

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. а б Рис. 1 – Геометрические структуры α-аци-формы 1-нитробутана и 1-нитрозобутана 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-нитрозобутану (рис. 16), у которого угол CCCC в соединении V равен по данным расчета -65.7о. а б Рис. 4 – Геометрические структуры реагента и продукта для реакции отрыва воды от аци-формы 2-нитробутана (длины связей в Å, углы в градусах) а б 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 113.7о; 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	II	III	IV	V
1	13.45	15.12	0.0	16.35	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.