

Тематическое направление: Строение и механизм мономолекулярного распада *C*-, *N*-, *O*-нитросоединений. Часть II.

НОВЫЙ МЕХАНИЗМ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА ДИНИТРОМЕТАНА.

AB INITIO ИССЛЕДОВАНИЯ.

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

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

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

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: термический распад, неэмпирический расчет, *аци*-форма, элиминирование, нитрометан, динитрометан, тринитрометан, вода.

Резюме

Неэмпирическим методом с использованием базиса Daning-Hay с *d*-функциями на тяжелых атомах и процедуры MP2 для учета корреляции электронов, а также полуэмпирическим методом PM3 изучены реакции элиминирования воды от *аци*-форм нитрометана (НМ) и динитрометана (ДНМ). Установлено, что лимитирующей стадией процесса является образование *аци*-форм. Барьер образования *аци*-формы в ДНМ (269.8 кДж/моль) по данным неэмпирического расчета на 46.5 кДж/моль ниже, чем в реакции НМ. По данным PM3 соответствующие барьеры в НМ, ДНМ и тринитрометане (ТНМ) составляют 268.2, 191.9 и 142.5 кДж/моль. Барьеры второй стадии - элиминирования воды для НМ и ДНМ существенно ниже, и составляют по данным *ab initio* 274.0 и 246.0 кДж/моль. По данным PM3 - 181.0 и 175.0 кДж/моль. Проведенное изучение показало, что повышение уровня приближения теории возмущения в рамках процедуры MP x ($x = 2-4$) слабо влияет на величину барьеров изученных процессов. В то же время, величина энтальпии реакций образования *аци*-формы при этом уменьшается и приближается к оценке PM3. Для НМ были получены MP4(DQ) и PM3 значения равные соответственно 72.0 и 50.6 кДж/моль, причем в сравнении с оценкой MP2-расчета, барьер в MP4(DQ) уменьшился на 16.1 кДж/моль. Неэмпирическим методом B3LYP/6-31G(d) рассчитаны барьеры реакции образования *аци*-форм НМ, ДНМ, ТНМ (270.0; 227.8 и 201.7 кДж/моль соответственно. Таким образом, полученные результаты подтверждают значительное снижение барьера реакции образования *аци*-форм полинитрометанов при накоплении в молекулах нитрогрупп. Полученные результаты, представляют интерес, в частности, для понимания закономерностей жидкофазного распада моонитросоединений и ДНМ.