

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТООКИСЛЕНИЯ ГИДРАЗИНОВ
ТРИПЛЕТНЫМИ НИТРОСОЕДИНЕНИЯМИ:
DFT – АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ СУБСТРАТА И ОКИСЛИТЕЛЯ
НА МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ**

Семейкин А.С., Зеленцов С.В.

Нижегородский государственный университет
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

Алкильные производные гидразина, в частности несимметричный диметилгидразин (НДМГ), относятся к классу стойких супертоксикантов, что обуславливает высокую актуальность разработки эффективных методов их утилизации. Перспективной альтернативой традиционным подходам является фотохимическое окисление с использованием нитросоединений в триплетном состоянии (HNO_2 , MeNO_2 , PhNO_2).

Ранее нами был изучен механизм окисления НДМГ триплетными нитросоединениями [1]; однако для установления количественных корреляций «структура-свойство» необходим системный анализ и выявление общих закономерностей влияния структуры реагентов на механизм и энергетику процесса.

Квантово-химические расчеты выполняли в программном пакете Gaussian 09 методом функционала плотности (DFT) с использованием различных базисных наборов. Для учета обменно – корреляционных эффектов применялись гибридные функционалы: B3LYP, CAM-B3LYP, B3PW91 и ω B97XD. Сравнительный анализ показал, что для описания рассматриваемых систем оптимальным является метод B3LYP/6-311G++(d,p), обеспечивающий наилучшее соответствие экспериментальным данным по геометрическим параметрам реагентов

Проведен сравнительный анализ энергий активации для ряда гидразинов различного строения. При переходе от N_2H_4 к CH_3NHNH_2 ΔG^\ddagger снижается с 73,4 до 55,2 кДж/моль, что сопровождается уменьшением угла атаки N–O–N со $162,9^\circ$ до $126,3^\circ$. Максимальное значение энергии активации зафиксировано для НДМГ (100,1 кДж/моль), что обусловлено значительными стерическими препятствиями [1]. Установлено, что наименьший барьер реакции как с гидразином, так и с НДМГ [1] соответствует HNO_2 (125,6 и 99–111 кДж/моль соответственно), что обусловлено минимальными стерическими требованиями атома водорода. Для метил- и фенилзамещенных нитросоединений значения ΔG^\ddagger выше и составляют 137,7 и 128,9 кДж/моль для реакции с гидразином. Анализ распределения спиновой плотности в переходных состояниях демонстрирует общую закономерность. Независимо от природы заместителей как в гидразиновом субстрате, так и в нитросоединении-окислителе, максимальная спиновая плотность локализована на атомах кислорода ($\rho = 0.58\text{--}0.69$) и азота ($\rho = 0.69\text{--}0.81$) формирующегося нитрозофрагмента. Для всех рассмотренных систем установлен ряд $\rho(\text{N}^*) > \rho(\text{O}) > \rho(\text{N})$ (где N^*/N - атом в составе нитрогруппы/гидразина), подтверждающий бирадикальный характер процесса, исключаящий механизм с переносом заряда.

1. Semeikin A.S., Zelentsov S.V. High Energy Chem., 2025, v. 59, № 5, pp. 466–470.