

УДК @@@

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЕРВИЧНЫХ СТАДИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТРИНИТРОМЕТАНА

© 2006 г. В. Г. Киселев*, **, В. Е. Зарко*, Н. П. Грицан*, **

*Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

**Новосибирский государственный университет, Новосибирск

E-mail: gritsan@ns.kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 25.01.2005 г.

Методом теории функционала плотности в варианте гибридного метода B3LYP/6-311G* оптимизированы геометрии нитроформа и некоторых промежуточных продуктов его распада ($\text{CH}(\text{NO}_2)_2$, $\text{CH}(\text{NO}_2)_2\text{ONO}$, $\text{CH}(\text{NO}_2)$, $\text{HC}(\text{O})\text{NO}$) и локализованы переходные состояния реакций диссоциации и изомеризации с их участием. Теплоты образования нитроформа и промежуточных продуктов его распада, а также свободные энергии активации исследованных реакций рассчитаны с использованием современных неэмпирических многоуровневых квантово-химических процедур G2M(CC5) и G2. Константы скорости исследованных реакций в пределе высоких давлений в диапазоне температур от 300 до 2000 К рассчитаны по теории переходного состояния или при использовании ее вариационного аналога.

Тринитрометан (нитроформ, **1**) используется для синтеза некоторых высокоэнергетических материалов и участвует в качестве промежуточного соединения в реакциях разложения. В частности, он образуется при термическом разложении нитроформата гидразина (HNF), перспективного окислителя, входящего в состав твердого ракетного топлива [1–3]. Отметим, что проблема замены перхлората аммония на не содержащий хлора окислитель приобрела в настоящее время большую актуальность в связи с задачей снижения экологического ущерба от запуска твердотопливных ракет. Знание термодинамических характеристик **1** и промежуточных продуктов его разложения, а также констант скорости элементарных стадий с их участием необходимо для построения кинетических моделей сложных процессов горения высокоэнергетических материалов.

Для создания детальных кинетических механизмов горения высокоэнергетических веществ необходимо знать константы скорости всех элементарных реакций. К сожалению, имеющиеся в литературе экспериментальные данные о константах скорости относятся только к малой части реакций, для большей части предполагаемых реакций такая информация обычно отсутствует. Поэтому весьма актуальной является задача теоретического расчета констант скорости, а также их зависимостей от температуры и давления. Для таких расчетов часто используется статистическая теория Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (РРКМ) [4, 5].

Для ее применения, в свою очередь, необходимо знать структуру и свойства реагентов, продук-

тов и переходных состояний в каждой элементарной стадии. Чтобы рассчитывать такие свойства, как теплота образования, высота потенциального барьера, тепловой эффект реакции с точностью, близкой к экспериментальной (~1 ккал/моль), необходимо использовать квантово-химические методы высокого уровня. В последние 10–15 лет с этой целью были созданы сложные многоуровневые теоретические процедуры (например, G1–G3 или G2M [6–9]).

В настоящее время комплексный теоретический подход к исследованию механизмов газофазных реакций с привлечением квантово-химических расчетов высокого уровня и статистических теорий используется рядом исследовательских групп [10–13]. К сожалению, многоуровневые квантово-химические расчеты применимы только к небольшим молекулам, число атомов (за исключением H) в которых меньше или порядка десяти.

В данной работе выполнены расчеты свойств (геометрии, энтальпии образования, частот нормальных колебаний, моментов инерции и т.п.) тринитрометана и ряда предполагаемых промежуточных продуктов, возникающих в процессе его термического разложения. Расчеты проводились с использованием двух многоуровневых процедур с тем, чтобы выбрать из них наиболее оптимальную для рассматриваемой системы. Кроме того, были локализованы переходные состояния и проведена оценка констант скорости в пределе высоких давлений для ряда первичных мономолекулярных реакций изомеризации и диссоциации.

МЕТОДИКИ РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты

Выше отмечалось, что для проведения наиболее точных на настоящий момент квантово-химических расчетов энергетических и термодинамических характеристик используют многоуровневые процедуры, такие как G1 [6], G2 [7], G3 [8] или их модификации (G2M [9]). В ходе вычислений сначала оптимизируют геометрию молекулы и рассчитывают частоты нормальных колебаний с использованием методов низкого уровня (HF, MP2 или теории функционала плотности). Затем, после оптимизации геометрии, вычисляют электронную энергию одним из методов высокого уровня. После этого к электронной энергии добавляют несколько аддитивных поправок, вычисление которых также является довольно трудоемкой задачей.

В настоящей работе расчеты энтальпии образования, свободной энергии активации и других термодинамических характеристик проводили в основном методом G2M(CC5) [9], используя для сравнения результаты, полученные методом G2 [7]. Отличие методики G2M(CC5) от хорошо известной процедуры G2 состоит в следующем:

а) вместо метода MP2 для оптимизации геометрии и метода Хартри–Фока (**ХФ**) для расчета частот колебаний используется метод теории функционала плотности в варианте B3LYP/6–311G(d,p) [14, 15];

б) для учета электронной корреляции применяется метод CCSD(T), а не QCISD(T), как в процедуре G1–G3;

в) в методике G2M(CC5) сокращено количество аддитивных поправок.

Использование в данной работе в основном процедуры G2M(CC5) [9] обусловлено тем, что методы теории функционала плотности более предпочтительны при расчете открытых систем (радикалов, триплетных состояний), так как получаемые в ходе расчета волновые функции обычно не содержат заметного вклада состояний с более высоким спином. При этом расчеты по процедуре G2M требуют существенно меньших затрат времени (примерно в 5 раз) и других компьютерных ресурсов. Все расчеты проведены с использованием пакета программ GAUSSIAN98 [16].

Термодинамические потенциалы, такие как внутренняя энергия (U), энтальпия (H) и свободная энергия Гиббса (G), рассчитывали по стандартным формулам статистической физики с использованием расчетных значений колебательных частот и моментов инерции молекул. Теплоты образования ($\Delta H_{f,298}^{r,\Phi}(M)$) нитроформа и предполагаемых промежуточных продуктов в газообразном состоя-

нии при давлении $P = 1$ атм и температуре $T = 298$ К рассчитывали следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^{r,\Phi}(M) = & E_{\text{эл}}(M) + ZPVE(M) + \\ & + [H_{298}(M) - H_0(M)] - \\ & - \sum_i \{E_{\text{эл}}(X_i) + [H_{298}(X_i) - H_0(X_i)]\} + \\ & + \sum_i \Delta H_{f,298}^0(X_i), \end{aligned} \quad (1)$$

где $E_{\text{эл}}(M)$ – полная электронная энергия молекулы, рассчитанная с использованием многоуровневой методики; $E_{\text{эл}}(X_i)$ – электронная энергия атома i , рассчитанная с помощью той же методики; $ZPVE$ – энергия нулевых колебаний молекулы ($1/2 \sum h \nu_i$); $[H_{298}(M) - H_0(M)]$ – термическая поправка к энтальпии молекулы; $\Delta H_{f,298}^0(X_i)$ – экспериментальное значение энтальпии образования атома i .

Энтальпию образования реагентов, продуктов, промежуточных частиц и переходных состояний при произвольной температуре T и давлении 1 атм вычисляли по формуле, аналогичной (1), в которой $H_{298}(M)$ и $H_{298}(X_i)$ были заменены на $H_T(M)$ и $H_T(X_i)$.

Оценки констант скорости и их температурных зависимостей

Если на поверхности потенциальной энергии (**ППЭ**) имеется седловая точка, отвечающая переходному состоянию, константы скорости мономолекулярных реакций распада или изомеризации рассчитывали для случая высоких давлений по теории переходного состояния:

$$k_{\infty}(T) = \alpha \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}(T)}{kT}\right), \quad (2)$$

где α – статистический фактор (число эквивалентных реакционных каналов), ΔG^{\ddagger} – свободная энергия активации в стандартном состоянии.

В случае, когда на сечении поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции (s) не имеется барьера, что характерно для реакций распада молекул на радикалы или для обратной реакции рекомбинации радикалов, применяли каноническую вариационную теорию переходного состояния (**КВТПС**) [5, 17]. Согласно этой теории, за переходное состояние принимается точка s^{\ddagger} на сечении ППЭ вдоль координаты реакции, в

которой достигается максимальная величина свободной энергии активации $\Delta G^0(T, s)$:

$$\Delta G^\ddagger(T) = \max_s(\Delta G^0(T, s)). \quad (3)$$

Сечение ППЭ рассчитывали методом UB3LYP/6-311G(d,p) (с использованием процедуры guess = mix), варьируя разрываемую связь (C–N или C–O) в интервале 1.5–3.5 Å с шагом 0.1 Å. Для каждой длины разрываемой связи все остальные геометрические параметры полностью оптимизировали. Для каждой структуры рассчитывали $(3N - 7)$ колебательных частот нормальных координат, ортогональных координате реакции. Эти колебательные частоты и рассчитанные для каждой структуры моменты инерции использовали для вычисления $\Delta G_{\text{B3LYP}}^0(T, s)$. В отличие от сечения ППЭ, на сечении поверхности свободной энергии всегда имеется максимум. Именно конфигурация s^\ddagger , отвечающая этому максимуму, принимается за переходное состояние в вариационной теории. Такие расчеты проводили для серии температур в интервале 298–2000 К с шагом 250 К, и для каждой из температур находили соответствующий максимум $\Delta G_{\text{B3LYP}}^\ddagger(T)$. После этого полную электронную энергию для каждой из структур переходного состояния $s^\ddagger(T)$ пересчитывали, используя процедуру G2M(CC5), и находили уточненные значения свободной энергии активации:

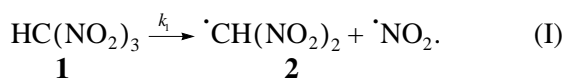
$$\Delta G_{\text{G2M}}^\ddagger(T) = \Delta G_{\text{B3LYP}}^\ddagger(T) + E_{\text{эл}}(\text{G2M}) - E_{\text{эл}}(\text{UB3LYP}). \quad (4)$$

Температурные зависимости констант скорости реакций диссоциации в пределе высоких давлений рассчитывали по формуле (2), используя значения свободной энергии активации, рассчитанные по формуле (4). Полученные зависимости затем были аппроксимированы уравнением Аррениуса

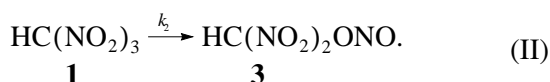
$$k = A \exp(-E_a/RT). \quad (5)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

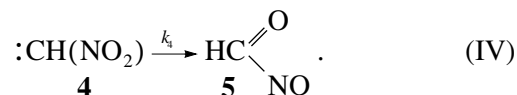
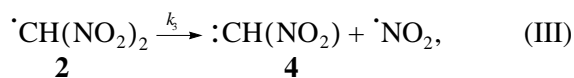
Первичной реакцией при термическом разложении **1** является его диссоциация [18]:



С диссоциацией, как и в случае мономолекулярного распада нитрометана [18–20], может конкурировать реакция изомеризации **1** в нитрит **3**:



Помимо реакций исходного соединения **1** в настоящей работе рассмотрены также диссоциация радикала **2** на радикал $\cdot\text{NO}_2$ и карбен **4** в синглетном состоянии (III) и последующая изомеризация синглетного карбена в альдегид **5** (IV):



Расчеты теплот образования

Прежде чем приступить к расчетам переходных состояний и/или сечений ППЭ для реакций (I)–(IV), мы рассчитали энтальпии образования нитроформа и ряда предполагаемых промежуточных продуктов его термического распада. Для этого использовали две многоуровневые квантово-химические процедуры с целью выбора наиболее оптимальной из них для рассматриваемой системы. Были также рассчитаны теплоты образования ряда более простых нитропроизводных метана, экспериментальные значения которых известны из литературы. Все расчетные значения теплот образования относятся к газовой фазе. В тех случаях, когда стандартным является конденсированное состояние вещества, для сравнения были использованы экспериментальные значения теплоты образования, пересчитанные из данных для жидкой или твердой фазы с учетом теплоты испарения или сублимации. Результаты расчетов и экспериментальные величины приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что методика G2 позволяет рассчитать энтальпию образования нитросоединений с неплохой точностью (~1 ккал/моль). Исключение составляет только рассматриваемый в данной работе нитроформ. Однако и экспериментальные значения для нитроформа также очень сильно различаются. Поэтому мы оценивали этот параметр, исходя также из расчетного значения энтальпии изодесмической реакции (V), т.е. реакции, в ходе которой количество одностепенных связей не изменяется:



Энтальпию правильно выбранных изодесмических реакций удается рассчитать с высокой точностью уже при использовании методов достаточно низкого уровня. Например, энтальпия реакции (V) при расчете методами B3LYP/6-311G(d,p), G2M(CC5) и G2 оказалась равной соответственно 5.6, 4.0 и 3.8 ккал/моль. Рассчитанная с использованием энтальпии реакции (V) величина теплоты образования **1** (–5.2 и –7.7 ккал/моль, табл. 1) заметно меньше большинства эксперимен-

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные значения теплоты образования в газовой фазе нитропроизводных метана и ряда интермедиатов реакций их распада при давлении 1 атм и температуре 298 К

Молекула	$\Delta H_{f, 298}^{г.ф.}$, ккал/моль		
	метод G2M(CC5)	метод G2	эксперимент
*NO	19.9	21.1	21.6 [9]
*NO ₂	6.1	7.4	7.9 [9]
CH ₂ (NO ₂) ₂	-19.5	-15.4	-14.2 ± 0.2 [21]
CH ₃ NO ₂	-22.6	-20.5	-19.3 ± 0.3 [21]
CH(NO ₂) ₃	-11.5	-6.2	-16.8 [22]
	-5.2 ^a		-0.2 ± 0.5 [23]
	-7.7 ^b		-3.2 ± 0.8 [24]
CH(NO ₂) ₂ ONO	-23.2	-17.0	5.8 [25]
C(NO ₂) ₂ NOOH	7.1	13.5	–
*CH(NO ₂) ₂	33.9	37.0	–
*C(NO ₂)NOOH	65.3	67.6	33.2; 37.5 [18]
CH(NO ₂)	77.3	–	–
HC(O)NO	-0.4	-2.8	–
HC(O)NO ₂	-38.0	-34.9	–
C(NO ₂)NO	57.5	59.0	–

^{a,б} Оценка, сделанная на основе расчетной величины энтальпии изодесмической реакции (V) и экспериментальных значений энтальпии образования CH₃NO₂ и CH₂(NO₂)₂, по данным [23] (a) и [24] (б).

тальных значений и, в свою очередь, близка к значению, рассчитанному по методу G2 (-6.2 ккал/моль). Таким образом, экспериментальные данные об энтальпии образования нитроформа нуждаются в дальнейшем уточнении.

Из анализа табл. 1 следует также, что использование процедуры G2M(CC5) приводит к систематической недооценке теплоты образования исследованных молекул по сравнению как с экспериментом, так и с данными, полученными по методике G2. При этом отклонения увеличиваются примерно аддитивно (на 1.5–2 ккал/моль) по мере возрастания числа NO₂-групп в молекуле. Поэтому следует ожидать, что точность расчета тепловых эффектов, свободной энергии активации и энтальпии активации исследуемых реакций будет заметно выше. Например, тепловой эффект реакции (I) при 298 К, рассчитанный методом G2M(CC5), составляет 51.5 ккал/моль, а методом G2 – 50.6 ккал/моль.

При расчете интересующих нас величин с помощью процедуры G2M(CC5) ошибки частично компенсируются и время расчета (по сравнению с G2) существенно уменьшается. Кроме того, значительный интерес в данной работе представляли реакции с участием радикальных частиц, для которых расчеты методом ХФ и по теории возмущений (MP2) могут приводить к большим по-

грешностям. Поэтому нами была выбрана методика G2M(CC5).

Расчеты структуры переходных состояний (или сечений ППЭ) и констант скорости реакций в пределе высоких давлений

Как отмечалось ранее, реакции распада на радикалы являются безбарьерными. Поэтому для расчета констант скорости таких реакций необходимо использовать каноническую вариационную теорию переходного состояния (КТПС) и, следовательно, проводить расчет сечения ППЭ.

1. Расчет константы скорости диссоциации нитроформа (I). На рис. 1 показано сечение ППЭ для реакции (I). Расчеты были проведены методом UB3LYP/6–311G(d,p) при варьировании длины связи C–N и полной оптимизации по всем остальным координатам. Как и следовало ожидать, на сечении отсутствует максимум и, соответственно, на ППЭ отсутствует седловая точка.

На рис. 1 приведена также зависимость от координаты реакции свободной энергии Гиббса при 298 К. Как видно, на этой зависимости уже имеется максимум. Структура, отвечающая максимуму свободной энергии, в соответствии с вариационной теорией, принимается за переходное состояние при данной температуре.

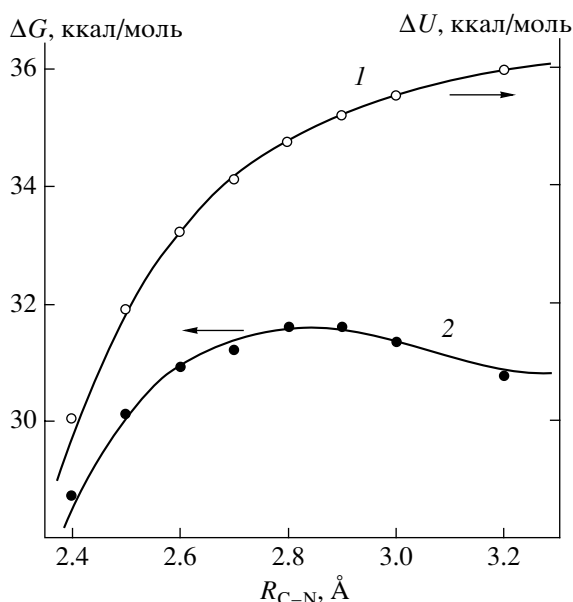


Рис. 1. Рассчитанные методом B3LYP/6-311G** сечение ППЭ для реакции (I) (1) и изменение свободной энергии (2) в зависимости от координаты реакции.

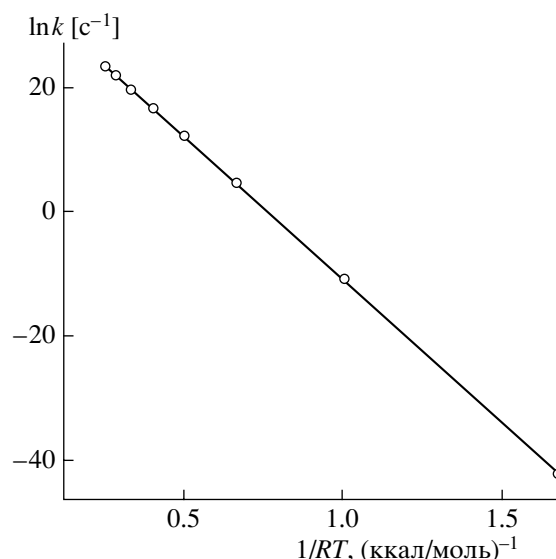


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции (I) в пределе высоких давлений от температуры в координатах уравнения Аррениуса.

Аналогичные расчеты сечения ППЭ были выполнены при различных температурах в интервале 298–2000 К с шагом 250 К. Полученные значения свободной энергии активации уточнялись в соответствии с формулой (4). Найденные таким образом величины свободной энергии активации при температурах от 298 до 2000 К лежат в интервале 43.5–36.1 ккал/моль.

В пределе высоких давлений (формула (2)) была рассчитана температурная зависимость константы скорости реакции (I). Из рис. 2 видно, что она неплохо описывается законом Аррениуса (5). В табл. 2 приведены соответствующие ей параметры уравнения Аррениуса (предэкспоненциальный множитель A и энергия активации E_a) и указан интервал изменения константы скорости в исследуемом температурном интервале. Рассчитанная величина параметра $A = 10^{15.3 \pm 0.1} \text{ c}^{-1}$ неплохо согласуется с величиной $A = 10^{15.6} \text{ c}^{-1}$, принятой в литературе для простых реакций диссоциации C–N-связи [20].

2. Расчет константы скорости реакции изомеризации нитроформа (II). Теплота образования изомера нитроформа, нитрита **3**, оказалась существенно ниже ($\Delta H_{f,298}^{\text{r.ф.}} = -23/2$ ккал/моль) соответствующей величины для самого нитроформа. Иными словами, в газовой фазе молекула **3** является термодинамически более предпочтительной, чем **1**. Кроме того, известно, что в случае мономолекулярного распада нитрометана и других нитроалканов реакция изомеризации в соответствующий нитрит конкурирует с реакцией диссоциации [18–20]. В связи с этим необходимо провести вычисление константы скорости реакции изомеризации (II) и сравнить ее с k_1 .

Нами было локализовано переходное состояние данной реакции, геометрическая структура которого представлена на рис. 3. Было подтверждено (с помощью процедуры IRC), что найденная структура действительно отвечает седловой точке на пути между реагентом **1** и продуктом **3**.

Таблица 2. Расчетные значения свободной энергии активации, констант скорости и параметров уравнения Аррениуса для реакций (I)–(III) при температурах 298 и 2000 К, полученные с использованием общепринятой или вариационной теории переходного состояния и результатов расчетов методом G2M

Реакция	$\Delta G_{\text{G2M}}^{\ddagger}$, ккал/моль		$\lg k$, (c^{-1})		$\lg A$, (c^{-1})	E_a , ккал/моль
	298 К	2000 К	298 К	2000 К		
(I)	43.5	36.1	–18.4	10.2	15.3 ± 0.1	46.2 ± 0.2
(II)	75.0	75.1	–41.8	5.4	13.7 ± 0.1	76.4 ± 0.4
(III)	43.8	21.4	–18.8	11.6	16.9 ± 0.1	49.1 ± 0.2

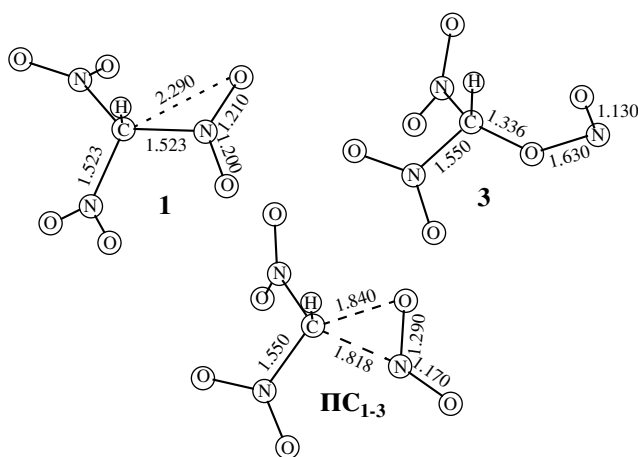


Рис. 3. Рассчитанные методом V3LYP/6-311G** геометрии (длины связи указаны в Å) тринитрометана (1), изомерного ему нитрита (3) и переходного состояния реакции изомеризации 1 в 3 (ПС₁₋₃).

На рис. 3 показаны также рассчитанные геометрии нитроформа и продукта 3. Отметим, что ранее неоднократно выполнялись расчеты переходного состояния при нитро-нитритной перегруппировке нитрометана [19, 26, 27]. В работе [19] геометрию переходного состояния рассчитывали различными методами (PM3, HF, V3LYP, CASSCF и MP2), и все они приводили к сходной структуре переходного состояния. Отметим, что геометрия фрагмента CNO₂ в рассчитанном нами переходном состоянии (рис. 3) близка к той, которая найдена для переходного состояния изомеризации нитрометана [19].

Из рис. 3 видно, что согласно расчетам связь O–N в нитрите 3 заметно длиннее (1.63 Å), чем можно было ожидать, исходя из характерных значений. При этом расчеты методом ХФ приводят к “нормальной” длине O–N-связи (1.395 Å). Однако длина этой связи при расчете методом MP2 оказывается даже больше (1.715 Å), чем при расчете методом V3LYP. По-видимому, действительно, в нитрите связь O–N должна быть аномально длинной. Обусловлено это стерическими напряжениями в молекуле. Отметим, что все использованные расчетные методы дают нормальную длину O–N-связи в нитрите CH₃ONO (ХФ – 1.336 Å, MP2 – 1.415 Å, V3LYP – 1.434 Å), согласующуюся с экспериментальной величиной (1.418 Å [28]).

Несмотря на то, что реакция (II) является экзотермической, ее активационный барьер оказался очень высоким (табл. 2). Свободная энергия активации при 298 К составляет, например, 75.0 ккал/моль. Соответственно константа скорости реакции в пределе высоких давлений, например, при 2000 К, равна $k_2 = 3.9 \times 10^4 \text{ c}^{-1}$. Это на ~5 порядков меньше константы скорости диссоциации (k_1) при той же температуре. Таким образом, данный канал реак-

ции не должен играть существенной роли в процессах разложения нитроформа, что согласуется с имеющимися представлениями [18].

3. Расчет константы скорости распада радикала $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{NO}_2)_2$ (III). В отличие от реакции (I) распада молекулы 1 на два радикала, в данном случае происходит распад радикала на радикал и синглетную частицу (синглетный карбен). Тепловой эффект этой реакции (ΔH_{298}) составляет 49.5 ккал/моль (метод G2M(CC5)). Расчеты показали, что в данной реакции существует энергетический барьер. Переходное состояние было локализовано методом V3LYP/6-311G(d,p), и далее величина барьера реакции была уточнена по методике G2M(CC5).

Свободную энергию активации при различных температурах рассчитывали, используя конфигурацию переходного состояния, отвечающую седловой точке на ППЭ. Константу скорости реакции (III) в интервале температур 298–2000 К в пределе высоких давлений (k_3) находили по формуле (2). Полученные температурные зависимости затем были аппроксимированы уравнением Аррениуса (5). Соответствующие величины A и E_a приведены в табл. 2.

4. Расчет константы скорости изомеризации синглетного карбена (IV). Одним из продуктов реакции (III) является синглетный карбен 5. Хорошо известно, что в карбене существуют два достаточно близко расположенных нижних электронных состояния – синглетное и триплетное [29, 30]. При этом для простейшего карбена, метилена CH₂ и ряда его производных основным состоянием является триплетное [29], для других карбенов, например, галогенкарбенов, основное состояние – синглетное [30].

Нами проведены расчеты электронной структуры карбена CHNO₂ как в триплетном, так и в синглетном электронных состояниях методом V3LYP/6-311G(d,p). Отметим, что свойства карбенов неплохо описываются в рамках теории функционала плотности – часто даже лучше, чем другими, более трудоемкими методами [31, 32].

Согласно нашим расчетам, основным состоянием карбена CHNO₂ является синглетное. Энергия триплетного состояния выше на 6.8 ккал/моль, поэтому образование и реакции триплетного карбена в данной работе не рассматриваются.

Нами была рассмотрена реакция (IV) изомеризации синглетного карбена CHNO₂. В табл. 3 приведены рассчитанные различными квантово-химическими методами величины теплового эффекта и свободной энергии активации данной реакции.

Видно, что реакция изомеризации (IV) сильно экзотермична, и поэтому ее активационный барьер очень низок. В расчете по методу G2M(CC5) величина свободной энергии активации оказа-

Таблица 3. Рассчитанные различными методами величины теплового эффекта и свободной энергии активации реакции (IV)

Метод	$\Delta H_p(298 \text{ K})$, ккал/моль	$\Delta G^\ddagger(298 \text{ K})$, ккал/моль
V3LYP/6-311G(d,p)	-74.8	0.25
CCSD(T)/6-311G(d,p)	-82.6	0.59
G2M(CC5)	-77.9	-0.68

лась даже отрицательной. Это свидетельствует о том, что при изомеризации карбена энергетический барьер должен быть либо незначительным (≤ 1 ккал/моль), либо вообще отсутствовать и, следовательно, реакция является чрезвычайно быстрой ($k_4 \approx 10^{12} - 10^{13} \text{ c}^{-1}$).

Таким образом, установлено, что первичной стадией разложения нитроформа **1** является его распад на радикалы $\dot{\text{N}}\text{O}_2$ и $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{NO}_2)_2$ по реакции (I). Изомеризация нитроформа (канал (II)) не имеет существенного значения. Далее радикал $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{NO}_2)_2$ распадается с образованием $\dot{\text{N}}\text{O}_2$ и карбена в синглетном состоянии, который очень быстро изомеризуется в $\text{HC}(\text{O})\text{NO}$. В дальнейшем мы предполагаем осуществить расчет констант скорости рассмотренных реакций в широком диапазоне давлений с использованием вместо ТПС или ее вариационного аналога кинетических схем теории РРKM [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Louwers J., van der Heijden A.E.D.M. EP 0 959 085. May 20, 1998.
- Schoyer H.F.R., Welland-Veltmans W.H.M., Louwers J., Korting P.A.O.G., van der Heijden A.E.D.M., Keizers H.L.J., van der Berg R.P. // J. Propulsion and Power. 2002. V. 18. № 1. P. 131.
- Schoyer H.F.R., Welland-Veltmans W.H.M., Louwers J., Korting P.A.O.G., van der Heijden A.E.D.M., Keizers H.L.J., van der Berg R.P. // J. Propulsion and Power. 2002. V. 18. № 1. P. 138.
- Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975.
- Holbrook K., Pilling M., Robertson S. Unimolecular reactions. L.: Wiley, 1996.
- Pople J.A., Head-Gordon M., Fox D., Raghavachari K., Curtiss L.A. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 10. P. 5622.
- Curtiss L.A., Raghavachari K., Trucks G.W., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 11. P. 7221.
- Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Rassolov V., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 11. P. 7764.
- Mebel A.M., Morokuma K., Lin M.C. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 17. P. 7414.
- Diau E.W.G., Lin M.C. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 17. P. 6589.
- Hsu C.-C., Mebel A.M., Lin M.C. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 6. P. 2346.
- Kim G.S., Nguyen T.L., Mebel A.M., Lin S.H., Nguyen M.T. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. № 11. P. 1788.
- Zhu R.S., Lin M.C. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 20. P. 10667.
- Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
- Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 98, Revision A.6. Gaussian, Inc., Pittsburgh (PA), 1998.
- Garrett B.C., Truhlar D.G. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 1593.
- Назин Г.М., Манелис Г.Б. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 4. С. 327.
- Храповский Г.М., Николаева Е.В., Чачков Д.В., Шапов А.Г. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74. № 6. С. 983.
- Wodtke A. M., Hints E. J., Lee Y. T. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 3549.
- Кнобель Ю.К., Мирошниченко Е.А., Лебедев Ю.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 3. С. 485.
- Melius C.F. // J. Physique IV. 1995. V. 5. С4. P. 535.
- Мирошниченко Е.А., Лебедев Ю.А., Шевелев С.А., Гулевская В.И., Файнзильберг А.А., Апин А.Я. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 6. С. 1477.
- Carpenter G.A., Zimmer M.F., Baroody E.E., Robb R.A. // J. Chem. Eng. Data. 1970. V. 15. P. 553.
- Matyushin Y.N., Lebedev V.P., Miroshnichenko E.A., Kostina L.M., Inozemcev Y.O. // Energetic Materials. Analysis, Diagnostics and Testing. Mat. 31 Intern. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe, 2000. P. 51.
- Николаева Е.В., Шапов А.Г., Храповский Г.М. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. тезисов. М.–Казань–Йошкар-Ола, 2000. С. 117.
- McKee M.L. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 5784.
- van der Veken B.J., Maas R., Guirgis G.A., Stidham H.D., Sheeham T.G., Durig J.R. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 4029.
- Matzinger S., Fulscher M. P. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 10747.
- Schwartz R.L., Davico G.E., Ramond T.M., Lineberger W.C. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 8213.
- Poutsma J.C., Nash J.J., Paulino J.A., Squires R.R. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 4686.
- Cramer C.J., Truhlar D.G., Falvey D.E. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 12338.