

## АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ПЕРВИЧНОГО АКТА ГАЗОФАЗНОГО МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА ИЗОМЕРНЫХ МОНО-, ДИ- И ТРИНИТРОФЕНОЛОВ

Николаева Е.В., Храпковский Г.М., Шамов А.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68. e-mail: nikol\_ek@mail.ru*

Методом ВЗЛР/6-31+G(df,p) был изучен ряд механизмов первичного акта газофазного мономолекулярного распада всех изомерных моно- (НФ), ди- (ДНФ), и тринитротолуолов (ТНФ): радикальные отрывы групп  $\text{NO}_2^{\cdot}$  и  $\text{CH}_3^{\cdot}$ ; нитро-нитритные перегруппировки, образование изомерных замещенных 7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-п-ол-8-оксидов (п – положение группы OH). Для НФ с орто-расположением групп  $\text{CH}_3^{\cdot}$  и  $\text{NO}_2^{\cdot}$  (2-НФ, 2,3-, 2,4-, 2,5- и 2,6-ДНФ, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5- и 2,4,6-ТНФ) исследовались реакции образования *аци*-форм. Для НФ, имеющих соседние нитрогруппы, изучались также процессы образования изомерных замещенных 1,4-диоксо-1,4-дигидро-2,3,1,4-бензодиоксавифзин-1,4-дииумов (2,3- и 3,4-ДНФ, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5- и 3,4,5-ТНФ). Было установлено, что для о-замещенных нитрофенолов наиболее энергетически выгодным механизмом первичного акта является реакция образования <sup>anti</sup>-форм. Перенос атома водорода от кислорода гидроксильной группы к кислороду группы  $\text{NO}_2$  и его поворот вокруг связи NO в группе  $=\text{N}(\text{O})\text{OH}$  проходит в одну стадию.

На данный момент времени нами наиболее изучен механизм распада о-нитрофенола. Для него лимитирующими являются вторичные процессы. Также, как и для о-нитротолуола [1], для о-нитрофенола возможно вращение группы  $=\text{N}(\text{O})\text{OH}$  вокруг двойной связи, а не более естественный процесс переноса атома водорода между кислородами в указанной группе. Однако пока не найден энергетически приемлемый механизм дальнейшего разложения *аци*-формы о-НФ. Все возможные исследованные нами пути развития реакции имеют значительно превышающие экспериментальное значения энергетические барьеры. Это же относится и ко всевозможным альтернативным механизмам первичного акта термодеструкции о-НФ.

### Литература

1. Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, Изв. АН. Сер. хим., 2018. № 2. С. 274 [E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2018, 67 (2), 274].