци-формы. Например, для катион-радикала 1-нитробутана энтальпия реакции составляет -66.2 кДж/моль (V3LYP/6-31G(d)). Следовательно, эта реакция является экзотермической, тогда как реакция образования аци-формы 1-нитробутана по данным расчета является эндотермическим процессом.

## 2. Теоретическое изучение механизма газофазного распада молекул и катион-радикалов динитроалканов

В отличие от мононитроалканов теоретическое изучение процессов газофазного распада динитроалканов систематически не проводилось. Нами были исследованы основные альтернативные механизмы нерадикального газофазного распада 1,1- и 1,2-динитроэтанов, 1,1-, 1,2- и 1,3-динитропропанов: элиминирование азотистой кислоты, нитро-нитритная перегруппировка (ННП), а также реакции образования аци-форм (нитроновых кислот). Две последние реакции исследовались и для динитрометана, причем особенно подробно – реакции образования аци-форм, связанные с протеканием многочисленных конформационных превращений. Соответствующие результаты представлены ниже.

В таблице 4 приведены основные энергетические характеристики изученных реакций.

**Таблица 4.** Основные энергетические характеристики реакций газофазного распада изомеров динитроэтана и динитропропана, кДж/моль

Соединение	Реакция образования аци-формы		Нитро-нитритная перегруппировка		Элиминирование HNO <sub>2</sub>	
	$\Delta H^{\circ}(298)$	$\Delta H^{\ddagger}(298)$	$\Delta H^{\circ}(298)$	$\Delta H^{\ddagger}(298)$	$\Delta H^{\circ}(298)$	$\Delta H^{\ddagger}(298)$
1,1-динитроэтан	234.1	25.2	253.2	33.6	171.9	38.7
1,2-динитроэтан	251.9	87.9	268.0	1.5	169.4	56.6
1,1-динитропропан	235.3	58.5	253.4	-28.3	168.7	13.6
1,2-динитропропан	264.1	64.3	263.9	-5.6	167.6	40.3
1,3-динитропропан	274.4	60.8	267.5	-0.2	182.2	56.7

Для гем-динитроалканов расчетные значения энтальпий активации реакции ННП и образование аци-формы изменяются незначительно в ряду динитрометан, 1,1-динитроэтан, 1,1-динитропропан. Энтальпии активации реакций элиминирования HNO<sub>2</sub> и ННП для 1,2-динитроэтана, 1,2-динитропропана также достаточно близки, а вот барьер активации реакции образования аци-формы для 1,2-динитропропана на 12.2 кДж/моль выше, чем в аналогичной реакции 1,2-динитроэтана. Барьеры активации реакций 1,3-динитропропана выше, чем для 1,1- 1,2- изомеров. Отметим, что для 1,3-динитропропана по данным эксперимента и расчета наблюдается наибольшее значение D(C-N). Среди всех изученных реакций динитроалканов минимальный барьер активации по данным расчета наблюдается для реакции элиминирования HNO<sub>2</sub>. Однако за счет более высокого значения предэкспоненциального множителя реакции в условии эксперимента для гем-динитроалканов с наибольшей скоростью протекает радикальный распад. Для изученных реакций была рассмотрена роль конформационных превращений. Наиболее подробно эта проблема исследовалась на примере реакции образования аци-форм динитрометана. Схема различных конформационных превращений в реакции образования аци-формы динитрометана представлена на рис. 4.

В таблице 5 приведены значения энтальпий активации и энтальпий реакций образования аци-формы динитрометана и различных конформационных переходов в данной аци-форме.

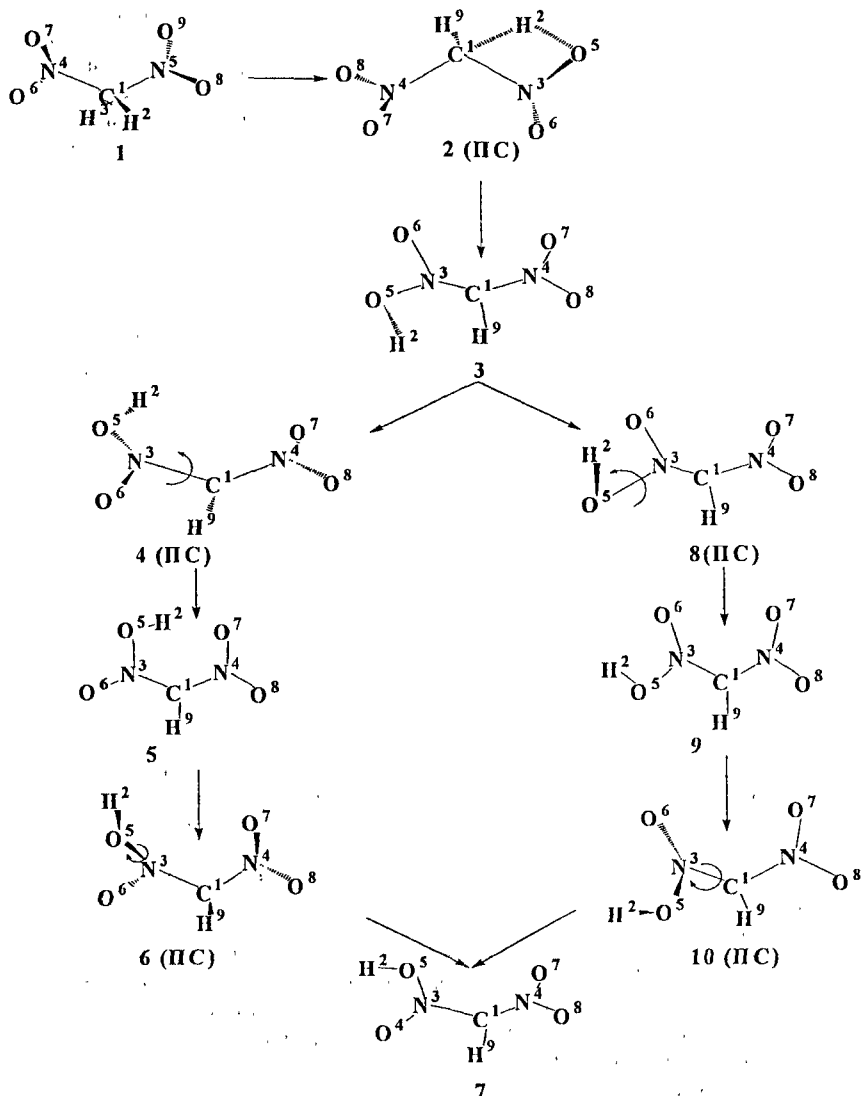


Рис. 4. Схема конформационных переходов в реакции образования аци-формы динитрометана

Таблица 5. Относительные значения энтальпии образования различных конформеров аци-формы динитрометана, кДж/моль (i – номер структуры)

Структура	$\Delta_r H^\circ(298)(1) - \Delta H^\circ(298)(i)$	
	V3LYP/6-31G(d)	V3LYP/6-311++G(df,p)
1	0	0
2	225.6	217.5
3	81.1	66.2
4	220.9	205.1
5	24.8	16.8
6	76.5	62.2
7	57.8	47.5
8	82.0	67.8
9	51.2	39.6
10	232.3	219.3

Наиболее энергетически выгодной является конформация 5 (рис. 4). В ней реализуется плоский шестичленный цикл с атомом водорода в вершине. Данная конформация была получена из конформации 3 поворотом группы  $O^6N^3O^5H^2$  вокруг связи C-N на  $180^\circ$ . Помимо перехода 3 → 5 через переходное состояние 4 также возможен переход 3 → 9 через переходное состояние 8. Переход из конформации 3 в конформацию 9 осуществляется поворотом группы  $O^5-N^2$  относительно связи  $N^3-O^5$  примерно на  $150^\circ$ . В результате этого поворота в структуре 9 реализуется плоский цикл  $H^2O^5N^3O^6$  с атомом водорода  $H^2$  развернутым на  $180^\circ$  относительно атома  $N^3$ . (рис. 4).

Конформация 7 находится примерно на одном уровне по энергии с конформацией 9. Метод V3LYP/6-31G(d) предсказывает, что 7 выше по энергии чем 9 на 7.6 кДж/моль. Переход 9 → 7 осуществляется поворотом  $H^2O^5N^3O^6$  относительно связи  $C^1-N^3$  на  $180^\circ$ . Переходным состоянием для данного процесса является структура 10 (рис. 4). Переход из 5 в 7 протекает через переходное состояние 6. В данном переходном состоянии угол поворота группы  $O^5-N^2$  относительно связи  $N^3-O^5$  в структуре 5 составляет  $87.8^\circ$ , а связь  $N^3-O^5$  растягивается по сравнению с 5 с 135.9 до 141.5 пм. Длина связи  $O^5-H^2$  изменяется незначительно. Барьер перехода из 5 в 7 составляет 51.7 кДж/моль.

Аналогичное исследование было проведено и для катион-радикала динитрометана. Процесс образования аци-формы катион-радикала динитрометана включает в себя те же стадии, что и в случае молекулы динитрометана. Поэтому при описании процессов с участием катион-радикала динитрометана мы будем пользоваться схемами, представленными для молекулы динитрометана, а к номеру структуры добавлять индекс +•.

Образование аци-формы катион-радикала динитрометана протекает через переходное состояние, по своей геометрической структуре близкое к переходному в случае реакции ДНМ.

Энтальпии активаций и энтальпии реакций образования аци-формы катион-радикала динитрометана приведены в таблице 6. За ноль принята энтальпия образования катион-радикала динитрометана.

Как видно из таблицы 6, барьер активации реакции образования аци-формы катион-радикала динитрометана составляет 104.1 и 127.7 кДж/моль по данным методов V3LYP/6-31G(d) и V3LYP/6-311++G(df,p) соответственно, что примерно на 90 кДж/моль ниже по сравнению с барьером активации аналогичной реакции для молекулы ДНМ. Реакция образования аци-формы катион-радикала ДНМ является экзотермической. Все

конформации, полученные для молекулы аци-формы катион-радикала динитрометана, лежат ниже по энергии, чем катион-радикал динитрометана.

В отличие от молекулы аци-формы ДНМ для аци-формы катион-радикала ДНМ наиболее выгодными по энергии являются структуры 7+• и 9+• (рис. 4, табл. 6).

Таблица 6. Энтальпии активации и энтальпии реакций образования аци- и диаци-форм катион-радикала динитрометана. (рис. 4)

Структура	$\Delta_f H^\circ(298) (1+•) - \Delta H^\circ(298)(i)$	
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311++G(df,p)
1+•	0	0
2+•	140.1	127.7
3+•	-19.5	-36.7
4+•	29.5	11.8
5+•	-47.6	-58.4
6+•	-25.5	-41.1
7+•	-57.2	-71.5
8+•	-18.7	-35.7
9+•	-56.3	-71.0
10+•	6.9	-8.6

В структуре 5+• происходит уменьшение величины отрицательного заряда на атомах O<sup>5</sup>, O<sup>6</sup> и O<sup>7</sup> и увеличение положительного заряда на атоме водорода H<sup>2</sup> по сравнению со структурой 5. В катион-радикале ДНМ наблюдается значительное увеличение длин связей между атомами O<sup>5</sup>-H<sup>2</sup> и H<sup>2</sup>...O<sup>7</sup>. В структуре 5+• происходит увеличение положительного заряда на атоме углерода почти в 3 раза при неизменной величине зарядов на атомах азота, что дополнительно увеличивает отталкивание. Если рассматривать взаимодействие отрицательно заряженных атомов O<sup>6</sup> и O<sup>7</sup> и положительно заряженного атома H<sup>2</sup>, то можно констатировать факт уменьшения силы притяжения в связи с уменьшением величины отрицательных зарядов в 5+• по сравнению с 5. Отмеченные особенности объясняют значительное увеличение энтальпии образования катион-радикала по сравнению с исходной молекулой ДНМ.

Причиной того, что катион-радикалы 7+• и 9+• являются более энергетически выгодными может быть снижение положительного заряда на атоме углерода по сравнению со структурой 5+•, что уменьшает отталкивание между атомами азота и углерода. Еще одним стабилизирующим фактором является взаимодействие атомов O<sup>5</sup> и H<sup>2</sup>, имеющих различные по знаку заряды.

Аналогичное исследование было проведено для молекул изомерных динитроэтанола и динитропропанола, а также для катион-радикала 1,1-динитроэтанола. Были получены качественно согласующиеся с приведенными выше для динитрометана и его катион-радикала результаты, поэтому не будем на них подробно останавливаться. Отметим только, что для катион-радикала 1,1-динитроэтанола барьеры активации реакции образования аци-формы почти в два раза ниже, чем для реакции молекулы 1,1-динитроэтанола (по данным метода B3LYP/6-31G(d) 231.1 и 128.3 кДж/моль соответственно). Существенно также отметить, что энтальпия реакции образования аци-формы катион-радикала существенно ниже, чем в молекуле 1,1-динитроэтанола (по данным метода B3LYP/6-31G(d) -70.2 и -25.2 кДж/моль соответственно).

Проведенное подробное исследование реакций образования аци-формы гем-динитроалканов позволило надежно установить, что по сравнению с мононитроалканами в них происходит значительное, на 30-45 кДж/моль снижение энthalпии активации. Особый интерес этот результат представляет для динитрометана, для которого не может быть реализован наиболее энергетически выгодный канал термического разложения динитроалканов, связанный с элиминированием  $\text{HNO}_2$ . По данным всех использованных в работе методов энthalпии активации реакции образования аци-формы динитрометана на 20-30 кДж/моль ниже, а предэкспоненциальный множитель ( $\lg A \approx 13.1 - 13.2 \text{ с}^{-1}$ ) выше соответствующих параметров, рассчитанных для нитро-нитритной перегруппировки. Следовательно, этот механизм является наиболее выгодным механизмом нерадикального распада. При высоких и сверхвысоких давлениях, когда радикальный распад с гомолитическим разрывом связи  $\text{C-N}$ , которому отвечает большой объем активации становится неконкурентноспособным, реакция изомеризации в аци-форму с последующим элиминированием воды может стать основным каналом развития термодеструкции динитрометана. Газофазный распад ДНМ при обычных давлениях протекает, судя по полученным нами данным, по радикальному механизму. Вместе с тем имеются серьезные основания считать, что термодеструкция динитрометана в жидкой фазе протекает по механизму связанному с элиминированием воды от аци-формы. Во всяком случае на основе этого механизма интерпретируются опубликованные совсем недавно результаты экспериментального исследования термодеструкции динитрометана. Существенно, что в составе продуктов реакции на начальных стадиях разложения обнаружено значительное количество воды. Теоретическое изучение жидкофазного распада нитроалканов не входило в задачу нашей работы и может быть целью специального исследования. Приведенные нами оценки свободных энергий реакции образования аци-форм нитрометана и динитрометана в растворе нитрометана показало, что соответствующие величины свободных энергий в растворе и газообразном состоянии различаются очень незначительно (на 3-4 кДж/моль), причем величина свободной энергии в газообразном состоянии ниже, чем в растворе. Принципиально иной результат получается, если в переходное состояние реакции в растворе ввести молекулу аци-формы. За счет образования устойчивого комплекса с динитрометаном свободная энергия газофазного распада динитрометана снижается на 10 кДж/моль. Переходное состояние этой реакции представлено на рис. 5.

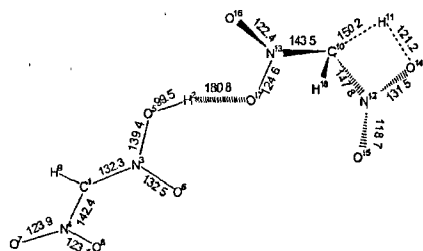


Рис. 4. Переходное состояние реакции образования аци-формы из комплекса динитрометана и аци-формы динитрометана (длины связей в пм, V3LYP/6-31G(d)).

\* Otis, J. Gaseous Products of Dinitromethane Decomposition Determined by DTA/FTIR / J. Otis, Z. Jalový, F. Liška // J. Energetic Materials – 2008 – Vol. 26 – P. 220-229

Можно полагать, что за счет специфической сольватации в жидкой фазе будет происходить значительно большее снижение барьера активации, если процесс будет протекать в среде динитрометана.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1. Для реакций гомолитического разрыва связи С-С и С-Н в пропане, н-бутане и н-пентане и связей С-Н в 1-нитропропане, 1,1-динитроэтане, 1,2-динитроэтане доказано, что реакции рекомбинации образующихся радикалов являются безактивационными, что указывает на совпадение величин энтальпий активации и энтальпий реакции.
2. При изучении механизма реакции элиминирования метана из н-бутана и н-пентана показано, что на пути реакции находится транс-гош переход, величина барьера которого по данным метода ВЗЛР/6-311++G (df,p) составляет 11.2 и 10.3 кДж/моль.
3. Исследование реакций образования аци-формы нитрометана и динитрометана выявило важную роль конформационных превращений. Установлено также существенное снижение энтальпии активации при присоединении нитрогруппы (от 256.6 кДж/моль в нитрометане до 217.5 кДж/моль в динитрометане по данным метода ВЗЛР/6-31G(d)). Наиболее энергетически выгодным процессом газофазного распада изомеров динитроэтанов и динитропропанов является реакция элиминирования азотистой кислоты, однако для 1,1-динитроэтана и 1,1-динитропропана за счет более высокого значения предэкспоненциального множителя – гомолитический разрыв связи С-Н.
4. Установлено, что для аналогичных процессов газофазного распада молекул и катион-радикалов алканов и нитроалканов барьеры активации реакций катион-радикалов существенно ниже, чем соответствующих алканов и нитроалканов. Для катион-радикалов большинство реакций являются экзотермическими, тогда как для алканов и нитроалканов реакции газофазного распада являются эндотермическими.

### Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Garivzianova, G.G. A quantum-chemical study of n-butane and of butane cation radical / G.G. Garivzianova, R.V. Tsyshkevskii, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii // *Int. J. Quantum Chem.* – 2007. – Vol. 107. - P 2489-2493
2. Цышевский, Р.В. Теоретическая оценка барьеров вращения и частот колебаний молекул алканов / Р.В. Цышевский, Г.Г. Гарифзянова, Г.М. Храпковский // *Вестник Казанского технологического университета.* - 2007. - № 5. - С. 7-11.
3. Гарифзянова, Г.Г. Теоретическое изучение механизма газофазного мономолекулярного распада молекулы и катион-радикала н-бутана / Г.Г. Гарифзянова, Р.В. Цышевский, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский // *Вестник Казанского технологического университета.* - 2007. - № 1. - С. 5-10.
4. Цышевский, Р.В. Теоретическое изучение механизма образования аци-формы динитрометана / Р.В. Цышевский, Г.Г. Гарифзянова, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский // *Вестник Казанского технологического университета.* - 2008. - № 4. - С. 5-11.
5. Гарифзянова, Г.Г. Теоретическое изучение механизма мономолекулярного распада молекул и катион-радикалов пропана и н-бутана / Г.Г. Гарифзянова, Р.В.



- Цышевский, Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский // Сб. ст. "Структура и динамика молекулярных систем". – Йошкар-Ола. – 2006. – С.233-236.
6. Garifzianova, G.G. Study of the mechanism of gas-phase decomposition of nitroalkane radical cations and alkane radical cations / G.G. Garifzianova, E.V. Nikolaeva, R.V. Tsyshevskiy, A. G. Shamov, G.M. Khrapkovskii // X Seminar "New trends in research of energetic materials". – 2007. – P. 436-441.
  7. Гарифзянова, Г.Г. Определе́ние частот колебаний молекул простейших алкенов с использованием квантово-химический методов / Г.Г. Гарифзянова, Р.В. Цышевский, Г.М. Храпковский // Бутлеровские сообщения – Казань. – 2007. №1. – С. 37-47
  8. Цышевский, Р.В. Квантово-химическое изучение мономолекулярного распада катион-радикалов нитропропана и нитробутана / Р.В. Цышевский, Г.Г. Гарифзянова, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский // "Структура и динамика молекулярных систем". Сб. Статей. – Йошкар-Ола. – 2007. – С. 688-691.
  9. Tsyshevsky, R.V. A theoretical Study of the gas-phase decomposition of dinitroethane and its radical cation / R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii // 39th International Annual Conference of ICT. "Energetic Materials". Collection of articles. - Federal Republic of Germany, Karlsruhe, 2008. - P. 49-1 – 49-5.
  10. Гарифзянова, Г.Г. Геометрия, электронная структура, энтальпия образования и кинетические параметры реакций газофазного распада некоторых алканов / Г.Г. Гарифзянова, Р.В. Цышевский, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский // Тезисы докладов XIII Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». –Уфа. – Казань. – Москва. – Йошкар-Ола. – 2006. – С. 68
  11. Гарифзянова, Г.Г. Теоретическое изучение механизма мономолекулярного распада молекул и катион-радикалов пропана и н-бутана / Г.Г. Гарифзянова, Р.В. Цышевский, Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский // Тезисы докладов XIII Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». –Уфа. – Казань. – Москва. – Йошкар-Ола. – 2006. – С. 69
  12. Garifzianova G.G. A quantum-chemical study of n-butane and of butane cation radical B3LYP Density Functional Method. / G.G. Garifzianova, R.V. Tsyshevskii, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii // Тезисы докладов 10-th Session of the V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry. – Kazan. – 2006. – P 69.
  13. Гарифзянова, Г.Г. Теоретический расчет предэкспоненциального множителя реакций нерадикального распада некоторых углеводородов и их катион-радикалов / Г.Г. Гарифзянова, Р.В. Цышевский, Г.М. Храпковский // Тезисы докладов XIV Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». – Уфа. – Казань. – Москва. – Йошкар-Ола. – 2007. – С. 67
  14. Цышевский Р.В., Квантово-химическое изучение механизма мономолекулярного распада катион-радикалов нитропропана и нитробутана. / Р.В. Цышевский, Г.Г. Гарифзянова, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский // Тезисы докладов XIV Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». –Уфа. – Казань. – Москва. – Йошкар-Ола. – 2007. – С. 258
  15. Цышевский, Р.В. Теоретическая оценка аррениусовских параметров реакции изомеризации некоторых катион-радикалов нитроалканов / Р.В. Цышевский, Г.Г. Гарифзянова, Г.М. Храпковский // Тезисы докладов XIV Всерос. конф.

- «Структура и динамика молекулярных систем»: –Уфа. – Казань. – Москва. – Йошкар-Ола. – 2007. – С. 258
16. Цышевский, Р.В. Теоретическое изучение структуры и геометрии катион-радикала нитробутана / Р.В. Цышевский, Г.Г. Гарифзянова, Г.М. Храпковский // Тезисы докладов XX Международная научная конференции «Математические методы в технике и технологиях». –Ярославль. – 2007. – С. 119
  17. Цышевский, Р.В. Квантово-химическое изучение термической деструкции пентана / Р.В. Цышевский, Г.Г. Гарифзянова, Г.М. Храпковский // Тезисы докладов XX Международная научная конференции «Математические методы в технике и технологиях»: –Ярославль. – 2007. – С. 247
  18. Garifzianova, G.G. A quantum chemical study of monomolecular decomposition of the n-pentane and of pentane cation-radical / G.G. Garifzianova, R.V. Tsyshevskiy, G.M. Khrapkovskii // Тезисы докладов X International conference on the problems of salvation and complex formation in solutions "New trends in research of energetic materials". – Suzdal. – 2007. – P. 2/S-100.
  19. Гарифзянова, Г.Г. Механизм газофазного мономолекулярного распада некоторых катион-радикалов алканов и нитроалканов по данным квантово-химических исследований / Г.Г. Гарифзянова, А.Г. Шапов, Р.В. Цышевский, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. –Москва: Граница. – 2007. – т.2 – С. 119
  20. Цышевский, Р.В. Квантово-химическое изучение мономолекулярного распада динитропропана / Р.В. Цышевский, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский // Тезисы докладов XV Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». – Москва. – Йошкар-Ола-Уфа. – Казань. – 2008. – С. 260
  21. Цышевский, Р.В. Теоретическое исследование процесса образования ациформы в катион-радикале динитрометила / Р.В. Цышевский, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский // Тезисы докладов XV Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». – Москва. – Йошкар-Ола-Уфа. – Казань. – 2008. – С. 260