

Г. Г. Гарифзянова, Г. М. Храпковский

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОТРЫВА ВОДЫ ОТ АЦИ-ФОРМ НИТРОБУТАНОВ

Ключевые слова: аци-форма нитробутана, квантово-химический расчет, переходное состояние.

Методом функционала плотности B3LYP проведено квантово-химическое исследование механизма отрыва воды от аци-форм нитробутанов. Найдены переходные состояния для изомеризации аци-форм нитробутанов в нитрозопроизводные. Проведено сравнение относительных энергий изученных аци-форм нитробутанов.

Keywords: aci-form nitrobutane, radical cation, quantum-chemical calculations, transition state.

By density functional theory B3LYP performed quantum-chemical study of the mechanism of elimination of water from the aci-form nitrobutanes. The transition states found for the isomerization of aci-form nitrobutanes in nitrosoderivatives. A comparison studied of the relative energies of the aci-forms nitrobutanes.

Введение

Реакции, связанные с образованием и последующими превращениями аци-форм (нитроновых кислот) являются одними из наиболее важных и интересных механизмов термического распада нитроалканов [1-2]. Установлено, что данный процесс может успешно конкурировать с другими основными механизмами термического разложения нитросоединений, такими как гомолитический разрыв связи C-NO₂, элиминирования HNO₂, нитро-нитритной перегруппировки. Аналогичные процессы наблюдаются и при разложении нитроалкенов и ароматических нитросоединений [3-4]. Так, энтальпия активации реакции образования аци-формы нитробензола равна 371.1 кДж/моль по данным метода B3LYP/6-31G(d) [4]. Теоретическое исследование процесса образования двойной аци-формы нитробензола показало наличие в два раза меньшего барьера для реакции образования двойной аци-формы.

Для элиминирования воды от аци-формы нитросоединения необходимо наличие водорода в α-положении. Так, для аци-форм тринитрометана и тетранитрометана этот процесс не возможен [2]. В работах [5, 6] был предложен механизм изомеризации динитрометана в аци-форму с последующим элиминированием воды. Было установлено, что лимитирующей стадией процесса является изомеризация в аци-форму. С другой стороны, образование аци-формы катион-радикала нитропропана возможно и через переход водорода от углерода в γ-положении к кислороду нитрогруппы. Энтальпия активации реакции составляет 22.3 кДж/моль по данным метода B3LYP/6-311++G(df,p) и является экзотермической [7].

В отличие от нейтральной молекулы 1-нитробутана проведенное нами ранее теоретическое изучение распада катион-радикала 1-нитробутана по данным квантово-химических расчетов показывает, что реакция элиминирования азотистой кислоты не идет напрямую, а только от аци-формы катион-радикала 1-нитробутана [8], следовательно, изучение мономолекулярного распада аци-форм нитробутанов представляет значительный интерес.

Квантово-химические расчеты

Расчеты проводили с использованием пакета программ GAUSSIAN 09 [9]. Был использован метод теории функционала плотности B3LYP [10, 11] с базисом 6-31G(d). Структуры соответствующие переходным состояниям были охарактеризованы наличием мнимой частоты. Соответствие переходного состояния изучаемой реакции проверялось проведением расчета спуска по координате реакции.

Результаты и обсуждение

Была изучена реакция элиминирования воды от аци-формы 1-нитробутана с образованием нитрозопроизводного бутана. Геометрические параметры исходного соединения – α-аци-формы 1-нитробутана (I), рассчитанные методом B3LYP приведены на рис. 1а.

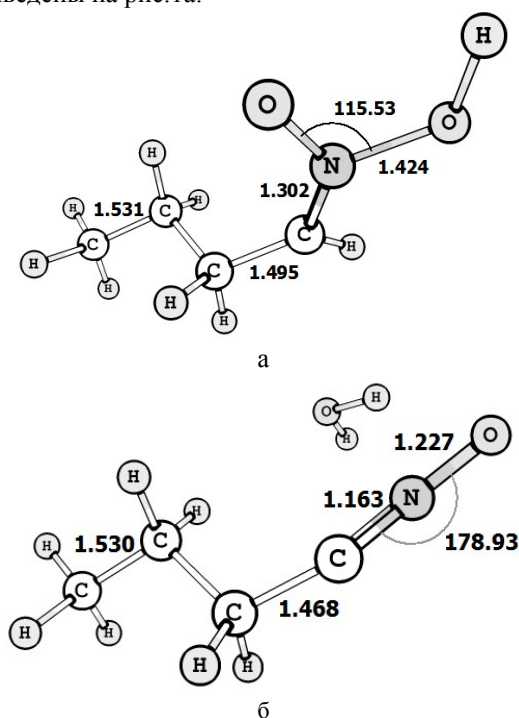


Рис. 1 – Геометрические структуры α-аци-формы 1-нитробутана и 1-нитробутана по данным метода B3LYP (длины связей в Å, углы в градусах)

Как видно из рис. 1а, углероды в исходной молекуле I расположены зигзагом, а -ОН группа находится в *цис*-положении относительно -N=O группы. Спуск по координате реакции из локализованного переходного состояния приводит к 1-нитробутану (рис. 1б), у которого угол <CNO близок к прямому углу. В ходе реакции длина связи C-N становится короче. Энтальпия активации данной реакции составляет 213.96 кДж/моль. Реакция отрыва воды от *α*-аци-формы 1-нитробутана (I) является экзотермической, энтальпия реакции составляет -43.94 кДж/моль.

Экспериментальные исследования элиминирования азотистой кислоты из 1-нитробутана показали, что энтальпия активации этой реакции составляет 188.3 кДж/моль [12]. В работе [13] рассмотрено образование *аци*-формы 1-нитробутана из его *гош*-изомера. Барьер активации реакции образования *α*-аци-формы 1-нитробутана по данным метода B3LYP/6-31G(d) составляет 261.7 кДж/моль. Таким образом, нейтральная молекула 1-нитробутана распадается преимущественно с образованием азотистой кислоты, так как энтальпия активации этого процесса является минимальной из всех возможных альтернативных вариантов первичного акта мономолекулярного распада.

Была рассмотрена реакция отрыва воды и для изомера *α*-аци-формы 1-нитробутана (II), у которого углеродный скелет образует *гош*-конформацию. Геометрические параметры такой структуры реагента приведены на рис. 2а. Как видно из рис. 2а, в данном изомере не происходит изменение длин связей C-N и N-OH. Энтальпия активации для реакции отрыва воды от *гош*-изомера *α*-аци-формы 1-нитробутана равна 213.38 кДж/моль. Структура продукта изображена на рис. 2б, в которой валентный угол CNO составляет 179.43°.

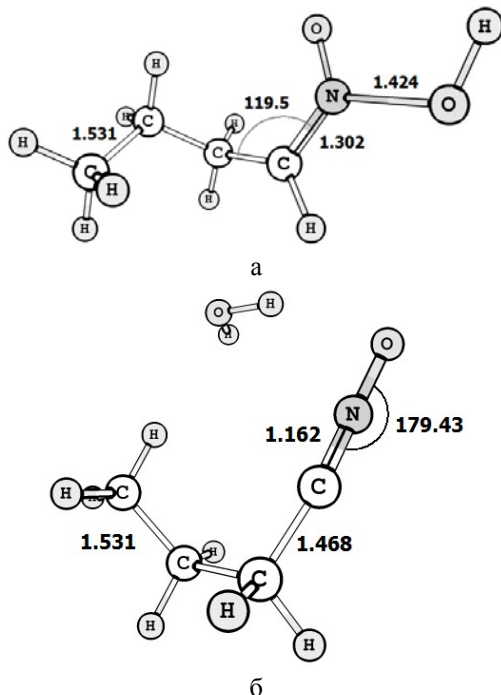


Рис. 2 – Геометрические структуры реагента и продукта для реакции отрыва воды от *гош*-изомера *α*-аци-формы 1-нитробутана (длины связей в Å, углы в градусах)

Процесс отрыва воды от *α*-аци-формы 2-нитробутана (III) (рис. 3) приводит к образованию 2-нитрозобутен-1. В полученном продукте не происходит изменения длины связи C-C в этильном фрагменте, а длина связи C-N немного увеличивается (0.152 Å) по сравнению с исходной *аци*-формой. Энтальпия активации этой реакции составляет 228.5 кДж/моль.

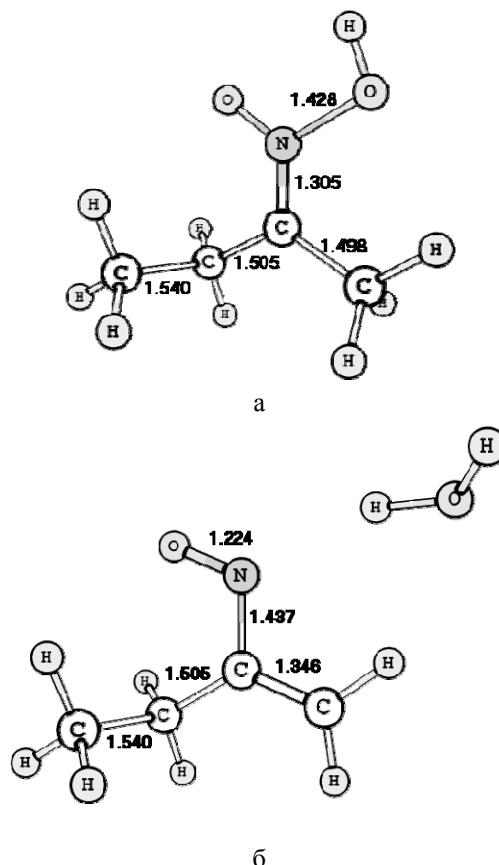


Рис. 3 - Геометрические структуры реагента и продукта для реакции отрыва воды от *аци*-формы 2-нитробутана (длины связей в Å, углы в градусах)

Была изучена реакция элиминирования воды от *α*-аци-формы 2-метил-1-нитропропана (IV) (рис. 4). Рассчитанные геометрические параметры исходного соединения IV приведены на рис. 4а. Энтальпия активации этой реакции составляет 208.5 кДж/моль, что на 20 кДж/моль меньше, чем для реакции отрыва вода от *α*-аци-формы 2-нитробутана (III).

В полученном продукте происходит уменьшение длины связи C-N до 1.164 Å по сравнению с исходной *аци*-формой (IV).

Образование воды возможно с отрывом водорода от атома углерода, находящегося в β -положении к нитрогруппе *α*-аци-формы нитробутана. Геометрические параметры такой *аци*-формы (V) приведены на рис. 5а. Расстояние от атома кислорода -ОН группы до водорода, соединенного с атомом углерода, находящегося в β -положении, составляет 2.351 Å. Двугранный угол <CCCC в соединении V равен по данным расчета - 65.7°.

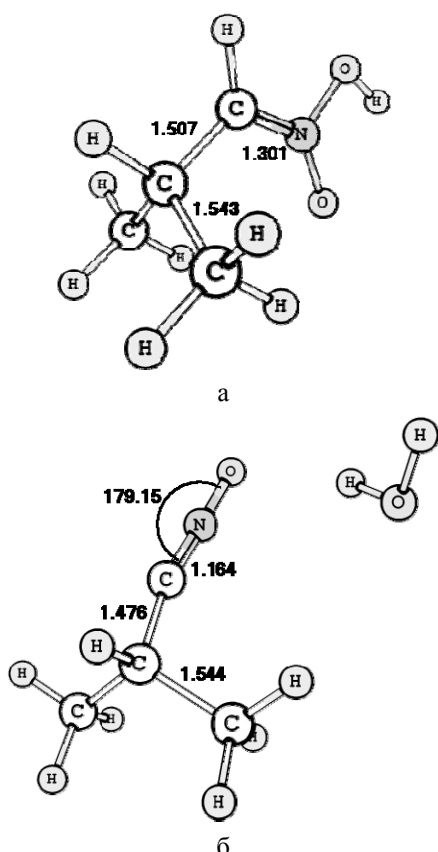


Рис. 4 – Геометрические структуры реагента и продукта для реакции отрыва воды от аци-формы 2-нитробутана (длины связей в Å, углы в градусах)

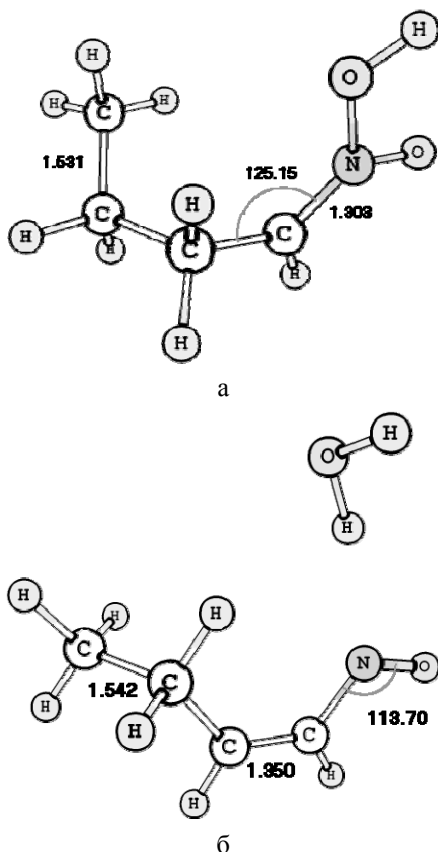


Рис. 5 – Геометрические структуры реагента и продукта для реакции отрыва воды от аци-формы 2-нитробутана (длины связей в Å, углы в градусах)

Энтальпия активации реакции отрыва воды составляет 238.9 кДж/моль, что на 30.4 кДж/моль больше, чем энтальпия активации такой реакции для соединения IV. Реакция отрыва воды от α -аци-формы 1-нитробутана (V) является экзотермической, энтальпия реакции составляет -25.2 кДж/моль.

На рис.5б приведены геометрические параметры получаемого 1-нитрозобутен-1, у которого наблюдается значительная разница в геометрических параметрах по сравнению с другими изученными нами нитрозосоединениями, а именно в результате реакции образуется двойная связь C=C с длиной связи 1.350 Å; валентный угол CNO далек от прямого угла – его значение составляет 113.7°; значение длины связи C-N значительно больше и равно 1.411 Å. Следует отметить, что такой отрыв воды предполагает самый большой барьер активации из рассмотренных реакций в этой статье.

В таблице 1 приведены относительные энергии исходных α -аци-форм нитробутанов.

Таблица 1 - Относительная энергия (в кДж/моль) исходных α -аци-форм нитробутанов

Номер структуры α -аци-формы нитробутана	Метод B3LYP/6-31G(d)
I	13.45
II	15.12
III	0.0
IV	16.35
V	21.64

Как видно из таблицы 1, наиболее энергетически выгодной по расчетным данным является структура III, т.е. α -аци-форма 2-нитробутана, а наименее выгодной – структура V.

На основании проведенных нами исследований установлено, что по данным метода B3LYP/6-31G(d) величина энергии активации для процесса отрыва воды от α -аци-формы 2-метил-1-нитропропана значительно ниже, чем для аналогичного процесса для α -аци-формы 1-нитробутана и α -аци-формы 2-нитробутана. Элиминирование воды с отрывом водорода от атома углерода, находящегося в β -положении к нитрогруппе α -аци-формы нитробутана протекает с большим барьером активации.

Расчеты проводились с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного Суперкомпьютерного Центра РАН.

Литература

- [1] Храповский Г.М., Марченко Г.Н., Шапов А.Г. Влияние строения молекул на кинетические параметры мономолекулярного распада C- и O-нитрозосоединения. Казань: ФЭН, 1997. 222 с.
- [2] Г.М. Храповский, А.Г. Шапов, Г.А. Шапов, В.А. Шляпочников Теоретическое изучение механизма

- образования и мономолекулярного распада аци-
нитрометанов *Известия РАН*, **6**, 913-916 (2001).
- [3] А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский *Mendeleev Communications*, Т. 11, **4**, 163-164 (2001).
- [4] Г.Г. Гарифзянова, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **24**, 7-10 (2012).
- [5] Р.В. Цышевский, Г.Г. Гарифзянова, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **4**, 5-11, (2008).
- [6] Tsyshevsky R.V., Garifzianova G.G., Chachkov D.V., Shamov A.G., Khrapkovskii G.M. *Journal of Energetic Materials*, 2009, Т. 27, **4**, 263-295 (2009).
- [7] Г.Г. Гарифзянова, Р.В. Цышевский, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **11**, 31-33 (2012).
- [8] Г.Г. Гарифзянова, Р.В. Цышевский, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **11**, 24-27 (2012).
- [9] M. J. Frisch et all. Gaussian 09, Revision A.3, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2009).
- [10] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review*, B 37, 785-789 (1988).
- [11] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648-5652 (1993).
- [12] G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, I.V. Aristov *Computational and Theoretical Chemistry*, **966**, 265-271 (2011).
- [13] Р.В. Цышевский, Дисс. канд. хим. наук, КГТУ, Казань, 2008. 203 с.

© Г. Г. Гарифзянова – канд. хим. наук, доц. каф. катализа КНИТУ, garifz@kstu.ru; Г. М. Храпковский – д-р хим. наук, проф. каф. катализа КНИТУ.