

## Термохимия нитрозооксидов. Расчёт энтальпии образования.

*Птицына Анна Александровна*

*Магистрант*

*Башкирский Государственный Университет*

Нитрозооксиды - соединения, обладающие большой реакционной способностью - впервые были обнаружены с помощью электронной и ЭПР-спектроскопии в низкотемпературных стеклюющихся матрицах. Настоящая работа посвящена исследованию термохимии нитрозооксидов.

В данной работе было найдено два локальных минимума энергии для молекул типа RNOO на синглетной поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и три минимума - на триплетной ППЭ.

Геометрические характеристики молекулы HNOO на синглетной и триплетной ППЭ.

На синглетной ППЭ							
Соединение	R(H-N), Å	R(N-O), Å	R(O-O), Å	NOO, град.	HNO, град.	HNOO, град.	E(отн.), кДж/моль
<i>Цис-</i>	1.038	1.266	1.303	119.7	105.3	0.0	0.0
<i>Транс-</i>	1.030	1.288	1.288	116.3	101.0	180.0	7.88
На триплетной ППЭ							
Соединение	R(H-N), Å	R(N-O), Å	R(O-O), Å	NOO, град.	HNO, град.	HNOO, град.	E(отн.), кДж/моль
<i>Гош-</i>	1.032	1.409	1.328	109.3	102.1	34.9	0
<i>Транс(1)-</i>	1.033	1.422	1.325	107,8	98.8	180.0	2.63
<i>Транс(2)-</i>	1.028	1.361	1.353	113.7	98.5	180.0	44.63

Обнаружено, что связь N-O *транс(1)-* конформера нитрозооксидов на триплетной ППЭ имеет длину 1.422 Å, и фактически является одинарной. Также выявлено отсутствие *цис-* конформера на триплетной ППЭ, и присутствие *гош-* конформера, который в свою очередь отсутствует на синглетной ППЭ.

Были рассчитаны энтальпии образования ряда соединений типа RNOO на триплетной и синглетной поверхностях потенциальной энергии.

### Энтальпии образования RNOO

$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль, (на синглетной ППЭ)					
Соединение	HNOO	CH <sub>3</sub> NOO	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NOO	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NOO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NOO
<i>Цис-</i>	202.4	150.0	115.2	88.9	274.7
<i>Транс-</i>	211.7	170.6	136.2	109.3	272.1
$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль, (на триплетной ППЭ)					
Соединение	HNOO	CH <sub>3</sub> NOO	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NOO	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NOO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NOO
<i>Гош-</i>	287.5	234.9	199.7	173.5	-
<i>Транс(1)-</i>	291.4	241.3	203.6	177.5	-

Установлено, что различие энтальпий образования *цис-* и *транс-* форм нитрозооксида с алкильными заместителями не менее 20 кДж/моль, причём *цис-* форма более стабильна. Что же касается фенилзамещённого нитрозооксида, то разница энтальпий образования близка к 2 кДж/моль, и более устойчивым является *транс-* конформер.

Также энтальпии образования рассчитывались методом изодесмических реакций.

Результаты оценки энтальпии образования двумя различными методами различаются на малую величину, что показывает пригодность метода ИДР для расчёта нитрозооксидов.

Все расчёты проводились с помощью программы Gaussian 98 методом UB3LYP, с использованием базисных наборов 6-311++G(3df,2p) и 6-311G(d).

Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП Минобрнауки РФ

«Развитие научного потенциала высшей школы, код проекта РНП.2.2.1.1.6332.