

Изучение молекулярной структуры и реакционной способности нитроэтилена (НЭ) – простейшего соединения ряда нитроолефинов, – представляет значительный интерес. Долгое время дискуссионным являлся вопрос о механизме реакции термического разложения НЭ [1, 2]. Основываясь на экспериментальных данных по кинетике газофазного мономолекулярного распада, в работах [3, 4] было высказано предположение о том, что первичным актом газофазного распада является элиминирование  $\text{HNO}_2$ . Одним из аргументов в пользу этого предположения была близость энергии активации и предэкспоненциального множителя реакции для НЭ и нитроэтана, для которого механизм элиминирования  $\text{HNO}_2$  был надежно установлен экспериментально и теоретически [1, 5-8]. В дальнейшем были высказаны серьезные сомнения относительно единого механизма газофазного распада нитроэтана и нитроэтилена. Прежде всего, квантово-химические оценки показали, что значительно, почти на 10 ккал/моль, различаются значения  $D(\text{C}-\text{N})$  в этих молекулах [9-12]. Существенно отличаются и энергии диссоциации других связей в нитроэтаноле и НЭ. Наконец, прямые расчетные оценки энергии активации реакции элиминирования  $\text{HNO}_2$  показали, что соответствующие барьеры различаются на 10-20 ккал/моль [13-20]. Важно при этом, что для нитроэтанола расчетное значение энергии активации совпадает с экспериментальной оценкой (в зависимости от используемого метода различие в большинстве случаев не превышает 0,5-1,5 ккал/моль, что находится в пределах интервала возможной погрешности эксперимента [21]). Для нитроэтилена расчетные значения энергии активации реакции элиминирования  $\text{HNO}_2$  на 10-12 ккал/моль превышают экспериментальные значения. Таким образом, по данным квантово-химических расчетов, два основных механизма термического распада алифатических нитросоединений – гомолитический разрыв связи  $\text{C}-\text{NO}_2$  и элиминирование  $\text{HNO}_2$  – не реализуются при термическом распаде НЭ. В 1999 году была предложена принципиально иная трактовка механизма термического распада нитроэтилена [22, 23]. Были рассмотрены все возможные альтернативные варианты реакции и установлено, что с экспериментальными данными согласуется не изученный ранее механизм, первичным актом которого является реакция изомеризации с образованием оксазетного цикла, который в дальнейшем распадается по многостадийному бирадикальному механизму. Указанный выше механизм был подробно исследован с использованием различных современных квантово-химических методов, в том числе и мощных неэмпирических [24-29]. Было установлено, что механизм, связанный с образованием оксазетоксидов реализуется и при разложении других  $\alpha$ -нитроолефинов [30, 31]. Хорошо согласующийся с имеющимися экспериментальными данными новый механизм распада нитроолефинов в настоящее время является общепризнанным [2, 32]. Вместе с тем, имеется целый ряд недостаточно выясненных вопросов, связанных с возможной

конкуренцией различных механизмов термического распада нитроэтилена и его производных. Прежде всего следует отметить, что предэкспоненциальный множитель реакции изомеризации НЭ ( $\lg A \approx 12,0-12,1$  (с-1)) существенно ниже предэкспоненциального множителя радикального распада для реакции нитроэтилена, который по данным квантово-химических оценок находится в интервале 16,2-16,4 (с-1). В связи с этим актуальной является расчет надежных значений аррениусовских параметров реакции радикального распада. Эти данные свидетельствуют о возможности реализации радикального распада НЭ при высоких температурах ( $T > 1000\text{K}$ ). В данном сообщении рассматривается вопрос о величине энтальпии образования и энергии диссоциации связи C-NO<sub>2</sub> нитроэтилена. Сложность решения этой проблемы связана с отсутствием надежных экспериментальных данных. В то же время имеющиеся в литературе оценки энтальпий образования и  $D(\text{C-N})$  нитроэтилена получены в большинстве случаев с использованием метода B3LYP, который может давать ошибки, в ряде случаев превышающие 20-30 кДж/моль, что соответствует ошибке в оценке константы скорости и предэкспоненциального множителя реакции в условиях эксперимента ( $T \sim 600-650\text{K}$ ) более чем на порядок. При отсутствии экспериментальных данных оценить надежность расчетных оценок энтальпии образования и  $D(\text{C-N})$  нитроэтилена можно только косвенно, используя результаты расчета и эксперимента указанных выше величин для близких по строению молекул нитросоединений, для которых такие результаты имеются. В качестве эталонных для сравнения соединений мы выбрали молекулы нитрометана и нитроэтана, для которых согласие расчетных и экспериментальных значений подробно проанализировано в опубликованных недавно в работах [33, 34]. Методика исследования и перечень использованных в данном сообщении методов соответствует применяемым в работах [33, 34]. расчеты проводились с использованием пакета Gaussian 09. В табл. 1 приведены расчетные значения геометрических параметров нитроэтилена. Ранее было установлено [2, 33], что геометрические параметры алифатических нитросоединений, предсказываемые современными неэмпирическими методами или методами теории функционала плотности достаточно близки и хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Учитывая это, мы ограничились в табл. 1 представлением результатов сравнительно небольшого числа методов. Анализ полученных данных показывает, что особенности метода сравнительно слабо влияют на величину геометрических параметров нитроэтилена. При этом различия в значениях длины связи в большинстве случаев не превышает 0,01Å; различие в величинах валентных углов не превышает 1,50. При рассмотрении проблем, связанных с изучением механизма термического распада, наибольший интерес представляют геометрические параметры C-NO<sub>2</sub>-группы, прежде всего, длина связи C-NO<sub>2</sub> ( $R(\text{C-N})$ ). Сравнение с результатами, полученными для нитрометана [33], нитроэтана [34] и

нитробензола [35] показывают, что расчетное значение  $R(C-N)$  в нитроэтилене существенно меньше, чем в нитрометане и нитроэтаноле. Что касается сравнения с нитробензолом, то расчет предсказывает для нитроэтилена несколько меньшие (на 0,005-0,007Å) величины. В связи с отмеченными выше особенностями, можно полагать, что реальные значения будут мало отличаться от приведенных в табл. 1 оценок. Расчетные значения энтальпий образования НЭ, а также продуктов реакции (1) представлены в табл. 2. При этом энтальпии образования рассчитывались из полных электронных энергий стандартными методами [36]. Как уже отмечалось выше, экспериментальные оценки энтальпии образования нитроэтилена в газообразном состоянии отсутствуют. Однако при теоретическом изучении нитроалканов и нитроаренов [37-40] было установлено, что оценки энтальпии образования многошаговыми неэмпирическими методами G3, G3B3, G4 хорошо согласуются с экспериментальными данными. Для соединений небольшого размера различие расчета и эксперимента в большинстве случаев не превышает 1 ккал/моль, т.е. находится в интервале возможных различий экспериментальных значений, полученных в разных термодинамических лабораториях. Если предположить, что для нитроэтилена сохраняется подобная тенденция, то величина  $\Delta_f H^0(r)$  для НЭ 7,5-8,4 ккал/моль. Среднее из трех оценок значение при этом равно 7,84 ккал/моль (32,8 кДж/моль). Анализ результатов расчета, представленных в табл. 2, показывает, что к этой величине близки оценки методов B3LYP/6-31G(d,p), CAM-B3LYP/6-31G(d',p), а также метода B98 со всеми использованными в работе базисами. Этот факт также, по нашему мнению, увеличивает достоверность приведенных в табл. 2 расчетных значений энтальпий образования нитроэтилена, поскольку аналогичный набор методов дает для нитроалканов и нитроаренов наиболее согласующиеся с экспериментом величины. Для радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C-NO<sub>2</sub> термодинамические и кинетические оценки имеются [41]. Энтальпия образования NO<sub>2</sub> определена с высокой точностью (7,9±0,1 ккал/моль). Что касается радикала C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, то по данным справочника [41] приводимые в литературе оценки не являются надежными. То же самое можно сказать о рекомендованном значении 6,80 ккал/моль. К этой величине близки оценки метода CAM-B3LYP и B3LYP с различными базисами. Существенно, что все использованные в данной работе методы дают результаты выше экспериментальной оценки. Таблица 2 – Энтальпии образования нитроэтилена, радикалов, образующихся при разрыве связи C-N, и D(C-N) (ккал/моль)

Метод	$\Delta_f H^0_{298}$ C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	$\Delta_f H^0_{298}$ C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	$\Delta_f H^0_{298}$ NO <sub>2</sub>	D(C-N)
B3LYP/6-31G(d,p)	8.35	69.66	5.71	67.02
B3LYP/6-31G(d',p')	5.97	69.24	2.98	66.25
B98/6-31G(d,p)	9.26	72.07	6.51	69.32
B98/6-31G(d',p)	10.41	73.08	6.21	68.88
B98/6-31G(d',p')	7.15	71.77	4.14	68.76
B98/6-31+G(2df,p)	7.12	72.44	3.05	68.37
B98/6-311++G(3df,3pd)	5.54	71.49	1.45	67.4
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	6.43	68.9	7.8	70.27
CAM-B3LYP/6-31G(d',p)	7.69	69.99	7.33	69.63
CAM-B3LYP/6-31G(d',p')	4.09	68.52	5.06	69.49
CAM-B3LYP/6-31+G(2df,p)				

5.8 69.62 5.09 68.91 CAM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 4.15 68.65 3.31 67.81  
 wB97XD/tzv 80.88 87.25 65.26 71.63 wB97XD/tzvp 19.64 74.03 12.88 67.27  
 wB97XD/qzvp 77.88 87.02 62.65 71.79 G3 8.4 70.72 8.45 70.77 G3B3 7.56 70.47 7.83  
 70.74 G4 7.56 70.44 7.33 70.21 Эксперимент - 68.00 7,9 - С целью получения  
 дополнительных данных по надежности расчетных оценок неопредельных  
 радикалов мы провели расчет всеми использованными методами энтальпии  
 образования радикала  $\text{HC}\equiv\text{C}\cdot$ , для которого имеется относительно более  
 надежная экспериментальная оценка. Полученные результаты представлены в  
 табл. 3. Таблица 3 – Энтальпия образования радикала  $\text{HC}\equiv\text{C}\cdot$  (ккал/моль) Метод  
 $\Delta fH^0$  B3LYP/6-31G(d,p) 141.2 B3LYP/6-31G(d',p) 141.99 B3LYP/6-31G(d'f,p') 139.9  
 B3LYP/6-31+G(2df,p) 141.83 B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 138.73 B98/6-31G(d,p) 142.97  
 B98/6-31G(d',p) 143.86 B98/6-31G(d'f,p') 141.95 B98/6-31+G(2df,p) 142.52 B98/6-  
 311++G(3df,3pd) 139.68 CAM-B3LYP/6-31G(d,p) 142.87 CAM-B3LYP/6-31G(d',p)  
 144.09 CAM-B3LYP/6-31G(d'f,p') 141.63 CAM-B3LYP/6-31+G(2df,p) 142.64 CAM-  
 B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 139.35 G3 136.44 G3B3 134.44 G4 134.52 Эксп. 135.04  
 Интересно, что все методы теории функционала плотности дают завышенные по  
 сравнению с экспериментальными значения энтальпии образования радикала  
 $\text{HC}\equiv\text{C}\cdot$ , т.е. в этом случае тенденция аналогична рассмотренной нами для  
 радикала  $\text{C}_2\text{H}_3$ . Более того, для этого радикала отличие экспериментального и  
 расчетных значений энтальпии образования меньше, чем для радикала  $\text{C}_2\text{H}$ , для  
 которого экспериментальное значение является относительно более надежным.  
 Учитывая это, расчетные оценки энтальпии образования радикала  $\text{C}_2\text{H}$  DFT-  
 методами можно считать завышенными, по меньшей мере, на 4-5 ккал/моль. Эту  
 особенность большинства современных квантово-химических методов следует  
 учитывать при оценке энергий диссоциации. При оценке достоверности  
 расчетных значений  $D(\text{C}-\text{N})$  в нитроэтилене следует учитывать тенденции  
 изменения погрешностей в определении энтальпий образования самого  $\text{H}\dot{\text{N}}$  и  
 $\text{NO}_2$ . Учитывая на основе данных, полученных для большого числа нитроалканов  
 и нитроаренов, что энтальпии исходных нитросоединений и радикалов  $\text{NO}_2$   
 методы G3, G3B3 и G4 передают с экспериментальной точностью, то основная  
 погрешность этих методов может быть связана с завышенным расчетным  
 значением. Энтальпии образования радикала  $\text{C}_2\text{H}_3$ . Эту погрешность мы можем,  
 учитывая сказанное выше, оценить в 4-5 ккал/моль. Поэтому наиболее  
 достоверная оценка  $D(\text{C}-\text{N})$  в нитроэтилене должна находиться в интервале 64-  
 66 ккал/моль. Эта величина на 7-8 ккал/моль выше, чем  $D(\text{C}-\text{N})$  в нитрометане и  
 нитроэтаноле, но на 4-5 ккал/моль ниже, чем в нитробензоле.