

Тематическое направление: Строение и механизм мономолекулярного распада *C*-, *N*-, *O*-нитросоединений. Часть I.
**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ НА СТРУКТУРУ
ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИЙ ГАЗОФАЗНОГО
МОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА *C*-НИТРОСОЕДИНЕНИЙ.**

© Храпковский Григорий Михайлович,^{1*+} Шамов Александр Георгиевич^{1*}
и Шамов Григорий Александрович²

¹Центр новых информационных технологий. Казанский государственный технологический университет.
Ул. К. Маркса, 68. г. Казань 420015. Россия. Тел: (8432) 362075. E-mail: shamov@kstu.ru

²Кафедра органической химии. Казанский государственный университет. Ул. Кремлевская, 18.
г. Казань 420008. Россия. E-mail: grigori.shamov@ksu.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: ароматические нитросоединения, алифатические нитросоединения, термораспад, квантово-химический расчет, механизм, энергия активации.

Резюме

В работе приводятся результаты квантово-химического изучения механизма нерадикального распада ароматических и алифатических *C*-нитросоединений. Неэмпирическим методом ((MP2/6-31G**/3-21G), НМ), а также современным полуэмпирическим методом РМЗ изучены элементарные процессы мономолекулярного распада *o*-нитротолуола (НТ): внутримолекулярный перенос водорода, нитро-нитритная перегруппировка, радикальный отрыв NO₂-группы. По данным НМ наиболее энергетически выгодным является процесс внутримолекулярного переноса водорода. Оценки барьера этого процесса по результатам НМ распада НТ достаточно близки (217.0; 203.9; 207.0 кДж/моль, соответственно). Методом РМЗ изучены указанные выше реакции для *o*-нитроанилина (НА) и *o*-нитрофенола (НФ). Установлено, что наименьший барьер предсказывается для реакции внутримолекулярного переноса водорода. Влияние накопления нитрогрупп исследовано на примере 2,4-динитротолуола (ДНТ) и 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ). Энтальпия активации реакции внутримолекулярного переноса водорода уменьшается незначительно (на 20.5 кДж/моль) в ТНТ по сравнению с НТ, что качественно согласуется с экспериментальными оценками (207±5 кДж/моль и 197±10 кДж/моль соответственно). НМ (MP2/6-31G**/3-21G), а также методом РМЗ рассчитаны ПС реакции β-элиминирования HNO₂ из нитроэтана и *n*-нитропропана. По данным расчета значения геометрических параметров молекул и энтальпий активации реакции, полученные НМ и РМЗ методами, очень близки. Для большого числа алифатических мононитросоединений методом РМЗ определены параметры ПС и значения энтальпий активации. На основе этих результатов рассмотрены некоторые особенности влияния заместителей на изменения структуры ПС и энергии активации реакции газофазного элиминирования HNO₂.