

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені В.Н. КАРАЗІНА



**СВЯТЕНКО ЛЮДМИЛА КОСТЯНТИНІВНА**

УДК 547.546+547.879+541.124

**РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ НІТРОАРОМАТИЧНИХ СПОЛУК І  
ЦИКЛІЧНИХ НІТРОАМІНІВ.  
КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ**

02.00.03 – органічна хімія

**Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук**

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Дніпровському національному університеті імені Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України.

**Науковий консультант:** доктор хімічних наук, професор,  
**Оковитий Сергій Іванович**,  
Дніпровський національний університет  
імені Олеся Гончара МОН України,  
проректор з наукової роботи

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор,  
**Обушак Микола Дмитрович**  
Львівський національний університет  
імені Івана Франка МОН України,  
завідувач кафедри органічної хімії;

доктор хімічних наук, професор,  
**Швед Олена Миколаївна**  
Донецький національний університет  
імені Василя Стуса МОН України,  
професор кафедри неорганічної, органічної  
та аналітичної хімії;

доктор хімічних наук,  
старший науковий співробітник,  
**Роженко Олександр Борисович**  
Інститут органічної хімії НАН України,  
завідувач відділу фізико-хімічних досліджень.

Захист відбудеться 13 травня 2021 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4).

Автореферат розісланий «08» квітня 2021 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Олександр КИРИЧЕНКО

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Нітроароматичні сполуки і циклічні нітроаміни широко використовуються у виробництві ліків, барвників, вибухових речовин і являють собою групу речовин-забруднювачів, які потрапляють у навколишнє середовище під час виробництва, зберігання, транспортування, використання, знешкодження. Розповсюдження даних речовин у ґрунтах та природних водах може викликати різноманітні екологічні наслідки, що обумовлено експериментально встановленою токсичністю їх для живих організмів. Тому дослідження властивостей нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів, які відповідають за їх розповсюдження у навколишньому середовищі і можливі шляхи трансформації, становить безперечний інтерес.

З появою квантово-хімічних методів значно розширилися можливості одержання інформації про властивості сполук, яку важко, або навіть неможливо отримати експериментально. Важливою характеристикою нітроароматичних сполук та циклічних нітроамінів є їх здатність до окисно-відновної трансформації, яка є основним шляхом перетворення даних сполук у навколишньому середовищі. Велика кількість існуючих теоретичних схем дає різні похибки розрахунку окисно-відновних потенціалів для різних класів сполук, тож актуальним є питання вибору такого теоретичного підходу, який забезпечить коректне відтворення та передбачення потенціалів окиснення і відновлення нітроароматичних сполук та циклічних нітроамінів. Оскільки дані речовини можуть перебувати у навколишньому середовищі як у гідратованому так і адсорбованому стані, то дослідження зв'язку між формою існування сполуки і значенням її потенціалів окиснення і відновлення є необхідною умовою для передбачення здатності даних речовин до окисно-відновних перетворень.

На сьогоднішній день гостро стоїть питання розробки ефективних методів утилізації нітроароматичних сполук та циклічних нітроамінів. Ці методи повинні бути швидкими, пов'язаними з реакціями трансформації нітросполук до нетоксичних кінцевих продуктів через утворення нетоксичних інтермедіатів. Реакції гідролізу, окиснення, відновлення нітроароматичних сполук та циклічних нітроамінів є процесами, які активно досліджуються на предмет застосування для утилізації даних сполук. Квантово-хімічні розрахунки є джерелом інформації про геометричні й енергетичні характеристики всіх структур, що відповідають критичним точкам на поверхні потенційної енергії реакцій, включаючи вихідні речовини, інтермедіати, перехідні стани та продукти хімічних перетворень. Тож, очевидно, що моделювання механізму і кінетики реакцій гідролізу, окиснення, відновлення нітроароматичних сполук та циклічних нітроамінів за різних умов, а також залежності швидкості процесу від різних факторів є актуальним.

Процеси перетворення нітроароматичних сполук та циклічних нітроамінів до кінцевих продуктів є багатостадійними. Очевидно, що для коректного розрахунку кінетики усього процесу необхідно врахувати енергетичні параметри кожної стадії. Тож актуальним є розробка ефективного підходу для моделювання кінетики багатостадійної реакції.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана в рамках держбюджетної теми “Конструювання N,O,S-вмісних гетероциклів із залученням нових каталітичних систем. Експериментальне та теоретичне дослідження” (№ державної реєстрації 0119U100724), у якій дисертантка була виконавцем.

**Мета і завдання дослідження.** Мета роботи – розробити теоретичні підходи до вивчення механізмів і кінетики реакцій нітроароматичних сполук та циклічних нітроамінів, що дозволить прогнозувати методи ефективного вилучення їх з навколишнього середовища.

Комплексне дослідження означеної проблеми вимагало розв'язання таких завдань:

1. Серед методів квантової хімії виокремити порівняно нетрудомісткі наближення і розрахункові схеми, які дозволяють коректно описувати хімічну поведінку нітроароматичних сполук та циклічних нітроамінів.

2. Проаналізувати вплив стану нітроароматичних сполук та циклічних нітроамінів (гідратований, адсорбований) на здатність до окисно-відновних перетворень.

3. Розробити ефективний підхід для прогнозу кінетики багатостадійних реакцій.

4. Змодельовати механізм реакцій лужного гідролізу, відновлення за допомогою нітроредуктаз, окиснення за допомогою синглетного кисню і гідроксид-радикалу для окремих представників нітроароматичних сполук та циклічних нітроамінів.

5. Змодельовати кінетичні криві для реакцій лужного гідролізу нітросполук. Проаналізувати вплив структури сполук, а також умов реакції на перебіг процесу гідролізу.

**Об'єкт дослідження:** нітроароматичні сполуки і циклічні нітроаміни.

**Предмет дослідження:** потенціали відновлення і окиснення, механізм реакцій лужного гідролізу, відновлення за допомогою нітроредуктаз, окиснення за допомогою синглетного кисню та гідроксид-радикалу, кінетика реакцій лужного гідролізу.

**Методи дослідження:** для розрахунку хвильової функції, геометричних та енергетичних параметрів сполук та перехідних станів реакцій використовувався квантово-хімічний метод теорії функціонала густини (DFT); вплив розчинника врахований методом континуума, що поляризується (PCM) та сольватаційною моделлю, яка базується на електронній густині (SMD).

**Наукова новизна одержаних результатів.**

Систематичний пошук теоретичних наближень для розрахунку окисно-відновних характеристик нітроароматичних і азациклічних сполук дозволив виокремити порівняно нетрудомісткі квантово-хімічні наближення, за допомогою яких потенціали відновлення і окиснення нітроароматичних сполук і азациклічних нітроамінів можуть бути розраховані з точністю 0,1-0,2 eV та використані для

передбачення аналогічних властивостей для тих серій сполук, для яких дуже важко або неможливо здійснити експериментальне визначення.

Вперше за допомогою квантово-хімічних методів досліджено вплив процесу адсорбції на поверхні кварцу таких нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів, як **TNT** (1-метил-2,4,6-тринітробензен), **DNT** (1-метил-2,4-динітробензен), **DNAN** (1-метокси-2,4-динітробензен), **NTO** (5-нітро-2,4-дигідро-3H-1,2,4-триазол-3-он), **ANTA** (5-аміно-3-нітро-1H-1,2,4-триазол), **RDX** (1,3,5-тринітро-1,3,5-триазаціклогексан), **HMX** (1,3,5,7-тетранітро-1,3,5,7-тетраазаціклооктан), **CL-20** (2,4,6,8,10,12-гексанітро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>5,9</sup>]додекан) (рис. 1), на їхні окисно-відновні властивості. Показано, що адсорбовані нітроароматичні сполуки і циклічні нітроаміни є більш стійкими до процесів відновлення і окиснення порівняно з розчиненими у воді нітросполуками.

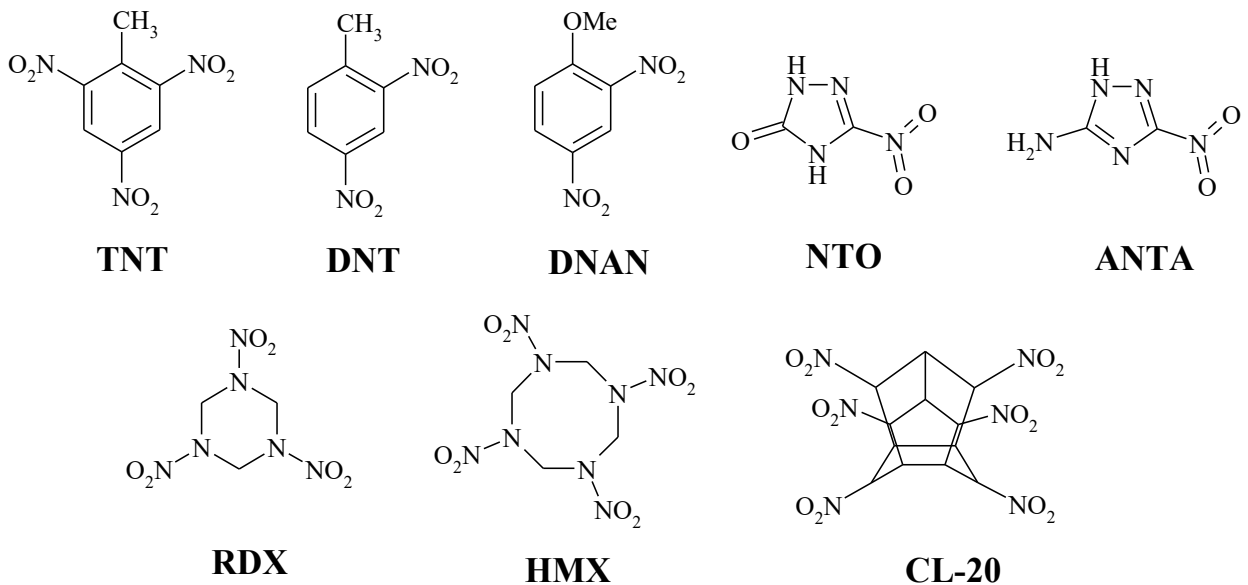


Рис. 1 Структури досліджених нітросполук

Вперше за допомогою квантово-хімічних методів змодельовано механізм та кінетику лужного гідролізу таких нітроароматичних сполук та циклічних нітроамінів, як **TNT**, **DNT**, **DNAN**, **RDX**, **HMX**. Показано, що загальними напрямками початкових стадій реакції для нітроароматичних сполук є приєднання гідроксид-іону до атому Карбону ароматичного ядра і заміщення нітрогрупи гідроксильною групою, тоді як розклад нітроамінів відбувається через ряд послідовних процесів депротонування, виділення нітрит-іону, приєднання гідроксид-іону і розкриття циклу.

Вперше за допомогою квантово-хімічних методів змодельовано процес лужного гідролізу **DNAN** за умов активації УФ-випромінюванням. Показано, що фотоактивація підвищує реакційну здатність **DNAN** у процесі лужного гідролізу, що пояснюється переходом нітросполуки у збуджений триплетний стан.

Вперше за допомогою квантово-хімічних методів змодельовано процес окиснення нітроароматичних сполук **DNAN** і **NTO** у водному середовищі під дією синглетного кисню. Показано, що синглетний кисень може приводити до деградації нітроароматичних сполук, яка починається з утворення циклічних пероксидів.

Вперше за допомогою квантово-хімічних методів змодельовано процес розкладу нітросполук **DNT**, **NTO**, **RDX** за участю гідроксид-радикалу. Показано, що окиснення нітросполук гідроксид-радикалом є швидким високоекзотермічним процесом.

#### **Практичне значення одержаних результатів.**

Знайдені нами розрахункові схеми для коректного опису процесів відновлення і окиснення нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів можуть бути використані для моделювання реакцій та передбачення окисно-відновних властивостей даних класів сполук.

Реалізований нами підхід з комплексного дослідження механізмів реакцій, що включає квантово-хімічний аналіз поверхні потенційної енергії реакції й ідентифікацію одержаних інтермедіатів і продуктів на підставі експериментальних мас-спектрів може бути використаний при вивченні механізмів будь-яких хімічних реакцій.

Розроблений нами підхід, який полягає у моделюванні механізму реакції, розрахунку вільної енергії Гіббса та констант швидкості для кожної стадії, розв'язанні системи диференціальних кінетичних рівнянь, дозволяє побудувати кінетичні криві розкладу хімічних сполук, а також графіки зміни концентрації будь-якого інтермедіату чи продукту з часом для багатостадійних реакцій за різних значень температури, рН середовища, концентрації реагентів.

Розраховані механізми та кінетичні закономірності реакцій лужного гідролізу, механізми та енергетика реакцій окиснення і відновлення нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів сприятимуть вдосконаленню технологій ефективного видалення даних сполук з навколишнього середовища.

**Особистий внесок здобувача.** Формулювання наукового напрямку, основних концепцій і цілей дисертації, підходів і методів, планування і постановка завдань, вибір об'єктів дослідження, інтерпретація та узагальнення результатів виконані самостійно. Теоретичні дослідження, написання наукових статей, підготовка та представлення доповідей на конференціях виконано особисто автором або за його безпосередньою участю. Здобувач висловлює особливу подяку науковому консультанту проф., д.х.н. Оковитому С. І. та д.х.н. Горбу Л. Г. (Інститут молекулярної біології і генетики НАН України) за допомогу в обговоренні одержаних наукових результатів, змістовні дискусії; професору Лещинському Є. (Джексонський державний університет, США) за багаторічну співпрацю; професору Кіней Ч. (Державний університет Колорадо-Публо, США) за проведення хромато-мас-спектрометричного дослідження, представленого у розділі 5.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертаційної роботи були представлені на конференціях: 20-23, 25-27 конференціях “Сучасні тенденції в комп’ютерній хімії” (США, Джексон, 2011-2013, 2015, 2017-2019), 50-му симпозіумі Санібел (США, Сант. Симонс Айленд, 2010), IV симпозіумі з методів і застосування комп’ютерної хімії (Україна, Львів, 2011), 16-й міжнародній конференції з теоретичних аспектів каталізу (Польща, Закопане, 2016), конференції з моделювання і дизайну молекулярних матеріалів (Польща, Поланіка-Здрой, 2018).

**Публікації.** За результатами досліджень опубліковано 6 статей у наукових фахових виданнях України, 16 статей у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до міжнародних наукометричних баз, та 11 тез доповідей у матеріалах міжнародних конференцій.

**Обсяг та структура дисертації.** Дисертація складається з анотації, вступу, огляду наукової літератури (розділ 1), п’яти розділів обговорення результатів досліджень, висновків, списку використаних джерел і додатків. Роботу представлено на 392 сторінках машинописного тексту (з яких додатки займають 27 сторінок). Основний текст викладено на 265 сторінках, він містить 18 схем, 144 рисунка та 86 таблиць, список використаних джерел містить 411 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

### Вступ

У вступі обґрунтовано вибір теми дослідження, сформульовано мету й завдання дослідження, методи дослідження, визначено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, наведені дані про апробацію матеріалів дисертації.

### Розділ 1. Реакції гідролізу, окиснення і відновлення нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів

У першому розділі узагальнені результати експериментальних і квантово-хімічних досліджень реакцій, за допомогою яких нітроароматичні сполуки і циклічні нітроаміни перетворюються у навколишньому середовищі та можуть бути видалені з ґрунтів та природних вод. Особливу увагу звернуто на експериментально визначені константи швидкості і порядок реакцій, а також кількісне співвідношення їх продуктів. Сформульовано низку проблем, що знайшли розв’язання у дисертації. Вони полягають у наступному.

1. Незважаючи на те, що окисно-відновні реакції є одним з основних напрямів перетворення нітросполук, для великої кількості сполук відсутні експериментально визначені потенціали відновлення і окиснення, що унеможливує прогноз їхньої редокс-активності. Тому актуальним є квантово-хімічний розрахунок даних характеристик у наближенні, яке забезпечить експериментальну точність. До того ж відсутні дані про вплив адсорбції на потенціали відновлення і окиснення нітросполук.

2. В літературі немає одностайної думки на рахунок механізму відновлення нітрогрупи у нітрозогрупу за допомогою нітроредуктаз, хоча це один із напрямків перетворення нітросполук у навколишньому середовищі, який, можливо, пов'язаний з токсичністю даних речовин.

3. Незважаючи на те, що реакції лужного гідролізу таких нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів, як **TNT**, **DNT**, **DNAN**, **RDX**, **HMX**, **CL-20** багаторазово досліджувалися експериментально, відсутні дані про цілісний механізм гідролізу даних речовин, наявні поодинокі дані квантово-хімічних розрахунків лише для деяких речовин, і то лише для першої стадії процесу.

4. Експериментальні кінетичні дані реакції лужного гідролізу **TNT**, **DNT**, **DNAN**, **RDX**, **HMX** відомі лише для деяких умов і, в основному, дають інформацію про швидкість розкладу сполук і накопичення продуктів, тоді як кінетична поведінка інтермедіатів залишається невідомою. Тому актуальною є розробка підходу для моделювання кінетики багатостадійної реакції за різних умов із залученням усіх інтермедіатів.

5. В літературі відсутні дані про квантово-хімічне дослідження процесу деградації нітроароматичних сполук у водному розчині під впливом УФ-опромінення і перетворення нітроамінів під дією гідроксид-радикалу, який може генеруватися різними окисниками, наприклад, реактивом Фентона, хоча дані технології можуть стати одними з ефективних методів утилізації нітросполук.

## **Розділ 2. Розробка методу моделювання кінетики багатоступеневої реакції**

У даному розділі описано послідовність дій та апробацію методу моделювання кінетики багатоступеневої реакції, який базується на квантово-хімічних наближеннях і обмеженій інформації, одержаній з попередньо виконаного експериментального дослідження реакційного процесу. Запропонований метод складається з двох етапів. Перший етап – це генерування багатостадійного енергетичного профілю трансформації реагентів у продукти, що базується на квантово-хімічних розрахунках. Необхідно відмітити, що змодельований механізм підтверджується експериментально визначеними структурами продуктів і співпаданням експериментальних і теоретично розрахованих УФ та ЯМР спектрів продуктів (у разі їх наявності). Другий етап – це розрахунок констант швидкості для усіх стадій реакції, розв'язання диференціальних кінетичних рівнянь для усіх учасників реакційного процесу (реагентів, інтермедіатів та продуктів), графічне представлення кінетичних кривих. Застосування масштабуючого множника до величин вільної енергії Гіббса для узгодження розбіжностей теорії і практики, які можуть виникати у зв'язку з недостатнім врахуванням сольватаційних ефектів, головним чином, специфічної сольватації, при квантово-хімічному моделюванні механізму реакції, приводить до одержання кінетичних кривих, які відтворюють експериментальні дані.

Розроблена процедура дозволяє значно розширити кількість експериментально визначених стадій реакції теоретично прогнозованими,



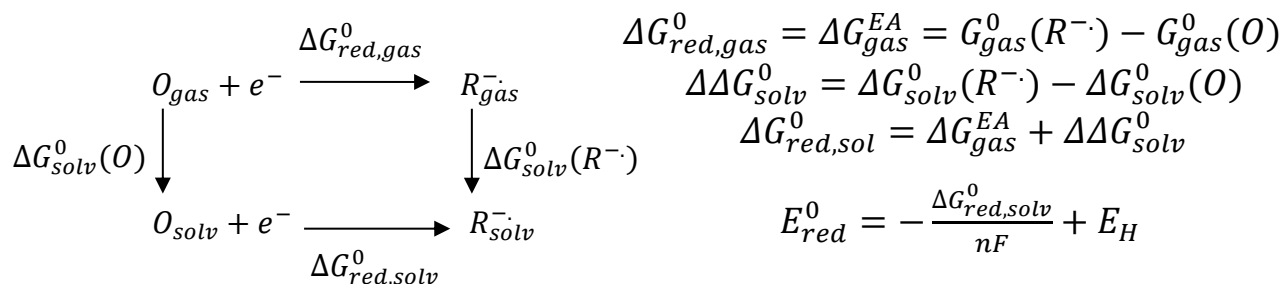
передбачити концентрацію будь-якого реагенту, інтермедіату чи продукту у будь-який момент часу, змоделювати кінетичну поведінку учасників реакційного процесу за різної температури і початкової концентрації реагентів.

### Розділ 3. Відновлення нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів

У даному розділі проведено аналіз можливостей різних теоретичних наближень для коректного розрахунку потенціалу відновлення нітросполук. Наведено результати дослідження механізму відновлення нітроароматичних сполук за допомогою нітроредуктаз.

Проведено детальний пошук розрахункової схеми для точного відтворення потенціалів відновлення у водному розчині. Беручи до уваги, що, згідно з термодинамічним циклом відновлення сполуки (схема 1) точність розрахунку потенціалів відновлення ( $E_{red}^0$ ) залежить від точності розрахунку вільної енергії приєднання електрону у газовій фазі ( $\Delta G_{gas}^{EA}$ ) і різниці енергій сольватації аніон-радикалу і молекули ( $\Delta \Delta G_{solv}^0$ ), різні функціонали і сольватаційні моделі проаналізовано на предмет найкращого відтворення експериментальних значень даних компонентів.

Схема 1 Термодинамічний цикл відновлення сполуки у розчині



Для пошуку теоретичних наближень, які відтворюють експериментальні величини вільної енергії Гіббса приєднання електрону, у рамках пакету програм Gaussian 09 протестовано функціонали MPW1K, BB1K, B3LYP, BB95, B1B95, B3P86, BHandHLYP, MPWB1K, MPW3LYP, MPWLYP1M, MPWKIS1K, PBE1W, MPWLYP1W, TPSSLYP1W, MPW1B95, M05, M05-2X, MOH-LYP з базисним набором tzvp на нітросполуках, для яких відомі експериментальні значення вільної енергії Гіббса приєднання електрону. Порівняльний аналіз дозволив виявити функціонали (BB1K, BHandHLYP, MPWB1K, B1B95, MPW1B95, M05), які забезпечують відтворення експериментальних значень  $\Delta G_{gas}^{EA}$  з точністю 0,1 еВ. За результатами, з кількох наближень, які показали високу точність у розрахунку енергії приєднання електрону, вибрано MPWB1K/tzvp, яке було використано у подальшому тестуванні сольватаційних моделей. Розрахунок енергій сольватації відбувався з використанням геометрії молекул і іонів, оптимізованої в газовій фазі.

Застосування сольватаційних моделей PCM і SMD з різним варіюванням радіуса атомів (UFF, UA0, UAHF, UAKS, Pauling, Bondi) виявило, що тип радіуса має значний вплив на точність розрахунку енергії сольватації. Але жодна сольватаційна модель не змогла коректно відтворити різницю енергій сольватації

аніон-радикалу і молекули (діапазон середньоквадратичної похибки (RMSE) та середньої абсолютної похибки (MAE), відповідно, 0,33-0,56 та 0,32-0,55 eВ). Намагаючись вирішити дану проблему, ми припустили, що необхідної точності можна досягти використовуючи різні типи радіусів (або, навіть, різні типи моделей з різними радіусами) для врахування сольватації окремих учасників процесу відновлення. В результаті тестування різних сольватаційних моделей і типів радіуса для аніон-радикалу і молекули (табл. 1) виявлено кілька комбінацій, які відтворили різницю в енергії сольватації аніон-радикалу і молекули з похибкою до 0,1 eВ. Згідно з одержаними даними, для молекули краще застосовувати сольватаційну модель SMD з радіусами UFF, UAHF, UAKS, Pauling і Bondi, а для аніон-радикалу – сольватаційну модель PCM з радіусами UAKS і Pauling.

Таблиця 1

**Середньоквадратична похибка розрахованих  $\Delta G_{sol}^0$  нітросполук у  
наближенні MPWB1K/tzvp відносно експериментальних даних**

Модель сольватації для молекули	Модель сольватації для аніон-радикалу											
	PCM (UFF)	PCM (UA0)	PCM (UAHF)	PCM (UAKS)	PCM (Pauling)	PCM (Bondi)	SMD (UFF)	SMD (UA0)	SMD (UAHF)	SMD (UAKS)	SMD (Pauling)	SMD (Bondi)
PCM (UFF)	0,54	0,54	0,21	0,12	0,14	0,30	0,43	0,88	0,54	0,44	0,45	0,59
PCM (UA0)	0,56	0,56	0,23	0,14	0,15	0,31	0,45	0,90	0,56	0,45	0,47	0,61
PCM (UAHF)	0,79	0,79	0,46	0,35	0,37	0,54	0,68	1,13	0,79	0,68	0,70	0,84
PCM (UAKS)	0,83	0,83	0,50	0,39	0,41	0,58	0,72	1,17	0,83	0,72	0,74	0,88
PCM (Pauling)	0,86	0,86	0,53	0,42	0,44	0,61	0,75	1,20	0,86	0,76	0,77	0,91
PCM (Bondi)	0,74	0,73	0,40	0,30	0,32	0,49	0,63	1,08	0,74	0,63	0,65	0,78
SMD (UFF)	0,44	0,44	0,13	0,08	0,09	0,21	0,33	0,78	0,44	0,34	0,35	0,49
SMD (UA0)	0,23	0,23	0,15	0,25	0,23	0,12	0,12	0,55	0,22	0,12	0,14	0,27
SMD (UAHF)	0,46	0,46	0,13	0,08	0,09	0,22	0,34	0,79	0,45	0,34	0,36	0,50
SMD (UAKS)	0,49	0,49	0,16	0,08	0,10	0,25	0,37	0,83	0,49	0,38	0,40	0,53
SMD (Pauling)	0,51	0,51	0,18	0,10	0,11	0,27	0,40	0,85	0,51	0,41	0,42	0,56
SMD (Bondi)	0,40	0,40	0,09	0,09	0,08	0,17	0,28	0,74	0,39	0,29	0,31	0,44

Порівняльний аналіз потенціалів відновлення нітросполук, теоретично розрахованих на основі одержаних величин енергії приєднання електрону у газовій фазі і різниці енергій сольватації аніон-радикалу і молекули (схема 1), і експериментальних даних дозволив знайти розрахункові схеми для коректного відтворення величин  $E_{red}^0$  у водному розчині, наприклад, SMD(Pauling)/PCM(Pauling)/MPWB1K/tzvp//MPWB1K/tzvp (RMSE 0,15), які можуть бути застосовані для розрахунку потенціалів відновлення нітросполук, для яких експериментально дуже важко, або, навіть, неможливо одержати такі дані. Тестування різних комбінацій сольватаційних моделей для інших функціоналів (M06, M06-2X, MPW1K) з базисними наборами tzvp і 6-31+G(d) виявило, що деякі теоретичні наближення, наприклад, SMD(Pauling)/PCM(Bondi)/M06-2X/6-31+G(d)//M06-2X/6-31+G(d) (табл. 2), відтворюють потенціали відновлення з більшою точністю (RMSE 0,09), але ця точність є результатом взаємознищення похибок, які виникають при розрахунку

вільної енергії приєднання електрону у газовій фазі і різниці енергій сольватації аніон-радикалу і молекули.

Таблиця 2

**Середньоквадратична похибка розрахованих  $E_{red}^0$  нітросполук у  
наближенні M06-2X/6-31+G(d) відносно експериментальних даних**

Модель сольватації для молекули	Модель сольватації для аніон-радикалу											
	PCM (UFF)	PCM (UA0)	PCM (UAHF)	PCM (UAKS)	PCM (Pauling)	PCM (Bondi)	SMD (UFF)	SMD (UA0)	SMD (UAHF)	SMD (UAKS)	SMD (Pauling)	SMD (Bondi)
PCM (UFF)	0,35	0,34	1,35	1,45	0,24	0,13	0,25	0,70	1,18	1,26	0,24	0,37
PCM (UA0)	0,36	0,35	1,36	1,46	0,24	0,14	0,26	0,72	1,19	1,28	0,26	0,39
PCM (UAHF)	1,89	1,89	0,41	0,29	1,51	1,63	1,82	2,19	0,77	0,64	1,76	1,90
PCM (UAKS)	1,97	1,98	0,49	0,36	1,59	1,71	1,91	2,27	0,85	0,72	1,84	1,98
PCM (Pauling)	0,77	0,77	1,07	1,14	0,28	0,44	0,69	1,15	1,03	1,06	0,65	0,81
PCM (Bondi)	0,61	0,60	1,14	1,22	0,12	0,27	0,51	0,98	1,04	1,09	0,48	0,64
SMD (UFF)	0,30	0,29	1,32	1,42	0,27	0,13	0,19	0,65	1,12	1,21	0,17	0,31
SMD (UA0)	0,18	0,18	1,60	1,71	0,59	0,43	0,19	0,34	1,35	1,46	0,25	0,14
SMD (UAHF)	1,62	1,63	0,22	0,24	1,32	1,41	1,57	1,89	0,41	0,28	1,50	1,62
SMD (UAKS)	1,70	1,70	0,25	0,23	1,38	1,48	1,64	1,96	0,48	0,36	1,57	1,70
SMD (Pauling)	0,38	0,37	1,25	1,35	0,17	0,09	0,30	0,74	1,07	1,15	0,25	0,41
SMD (Bondi)	0,26	0,26	1,34	1,44	0,31	0,17	0,16	0,60	1,12	1,22	0,13	0,27

Аналіз можливості відновлення сполуками Ферума, наявними у навколишньому середовищі, у рамках діаграми Пурбе показав, що більшість нітросполук може бути відновлена поверхнево-зв'язаним Fe(II) і водним Fe(II) за  $pH > 8$  та металічним залізом у нейтральному і кислому середовищах.

Проаналізовано вплив адсорбції нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів гідроксильованою поверхнею  $\alpha$ -кварцу на їх потенціал відновлення. Розрахунки показали, що **TNT, DNT, DNAN, NTO, ANTA, RDX, HMX, CL-20** можуть адсорбуватися на поверхні кварцу за рахунок утворення водневих зв'язків, які були детально проаналізовані у рамках теорії Атоми в молекулах (AIM). Приєднання електрону до нітросполуки викликало збільшення енергії адсорбції через зміну геометрії комплексу шляхом наближення нітрогруп до поверхневих гідроксильних груп. Порівняльний аналіз розрахованих характеристик нітросполук у різних станах (газофазний, адсорбований, гідратований) показав, що адсорбція і гідратація знижують величини спорідненості до електрону і вільної енергії приєднання електрону, що викликає збільшення активності сполук до відновлення порівняно з газовою фазою (табл. 3), причому гідратовані сполуки більш здатні до відновлення, ніж адсорбовані.

Нітросполуки можуть підлягати біологічному перетворенню у навколишньому середовищі, наприклад, за допомогою нітроредуктаз. Наявні у літературі дані не можуть однозначно відповісти на питання механізму відновлення нітрогрупи до нітрозогрупи даними ферментами. Тому у наближенні SMD(Pauling)/PCM(Pauling)/MPWB1K/tzvp здійснено розрахунок механізму відновлення нітроароматичних сполук кофактором нітроредуктази – флавінмононуклеотидом (FMN). Встановлено, що даний процес складається з послідовних передач електронів і протонів до нітрогрупи: (1) передача першого

електрону від FMN, (2) передача першого протону з водного розчину, (3) передача другого електрону від FMN, (4) передача другого протону від FMN. Приєднання електрону до нітросполук полегшує розрив зв'язку N–O нітрогрупи. Згідно з розрахунком, відновлення нітрогрупи до нітрозогрупи в нітросполуках TNT, DNT, DNAN, NTO, ANTA – це термодинамічно вигідний процес з виділенням 56–59 ккал/моль вільної енергії Гіббса.

Таблиця 3

**M05/tzvp і SMD/PCM(Pauling)/M05/tzvp//M05/tzvp розраховані спорідненість до електрону (EA), вільна енергія Гіббса приєднання електрону ( $\Delta G_{red}^0$ ), потенціал відновлення ( $E_{red}^0$ )**

Сполука	EA, eV			$\Delta G_{red}^0$ , eV			$E_{red}^0$ , eV	
	Газ. фаза	Адсорб. стан	Гідрат. стан	Газ. фаза	Адсорб. стан	Гідрат. стан	Адсорб. стан	Гідрат. стан
<b>DNAN</b>	-1,46	-2,50	-3,82	-1,48	-2,37	-3,83	-1,99	-0,53 (експ. -0,40)
<b>DNT</b>	-1,66	-1,90	-3,89	-1,68	-1,81	-3,92	-2,55	-0,44 (експ. -0,40)
<b>NTO</b>	-1,47	-2,54	-4,05	-1,50	-2,40	-4,06	-1,96	-0,30
<b>TNT</b>	-2,21	-3,08	-4,32	-2,17	-2,93	-4,24	-1,43	-0,12 (експ. -0,25)
<b>ANTA</b>	-0,53	-2,28	-3,50	-0,53	-2,16	-3,52	-2,20	-0,84
<b>RDX</b>	-0,87	-2,05	-3,22	-0,88	-1,97	-3,26	-2,39	-1,10 (експ. -0,55)
<b>HMX</b>	-1,84	-2,12	-3,64	-2,00	-1,97	-3,73	-2,39	-0,63 (експ. -0,66)
<b>CL-20</b>	-1,60	-2,30	-3,95	-1,60	-2,41	-3,88	-1,95	-0,48 (експ. -0,39)

#### Розділ 4. Окиснення нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів

У даному розділі проведено аналіз можливостей різних теоретичних наближень для коректного розрахунку потенціалу іонізації (IP) і потенціалу окиснення ( $E_{ox}^0$ ).

З метою пошуку теоретичних наближень для коректного відтворення експериментальних величин PI в рамках пакету програм Gaussian 09 протестовано функціонали MPW1K, B3LYP, B1B95, BHandHLYP, MPWB1K, MPW3LYP, MPWKIS1K, M05, M06 з базисними наборами tzvp та 6-31+G(d) на азациклічних сполуках, для яких відомі експериментальні значення потенціалу іонізації. Порівняльний аналіз дозволив обрати функціонали MPW1K і MPWB1K, які забезпечують відтворення експериментальних значень IP з точністю до 0,2 eV. Проведено детальний пошук розрахункової схеми для точного відтворення потенціалів окиснення азациклічних сполук у ацетонітрилі шляхом тестування функціоналів MPW1K і MPWB1K у поєднанні з базисним набором 6-31+G(d) і сольватаційних моделей PCM і SMD з різним варіюванням радіуса атомів (UFF, UA0, UAHF, UAKS, Pauling, Bondi), що дозволило обрати кілька розрахункових схем для коректного відтворення величин  $E_{ox}^0$ , наприклад, SMD(UAHF)/PCM(Bondi)/MPW1K/6-31+G(d)//MPW1K/6-31+G(d) і SMD(UAHF)/SMD(Bondi)/MPW1K/6-31+G(d)//MPW1K/6-31+G(d), які були застосовані для розрахунку потенціалів окиснення азациклічних нітросполук, для яких експериментальні дані відсутні.

Проаналізовано вплив адсорбції на потенціал окиснення сполук **TNT**, **DNT**, **DNAN**, **NTO**, **ANTA**, **RDX**, **HMX**, **CL-20**. Порівняльний аналіз розрахованих характеристик нітросполук у різних станах (газофазний, адсорбований, гідратований) показав, що адсорбція і гідратація зменшують величини потенціалу іонізації і вільної енергії відщеплення електрону, що викликає збільшення активності сполук до окиснення порівняно з газовою фазою (табл. 4), причому гідратовані сполуки більш здатні до окиснення, ніж адсорбовані.

Таблиця 4

**M05/tzvp і SMD/PCM(Pauling)/M05/tzvp розраховані потенціал іонізації (IP), вільна енергія Гіббса відщеплення електрона ( $\Delta G_{ox}^0$ ), потенціал окиснення ( $E_{ox}^0$ )**

Сполука	IP, eV			$\Delta G_{ox}^0$ , eV			$E_{ox}^0$ , eV	
	Газ. фаза	Адсорб. стан	Гідрат. стан	Газ. фаза	Адсорб. стан	Гідрат. стан	Адсорб. стан	Гідрат. стан
<b>DNAN</b>	9,10 (експ. 9,30)	7,74	5,87	9,04	7,75	5,81	3,39	1,45
<b>DNT</b>	9,66	8,27	6,38	9,60	8,30	6,32	3,94	1,96
<b>NTO</b>	9,66	7,22	6,33	9,67	7,25	6,31	2,89	1,95
<b>TNT</b>	10,10 (експ. 10,59)	8,62	6,47	10,07	8,61	6,50	4,25	2,14
<b>ANTA</b>	9,06	7,46	6,14	9,06	7,36	6,12	3,00	1,76
<b>RDX</b>	9,89	9,18	6,92	9,86	9,15	6,90	4,79	2,54
<b>HMX</b>	9,65	9,11	6,38	9,64	9,04	6,39	4,68	2,03
<b>CL-20</b>	9,30	8,95	4,94	9,30	8,84	4,99	4,37	0,63

## Розділ 5. Лужний гідроліз нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів

У даному розділі наведено результати моделювання механізму і кінетики реакцій лужного гідролізу сполук **TNT**, **DNT**, **DNAN**, **RDX**, **HMX**, оскільки лужний гідроліз є одним із перспективних методів вилучення нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів із навколишнього середовища. Досліджено вплив рН середовища і температури на швидкість реакції.

Комплексне дослідження механізму лужного гідролізу нітроароматичних сполук **TNT**, **DNT** і **DNAN** включало моделювання шляху реакції в наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) (рис. 2-4), розрахунок УФ-спектрів інтермедіатів і продуктів, експериментальний моніторинг реакції за допомогою хромато-мас-спектрометра, розробку кінетичної моделі побудовою і розв'язанням системи диференціальних рівнянь з урахуванням всіх теоретично змодельованих стадій реакції, прогнозування кінетики розкладу реагентів і накопичення продуктів. Одержані результати свідчать, що **DNT** і **DNAN** більш резистентні до лужного гідролізу, ніж **TNT**. Основним шляхом реакції для всіх нітросполук є поступове заміщення нітрогруп гідроксильними групами (рис. 2-4). Комплекси Мейзенгеймера (МС) утворюються на початковій стадії лужного гідролізу нітросполук шляхом приєднання гідроксид-іону у положення 1 і 3. Депротонування з наступним утворенням комплексів Яновського (JC), які є

попередниками сполук з великою молекулярною масою, може відбутися під час гідролізу **TNT** і **DNT**. Процеси депротонування і приєднання гідроксид-іону характеризуються меншою енергією активації і ведуть до кінетичних продуктів, тоді як заміщення нітрогрупи гідроксильною групою веде до утворення термодинамічних продуктів, які характеризуються більшою стійкістю, порівняно з комплексами Мейзенгеймера і аніоном **TNT\_a**. Один із запропонованих шляхів розкладу **DNAN** – відщеплення метильної групи з утворенням 2,4-динітрофеноляту – є експериментально підтвердженим. Розрахована кінетика деградації нітросполук показує наступну реакційну здатність до лужного гідролізу: **TNT** > **DNT**  $\approx$  **DNAN** (рис. 5).

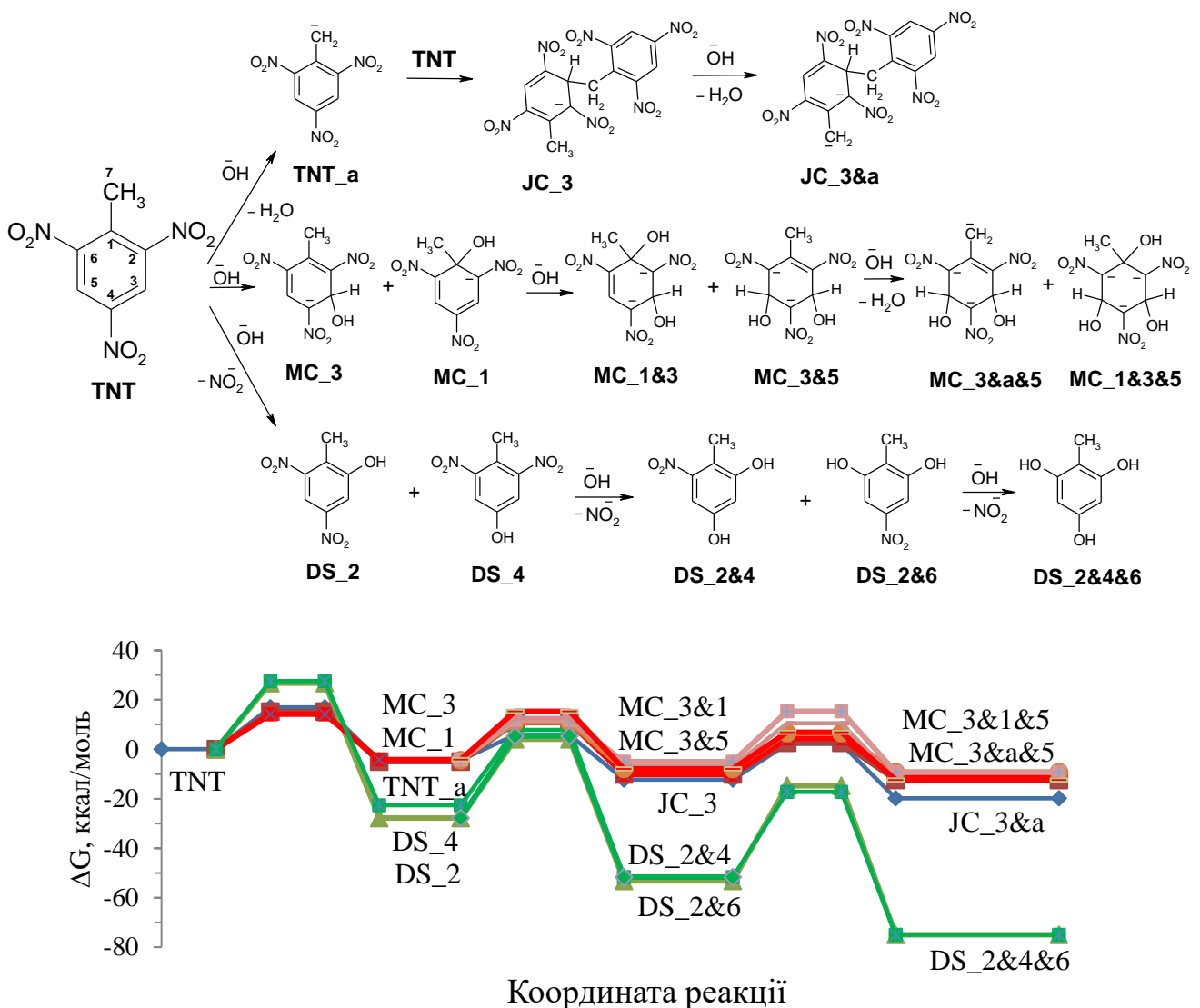


Рис. 2 Змодельований у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) механізм початкових стадій лужного гідролізу **TNT**, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса, ккал/моль

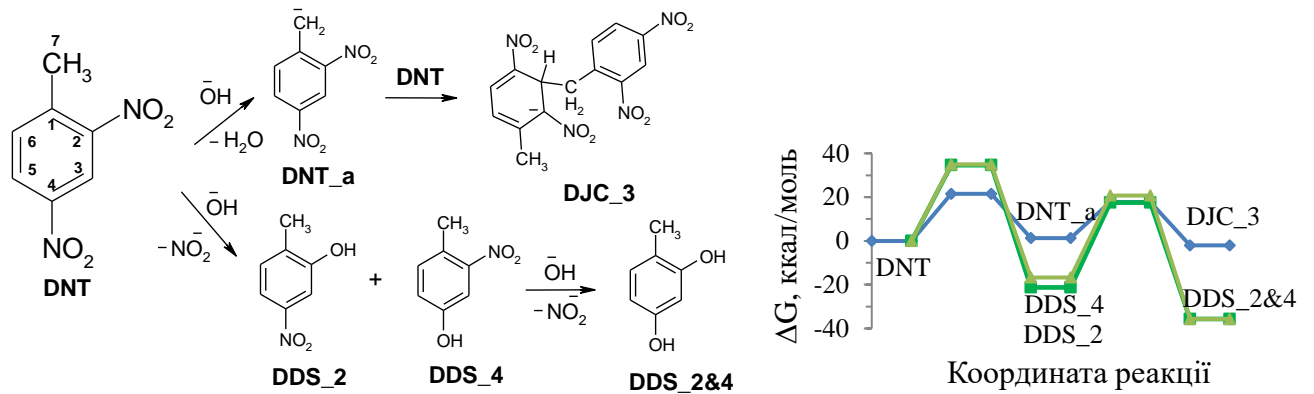


Рис. 3 Змодельований у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) механізм початкових стадій лужного гідролізу **DNT**, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса, ккал/моль

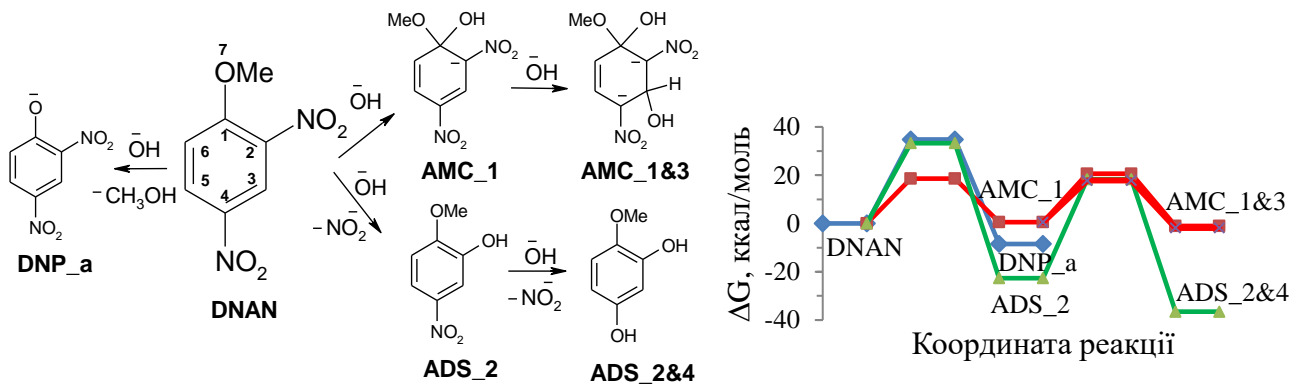


Рис. 4 Змодельований у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) механізм початкових стадій лужного гідролізу **DNAN**, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса, ккал/моль

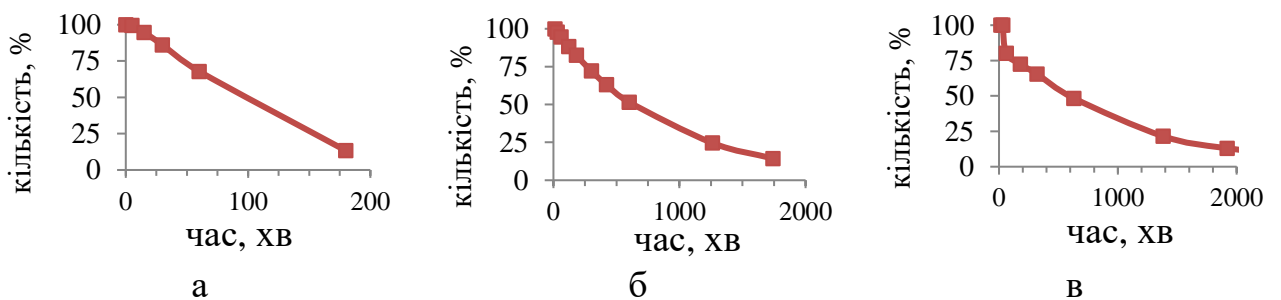


Рис. 5 Графік зміни відносної кількості (%) **TNT** (а), **DNT** (б), **DNAN** (в) з часом у лужному середовищі, змодельований у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p)

Фотоактивація підвищує реакційну здатність **DNAN** у процесі лужного гідролізу, що пояснюється переходом нітросполуки у збуджений триплетний стан. Продуктами реакції на початкових стадіях є нітрит-іон, метоксинітробензоли, аніони 2,4-динітрофенолу, нітробензендіолів, 2,4-дигідроксиметоксибензен (рис. 6).



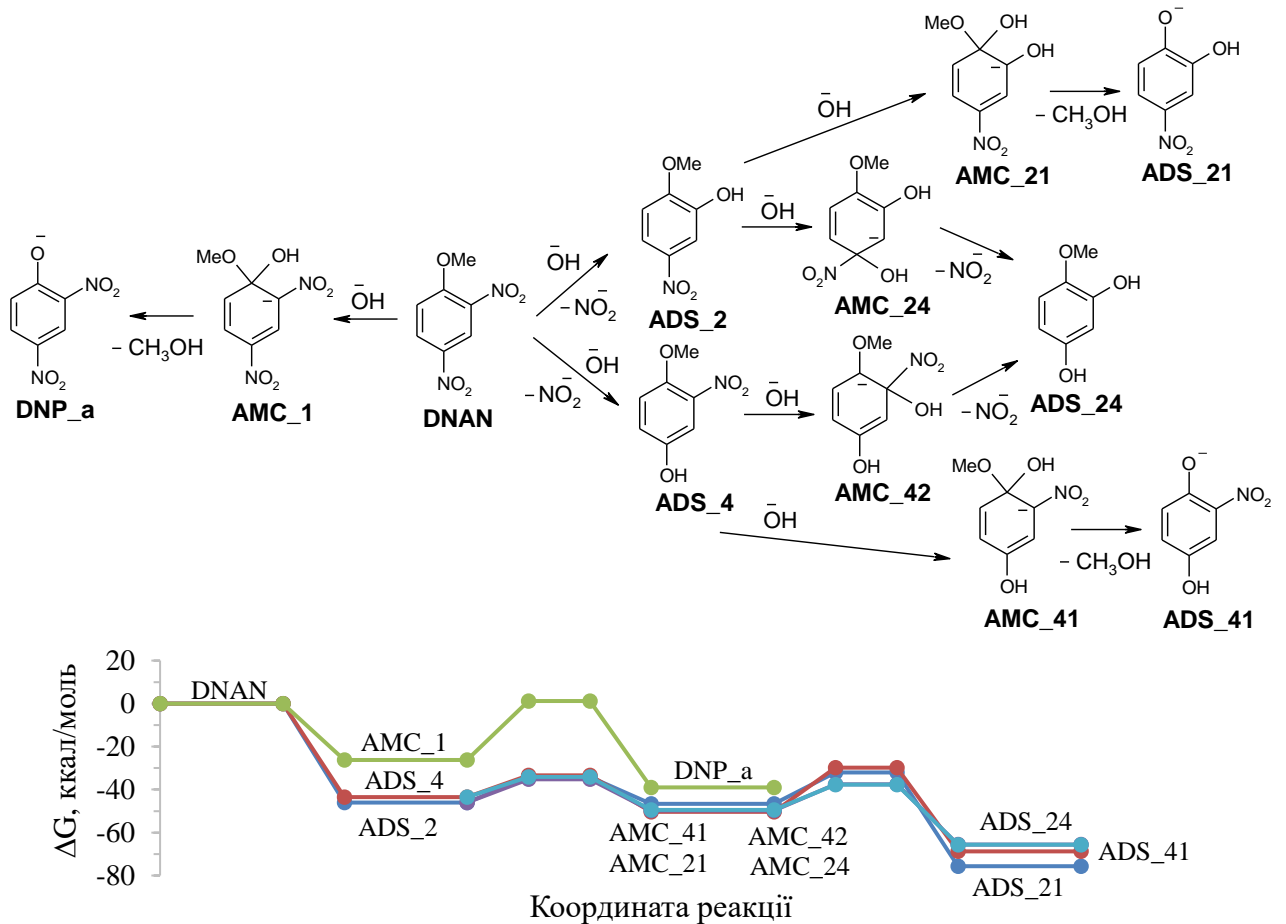


Рис. 6 Змодельований у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) механізм початкових стадій лужного гідролізу **DNAN** при активації УФ-випромінюванням

Одержані результати моделювання механізму лужного гідролізу циклічних нітроамінів **RDX**, **HMX** і **CL-20** у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) свідчать, що гідроліз даних сполук за рН 10 є високоекзотермічним багатостадійним процесом, який складається з початкового депротонування і відщеплення нітрит-іону, приєднання гідроксид-іону з одночасним розривом циклу, подальшим перетворенням шляхом кількох розривів зв'язків C-N, приєднань гідроксид-іону і перенесень протону (рис. 7-10). Розраховані продукти гідролізу **RDX** і **HMX**, такі як нітрит-іон, аніон 4-нітро-2,4-діазобутаналю (NDAB), метаналь, нітроген (I) оксид, метаноат і амоніак відповідають експериментальним даним, що підтверджує розрахований механізм. Одними з експериментально підтверджених продуктів лужного гідролізу **CL-20** є нітрит-іон, нітроген (I) оксид і амоніак.

Змодельована кінетика перетворення нітроамінів **RDX** і **HMX** за умов лужного гідролізу (рН 10) і накопичення продуктів гідролізу показана на рис. 8, 10 (для порівняння наведені експериментальні дані). Більша реакційна здатність **RDX** у порівнянні з **HMX** узгоджується з подовженням зв'язку N- $\text{NO}_2$ . Розрахунки кінетичних кривих для **RDX** і **HMX** за різних умов реакції свідчать про значне прискорення процесу при зростанні рН (рис. 11).



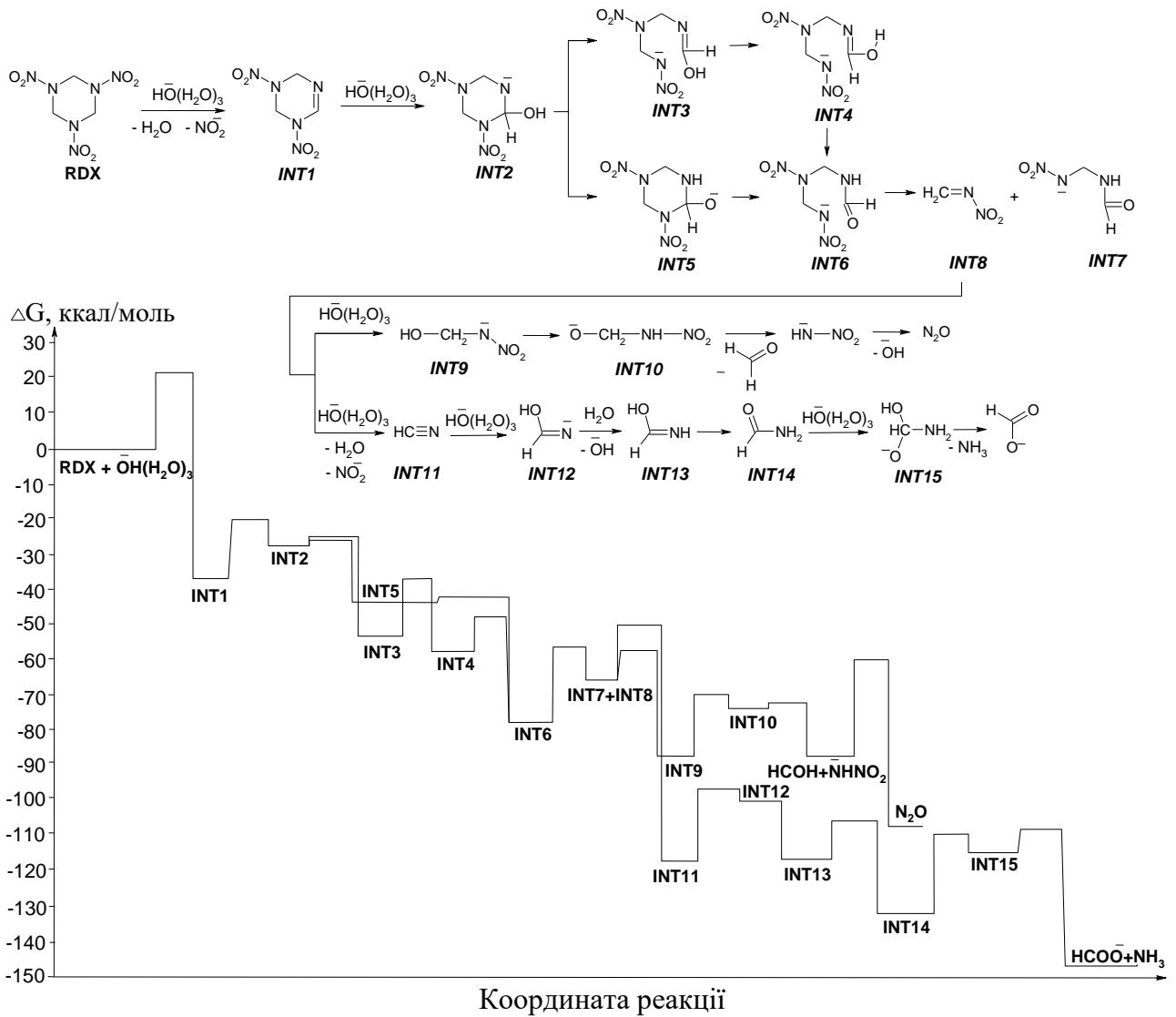


Рис. 7 Змодельований у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) механізм лужного гідролізу **RDX**, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса, ккал/моль

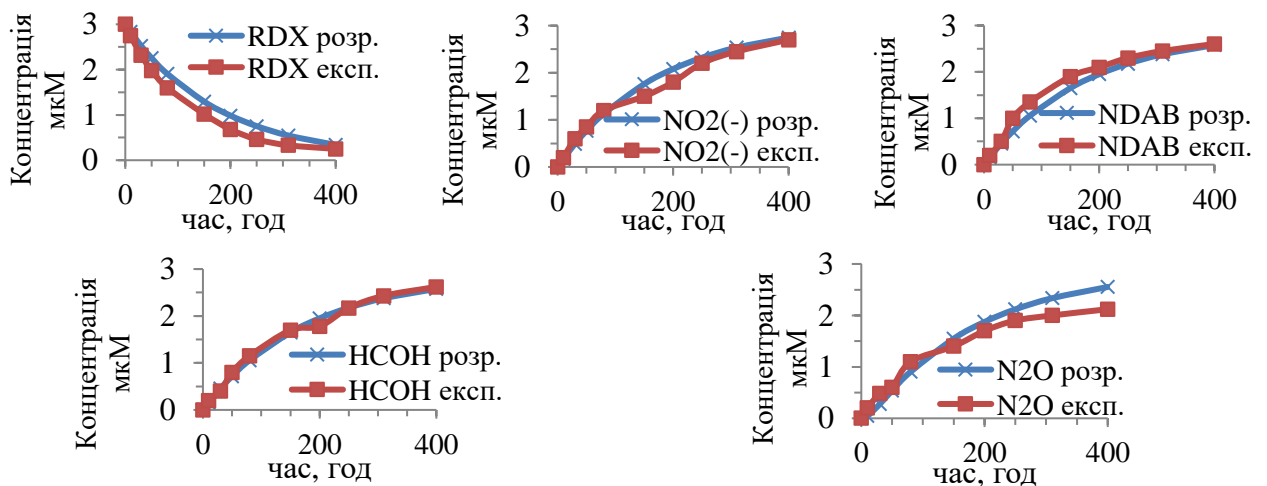


Рис. 8 Графіки зміни концентрації з часом для **RDX** та продуктів лужного гідролізу **RDX**, змодельовані у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) за рН 10 та експериментальні дані

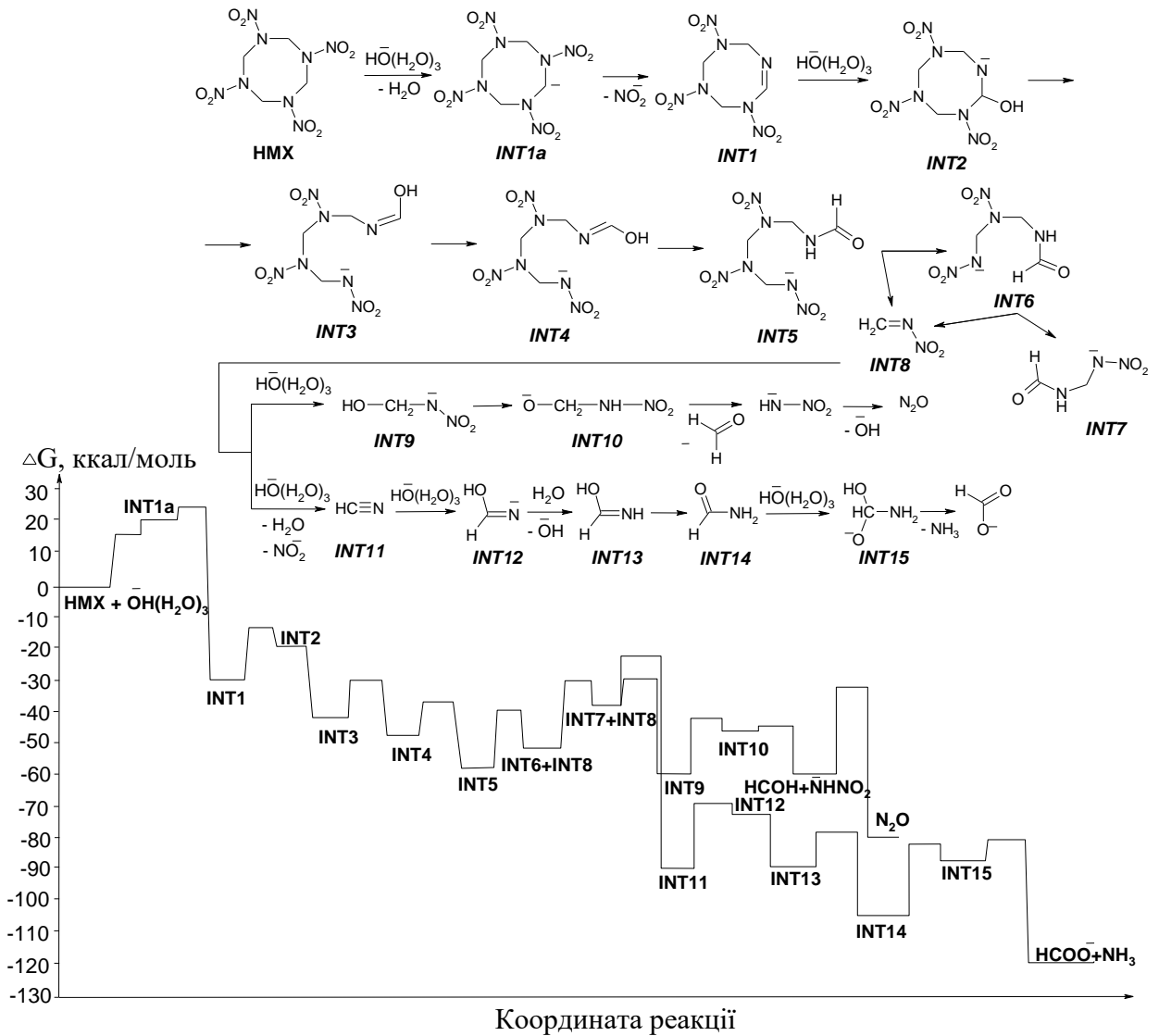


Рис. 9 Змодельований у наближенні РСМ(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) механізм лужного гідролізу **HMX**, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса, ккал/моль

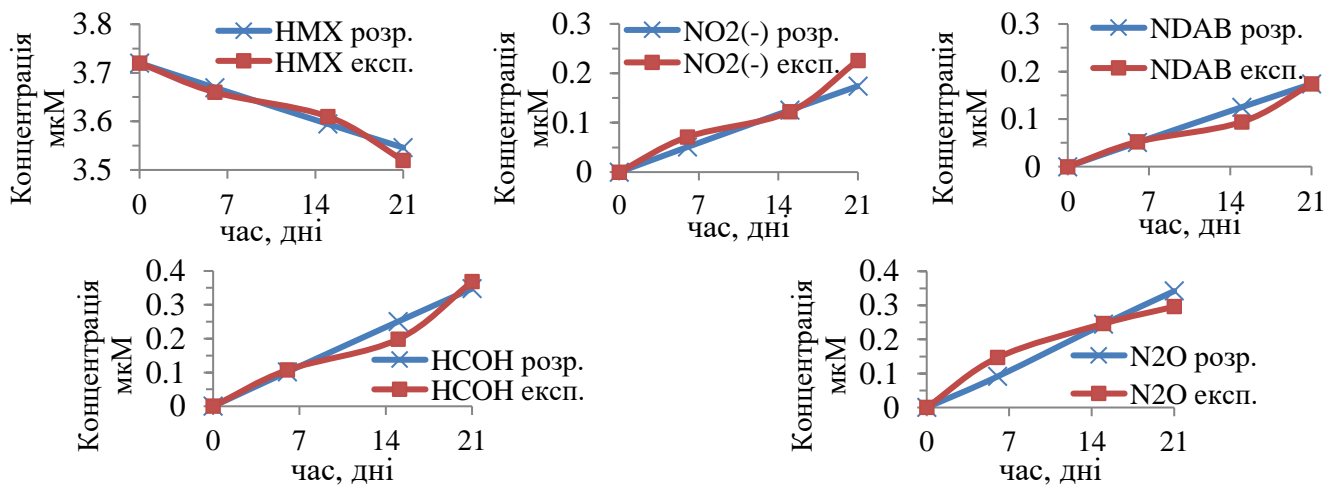


Рис. 10 Графіки зміни концентрації з часом для **HMX** та продуктів лужного гідролізу **HMX**, змодельовані у наближенні РСМ(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) за рН 10 та експериментальні дані

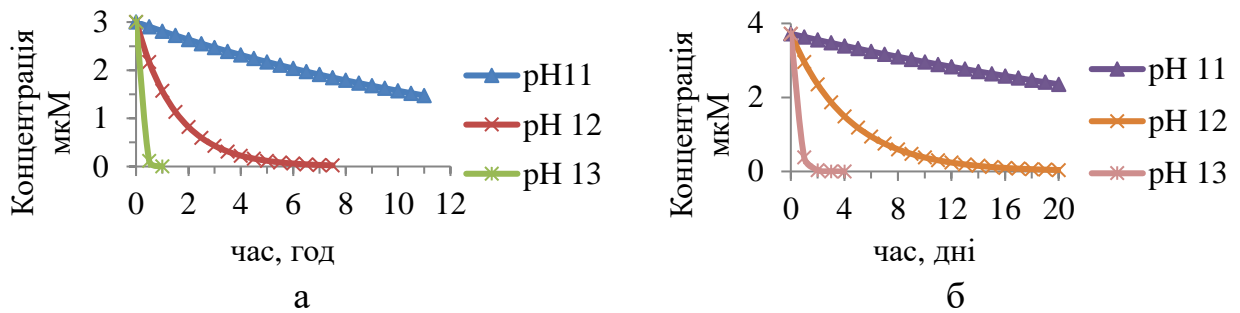


Рис. 11 Графіки зміни концентрації **RDX** (а) та **HMX** (б) з часом для лужного гідролізу, змодельовані у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) за різних рН

### Розділ 6. Процеси окиснення нітросполук

У даному розділі наведені результати квантово-хімічного моделювання процесів окиснення нітросполук синглетним киснем і гідроксид-радикалом, який може генеруватися під дією різних окисників, наприклад, реагенту Фентона.

Моделювання у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) показало, що синглетний кисень може викликати деградацію **DNAN** і **NTO** у водному середовищі. Передбачається, що основним шляхом розкладу **DNAN** буде [4+2]-циклоприєднання з подальшим утворенням дієпоксиду та епоксикетону (рис. 12).

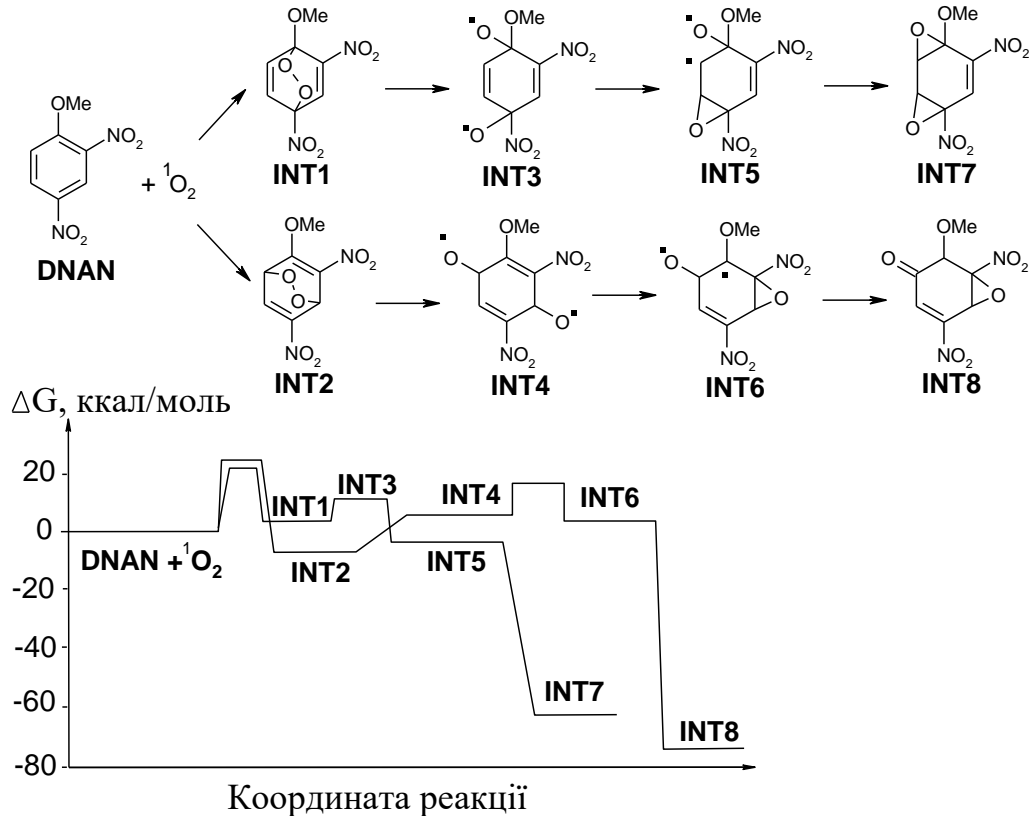


Рис. 12 Змодельовані у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) основні шляхи процесу окиснення **DNAN** синглетним киснем, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса, ккал/моль

**НТО** може зазнавати приєднання кисню до подвійного зв'язку  $C=N$  з наступним утворенням циклічного пероксиду і відщепленням нітрит-радикалу. Аніон **НТОа** легше піддається деградації за допомогою синглетного кисню, ніж нейтральна форма **НТО**. Початкові стадії реакції складаються з приєднання кисню до атома Карбону подвійного зв'язку  $C=N$  з подальшим внутрішньомолекулярним перегрупуванням з утворенням циклічного пероксиду і відщепленням нітрит-іону (рис. 13).

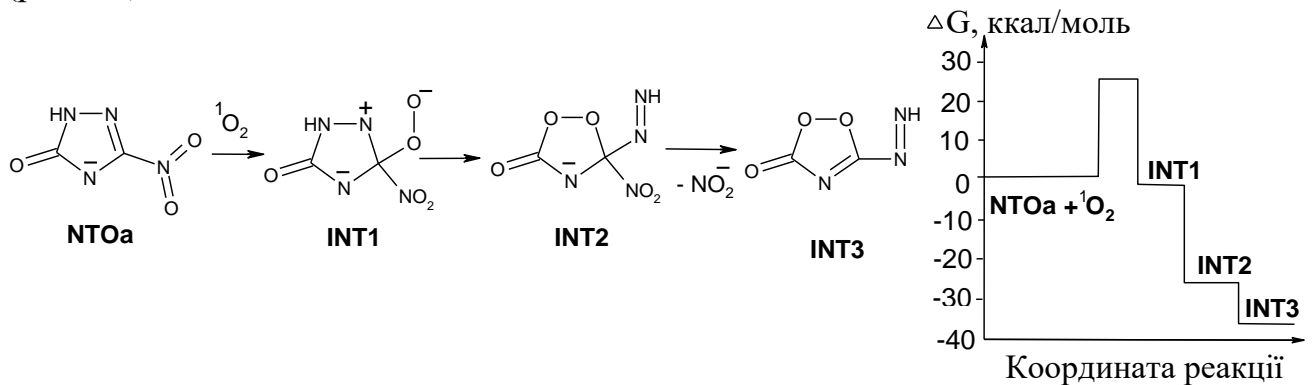


Рис. 13 Змодельований у наближенні РСМ(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) процес окиснення аніона **НТО** синглетним киснем, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Змодельовано процеси деградації нітросполук **DNT**, **DNAN**, **НТО** і **RDX** під дією гідроксид-радикалу. Розраховані результати дозволяють припустити найбільш енергетично вигідний шлях процесу. Розклад **DNT** включає послідовні стадії відщеплення Гідрогену і приєднання гідроксид-радикалу, що проходять через утворення 2,4-динітробензилового спирту, 2,4-динітробензальдегіду і 2,4-динітробензойної кислоти (рис. 14). Подальша заміна нітро- і карбоксильної груп гідроксильною групою приводить, відповідно, до 2,4-дигідроксибензойної кислоти і 2,4-динітрофенолу.

На початкових стадіях процесу взаємодії **DNAN** з гідроксид-радикалом можливо заміщення метокси- або нітрогруп гідроксильною групою (рис. 15). Передбачається, що одними з продуктів ранніх стадій деградації **DNAN** під дією гідроксид-радикалу будуть нітратна кислота, метанол, 2,4-динітрофенол і гідроксигідрохінон.

У процесі деградації **НТО** під дією гідроксид-радикалу відбувається заміщення нітрогрупи гідроксильною групою і відщеплення Гідрогену, зв'язаного з атомом Нітрогену (рис. 16), що призводить до розкриття циклу. Подальші перетворення полягають у розщепленні зв'язків  $C-N$  і приєднанні гідроксид-радикалу. Утворений гідроксиламін за умов реакції може далі окиснюватись до нітратної кислоти. Одними з продуктів деградації **НТО** під дією гідроксид-радикалу є карбон (IV) оксид, нітратна кислота, азот.

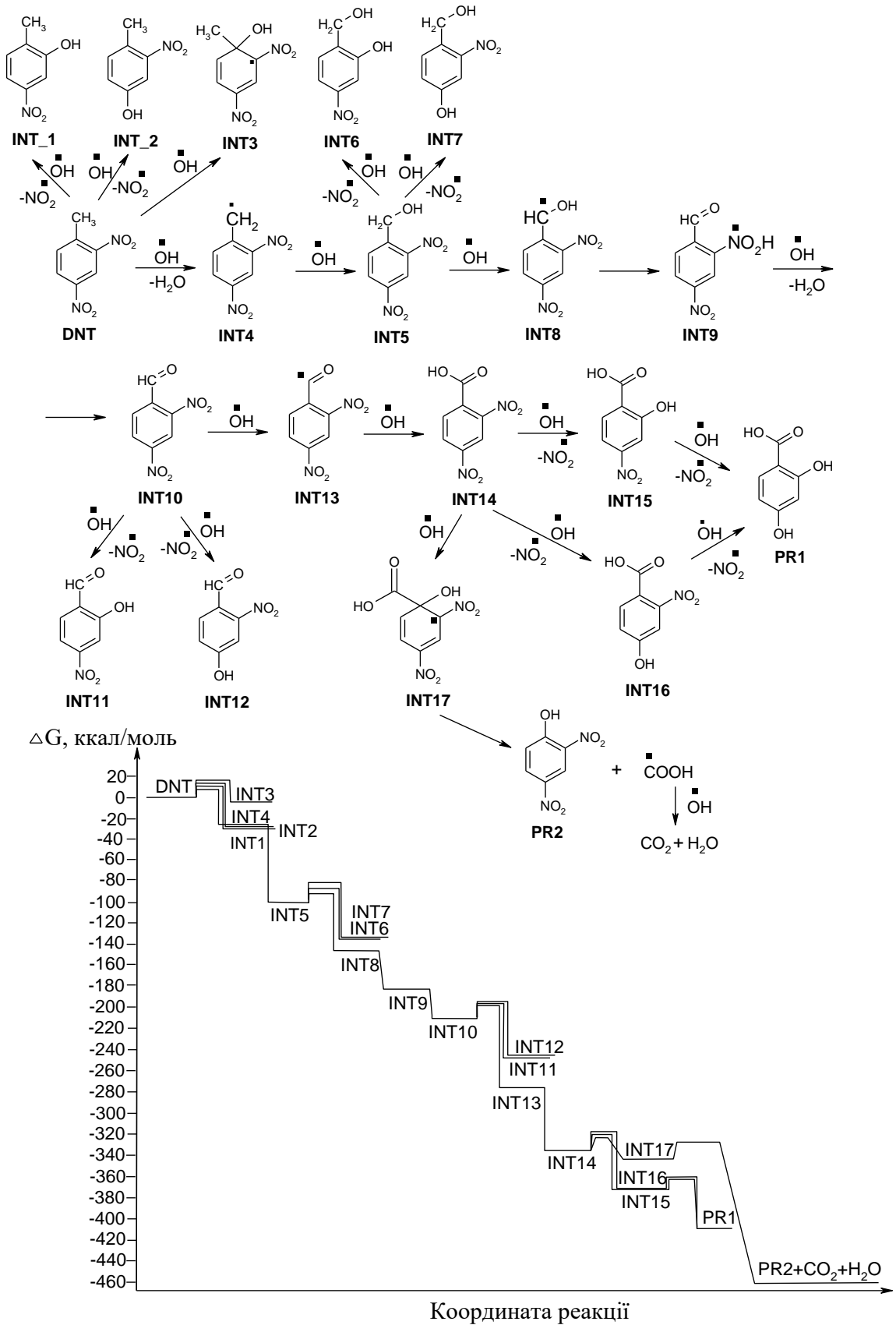


Рис. 14 Змодельовані у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) шляхи окиснення **DNT** гідроксид-радикалом, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса, ккал/моль

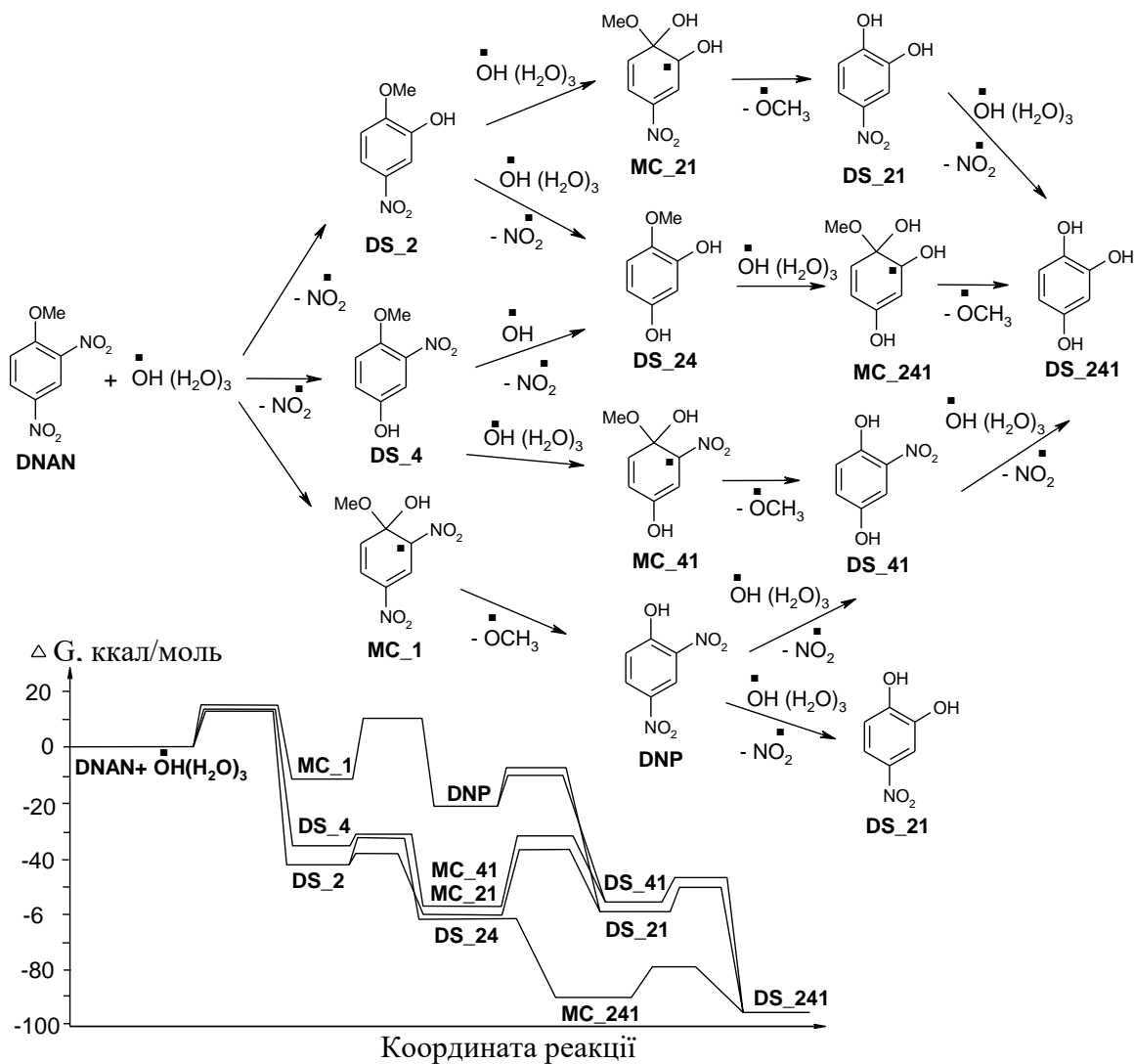


Рис. 15 Змодельовані у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) шляхи окиснення **DNAN** гідроксид-радикалом, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса, ккал/моль

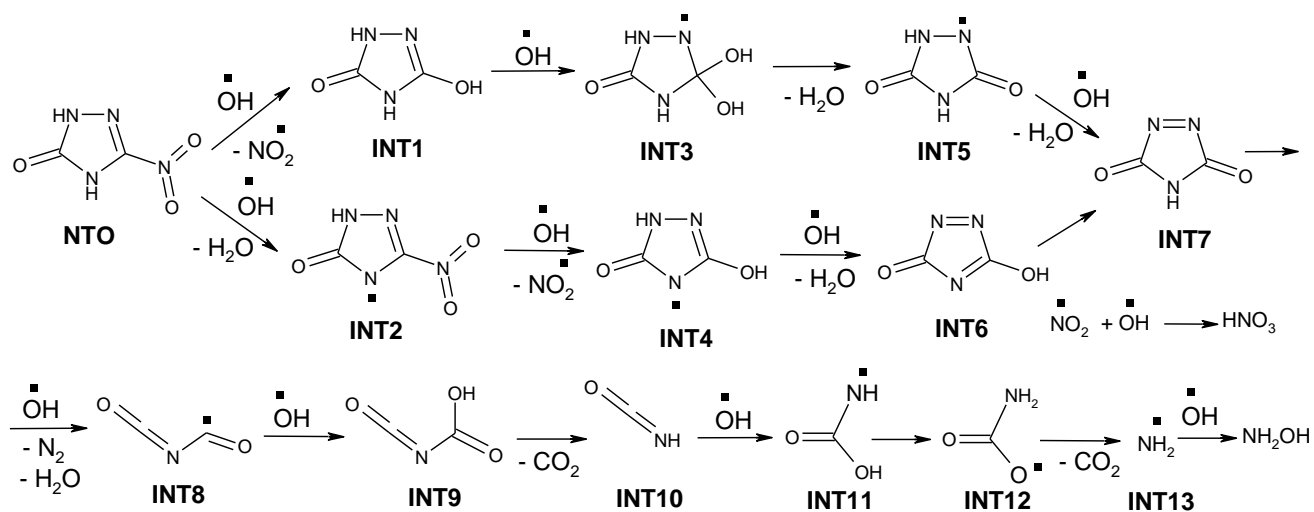


Рис. 16 Змодельовані у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шляхи окиснення **NTO** гідроксид-радикалом

Згідно зі змодельованим механізмом деградації **RDX** під дією гідроксид-радикалу на початку реакції відбувається відщеплення Гідрогену і нітрит-радикалу з утворенням подвійного зв'язку (рис. 17). Приєднання гідроксид-радикалу до подвійного зв'язку  $C=C$  приводить до розщеплення циклу. Подальші перетворення складаються з розриву зв'язків  $C-N$  і приєднання гідроксид-радикалу. Основними продуктами процесу деградації **RDX** під дією гідроксид-радикалу є карбон (IV) оксид, нітроген (I) оксид, метанова кислота, амоніак, нітратна кислота.

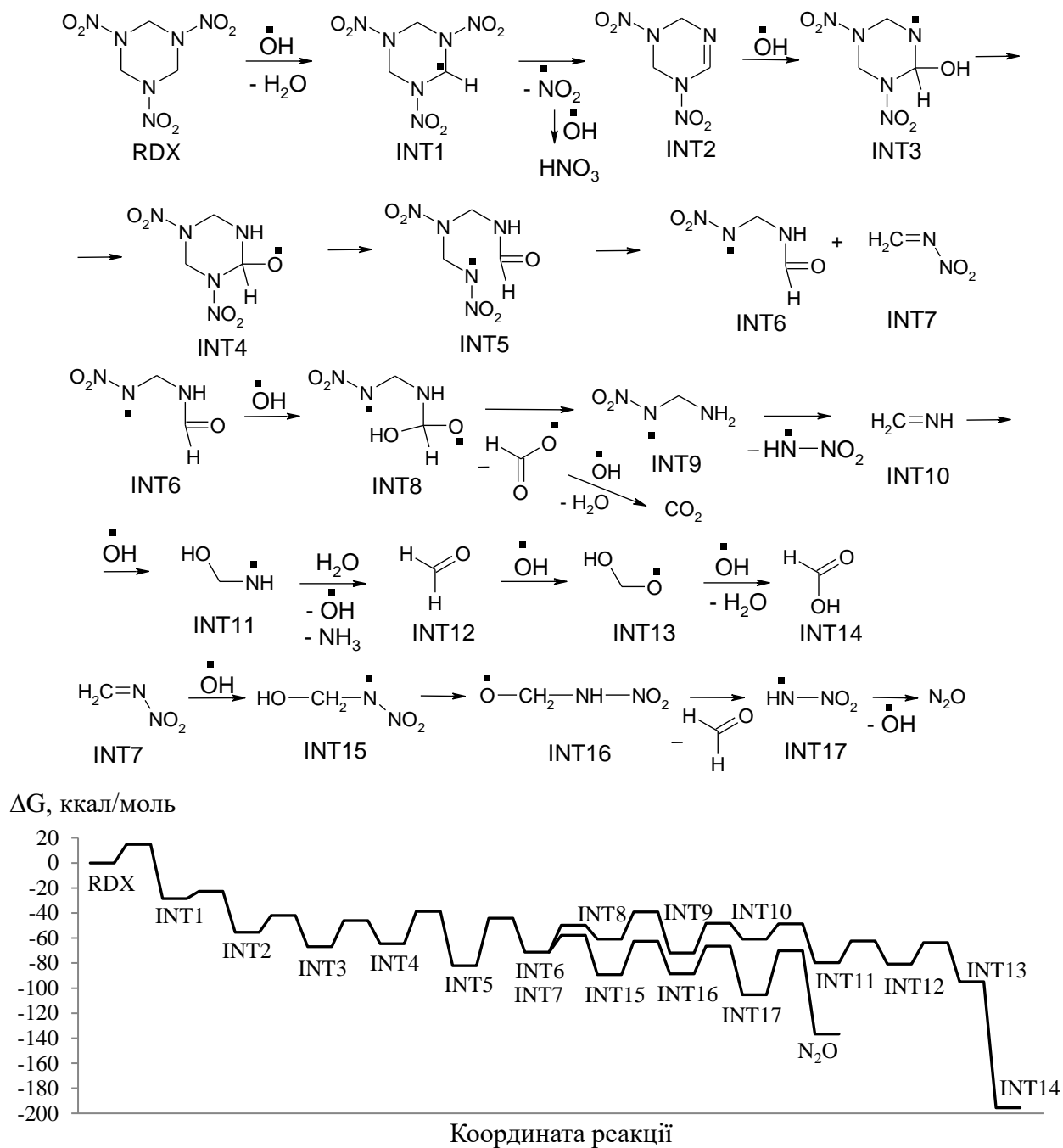


Рис. 17 Змодельований у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шлях окиснення **RDX** гідроксид-радикалом, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Процеси окиснення нітросполук гідроксид-радикалом характеризуються значною екзотермічністю. Більша частина продуктів змодельованих реакцій підтверджені експериментально.

## ВИСНОВКИ

У роботі змодельовано механізми реакцій лужного гідролізу, відновлення нітроредуктазою, окиснення гідроксид-радикалом та синглетним киснем для нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів. Досліджено кінетичні закономірності перебігу реакцій гідролізу, використовуючи запропонований у роботі підхід для моделювання кінетики багатостадійних процесів. Розуміння механізму процесу деградації нітросполук під дією луку, синглетного кисню та гідроксид-радикалу сприятиме вдосконаленню технологій видалення нітросполук із навколишнього середовища.

Основні одержані в роботі висновки й результати зводяться до наступних:

1. Проведено систематичний пошук теоретичних наближень для розрахунку окисно-відновних властивостей нітроароматичних і азациклічних сполук. Показано, що потенціали відновлення і окиснення нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів можуть бути розраховані з точністю 0,1-0,2 eV порівняно нетрудомісткими квантово-хімічними наближеннями та використані для передбачення окисно-відновних властивостей для тих представників даних рядів сполук, для яких дуже важко або неможливо здійснити експериментальне визначення. Наближення MPWB1K/tzvp з використанням сольватаційної моделі SMD(Pauling) для врахування сольватації молекули та сольватаційної моделі PCM(Pauling) для врахування сольватації аніон-радикалу, а також наближення M06-2X/6-31+G(d) з урахуванням сольватації молекули і аніон-радикалу за допомогою моделей, відповідно, SMD(Pauling) і PCM(Bondi), можуть бути запропоновані для обчислення потенціалів відновлення у водному розчині для широкого діапазону нітросполук. Наближення MPW1K/6-31+G(d) у поєднанні з сольватаційними моделями SMD(UAHF) для молекули і PCM(Bondi) та SMD(Bondi) для катіон-радикалу може бути рекомендовано для теоретичного обчислення потенціалів окиснення у ацетонітрилі для азациклічних сполук з відсутніми експериментальними даними.

2. Змодельовано механізм відновлення нітрогрупи у нітрозогрупу за допомогою флавінмононуклеотид-залежної нітроредуктази, який являє собою послідовний чотирьохстадійний процес (перенесення електрону – перенесення протону – перенесення електрону – перенесення протону), в якому перший протон надходить з розчину, другий – від нітроредуктази.

3. Розроблено і успішно застосовано комплексний підхід до дослідження механізму і кінетики багатостадійних реакцій, що включає теоретичне моделювання механізму реакції, встановлення або підтвердження структури інтермедіатів і продуктів на підставі порівняння передбачуваних структур з експериментальними даними (мас-спектрами, ЯМР та електронними спектрами),



одержання кінетичних кривих шляхом розв'язання системи диференціальних кінетичних рівнянь, які враховують константи швидкості усіх теоретично прогнозованих стадій. Розроблена процедура дозволяє значно розширити кількість експериментально визначених стадій реакції теоретично прогнозованими, передбачити концентрацію будь-якого реагенту, інтермедіату чи продукту у будь-який момент часу, змоделювати кінетичну поведінку учасників реакційного процесу за різної температури, початкової концентрації реагентів, реакції середовища.

4. Змодельовано механізм реакції лужного гідролізу таких нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів, як **TNT**, **DNT**, **DNAN**, **RDX**, **HMX**, **CL-20**. Одержані результати свідчать, що заміщення нітрогрупи гідроксильною групою є найбільш сприятливим шляхом для всіх розглянутих нітроароматичних сполук, який веде до утворення термодинамічних продуктів. Приєднання гідроксид-іону з утворенням комплексів Мейзенгеймера приводить до кінетичних інтермедіатів першої стадії лужного гідролізу нітроароматичних сполук. Комплекси Яновського, які є попередниками сполук з великою молекулярною масою, можуть утворитися в невеликій кількості під час гідролізу **TNT** та **DNT**. Відщеплення метильної групи з утворенням 2,4-динітрофеноляту є одним із шляхів трансформації **DNAN** під час лужного гідролізу. Фотоактивація підвищує реакційну здатність **DNAN** у процесі лужного гідролізу, що пояснюється переходом нітросполуки у збуджений триплетний стан. Основними продуктами реакції на початкових стадіях є нітрит-іон, 2,4-динітрофенолят, 2,4-дигідроксиметоксибензен. УФ-опромінення може збільшувати ефективність гідролітичного розкладу нітроароматичних сполук у поверхневих водах.

Гідроліз циклічних нітроамінів **RDX**, **HMX** і **CL-20** починається з депротонування і виділення нітрит-іону з подальшим приєднанням гідроксид-іону до утвореного кратного зв'язку і розкриттям циклу. Теоретично прогнозованими продуктами є нітрит-іон, метаналь, метаноат, нітроген (I) оксид і амоніак для **RDX** і **HMX**, та нітрит-іон, нітроген (I) оксид, амоніак для **CL-20**. Дані продукти виявлені експериментально, що підтверджує змодельовані механізми. Реакційна здатність **RDX** вища, ніж **HMX**, що узгоджується з подовженням зв'язків N-NO<sub>2</sub>. Зростання рН приводить до більш суттєвого збільшення швидкості гідролізу нітроамінів, ніж підвищення температури.

5. Моделювання можливих шляхів реакції нітроароматичних сполук **DNAN** і **NTO** з синглетним киснем у водному середовищі передбачає, що основним шляхом хімічного перетворення **DNAN** буде [4+2]-циклоприєднання з подальшим утворенням діпоксиду та епоксикетону. **NTO** може зазнавати приєднання кисню до атому Карбону подвійного зв'язку C=N з подальшим відщепленням нітрит-радикалу і внутрішньомолекулярним перегрупуванням з утворенням циклічного пероксиду. Реакційна здатність нітросполук при взаємодії з синглетним киснем відповідає порядку: **DNAN** > **NTO** (аніон) >> **NTO**.

6. Змодельовано процеси деградації нітросполук за участю гідроксид-радикалу, який може генеруватися різними окисниками, наприклад, реактивом

Фентона. Розраховані результати дозволяють припустити, що найбільш енергетично вигідний шлях для хімічного перетворення **DNT** складається з послідовних стадій відщеплень Гідрогену і приєднань гідроксид-радикалу, що проходять через утворення 2,4-динітробензилового спирту, 2,4-динітробензальдегіду і 2,4-динітробензойної кислоти. Подальша заміна нітро- і карбоксильної груп гідроксильною групою приводить, відповідно, до 2,4-дигідроксибензойної кислоти і 2,4-динітрофенолу. Теоретично змодельованими продуктами деградації **NTO** під дією гідроксид-радикалу є карбон (IV) оксид, нітратна кислота, азот. Продуктами початкових стадій процесу взаємодії **DNAN** з гідроксид-радикалом є нітратна кислота, метанол, 2,4-динітрофенол, гідроксигідрохінон. Деградація **RDX** під дією гідроксид-радикалу відбувається шляхом послідовних процесів відщеплення Гідрогену, виділення нітрит-радикалу, приєднання гідроксид-радикалу, розкриття циклу, розриву зв'язків C-N. Основними продуктами процесу розкладу **RDX** є карбон (IV) оксид, нітроген (I) оксид, амоніак, нітратна кислота, метанова кислота. Вцілому реакційний процес деградації нітросполук за участю гідроксид-радикалу є сильно екзотермічним. Більша частина продуктів реакцій підтверджені експериментально.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Наукові праці у наукових фахових виданнях України:*

1. **Sviatenko L. K.** Theoretical study of ionization potentials of N-heterocyclic compounds / L.K. Sviatenko // Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry. – 2014. – Vol. 22, № 1. – P. 59-62. *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів, написання статті.*
2. Theoretical study on alkaline hydrolysis of trinitrotoluene: later steps / **L. K. Sviatenko**, S. I. Okovytyu, L. Gorb, J. Leszczynski // Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry. – 2015. – Vol. 23, № 1. – P. 1-7. *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів, написання статті.*
3. **Sviatenko L. K.** Structure and redox properties of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (CL-20) adsorbed on a silica surface. M05 computational study / L. K. Sviatenko, L. Gorb, S. I. Okovytyu // Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry. – 2015. – Vol. 23, № 2. – P. 1-9. *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів, написання статті.*
4. Two-electron reduction of nitroaromatic compounds by flavin mononucleotide. DFT computational study / **L. K. Sviatenko**, L. Gorb, S. I. Okovytyu, J. Leszczynski // Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry. – 2016. – Vol. 24, № 1. – P. 1-6. *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів, написання статті.*

5. Radical decomposition of 2,4-dinitrotoluene (DNT) at conditions of advanced oxidation. Computational study / **L. K. Sviatenko**, L. Gorb, S. I. Okovytyu, J. Leszczynski // Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry. – 2016. – Vol. 24, № 2. – P. 56-61. *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів, написання статті.*

6. Structure and redox properties of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) adsorbed on a silica surface. A DFT M05 computational study / **L. K. Sviatenko**, L. Gorb, S. I. Okovytyu, J. Leszczynski // Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry. – 2017. – Vol. 25, № 1. – P. 1-8. *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів, написання статті.*

**Публікації у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до міжнародних наукометричних баз:**

7. Toward robust computational electrochemical predicting the environmental fate of organic pollutants / **L. Sviatenko**, O. Isayev, L. Gorb, F. Hill, J. Leszczynski // J. Comput. Chem. – 2011. – Vol. 32, Is. 10. – P. 2195-2203. (Scopus та Web of Science). *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення квантово-хімічних розрахунків і їх інтерпретація, написання статті.*

8. DFT M06-2X investigation of alkaline hydrolysis of nitroaromatic compounds / F. C. Hill, **L. K. Sviatenko**, L. Gorb, S. I. Okovytyu, G. S. Blaustein, J. Leszczynski // Chemosphere. – 2012. – Vol. 88, Is. 5. – P. 635-643. (Scopus та Web of Science). *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення квантово-хімічних розрахунків і їх інтерпретація, написання статті.*

9. Interaction of 2'-deoxyadenosine with cis-2-butene-1,4-dial: Computational approach to analysis of multistep chemical reactions / **L. K. Sviatenko**, L. Gorb, D. Novorun, J. Leszczynski // J. Phys. Chem. A. – 2012. – Vol. 116, Is. 9. – P. 2333-2342. (Scopus та Web of Science). *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення розрахунків, розробка підходу для дослідження кінетики багатостадійної реакції, участь в обговоренні результатів, написання статті.*

10. Theoretical study of ionization and one-electron oxidation potentials of N-heterocyclic compounds / **L. Sviatenko**, L. Gorb, F. Hill, J. Leszczynski // J. Comput. Chem. – 2013. – Vol. 34, Is. 13. – P. 1094-1100. (Scopus та Web of Science). *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів, написання статті.*

11. Theoretical study of one-electron reduction and oxidation potentials of N-heterocyclic Compounds / **L. K. Sviatenko**, L. Gorb, F.C. Hill, D. Leszczynska, J. Leszczynski // Chem. Heterocycl. Comp. – 2014. – Vol. 50, Is. 3. – P. 311-318. (Scopus та Web of Science). *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів, написання статті.*

12. Interaction of 2'-deoxyguanosine with cis-2-butene-1,4-dial: Computational approach to analysis of multistep chemical reactions / **L. K. Sviatenko**, L. Gorb,

D. Hovorun, J. Leszczynski // Biopolym. Cell. – 2014. – Vol. 30, Is. 3. – P. 239-246. (Scopus та Web of Science). *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів, написання статті.*

13. In silico kinetics and mechanism of an interaction of cis-2-butene-1,4-dial with 2'-deoxycytidine / **L. K. Sviatenko**, L. Gorb, D. Hovorun, J. Leszczynski // Chem. Res. Toxicol. – 2014. – Vol. 27, Is. 6. – P. 981-989. (Scopus та Web of Science). *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів, написання статті.*

14. Comprehensive investigations of kinetics of alkaline hydrolysis of TNT (2,4,6-trinitrotoluene), DNT (2,4-dinitrotoluene) and DNAN (2,4-dinitroanisole) / **L. K. Sviatenko**, C. A. Kinney, L. Gorb, F.C. Hill, A. J. Bednar, S. I. Okovytyu, J. Leszczynski // Environ. Sci. Technol. – 2014. – Vol. 48, Is. 17. – P. 10465-10474. (Scopus та Web of Science). *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів, написання статті.*

15. Are the reduction and oxidation properties of nitrocompounds dissolved in water different from those produced when adsorbed on a silica surface? An DFT M05-2X computational study / **L. K. Sviatenko**, O. Isayev, L. Gorb, F. C. Hill, D. Leszczynska, J. Leszczynski // J. Comput. Chem. – 2015. – Vol. 36, Is. 14. – P. 1029-1035. (Scopus та Web of Science). *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів, написання статті.*

16. Alkaline hydrolysis of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine: M06-2X investigation / **L. K. Sviatenko**, L. Gorb, F. C. Hill, D. Leszczynska, S. I. Okovytyu, J. Leszczynski // Chemosphere. – 2015. – Vol. 134. – P. 31-38. (Scopus та Web of Science). *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів, написання статті.*

17. Structure and redox properties of 5-amino-3-nitro-1H-1,2,4-triazole (ANTA) adsorbed on a silica surface: A DFT M05 computational study / **L. K. Sviatenko**, L. Gorb, F.C. Hill, D. Leszczynska, J. Leszczynski // J. Phys. Chem. A. – 2015. – Vol. 119, Is. 29. – P. 8139-8145. (Scopus та Web of Science). *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів, написання статті.*

18. Adsorption of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (CL-20) on a soil organic matter. A DFT M05 computational study / **L. K. Sviatenko**, L. Gorb, M. K. Shukla, J. M. Seiter, D. Leszczynska, J. Leszczynski // Chemosphere. – 2016. – Vol. 148. – P. 294-299. (Scopus та Web of Science). *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів, написання статті.*

19. In silico alkaline hydrolysis of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine: Density functional theory investigation / **L. K. Sviatenko**, L. Gorb, F. K. Hill, D. Leszczynska, M. K. Shukla, S. I. Okovytyu, D. Hovorun, J. Leszczynski // Environ. Sci. Technol. – 2016. – Vol. 50, Is. 18. – P. 10039-10046. (Scopus та Web of Science).

Science). *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів, написання статті.*

20. *In silico* kinetics of alkaline hydrolysis of 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinane (RDX): M06-2X investigation / **L. K. Sviatenko**, L. Gorb, D. Leszczynska, S. I. Okovytyu, M. K. Shukla, J. Leszczynski // Environ. Sci.: Processes Impacts. – 2017. – Vol. 19, Is. 3. – P. 388-394. (Scopus та Web of Science). *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів, написання статті.*

21. A quantum chemical based toxicity study of estimated reduction potential and hydrophobicity in series of nitroaromatic compounds / A. Gooch, N. Sizochenko, **L. Sviatenko**, L. Gorb, J. Leszczynski // SAR QSAR Environ Res. – 2017. – Vol. 28, Is. 2. – P. 133-150. (Scopus та Web of Science). *Особистий внесок здобувача: Участь в плануванні дослідження і обговоренні результатів.*

22. Role of singlet oxygen in the degradation of selected insensitive munitions compounds: A comprehensive, quantum chemical investigation / **L. K. Sviatenko**, L. Gorb, D. Leszczynska, S. I. Okovytyu, M. K. Shukla, J. Leszczynski // J. Phys. Chem. A – 2019. – Vol. 123, Is. 35. – P. 7597-7608. (Scopus та Web of Science). *Особистий внесок здобувача: Планування дослідження, проведення розрахунків, участь в обговоренні результатів, написання статті.*

***Наукові праці апробаційного характеру (тези доповідей на наукових конференціях) за темою дисертації:***

23. Exploration of density functional methods for one-electron reduction potential of energetic compounds / L. Gorb, R. I. Zubatyuk, **L. Sviatenko**, O. V. Shishkin, F. Hill, M. Qasim, J. Leszczynski // 50<sup>th</sup> Sanibel Symposium, 24 February – 2 March, 2010 : abstr., – St. Simons Island, USA, 2010, – P. 65. (*Участь у плануванні наукового дослідження, теоретичний розрахунок потенціалів відновлення, участь у написанні тез*).

24. Predictions of ionization and one-electron oxidation potentials of nitrogen-rich heterocyclic compounds / **L. Sviatenko**, L. Gorb, F. C. Hill, J. Leszczynski // 20<sup>th</sup> Conference on Current Trends in Computational Chemistry, 27-29 October, 2011 : abstr., – Jackson, USA, 2011, – P. 180-181. (*Планування наукового дослідження, теоретичний розрахунок потенціалів окиснення, написання тез*).

25. Comprehensive DFT investigation of 2'-deoxyadenosine adducts of *cis*-2-butene-1,4-dial formation / **L. Sviatenko**, L. Gorb, D. Hovorun, J. Leszczynski // IV International Symposium on Methods and Applications of Computational Chemistry, 28 June – 2 July, 2011 : abstr., – Lviv, Ukraine, 2011, – P. 85. (*Планування наукового дослідження, теоретичний розрахунок механізму реакції, написання тез*).

26. A DFT study on reaction of 2'-deoxyguanosine with *cis*-2-butene-1,4-dial, a reactive metabolite of furan / **L. Sviatenko**, L. Gorb, D. Hovorun, J. Leszczynski // 21<sup>st</sup> Conference on Current Trends in Computational Chemistry, 9-10 November, 2012 :

abstr., – Jackson, USA, 2012, – P. 112. (*Планування наукового дослідження, теоретичний розрахунок механізму реакції, написання тез*).

27. Prediction of reduction potentials of nitroaromatic and high nitrogen explosives adsorbed by components of soil / **L. Sviatenko**, L. Gorb, F. C. Hill, D. Leszczynska, J. Leszczynski // 22<sup>nd</sup> Conference on Current Trends in Computational Chemistry, 15-16 November, 2013 : abstr., – Jackson, USA, 2013, – P. 115. (*Планування наукового дослідження, теоретичний розрахунок потенціалів відновлення, написання тез*).

28. Alkaline hydrolysis of 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinane: M06-2X investigation / **L. K. Sviatenko**, L. Gorb, D. Leszczynska, S. I. Okovytyu, M. Shukla, J. Leszczynski // 23<sup>rd</sup> Conference on Current Trends in Computational Chemistry, 13-14 November, 2015 : abstr., – Jackson, USA, 2015, – P. 95. (*Планування наукового дослідження, теоретичний розрахунок механізму реакції, написання тез*).

29. The computational comparison of reduction and oxidation properties of environmental pollutants adsorbed on a silica surface and dissolved in water / **L. K. Sviatenko**, L. Gorb, D. Leszczynska, J. Leszczynski // 16<sup>th</sup> International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis, 19-23 June, 2016 : abstr., – Zakopane, Poland, 2016, – P. 92. (*Планування наукового дослідження, теоретичний розрахунок потенціалів відновлення і окиснення, написання тез*).

30. Density functional theory investigation of degradation of 2,4-dinitroanisole in the triplet state / **L. K. Sviatenko**, L. Gorb, D. Leszczynska, S. I. Okovytyu, J. Leszczynski, M. K. Shukla // 25<sup>th</sup> Conference on Current Trends in Computational Chemistry, 10–11 November, 2017 : abstr., – Jackson, USA, 2017, – P. 91. (*Планування наукового дослідження, теоретичний розрахунок механізму реакції, написання тез*).

31. Structure and redox properties of nitroaromatic compounds and cyclic nitroamines adsorbed on a silica surface. M05 computational study / L. Gorb, **L. Sviatenko**, J. Leszczynski // Modeling and Design of Molecular Materials, 24-28 June, 2018 : abstr., – Polanica-Zdroj, Poland, 2018, – P. P10A. (*Планування наукового дослідження, теоретичний розрахунок потенціалів відновлення і окиснення, написання тез*).

32. *In silico* photolysis and Fenton oxidation of NTO (3-nitro-1,2,4-triazol-5-one) / **L. K. Sviatenko**, L. Gorb, D. Leszczynska, A. Sviatenko, S. I. Okovytyu, M. K. Shukla, J. Leszczynski // 26<sup>th</sup> Conference on Current Trends in Computational Chemistry, 9–10 November, 2018 : abstr., – Jackson, USA, 2018, – P. 67. (*Планування наукового дослідження, теоретичний розрахунок механізму реакції, написання тез*).

33. A DFT study toward the reaction mechanisms of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine with hydroxyl radicals for advanced oxidation processes / **L. K. Sviatenko**, L. Gorb, D. Leszczynska, A. Sviatenko, S. I. Okovytyu, M. K. Shukla, J. Leszczynski // 27<sup>th</sup> Conference on Current Trends in Computational Chemistry, 8–9 November, 2019 : abstr., – Jackson, USA, 2019, – P. 175. (*Планування наукового дослідження, теоретичний розрахунок механізму реакції, написання тез*).

## АНОТАЦІЯ

**Святенко Л.К. Реакційна здатність нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів. Квантово-хімічне моделювання.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 - “органічна хімія”. - Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України. - Харків, 2021.

Дисертація присвячена розробці теоретичних підходів до вивчення механізмів і кінетики реакцій нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів, що дозволяє прогнозувати методи ефективного вилучення їх з навколишнього середовища.

Проведено детальний аналіз різних теоретичних наближень і сольватаційних моделей на предмет точності розрахунку потенціалів відновлення і окиснення нітроароматичних сполук і азациклічних сполук. В обраних наближеннях, які забезпечують точність розрахунку 0,1-0,2 еВ для даних класів сполук, розраховано величини потенціалів відновлення і окиснення сполук, для яких експериментальні дані відсутні. З'ясовано, що адсорбція знижує здатність гідратованих нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів до окисно-відновних перетворень. Розроблено підхід для моделювання кінетики багатостадійної реакції за різних умов із залученням усіх, теоретично прогнозованих, інтермедіатів. Встановлено механізм відновлення нітрогрупи у нітрозогрупу за допомогою нітроредуктаз. Змодельовано механізм початкових стадій лужного гідролізу таких нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів, як **TNT**, **DNT**, **DNAN**, **RDX**, **HMX**, **CL-20**. Показано, що гідроліз нітросполук перебігає у напрямку приєднання гідроксид-іону і заміщення нітрогруп гідроксильними групами з побічним депротонуванням, яке призводить до утворення комплексів Яновського і, в подальшому, до сполук з високою молекулярною масою. Фотоактивація значно прискорює процес лужного гідролізу **DNAN**. Гідроліз нітроамінів складається з початкового депротонування і відщеплення нітрит-іону, приєднання гідроксид-іону з одночасним розривом циклу, подальшим перетворенням шляхом розриву зв'язків C-N і приєднання гідроксид-іону. Змодельовано кінетичні криві для лужного гідролізу **TNT**, **DNT**, **DNAN**, **RDX**, **HMX**, що дає інформацію про швидкість розкладу вихідних сполук і накопичення продуктів. Змодельовано механізми окиснення синглетним киснем нітроароматичних сполук **DNAN** і **NTO** та механізми окиснення гідроксид-радикалом сполук **DNT**, **DNAN**, **NTO**, **RDX**. Показано, що окиснення сполуками, які генерують гідроксид-радикал, є високоекзотермічним процесом. Розуміння механізму процесу деградації нітросполук шляхом лужного гідролізу, під дією синглетного кисню та гідроксид-радикалу сприятиме вдосконаленню технологій для видалення нітросполук з навколишнього середовища.

**Ключові слова:** нітроароматичні сполуки, циклічні нітроаміни, теорія функціонала густини, механізм реакції, кінетика реакції, потенціал відновлення, потенціал окиснення, лужний гідроліз, адсорбція.

## АННОТАЦІЯ

**Святенко Л.К. Реакционная способность нитроароматических соединений и циклических нитроаминов. Квантово-химическое моделирование.** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – “органическая химия”. – Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина Министерства образования и науки Украины. – Харьков, 2021.

Диссертация посвящена разработке теоретических подходов к изучению механизмов и кинетики реакций нитроароматических соединений и циклических нитроаминов, что позволяет прогнозировать методы эффективного извлечения их из окружающей среды.

Проведен детальный анализ разных теоретических приближений и сольватационных моделей на предмет точности расчета потенциалов восстановления и окисления нитроароматических соединений и азациклических соединений. В избранных приближениях, которые обеспечивают точность расчета 0,1-0,2 еВ для данных классов соединений, рассчитаны величины потенциалов восстановления и окисления соединений, для которых экспериментальные данные отсутствуют. Установлено, что адсорбция снижает способность гидратированных нитроароматических соединений и циклических нитроаминов к окислительно-восстановительным превращениям. Разработан подход для моделирования кинетики многостадийной реакции при различных условиях с привлечением всех, теоретически прогнозируемых, интермедиатов. Установлен механизм восстановления нитрогруппы в нитрозогруппу с помощью нитроредуктаз. Смоделирован механизм начальных стадий щелочного гидролиза таких нитроароматических соединений и циклических нитроаминов, как **TNT**, **DNT**, **DNAN**, **RDX**, **HMX**, **CL-20**. Показано, что гидролиз нитросоединений протекает в направлении присоединения гидроксид-иона и замещения нитрогрупп гидроксильными группами с побочным депротонированием, которое приводит к образованию комплексов Яновского и, в дальнейшем, к соединениям с высокой молекулярной массой. Фотоактивация значительно ускоряет процесс щелочного гидролиза **DNAN**. Гидролиз нитроаминов состоит из начального депротонирования и отщепления нитрит-иона, присоединения гидроксид-иона с одновременным разрывом цикла, дальнейшим преобразованием путем разрыва связей C-N и присоединения гидроксид-иона. Смоделированы кинетические кривые для щелочного гидролиза **TNT**, **DNT**, **DNAN**, **RDX**, **HMX**, что дает информацию о скорости разложения исходных соединений и накопления продуктов. Смоделированы механизмы окисления синглетным кислородом



нитроароматических соединений **DNAN** и **NTO** и механизмы окисления гидроксид-радикалом соединений **DNT**, **DNAN**, **NTO**, **RDX**. Показано, что окисление соединениями, которые генерируют гидроксид-радикал, является высокоэкзотермическим процессом. Понимание механизма процесса деградации нитросоединений путем щелочного гидролиза, под действием синглетного кислорода и гидроксид-радикала будет способствовать совершенствованию технологий для удаления нитросоединений из окружающей среды.

**Ключевые слова:** нитроароматические соединения, циклические нитроамины, теория функционала плотности, механизм реакции, кинетика реакции, потенциал восстановления, потенциал окисления, щелочной гидролиз, адсорбция.

## ABSTRACT

**Sviatenko L.K. Reactivity of nitroaromatic compounds and cyclic nitroamines. Quantum-chemical modeling.** – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for a Doctor's degree in Chemistry: Speciality 02.00.03 - "Organic chemistry". - V. N. Karazin Kharkiv National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine. - Kharkiv, 2021.

The dissertation is devoted to the development of theoretical approaches to the study of the mechanisms and kinetics of reactions of nitroaromatic compounds and cyclic nitroamines, which allows predicting the methods of their effective removal from the environment.

A detailed analysis of different theoretical approximations and solvation models on the accuracy of reduction and oxidation potentials calculation for nitroaromatic compounds and azacyclic compounds is performed. The best approximations provide reproduction of experimental values with an accuracy of 0.1-0.2 eV for these classes of compounds. The MPWB1K/tzvp approximation using SMD(Pauling) model to describe the solvation of molecule and PCM(Pauling) model to describe the solvation of anion radical as well as the M06-2X/6-31+G(d) approximation taking into account the solvation of molecule and anion radical using models SMD(Pauling) and PCM(Bondi), respectively, can be proposed to calculate the reduction potentials for a wide range of nitrocompounds in aqueous solution. The combinations of SMD(UAHF) solvation model for molecule and PCM(Bondi) and SMD (Bondi) models for cation radical with MPW1K functional and 6-31+G(d) basic set were the most accurate for calculating the oxidation potential of azacyclic compounds in acetonitrile and were used to predict the oxidation potentials of a number of azacyclic nitrocompounds with no experimental data of  $E_{ox}^0$ .

The adsorption complexes of nitroaromatic compounds **TNT** (1-methyl-2,4,6-trinitrobenzene), **DNT** (1-methyl-2,4-dinitrobenzene), **DNAN** (1-methoxy-2,4-dinitrobenzene), **NTO** (5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one), **ANTA** (5-amino-3-nitro-1H-1,2,4-triazole), and nitroamines **RDX** (1,3,5-trinitro-1,3,5-

triazacyclohexane), **HMX** (1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane), **CL-20** (2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodecane) with hydroxylated surface of  $\alpha$ -quartz (001) were modeled. Adsorption was found to reduce the ability of hydrated nitroaromatic compounds and cyclic nitroamines to redox transformations.

The process of reduction of nitro group to nitroso group for **NTO**, **DNAN**, **DNT**, **TNT** and **ANTA** using flavin mononucleotide (FMN)-dependent nitroreductase is modeled. The mechanism consisting of successive transfers of electrons and protons to nitro group is established: (1) transfer of the first electron from FMN, (2) transfer of the first proton from aqueous solution, (3) transfer of the second electron from FMN, (4) transfer of the second proton from FMN.

An approach for modeling the kinetics of a multistage reaction under different conditions with the involvement of all intermediates was developed. It consists of two stages. The first is the generation of a multi-stage energy profile for the transformation of reagents into products based on quantum chemical calculations. It should be noted that the simulated mechanism is confirmed by experimentally determined products structures and the accordance of experimental and theoretically calculated UV and NMR spectra of products when they are available. The second stage is the calculation of rate constants for all stages of the reaction, construction and solving the differential kinetic equations for all participants in the reaction process (reagents, intermediates and products), graphical representation of kinetic curves. Application of a scaling factor to Gibbs free energy values to reduce the differences between theory and practice that may arise due to insufficient consideration of solvation effects, mainly specific solvation, reproduces the experimental data with high accuracy. The developed procedure allows to significantly expand the number of experimentally determined stages of the reaction by theoretically predicted, to predict the concentration of any reagent, intermediate or product at any time under different reaction conditions (temperature, pH, initial concentration of reagents).

The mechanism of alkaline hydrolysis reaction for such nitroaromatic compounds and cyclic nitroamines as **TNT**, **DNT**, **DNAN**, **RDX**, **HMX**, **CL-20** is established. It was shown that hydrolysis of nitrocompounds proceeds in the direction of hydroxide ion attachment and substitution of nitrogroups by hydroxyl groups. Deprotonation may occur as a side reaction for **TNT** and **DNT** hydrolysis and lead to the formation of Yanovsky complexes and, subsequently, to compounds with high molecular weight. Demethylation is one of the transformation pathways during alkaline hydrolysis of **DNAN**. Photoactivation significantly accelerates the process of alkaline hydrolysis of **DNAN**. Alkaline hydrolysis of nitroamines **RDX** and **HMX** consists of the initial deprotonation and nitrite elimination, the attachment of hydroxide ion with a simultaneous cycle rupture, the subsequent conversion by several C-N bond breaks and hydroxide ion attachments. The reactivity of **RDX** is higher than that of **HMX**, which is consistent with the elongation of N-NO<sub>2</sub> bonds. The kinetic curves for alkaline hydrolysis of **TNT**, **DNT**, **DNAN**, **RDX**, **HMX** are modeled giving information on the rate of decomposition of the starting compounds and accumulation of the intermediates

and products. The mechanisms of singlet oxygen oxidation of nitroaromatic compounds **DNAN** and **NTO** and the mechanisms of interaction of nitrocompounds **DNT**, **DNAN**, **NTO**, **RDX** with hydroxide radical were modeled. It has been shown that oxidation by compounds that generate hydroxide radicals is a highly exothermic process. Understanding the mechanisms of the degradation processes of nitrocompounds by alkaline hydrolysis, under the action of UV-light, singlet oxygen, and hydroxide radical will contribute to the improvement of technologies for the removal of nitrocompounds from the environment.

**Keywords:** nitroaromatic compounds, cyclic nitroamines, density functional theory, reaction mechanism, reaction kinetics, reduction potential, oxidation potential, alkaline hydrolysis, adsorption.