

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Міністерство освіти і науки України

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

СВЯТЕНКО

ЛЮДМИЛА КОСТЯНТИНІВНА

УДК 547.546+547.879+541.124

ДИСЕРТАЦІЯ

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

Спеціальність 02.00.03 – органічна хімія

(Хімічні науки)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Л.К. Святенко

Науковий консультант:

Оковитий Сергій Іванович,

доктор хімічних наук, професор

Дніпро – 2020

АНОТАЦІЯ

Святенко Л.К. Реакційна здатність нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів. Квантово-хімічне моделювання. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 - органічна хімія (Хімічні науки). - Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України; Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, Харків, 2020.

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.

Об'єктом дослідження є 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 гідролізу. 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).

Проведено детальний аналіз різних теоретичних наближень і сольватаційних моделей на предмет точності розрахунку потенціалів відновлення і окиснення нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів. Знайдені найкращі наближення забезпечують відтворення експериментальних значень з точністю 0,1-0,2 eV для даних класів сполук. Ряд функціоналів, таких як BВ1К, В1В95, ВHandHLYP, MPWB1К, MPW1В95, M05 та M0HLYP, у поєднанні з базисним набором tzvp забезпечує практично однакову точність при теоретичному обчисленні енергії приєднання електрону в газовій фазі. Наближення MPWB1К/tzvp з використанням

сольватаційної моделі SMD(Pauling) для врахування сольватації молекули та сольватаційної моделі PCM(Pauling) для врахування сольватації аніон-радикалу може бути запропоновано для обчислення потенціалів відновлення та його компонентів (вільної енергії приєднання електрону у газовій фазі і різниці енергій сольватації аніон-радикалу і молекули) для широкого діапазону нітросполук у водному розчині. Наближення M06-2X/6-31+G(d) з урахуванням сольватації молекули і аніон-радикалу за допомогою моделей, відповідно, SMD(Pauling) і PCM(Bondi), може бути застосовано для теоретичного розрахунку потенціалів відновлення нітросполук у водному розчині. Різні моделі сольватації протестовані у поєднанні з наближенням MPWB1K/6-31+G(d) з метою пошуку найбільш точної сольватаційної моделі для розрахунку потенціалу відновлення азациклічних сполук у диметилформаміді. Найкращі результати були отримані за допомогою комбінацій моделі PCM з радіусами UFF і UA0 для молекул та моделей PCM і SMD з радіусами Pauling і Bondi для аніон-радикалів, а також комбінацій моделі PCM з радіусами UAHF і UAKS для молекул та моделей PCM і SMD з радіусом UAKS для аніон-радикалів, які забезпечують відтворення експериментальних значень з точністю до 0,1 еВ і можуть бути застосовані для обчислення потенціалів відновлення азациклічних нітросполук у диметилформаміді.

Потенціали іонізації в газовій фазі можуть бути теоретично обчислені з точністю 0,2 еВ у наближенні MPWB1K/6-31+G(d). Найбільш точними для розрахунку потенціалу окиснення азациклічних сполук у ацетонітрилі у наближенні MPWB1K/6-31+G(d) були комбінації сольватаційної моделі SMD(UAHF) для молекули і моделей PCM(Bondi) і SMD(Bondi) для катіон-радикалу, які застосовано для обчислення потенціалів окиснення ряду азациклічних нітросполук з відсутніми експериментальними даними E_{ox}^0 .

Перевірка залежності токсичності нітросполук, вираженої через показник $\log(LD_{50})$, від величини потенціалу відновлення показала відсутність кореляції між цими параметрами, що свідчить про залучення різних механізмів до прояву токсичної дії нітросполук на живі організми у навколишньому середовищі.

Змодельовано адсорбційні комплекси нітроароматичних сполук **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), і нітроамінів **RDX** (1,3,5-тринітро-1,3,5-триазациклогексан), **HMX** (1,3,5,7-тетранітро-1,3,5,7-тетраазациклооктан), **CL-20** (2,4,6,8,10,12-гексанітро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан) з гідроксильованою поверхнею α -кварцу (001). Після приєднання електронів нітросполуки орієнтуються ближче до поверхні нітрогрупами, тоді як після відщеплення електрону – нітрогрупи віддаляються від поверхні. Приєднання електронів приводить до посилення зв'язку між нітросполуками та поверхнею кварцу за рахунок збільшення кількості та/або утворення більш сильних водневих зв'язків. Розрахунок показав, що адсорбовані сполуки є більш стійкими до процесів відновлення і окиснення порівняно з розчиненими у воді видами. Таким чином, адсорбція може затримувати початок абіотичного перетворення та знижувати швидкість деградації нітросполук у ґрунті.

Прогнозується, що здатність до відновлення нітроароматичних сполук у водному розчині зростає у ряду **ANTA**<**DNAN**≈**DNT**<**NTO**<**TNT**, а здатність до окиснення збільшується у ряду **TNT**<**DNT**≈**NTO**<**ANTA**<**DNAN**.

Змодельовано процес відновлення нітрогрупи до нітрозогрупи для **NTO**, **DNAN**, **DNT**, **TNT** і **ANTA** за допомогою флавінмононуклеотид(FMN)-залежної нітроредуктази. Встановлено механізм, що 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. Встановлено, що загальний процес супроводжується виділенням близько 60 ккал/моль енергії для досліджених нітросполук.

Розроблено підхід для моделювання кінетики багатостадійної реакції за різних умов із залученням усіх теоретично прогнозованих інтермедіатів. Він складається з двох етапів. Перший – 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, приводить до одержання кінетичних кривих, які відтворюють експериментальні дані з високою точністю. 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 за будь-яких умов реакції (температура, рН, початкова концентрація реагентів).

Квантово-хімічні методи у поєднанні з експериментальними даними були використані для аналізу багатостадійних хімічних реакцій лужного гідролізу нітроароматичних сполук **TNT**, **DNT** та **DNAN**. Дослідження виявило загальні риси та відмінності в поведінці цих сполук на початкових стадіях гідролізу. Заміна нітрогрупи гідроксильною групою є найбільш сприятливим шляхом для всіх розглянутих сполук, що веде до утворення термодинамічних продуктів. Приєднання гідроксид-іону до нітросполук приводить до утворення комплексів Мейзенгеймера як кінетичних інтермедіатів першої стадії гідролізу. Комплекси Яновського, які є попередниками сполук з великою молекулярною масою, можуть утворюватися 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.

Моделювання механізму лужного гідролізу нітроамінів **RDX**, **HMX** і **CL-20** свідчить, що дані процеси є багатостадійними і високоекзотермічними. Початковими стадіями гідролізу є депротонування і виділення нітрит-іону з наступним 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. Моделювання специфічної сольватації гідроксид-іону за допомогою трьох молекул води дозволяє краще врахувати сольватаційні ефекти, що наближує теоретично обчислені енергії активації лужного гідролізу нітроамінів до експериментальних. Реакційна здатність **RDX** більша, ніж **HMX**, що узгоджується з подовженням зв'язків N-NO₂. Досліджено вплив температури і рН на кінетику процесу лужного гідролізу. Швидкість реакції гідролізу збільшується в 1,9 рази при збільшенні температури на 10 К в діапазоні температур 293-313 К. Зростання рН приводить до більш суттєвого збільшення швидкості гідролізу нітроамінів, ніж підвищення температури. Розрахунки передбачають значне (на порядки) збільшення швидкості гідролізу за рН 11, 12, і 13 у порівнянні з рН 10.

Досліджено різні можливі шляхи реакції нітроароматичних сполук **DNAN** і **NTO** з синглетним киснем у водному середовищі. Передбачається, що основним шляхом розкладання **DNAN** буде [4+2]-циклоприєднання з подальшим утворенням діепоксиду та епоксикетону. **NTO** може зазнавати приєднання кисню до атому Карбону подвійного зв'язку C=N з подальшим відщепленням нітрит-радикалу або внутрішньомолекулярним перегрупуванням з утворенням циклічного пероксиду.

Реакційна здатність нітросполук з синглетним киснем відповідає порядку: **DNAN** > **NTO** (аніон) >> **NTO**.

Змодельовано процеси деградації нітросполук під дією гідроксид-радикалу, який може генеруватися різними окисниками, наприклад, реактивом Фентона. Розраховані результати дозволяють припустити, що найбільш енергетично вигідний шлях для процесу розкладання **DNT** починається з перетворення метильної групи. Він складається з послідовних відщеплень Гідрогену і приєднань гідроксид-радикалу, і проходить 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. Основними процесами деградації **NTO** під дією гідроксид-радикалу є заміщення нітрогрупи гідроксильною групою з подальшим розкриттям циклу і утворенням низькомолекулярних сполук, таких як карбон (IV) оксид, нітратна кислота, азот. Початкові стадії процесу взаємодії **DNAN** з гідроксид-радикалом приводять до утворення нітратної кислоти, 2,4-динітрофенолу, метанолу, гідроксигідрохінону. Деградація **RDX** під дією гідроксид-радикалу починається шляхом послідовних процесів відщеплення Гідрогену, виділення нітрит-радикалу, приєднання гідроксид-радикалу і розкриття циклу. Наступні хімічні перетворення полягають, в основному, у руйнуванні зв'язків C-N і приєднанні гідроксид-радикалу. Продуктами процесу деградації **RDX** під дією гідроксид-радикалу є карбон (IV) оксид, нітроген (I) оксид, нітратна кислота, метанова кислота. Більша частина продуктів реакції підтверджені експериментально. Вцілому реакційний процес окиснення нітросполук гідроксид-радикалом є сильно екзотермічним.

Розуміння механізму процесу деградації нітросполук шляхом лужного гідролізу, під дією УФ-випромінювання, синглетного кисню та гідроксид-радикалу сприятиме вдосконаленню технологій 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.

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 by speciality 02.00.03 – organic chemistry (Chemistry).
– Oles Honchar Dnipro National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine; V.N. Karazin Kharkiv National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2020.

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 to predict the methods of their effective removal from the environment.

The object of research is nitroaromatic compounds and cyclic nitroamines. The subject of research is the potentials of reduction and oxidation, the mechanism of alkaline hydrolysis reactions, reduction by nitroreductases, oxidation by singlet oxygen and hydroxide radical, kinetics of hydrolysis reactions. Quantum chemical method of density functional theory (DFT) was used to calculate the wave function, geometric and energy parameters of compounds and reaction transition states, the influence of the solvent was taken into account by the method of polarizing continuum (PCM) and solvation model based on electron density (SMD).

A detailed analysis of different theoretical approximation and solvation models on the accuracy of calculation of reduction and oxidation potentials for nitroaromatic compounds and cyclic nitroamines is performed. The best approximations provide reproduction of experimental values with an accuracy of 0.1-0.2 eV for these classes of compounds. A number of functionals, such as BB1K, B1B95, BHandHLYP, MPWB1K, MPW1B95, M05 and MOHLYP, in combination with tzvp basic set provides almost the same accuracy in the theoretical calculation of the electron attachment energy in gas phase. The

MPWB1K/tzvp approximation using SMD(Pauling) solvation model to describe the solvation of molecule and PCM(Pauling) solvation model to describe the solvation of anion-radical can be proposed to calculate the reduction potential and its components (free electron attachment energy in gas phase and a difference of the solvation energies of anion radical and molecule) for a wide range of nitrocompounds in aqueous solution. The M06-2X/6-31+G(d) approximation, taking into account the solvation of molecule and anion-radical using the SMD(Pauling) and PCM(Bondi) models, respectively, can be used to predict the reduction potentials of nitrocompounds in aqueous solution.

Different solvation models were tested in combination with the MPWB1K/6-31+G(d) approximation to find the most accurate solvation model to calculate the reduction potential of azacyclic compounds in dimethylformamide. The best results were obtained using combinations of PCM model with UFF and UA0 radii for molecule and PCM and SMD models with Pauling and Bondi radii for anion radical, as well as combinations of PCM model with UAHF and UAKS radii for molecule and PCM and SMD models with UAKS radius for anion radical, that provide reproduction of experimental values with an accuracy of 0.1 eV and can be used to calculate the reduction potentials of azacyclic nitrocompounds in dimethylformamide.

The ionization potentials in gas phase can be theoretically calculated with an accuracy of 0.2 eV at MPW1K/6-31+G(d) level. 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 .

Examination of dependence of toxicity of nitrocompounds, expressed in terms of log(LD50), on the value of reduction potential showed no correlation between these parameters, indicating the involvement of different mechanisms in the manifestation of toxic effects of nitrocompounds on living organisms in the environment.

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^{3,11}.0^{5,9}]dodecane) with a hydroxylated surface of α -quartz (001) were modeled. After an electron attachment, nitrocompounds are oriented closer to the surface by nitro groups, while after removing an electron, nitro groups move away from the surface. The addition of electrons strengthens the interaction between the nitrocompounds and the surface of quartz by increasing the number and/or forming stronger hydrogen bonds. Calculation showed that the adsorbed compounds are more resistant to redox processes compared to hydrated species. Thus, adsorption can delay the onset of abiotic decomposition and reduce the rate of degradation of nitrocompounds in soil.

It was predicted that the ability of nitroaromatic compounds to be reduced in aqueous solution increases in the series **ANTA**<**DNAN**≈**DNT**<**NTO**<**TNT**, and the ability to be oxidized increases in the series **TNT**<**DNT**≈**NTO**<**ANTA**<**DNAN**.

The process of reduction of nitro group to nitroso group for **NTO**, **DNAN**, **DNT**, **TNT** and **ANTA** using flavin mononucleotide (FMN)-dependent nitroreductase was 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. It was found that the overall process is accompanied by release of approximately 60 kcal/mol of energy for the studied nitrocompounds.

An approach for modeling the kinetics of a multistage reaction under different conditions with the involvement of all theoretically predicted intermediates was developed. It consists of two stages. The first stage 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 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 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).

Quantum chemical methods in combination with experimental data were used to analyze the multistage chemical reactions of alkaline hydrolysis of nitroaromatic compounds **TNT**, **DNT**, and **DNAN**. The study revealed common features and differences in the behavior of these compounds in the initial stages of hydrolysis. Replacement of nitro group with hydroxyl group is the most favorable way for all considered compounds, which leads to the formation of thermodynamic products. The attachment of hydroxide ion to nitrocompounds leads to the formation of Meisenheimer complexes as kinetic intermediates of the first stage of hydrolysis. Janowski complexes, which are precursors of high molecular weight compounds, can be formed in small quantities during the hydrolysis of **TNT** and **DNT**. Demethylation is one of the transformation pathways during alkaline hydrolysis of **DNAN** that leads to formation of 2,4-dinitrophenolate. Photoactivation increases the reactivity of **DNAN** in the process of alkaline hydrolysis, which is explained by the transition of the nitrocompound to the excited triplet state. The main reaction products in the initial stages are nitrite ion, 2,4-dinitrophenolate, 2,4-dihydroxymethoxybenzene. UV irradiation can increase the efficiency of hydrolytic decomposition of nitroaromatic compounds in surface waters.

Modeling the mechanism of alkaline hydrolysis of nitramines **RDX**, **HMX**, and **CL-20** shows that these processes are highly exothermic and multistage. The initial stages of hydrolysis are deprotonation and elimination of nitrite ion, followed by the addition of a hydroxide ion to the formed double bond and the cycle opening. Theoretically predicted products are nitrite ion, methanal, methanoate, nitrogen (I) oxide and ammonia for **RDX** and **HMX**, and nitrite ion, nitrogen (I) oxide, ammonia for **CL-20**. These products were found experimentally, that confirms the simulated mechanisms. Taking into account the specific solvation of the hydroxide ion with three water molecules allows to correctly take into account the influence of solvation effects, which significantly approximates the calculated activation energies of alkaline hydrolysis of nitramines to the experimental ones. The reactivity of **RDX** is higher than that of **HMX**, which is consistent with the elongation of N-NO₂ bonds. The influence of temperature and pH on the kinetics of alkaline hydrolysis process was studied. The rate of the hydrolysis reaction increases 1.9 times with increasing temperature by 10 K in the temperature range 293-313 K. An increase in pH leads to a more significant increase in the rate of hydrolysis of nitroamines than an increase in temperature. Calculations suggest a significant increase (by orders of magnitude) in the rate of hydrolysis at pH 11, 12, and 13 compared to pH 10.

Various possible ways of reaction of nitroaromatic compounds **DNAN** and **NTO** with singlet oxygen in aqueous medium were investigated. It is assumed that the main way of decomposition of **DNAN** is a [4+2]-cycloaddition with the subsequent formation of diepoxide and epoxyketone. The **NTO** may undergo the addition of oxygen to carbon atom of C=N double bond, followed by release of nitrite radical or intramolecular rearrangement to form a cyclic peroxide. The reactivity of nitrocompounds with singlet oxygen corresponds to the order: **DNAN** > **NTO** (anion) >> **NTO**.

The processes of degradation of nitrocompounds under the action of hydroxide radical, which can be generated by various oxidants, such as Fenton's reagent, are simulated. The calculated results show that the most energetically favourable pathway for the **DNT** decomposition process begins with the transformation of methyl group. It consists of successive hydrogen elimination and hydroxide radical addition that pass

through the formation of 2,4-dinitrobenzyl alcohol, 2,4-dinitrobenzaldehyde and 2,4-dinitrobenzoic acid. Subsequent replacement of the nitro and carboxyl groups with hydroxyl group leads to 2,4-dihydroxybenzoic acid and 2,4-dinitrophenol, respectively. The main processes of **NTO** degradation under the action of a hydroxide radical are the replacement of nitro group with hydroxyl group, subsequent cycle opening, and the formation of low molecular weight compounds such as carbon (IV) oxide, nitric acid, nitrogen. The initial stages of the process of interaction of **DNAN** with hydroxide radical lead to the formation of nitric acid, 2,4-dinitrophenol, methanol, hydroxyhydroquinone. Degradation of **RDX** by hydroxide radical begins with successive processes of hydrogen and nitrite radical elimination, hydroxide radical attachment and cycle opening. Further chemical transformations are mainly the C-N bonds rupture and the attachment of hydroxide radical. Products of **RDX** degradation process under the action of hydroxide radical are carbon (IV) oxide, nitrogen (I) oxide, nitric acid, methanoic acid. The whole reaction process of nitrocompounds oxidation by hydroxide radical is highly exothermic. Most of the reaction products were confirmed experimentally.

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.

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). *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 // 50th 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 // 20th 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 //

21st 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 // 22nd 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 // 23rd 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 // 16th 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 // 25th 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 // 26th 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 // 27th 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*).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	26
ВСТУП	27
РОЗДІЛ 1. РЕАКЦІЇ ГІДРОЛІЗУ, ОКИСНЕННЯ І ВІДНОВЛЕННЯ НІТРОАРОМАТИЧНИХ СПОЛУК І ЦИКЛІЧНИХ НІТРОАМІНІВ (ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ).....	33
1.1 Нітроароматичні сполуки	33
1.1.1 Гідроліз нітроароматичних сполук	34
1.1.2 Окиснення нітроароматичних сполук	38
1.1.2.1 Фотоліз.....	38
1.1.2.2 Реакція з реактивом Фентона.....	43
1.1.2.3 Інші методи окиснення.....	46
1.1.3 Відновлення нітроароматичних сполук.....	47
1.1.3.1 Відновлення Fe ⁰	47
1.1.3.2 Відновлення Fe(II)	49
1.1.3.3 Електрохімічне відновлення.....	49
1.1.3.4 Біологічне відновлення.....	50
1.1.4 Адсорбція і хімічні перетворення нітроароматичних сполук на поверхні мінералів ґрунту.....	53
1.2 Циклічні нітроаміни	64
1.2.1 Гідроліз циклічних нітроамінів	64
1.2.2 Окиснення циклічних нітроамінів	69
1.2.2.1 Фотоліз	69
1.2.2.2 Окиснення реактивом Фентона	74
1.2.2.3 Інші реакції окиснення	74
1.2.3 Відновлення циклічних нітроамінів	76
1.2.4 Адсорбція і хімічні перетворення циклічних нітроамінів на поверхні мінералів ґрунту	80
Висновки до розділу 1	85

РОЗДІЛ 2. РОЗРОБКА МЕТОДУ МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ

БАГАТОСТАДІЙНОЇ РЕАКЦІЇ	87
2.1 Основні етапи моделювання кінетики багатостадійної реакції на прикладі взаємодії 2'-дезоксиаденозину (dAdo) з цис-бут-2-ен-1,4-діалем (BDA).....	87
2.1.1 Перший етап.....	87
2.1.2 Другий етап.....	94
2.2 Апробація моделювання кінетики багатостадійної реакції.....	99
2.2.1 Моделювання механізму та кінетики реакції взаємодії 2'-дезоксипіридину (dCyd) з BDA.....	99
2.2.2 Моделювання механізму та кінетики реакції взаємодії 2'-дезоксигуанозину (dGuo) з BDA.....	108
Висновки до розділу 2	117
РОЗДІЛ 3. ВІДНОВЛЕННЯ НІТРОАРОМАТИЧНИХ СПОЛУК І ЦИКЛІЧНИХ НІТРОАМІНІВ	119
3.1 Теоретичний розрахунок потенціалів відновлення у розчині.....	119
3.1.1 Вільна енергія Гіббса приєднання електрону	121
3.1.2 Вільна енергія Гіббса сольватації	123
3.1.3 Потенціал відновлення у водному розчині	127
3.1.4 Потенціал відновлення у диметилформаміді	134
3.2 Потенціал відновлення адсорбованих нітросполук	137
3.2.1 Потенціал відновлення адсорбованих нітроароматичних сполук	137
3.2.1.1. Структура адсорбованих комплексів нітросполука-кварц	137
3.2.1.2. Здатність до відновлення адсорбованих нітроароматичних сполук	143
3.2.2 Потенціал відновлення адсорбованих циклічних нітроамінів	146
3.2.2.1 Структура адсорбованих комплексів нітроамін-кварц	146
3.2.2.2 Здатність до відновлення адсорбованих нітроамінів	155
3.2.2.3 Адсорбція CL-20 органічною речовиною ґрунту.....	156
3.3 Відновлення нітросполук у навколишньому середовищі.....	161
3.3.1 Відновлення сполуками Феруму.....	161

3.3.2 Гідролітична деградація аніон-радикалів нітроароматичних сполук.....	164
3.3.3 Відновлення флавінмононуклеотидом.....	167
3.3.4 Чи корелює потенціал відновлення з токсичністю нітросполук.....	171
Висновки до розділу 3	173
РОЗДІЛ 4. ОКИСНЕННЯ НІТРОАРОМАТИЧНИХ СПОЛУК І ЦИКЛІЧНИХ НІТРОАМІНІВ	
4.1 Теоретичний розрахунок потенціалу окиснення у розчині.....	175
4.1.1 Потенціал іонізації.....	176
4.1.2 Потенціал окиснення.....	178
4.2 Потенціал окиснення адсорбованих нітросполук.....	180
4.2.1 Потенціал окиснення адсорбованих нітроароматичних сполук.....	180
4.2.2 Потенціал окиснення адсорбованих циклічних нітроамінів.....	184
Висновки до розділу 4	190
РОЗДІЛ 5. ЛУЖНИЙ ГІДРОЛІЗ НІТРОАРОМАТИЧНИХ СПОЛУК І ЦИКЛІЧНИХ НІТРОАМІНІВ	
5.1 Лужний гідроліз нітроароматичних сполук	191
5.1.1 Лужний гідроліз TNT.....	191
5.1.1.1 Механізм реакції.....	194
5.1.1.2 Електронні та ЯМР-спектри TNT та інтермедіатів гідролізу TNT.....	208
5.1.1.3 Відповідність змодельованих інтермедіатів експериментальним LC/MS даним.....	211
5.1.1.4 Кінетична модель.....	216
5.1.2 Лужний гідроліз DNT.....	218
5.1.2.1 Механізм реакції.....	218
5.1.2.2 Електронні спектри DNT та інтермедіатів гідролізу DNT.....	222
5.1.2.3 Відповідність змодельованих інтермедіатів експериментальним LC/MS даним.....	223
5.1.2.4 Кінетична модель.....	228
5.1.3 Лужний гідроліз DNAN.....	230

5.1.3.1 Механізм реакції.....	230
5.1.3.2 Електронні спектри DNAN та інтермедіатів гідролізу DNAN.....	234
5.1.3.3 Відповідність змодельованих інтермедіатів експериментальним LC/MS даним.....	235
5.1.3.4 Кінетична модель.....	236
5.1.3.5 Фотоактивація лужного гідролізу.....	239
5.2 Лужний гідроліз циклічних нітроамінів.....	245
5.2.1 Лужний гідроліз RDX.....	245
5.2.1.1 Механізм реакції.....	245
5.2.1.2 Електронні спектри RDX, інтермедіатів та продукту гідролізу RDX.....	253
5.2.1.3 Механізм реакції з гідратованим гідроксид-іоном.....	254
5.2.1.4 Кінетична модель.....	256
5.2.2 Лужний гідроліз HMX.....	260
5.2.2.1 Механізм реакції.....	260
5.2.2.2 Кінетична модель.....	271
5.2.2.3 Механізм реакції лужного гідролізу NDAB.....	275
5.2.3 Лужний гідроліз CL-20.....	280
Висновки до розділу 5.....	286
РОЗДІЛ 6. ПРОЦЕСИ ОКИСНЕННЯ НІТРОСПОЛУК	288
6.1 Роль синглетного кисню у деградації нітросполук	288
6.1.1 Деградація DNAN під дією синглетного кисню.....	289
6.1.2 Деградація NTO під дією синглетного кисню.....	296
6.2 Окиснення нітросполук гідроксид-радикалом	302
6.2.1 Окиснення DNT	302
6.2.2 Окиснення NTO	306
6.2.3 Окиснення DNAN	309
6.2.4 Окиснення RDX	311
Висновки до Розділу 6	314
ВИСНОВКИ	316

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	320
ДОДАТОК А. Сольватаційні моделі для розрахунку потенціалу відновлення.....	366
ДОДАТОК Б. Змодельовані початкові шляхи лужного гідролізу нітросполук	367
ДОДАТОК В. Експериментальні методи і матеріали	384
ДОДАТОК Г. Кінетичні графіки для лужного гідролізу RDX і НМХ.....	385
ДОДАТОК Д. Список публікацій здобувача за темою дисертації.....	386

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

AN – ацетонітрил

ANTA – 5-аміно-3-нітро-1H-1,2,4-триазол

BDA – цис-бут-2-ен-1,4-діаль

CL-20 – 2,4,6,8,10,12-гексанітро-2,4,6,8,10,12-гексаазавюрцитан

dAdo – 2'-дезоксиаденозин

dCyd – 2'-дезоксцитидин

DFT – теорія функціонала густини

dGuo – 2'-дезоксигуанозин

DNAN – 1-метокси-2,4-динітробензен

DNT – 1-метил-2,4-динітробензен

EA – спорідненість до електрону

FMN – флавінмононуклеотид

GC-MS – газова хроматографія/мас-спектрометрія

HMX – 1,3,5,7-тетранітро-1,3,5,7-тетраазациклооктан

HPLC – високоефективна рідинна хроматографія

IP – потенціал іонізації

LC/MS – рідинна хроматографія/мас-спектрометрія

MAE – середня абсолютна похибка

MEDINA, MDINA – метилендинітроамін

NDAB – 4-нітро-2,4-діазабутаналь

NTO – 5-нітро-2,4-дигідро-3H-1,2,4-триазол-3-он

RDX – 1,3,5-тринітро-1,3,5-триазациклогексан

RMSE – середньоквадратична похибка

RT – час утримання

TNT – 1-метил-2,4,6-тринітробензен

ПМР – протонний магнітний резонанс

УФ – ультрафіолетовий

ЯМР – ядерний магнітний резонанс

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. 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. Змоделювати 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. Змоделювати 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-гексаазатетрацікло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан), 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.

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 допомоги в обговоренні одержаних наукових результатів, змістовні дискусії; професору Лещинському Є. (Джексонський державний університет) за багаторічну співпрацю; професору Кіней Ч. (державний університет Колорадо-Публо) 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 включає 411 найменувань.

РОЗДІЛ 1

РЕАКЦІЇ ГІДРОЛІЗУ, ОКИСНЕННЯ І ВІДНОВЛЕННЯ НІТРОАРОМАТИЧНИХ СПОЛУК І ЦИКЛІЧНИХ НІТРОАМІНІВ (ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ)

Для нітросполук характерні висока токсичність [1, 2], канцерогенність [3], стійкість до деградації та схильність до накопичення в навколишньому середовищі [4, 5]. Вони надходять у навколишнє середовище з багатьох джерел, пов'язаних з синтезом і застосуванням фармацевтичних препаратів, барвників, вибухових речовин. Нітросполуки стійкі до біологічної деградації і мають значний вплив на біосферу. Присутність нітросполук у природі привело до накопичення їх у коренях рослин [4], тому в деяких випадках поїдання сільськогосподарських культур із зараженої території може привести до серйозних проблем зі здоров'ям. Вплив на здоров'я людини включає такі симптоми гострого отруєння, як роздратування, запаморочення, нудота та головний біль. Тривала дія може спричинити збій роботи декількох органів, включаючи печінку та підшлункову залозу [6], викликати онкозахворювання [7]. Нітросполуки також можуть провокувати алергію та мати генотоксичні наслідки [8, 9]. Тому дослідження реакційної здатності нітросполук і розробка ефективного та економічного методу вилучення їх з навколишнього середовища є актуальною задачею для сучасної науки, викликом для існуючих і рушієм для розвитку нових технологій.

У першому розділі узагальнені результати експериментальних і квантово-хімічних досліджень реакцій, за допомогою яких можна видалити нітроароматичні сполуки і циклічні нітроаміни з навколишнього середовища. Особливу увагу звернуто на експериментально визначені константи швидкості і порядок реакцій, а також структуру і кількісне співвідношення їх продуктів.

1.1 Нітроароматичні сполуки

Основна увага при огляді реакцій нітроароматичних сполук приділена 1-метил-2,4,6-тринітробензену (**TNT**, **1.1**), 1-метил-2,4-динітробензену (**DNT**, **1.2**), 1-

метокси-2,4-динітробензену (**DNAN**, **1.3**), 5-нітро-2,4-дигідро-3Н-1,2,4-триазол-3-ону (**NTO**, **1.4**), 5-аміно-3-нітро-1Н-1,2,4-триазолу (**ANTA**, **1.5**) (рис.1.1).

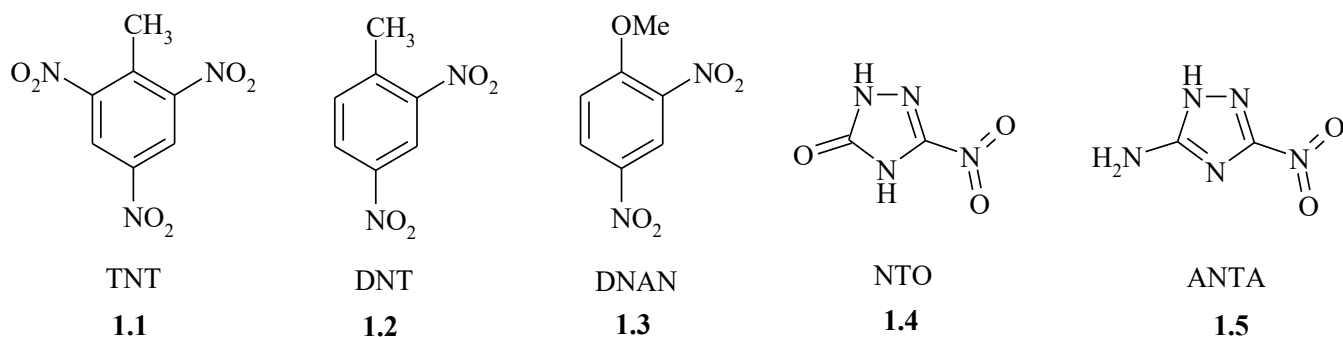


Рис.1.1 Структура деяких нітроароматичних сполук

1.1.1 Гідроліз нітроароматичних сполук

Розчинність у воді нітроароматичних сполук **TNT**, **DNT**, **DNAN**, **NTO** становить відповідно 150 [10], 270 [11], 213 [12], 16642 мг/л [13] за температури 25°C. За рН близького до нейтрального гідроліз нітроароматичних сполук не спостерігався [14]. Нітроароматичні сполуки містять електроноакцепторні нітрогрупи (-NO₂), які знижують електронну густину ароматичного кільця, тим самим сприяючи нуклеофільній атаці основ. Як наслідок, нітроароматичні сполуки нестійкі в лужних середовищах [14-44]. Гідроліз **TNT** відбувався за 108 днів за рН~8 у морській воді [15]. Було продемонстровано, що **TNT** [16-19] і **DNT** [20] можуть деградувати у воді або ґрунтах за рН>11, що відповідає надлишку гідроксиду щодо нітросполуки. Наприклад, за температури 20°C, коли максимальна розчинність **TNT** у воді становить приблизно 88 мг/л, рівна молярна кількість гідроксид-іона відповідає рН 10,6. Швидкість лужного гідролізу **TNT** більша за **DNT**. В той час, як вміст **TNT** знизився майже до нуля за рН 12, вміст **DNT** зменшився приблизно на 63% [20]. Це пояснюється більшою електронною густиною **DNT** порівняно з **TNT**, що ускладнює атаку основ.

В лужних умовах швидкість гідролізу нітроароматичних сполук залежить від концентрації нітросполуки і від концентрації основи, тому кінетика процесу описується рівнянням швидкості другого порядку [16, 21]. Показано, що швидкість лужного гідролізу **TNT** пропорційно збільшується зі збільшенням рН і температури [16, 21-25]. За однаковий проміжок часу гідролізується 95% **TNT** за рН 12 порівняно з 25% за рН 11 [23]. Коли кінетичні експерименти проводили з концентрацією лугу, яка значно перевищувала концентрацію **TNT**, процес був описаний рівнянням швидкості псевдо-першого порядку [16, 20]. За рН 11, згідно з константою швидкості $0,026 \text{ год}^{-1}$, необхідний 120-годинний період для досягнення 95% зниження початкової концентрації **TNT** ($C_0 = 0,25 \text{ ммоль/л}$, $T = 20^\circ\text{C}$) [16]. **TNT** розкладається більш ніж на 90% протягом 6 год за рН 12 і $T = 20^\circ\text{C}$ з початковою концентрацією **TNT** $0,34 \text{ ммоль/л}$ з константою швидкості реакції $0,361 \text{ год}^{-1}$ [16]. Період напіврозкладу **TNT** становить від 26 до 2 годин за значень рН 11-12. Подальше підвищення рН розчину привело до повного розпаду нітросполуки за 5 хв ($T = 25^\circ\text{C}$, $C_0 = 0,11 \text{ ммоль/л}$, рН 13,4) [16]. Розпад **TNT** спостерігався лише за 3 хв за $T = 25^\circ\text{C}$, $C_0 = 0,044 \text{ ммоль/л}$, рН 13 [22]. Швидкість трансформації **TNT** псевдо-першого порядку за рН 11-12 та початкової концентрації **TNT** 5-25 мг/л коливалася між $1,9 \cdot 10^{-3}$ та $9,3 \cdot 10^{-5} \text{ хв}^{-1}$ [26]. Повне перетворення **TNT** у неароматичні сполуки відбулося за 6 год зі швидкістю $0,61 \text{ год}^{-1}$ за рН 12 і початковій концентрації нітросполуки 25 мг/л [27].

Підвищення температури ($> 20^\circ\text{C}$) збільшує швидкість лужного гідролізу [23-25]. Час реакції, необхідний для перетворення **TNT** на 99% за рН 14 становив 4 год за 80°C [25] та кілька хвилин за 150°C [24]. Константи швидкості псевдо-першого порядку для **DNT** і **TNT** за 30°C і рН 13 були $9,4 \cdot 10^{-2}$ і $22,8 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$, відповідно [28].

У природних умовах навколишнього середовища **DNAN** не гідролізується, реакція відбувається лише у суворих лужних умовах (рН ≥ 12) [12]. Обчислена енергія активації становить 121749 Дж/моль [29].

Лужний гідроліз $0,5\text{н NaOH}$ на протязі 2 год [30] та 2н NaOH на протязі 8 год був неефективним для видалення **NTO** [31]. Концентрація **NTO** у водному розчині

лугу за температури 20-50°C і рН 12-13 не зменшилась через 120 хв експерименту [29]. Дані результати свідчать про високу стабільність триазолонового циклу **НТО**. Його розкриття може бути досягнуто сульфатною кислотою при нагріванні та підвищеному тиску [31] з утворенням CO_2 .

Лужний гідроліз нітроароматичних речовин приводить до утворення забарвлених розчинів, які швидко знебарвлюються [14, 22, 32-34], з подальшим поступовим утворенням осаду коричневого кольору [26, 35]. Утворення сильно забарвлених розчинів у випадку реакції **TNT** з лугом було віднесено до одержання проміжного 2,4,6-тринітробензильного аніону (TNT^-) [32]. У метанолі, етанолі та 50% діоксані-50% воді було виявлено три швидкі кінетичні процеси розкладу **TNT** [33]. При надлишку лугу основним процесом є утворення аніону TNT^- з максимумом поглинання близько 510 нм. При відносно високих концентраціях лугу відбувається більш швидкий процес, який може бути зумовлений утворенням аніонного комплексу Мейзенгеймера з максимумом поглинання близько 450 нм (рис. 1.2). Результати ряду робіт [22, 34] пропонують структуру комплексу Мейзенгеймера, одержану за допомогою ЯМР та УФ спектроскопії. Даний комплекс нестійкий в лужному розчині і схильний до подальшої реакції, або з **TNT**, утворюючи комплекс Яновського, або з надлишком гідроксид-іонів, утворюючи один або декілька подальших гідроксильованих продуктів [33]. Коли концентрація **TNT** перевищує концентрацію основи, спостерігається утворення комплексу Яновського, який є сполученням аніону TNT^- з другою молекулою **TNT** (рис. 1.2) [33]. Незалежно від того, чи утворюється комплекс Мейзенгеймера чи 2,4,6-тринітробензильний аніон, подальша реакція початкових інтермедіатів з **TNT** приводить до одержання високомолекулярних сполук [17, 25, 35]. ^{13}C та ^{15}N спектри продуктів гідролізу **TNT** вказують, що реакції, які приводять до полімеризації, включають нуклеофільне витіснення нітрогруп гідроксид-іоном, перетворення метильних груп у дифенілметиленові карбони [35].

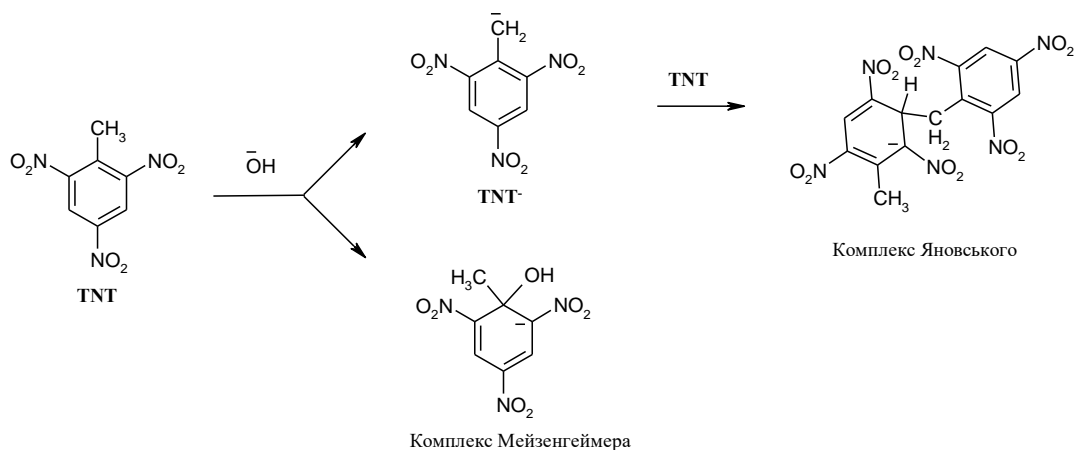


Рис. 1.2 Структури можливих інтермедіатів лужного гідролізу TNT

Продукти реакції залежали від рН розчину [19]. У реакціях, що відбуваються за рН 10,5, утворюються великі молекули, здатні до полімеризації. Реакції, що протікали за $\text{pH} \geq 11$, приводили до появи невеликих молекул, які легко розкладалися [36]. Під час лужного гідролізу вивільнялося до двох нітрогруп на одну молекулу TNT, що свідчить про необоротне руйнування TNT [16]. При початковій концентрації TNT 0,22 ммоль за рН 13 утворилося 0,18 ммоль NO_2^- та 0,24 ммоль NO_3^- . Продуктами високотемпературного лужного гідролізу TNT (90-150°C) були нітрит, метаноат [24]. Оксалат був основним продуктом за рН 11–12, що вказує на розщеплення ароматичного кільця під час лужного гідролізу [26]. Метаноат, нітрит, нітрат - продукти гідролізу TNT за рН 12,5 [36].

Низька розчинність TNT, DNT, DNAN у воді разом із короткочасним характером багатьох інтермедіатів, що зустрічаються на шляху гідролітичної деградації, привела до відсутності достовірних даних щодо багатьох з цих інтермедіатів. Проблема, яка супроводжує більшість експериментальних методів, включаючи рідинну хроматографію/мас-спектрометрію (LC/MS), яку використовували для досліджень гідролізу, - це необхідність виявлення та калібрування потенційних продуктів до їх появи. Як результат, наявні публікації містять мало даних про природу та кінетику продуктів лужного гідролізу TNT. Зокрема, виявлено такі інтермедіати, як аніон TNT, комплекс Мейзенгеймера, комплекс Яновського та кінцеві продукти метаноат, оксалат, нітрит, нітрат, які були

запропоновані як точки на шляху гідролізу, але відсутність повної ідентифікації привело до безлічі можливих кінетичних моделей. Точний механізм деградації **TNT**, **DNT**, **DNAN** в лужних розчинах не визначений.

1.1.2 Окиснення нітроароматичних сполук

Типові окисники, які застосовуються в процесах хімічного окиснення нітросполук, включають озон, гідроген пероксид та калію перманганат. Продуктами хімічної реакції зазвичай є прості органічні сполуки, такі як карбонові кислоти та/або неорганічні сполуки, такі як карбон (IV) оксид і вода. Для збільшення ефективності окиснення застосовують УФ-світло і різні каталізатори, які приводять до утворення потужних окисників: гідроксид-радикалу, супероксид-аніону кисню.

1.1.2.1 Фотоліз

Фотоліз визнаний екологічно важливим методом видалення органічних забруднюючих речовин у природних поверхневих водах [45]. Кілька підходів, включаючи сонячний фотоліз [46-50], УФ-фотоліз [46], УФ-Н₂О₂ [51], УФ-озон та TiO₂ фотокаталіз [52, 53, 54] були використані для обробки води, забрудненої **TNT**. Було виявлено, що швидкість фотолізу залежить від рН, збільшуючись втричі, коли рН збільшувався з 4 до 8 [47]. На фотоліз впливають довжина хвилі та інтенсивність світла, час опромінення та відстань від джерела ультрафіолетового світла [46, 55]. Більша швидкість розкладу органічних сполук спостерігалася при меншій довжині хвилі і більшій інтенсивності світла. Константа швидкості реакції першого порядку фотолітичного розкладу **TNT** становить 0,005 хв⁻¹ за початкової концентрації 20 мг/л [56]. При подвоєнні початкової концентрації **TNT**, швидкість його деградації першого порядку знизилася вдвічі.

Фототрансформація **TNT** привела до утворення різних продуктів, таких як 4-аміно-2,6-динітротолуєн, 3,5-динітроанілін, 2,4,6-тринітробензонітрил, 2,4,6-тринітробензиловий спирт, 2,4,6-тринітробензальдегід, 2,4,6-тринітробензойна кислота, 1,3,5-тринітробензен, 4,6-динітроантраніл, 3,5-динітрофенол, 2-аміно-4,6-динітробензойна кислота [46, 57-60]. Аналіз продуктів свідчить, що

фотокаталітична трансформація **TNT** включає як окиснювальну, так і відновну стадії (рис. 1.3).

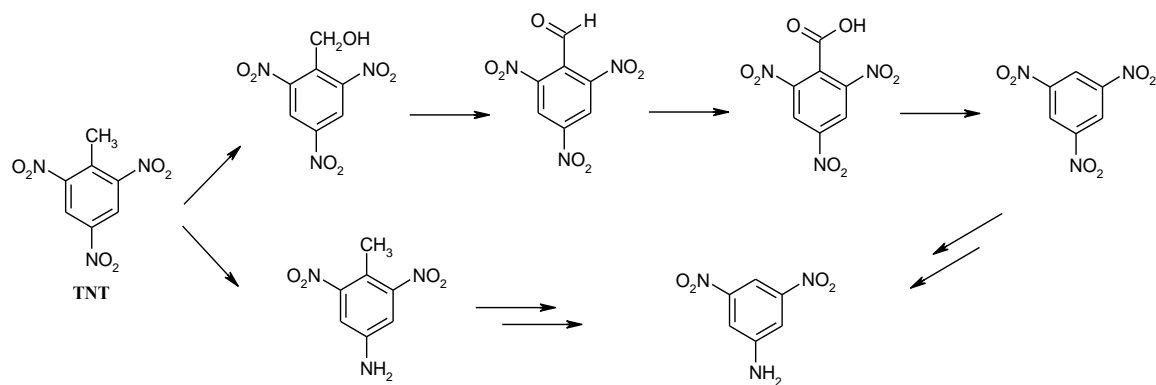


Рис. 1.3 Запропонований механізм реакції фотолізу **TNT**

Розщеплення кільця і високу швидкість мінералізації можна досягти в присутності фотокаталізатора, такого як TiO_2 [52]. Повна ($95 \pm 5\%$) мінералізація **TNT** відбулася за декілька годин [61]. Сполуки 2,4,6-тринітробензойна кислота, 1,3,5-тринітробензен, 3,5-динітроанілін та 2,4,6-тринітрофенол представляють 20-25% всього органічного фотопродукту за час реакції 20 хв; 35% всього Нітрогену було відновлено у вигляді іона амонію через 120 хв.

Для фотолізу **DNT** у чистій воді період напівперетворення був довший за 100 год, тоді як період напівперетворення при фотолізі в солоній воді склав 15 год [62]. Виявлення під час фотолізу **DNT** невеликих кількостей 2,4-динітробензилового спирту та 2,4-динітробензальдегіду, а також великої кількості 2,4-динітробензойної кислоти підтримує механізм окиснення бічного ланцюга (рис. 1.4) [62, 63]. До того ж швидкість окиснення спирту та альдегіду більша, ніж швидкість розкладу динітробензойної кислоти. Виявлено, що 1,3-динітробензен є головним проміжним продуктом окиснення 2,4-динітробензойної кислоти, а 3-нітрофенол - ще одним інтермедіатом у значній кількості. Іншими були 2,4-динітрофенол та шавлева кислота. Спостереження сполук більшої молекулярної маси з кислим характером та значним поглинанням у видимому спектрі свідчить про

можливе утворення азо- та азоксисполук подальшою полімеризацією деякої частини продуктів розкладання [62].

Встановлено синергічний вплив гідроген пероксиду та УФ-випромінювання на розклад **DNT** у воді [64]. Одержані результати свідчать про те, що шляхи деградації **DNT** у водному розчині в присутності гідроген пероксиду та ультрафіолетового світла є (1) окиснення бічного ланцюга, яке перетворює **DNT** у 1,3-динітробензен, (2) гідроксилювання бензенового кільця, яке перетворює 1,3-динітробензен у похідні гідроксинітробензену; (3) розщеплення бензенового кільця з утворенням карбонових кислот та альдегідів з нижчою молекулярною масою, та (4) подальше фотоокиснення, яке з часом перетворює кислоти та альдегіди нижчої молекулярної маси на CO_2 , H_2O і HNO_3 .

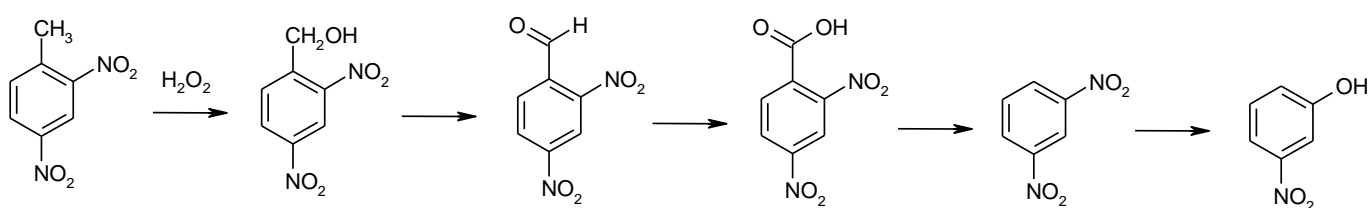


Рис. 1.4 Запропонований механізм реакції фотолізу **DNT** [63]

Період напіврозпаду **DNAN** під природними сонячними променями становив 0,83 дня [65], 0,70 дня [66]. Були знайдені константи швидкості фотодеградації **DNAN** псевдо-першого порядку 0,025, 0,020 і 0,024 хв^{-1} за рН 4, 7 і 10, відповідно [65]. За іншими даними константа швидкості фотодеградації **DNAN** 0,262 д^{-1} [67], 0,22 д^{-1} [12]. Фототрансформація **DNAN** залежала від температури і довжини хвилі джерела світла з енергією активації 27,8 кДж/моль [68], 53 кДж/моль [66]. Період напівперетворення **DNAN** становив 0,13 дня за 70°C , 0,23 дня за 35°C та 0,50 дня за 27°C [68].

DNAN легко окислюється обробкою УФ/ H_2O_2 . Деградація **DNAN** дотримувалася кінетики нульового порядку коли розчин **DNAN** обробляли УФ світлом та H_2O_2 з концентрацією $1,5 \cdot 10^{-3}$ – $4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л у початковому діапазоні рН

4-7 [69]. Однак, коли концентрація H_2O_2 становила $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, деградація **DNAN** характеризувалась кінетикою псевдо-першого порядку.

Розчин **DNAN** набував червоного забарвлення при впливі сонячних променів [70]. Основними продуктами фототрансформації були 2-метокси-5-нітроанілін та 4-метокси-3-нітрофенол. В іншому експерименті, після повного зникнення **DNAN** (21 день) виявлено нітрат-аніон (0,7 моль), катіон амонію (1,0 моль), метаналь та метанову кислоту (всього 0,9 моль) на кожен моль **DNAN**, що деградував [12]. Під час УФ/ H_2O_2 окиснення з розчину виділявся CO_2 , а більша частина Нітрогену з **DNAN** перетворювалася на нітрати після 9 год обробки [69]. Іншими продуктами фотодеградації були метоксинітрофеноли, 2,4-динітрофенол, нітропірокатехін [12, 66]. Запропонований механізм реакції наведений на рис. 1.5.

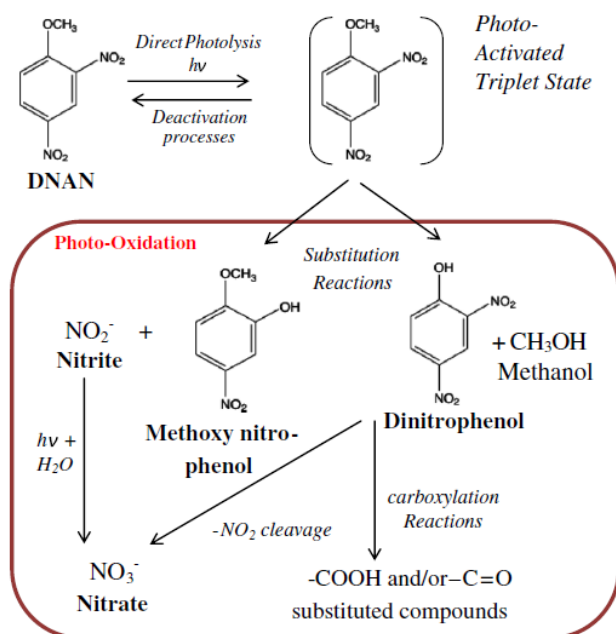


Рис. 1.5 Запропонований механізм реакції фотолізу **DNAN** [66]

Перша спроба розрахувати механізм фотолізу **DNAN** зроблена у наближенні SMD/M06-2X/6-311+G(d,p) [71]. Автори дійшли висновку що процес починається з відщеплення Гідрогену і заміщення нітрогруп гідроксильними групами.

Період напіврозпаду **НТО** під природними сонячними променями становив 4,4 дня [65], 6 днів [72]. Фототрансформація **НТО** чутлива до рН розчину, при цьому швидкість була вищою у кислому або лужному середовищі, та найнижчою за нейтрального рН [68]. Константи швидкості фотодеградації **НТО** псевдо-першого порядку оцінювалися рівними 0,0384, 0,0077 і 0,0105 хв⁻¹, відповідно за рН 4, 7 і 10 [68]. Фототрансформація **НТО** відносно нечутлива до температури, з періодами напівперетворення 0,3 дня за температури 35°C та 0,27 дня за 70°C. Енергія активації дорівнювала 2,65 кДж/моль та прогнозований період напівперетворення був оцінений 0,31 дня за 27°C. У іншому дослідженні наведено константу швидкості фотодеградації **НТО** 0,349 д⁻¹ [67].

Деградація **НТО** при УФ-опроміненні (300 нм) відбулася на 97% через 32 год [72]. Основні продукти були катіон амонію, нітрат, нітрит та уразольний інтермедіат. Однак деякі газоподібні продукти перетворення не були визначені кількісно. Запропонований можливий механізмів фотодеградації наведений на рис. 1.6(a).

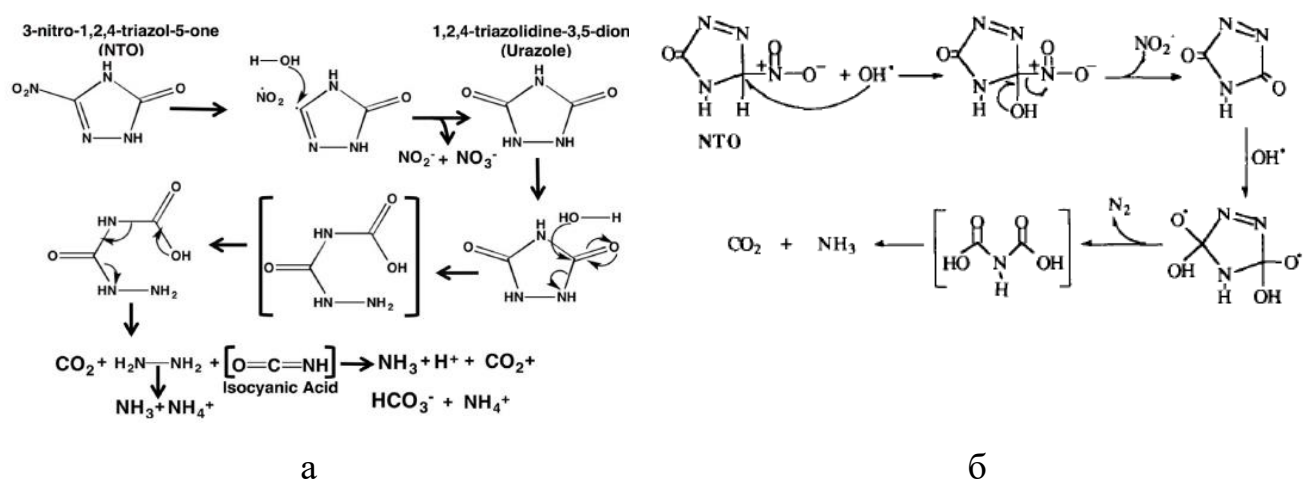


Рис. 1.6 Запропонований механізм реакції (а) фотолізу **НТО** [72], (б) фотокаталізу **НТО** [74]

Під час УФ/Н₂О₂ окиснення **НТО** органічний Карбон повністю перетворився на СО₂, що підтверджено за допомогою вимірювань загального органічного Карбону

та GC-MS мас-спектрального аналізу [73]. Нітрат та іон амонію були основними продуктами перетворення Нітрогену.

Фотодеградація, каталізована TiO_2 , привела до повної мінералізації **НТО** за 3 год [74]. Ця деградація передбачає денітрування та розщеплення циклу **НТО**, що приводить до нітриту, нітрату, азоту, карбон (IV) оксиду і, ймовірно, іону амонію, що надходить з ендоциклічного Нітрогену. Запропонований механізм наведений на рис. 1.6(б).

1.1.2.2 Реакція з реактивом Фентона

Реакція Фентона передбачає використання іону Fe^{2+} та гідроген пероксиду для одержання гідроксид-радикалу як окисника у водному розчині. Через сильну окисну здатність гідроксид-радикала відбувається багато реакцій окиснення органічних сполук, що приводить до різних продуктів з низькою молекулярною масою.

Обробка водного розчину **TNT** з початковою концентрацією 70 мг/л реактивом Фентона (1% H_2O_2 , 80 мг/л Fe^{2+}) в темряві привела до 100% розкладу **TNT** протягом 24 год [75]. Це співпало з 40% мінералізацією. Подальше потрапляння світла привело до > 90% мінералізації. Після 15 хв окиснення **TNT** реактивом Фентона спостерігалось утворення 2,4,6-тринітробензойної кислоти та 1,3,5-тринітробензену. Це вказує на те, що початкове руйнування **TNT**, ймовірно, відбувається окисненням метильної групи та декарбоксілюванням. Подальші трансформації передбачають заміну нітрогрупи гідроксильною та розщеплення циклу, про що свідчить стехіометричне перетворення Нітрогену **TNT** на NO_3^- та утворення етандіової кислоти як основного кінцевого продукту, що містить Карбон. При проведенні реакції в темряві, окиснення 1 моль **TNT** реактивом Фентона привело до генерування приблизно 2 моль етандіоату, 3 моль NO_3^- та 3 моль CO_2 . Мінералізація **TNT** проходила швидше, коли реакцію проводили на світлі, а ступінь мінералізації **TNT** у системі УФ-Фентон перевищувала 90% після 6–8 год обробки. На світлі окиснення Фентону привело до подальшого руйнування етандіової кислоти і в кінцевому підсумку продуктами мінералізації були CO_2 , H_2O , NO_3^- .

Окиснення нітротолуєнів уповільнюється зі збільшенням кількості нітрогруп [76, 77]. Константа швидкості псевдо-першого порядку під час окиснення УФ/Фентон зменшується у ряду: 2-нітротолуєн ($1,04 \text{ хв}^{-1}$) > 4-нітротолуєн ($5,03 \cdot 10^{-1} \text{ хв}^{-1}$) > **DNT** ($3,15 \cdot 10^{-1} \text{ хв}^{-1}$) > 2,6-динітротолуєн ($1,73 \cdot 10^{-1} \text{ хв}^{-1}$) > **TNT** ($4,0 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$).

Повне руйнування **DNT** за допомогою реактиву Фентона і УФ-опромінення відбулося за 60 хв [78]. Мінералізація на 96% відбулася через 2 год.

Швидкість реакції деградації **TNT** зростає у ряду: УФ ($2 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$) < УФ/ H_2O_2 ($7 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$) < Фентон ($1,4 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$) < УФ/Фентон ($2,5 \cdot 10^{-2} - 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$) [79].

Відповідно до кінцевих продуктів, можна очікувати трифазний механізм розкладання **TNT** (рис.1.7) [77, 80, 81]. Перша фаза - це окиснення метильної групи. Друга фаза - декарбоксілювання ароматичної кислоти. Остання фаза - гідроліз нітрогруп на ароматичному кільці, розкриття циклу та мінералізація.

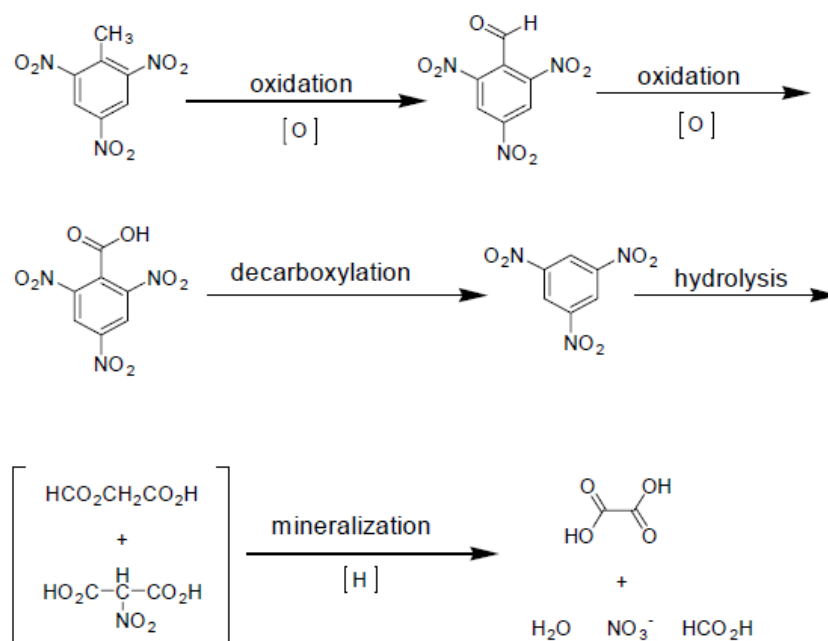


Рис. 1.7 Запропонований механізм реакції окиснення **TNT** реактивом Фентона [77]

Шлях деградації **TNT** досліджували на теоретичному рівні SMD(Pauling)/M06-2X/6-311+G(d,p) [82]. Домінуючий шлях розкладання наступний: **TNT** \rightarrow 4,6-

динітро-о-крезол \rightarrow 4,6-динітро-2-гідроксибензиловий спирт \rightarrow 4,6-динітро-2-гідроксибензальдегід. Реакція відщеплення атома Гідрогена є другорядним конкуруючим шляхом.

DNT окислюється у водних розчинах реактивом Фентона [80, 82-84]. За мольного співвідношення $\text{H}_2\text{O}_2:\text{DNT}:\text{Fe}^{2+}$ 20:1:2,5 нітросполуку було повністю видалено за 5 год. По мірі видалення **DNT** утворювалися інтермедіати, які були ідентифіковані як 2,4-динітробензальдегід, 2,4-динітробензойна кислота, 1,3-динітробензен, 3-нітрофенол, 1-ізоціанато-3-нітробензен, 3-нітроанілін. Крім того, остаточна мінералізація органічних сполук дає карбон (IV) оксид, воду та нітрат-іони. Було запропоновано шлях деградації **DNT**, який наведено на рис. 1.8 [80].

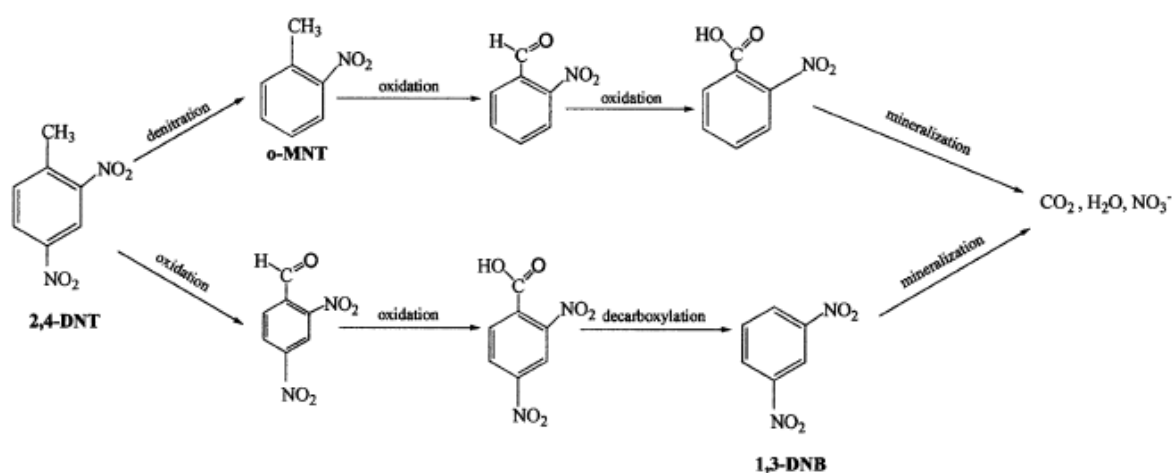


Рис. 1.8 Запропонований механізм реакції окиснення **DNT** реактивом Фентона [80]

Швидкість окиснення **DNAN** реактивом Фентона залежить від мольного співвідношення гідроген пероксиду, солі Феруму (II), **DNAN**. За мольного співвідношення $\text{H}_2\text{O}_2:\text{DNAN}:\text{Fe}^{2+}$ 25:1:2,5 реакція характеризується константою швидкості псевдо-першого порядку $0,0818 \text{ хв}^{-1}$ з періодом напівперетворення 8,47 хв. Одним із продуктів окиснення визначено 2,4-динітрофенол [29].

Повна деструкція **NTO** реактивом Фентона відбулася за 5 хв за початкової концентрації розчину 150 мг/л і рН 3, але час видалення збільшувався при

збільшенні концентрації розчиненого **НТО** [29, 74]. Аналізом за допомогою хроматографії-мас-спектрометрії LC-MS та GC-MS не вдалося ідентифікувати інтермедіати і кінцеві продукти.

1.1.2.3 Інші методи окиснення

Окислювальна деградація нітроароматичних сполук ефективно відбувалась під дією пероксону (комбінація гідроген пероксиду і озону), активним реагентом якого є гідроксид-радикал [85]. Розклад нітроароматичних сполук відбувався також в присутності персульфату, активованого нагріванням, ультрафіолетовим світлом або іонами перехідного металу для утворення сульфатного радикалу ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), який є сильним окисником ($E_0 = 2,60 \text{ eV}$) [86, 87]. В системі Fe^0 /персульфат практично весь **DNT** деградував за хвилини [86]. В системі УФ/персульфат період напівперетворення **DNAN** становив 50 хв з утворенням 2,4-динітрофенолу як основного продукту [87]. Існує також електрохімічний метод окиснення нітросполук. Так, окиснення **НТО** приводить до утворення суміші нітрату, карбон (II) оксиду, амоніаку, карбон (IV) оксиду, нітроген (I) оксиду (рис. 1.9) [88]. Активоване вугілля може видалити **TNT** з водного розчину та сприяти його окисненню до 1,3,5-тринітробензену через 2,4,6-тринітробензиловий спирт та 2,4,6-тринітробензальдегід [89].

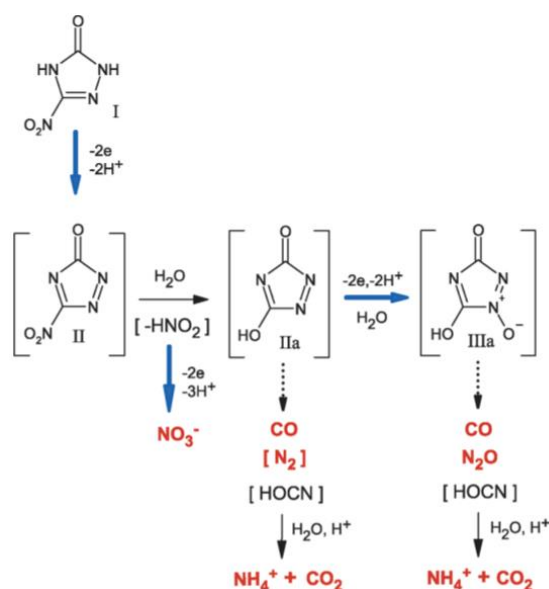


Рис. 1.9 Запропонований механізм реакції електрохімічного окиснення **НТО** [88]

1.1.3 Відновлення нітроароматичних сполук

1.1.3.1 Відновлення Fe⁰

Наявність металів у ґрунті може впливати на трансформацію нітроароматичних сполук у навколишньому середовищі. Було виявлено, що металеве залізо (Fe⁰) відновлює TNT [90-94], 1,3,5-тринітробензен [95, 96], DNT [97, 98], DNAN [12] до частково або повністю відновлених амінопродуктів. Відновлення залізом всіх трьох нітрогруп TNT відбулося за 8 год [90], і за 4 год з використанням заліза високої чистоти [94]. Константа швидкості першого порядку для відновлення TNT Fe⁰ у розчині становила 0,761 год⁻¹ за температури 303 К [91]. Експериментально знайдена енергія активації процесу відновлення TNT дорівнювала 24,85 кДж/моль. Константа швидкості відновлення TNT може бути покращена збільшенням кількості Fe⁰, температури реакції та зниженням рН. Використання високоочищеного заліза дозволило здійснити повне відновлення TNT до 2,4,6-триамінотолуєну (ТАТ) через проміжні амінодинітротолуєни, діамінонітротолуєни, азоксисполуки (рис. 1.10) [91].

Відновлення DNT на поверхні заліза відбулося через пара-нітро-відновлення з утворенням 4-аміно-2-нітротолуєну [97]. Тоді як відновлення DNAN відбувається регіоселективно в орто-положення [12], можливо, завдяки збільшенню стійкості орто-ізомера шляхом утворення внутрішньомолекулярного Н-зв'язку між метокси групою та аміногрупою у орто-положенні. Через 6 год реакції 2,4-діаміноанізол був виявлений як єдиний продукт, утворений через проміжні 2-гідроксиамін-4-нітроанізол, 2-нітрозо-4-нітроанізол, 2-аміно-4-нітроанізол.

TNT, DNAN, NTO легко розкладаються в розчині суспензіями біметалічних частинок (Fe/Ni та Fe/Cu) [29, 30, 99]. Біметалічний каталіз - це відновний процес на основі з'єднання заліза з менш реакційноздатним металом, який сприяє окисненню заліза через гальванічну корозію. Залізо є анодом, вторинний метал - катодом, а вода виступає сольовим містком гальванічного елемента. Деградація нітроароматичних сполук біметалічними частинками слідувала кінетиці першого порядку. Період напівперетворення становив 0,4 хв для TNT, 1 хв для DNAN, 14,1 хв для NTO [30].

Повне вилучення TNT досягається приблизно за 2 хв. Енергії активації для реакцій деградації NTO і DNAN становили, відповідно, 27,40 і 30,57 кДж/моль [99]. Продуктами деградації були сечовина для NTO і 2,4-діаміноанізол для DNAN (рис. 1.11) [99].

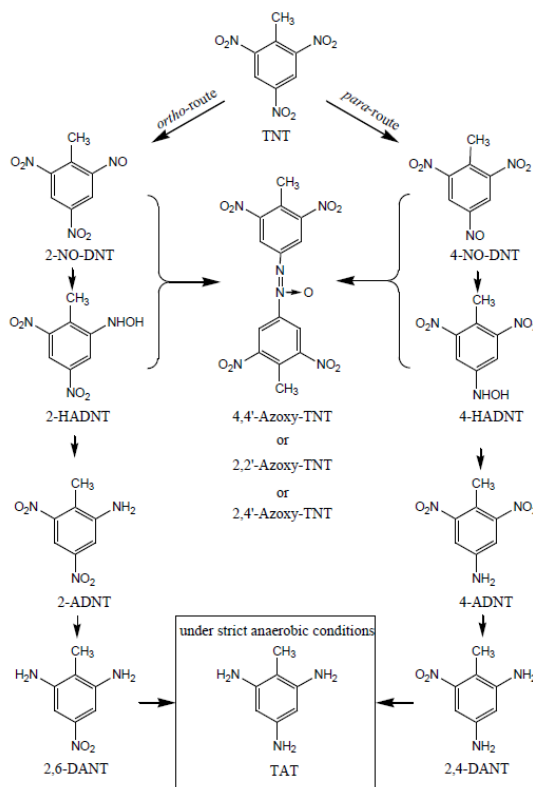


Рис. 1.10 Запропонований механізм реакції відновлення TNT металічним залізом [91]

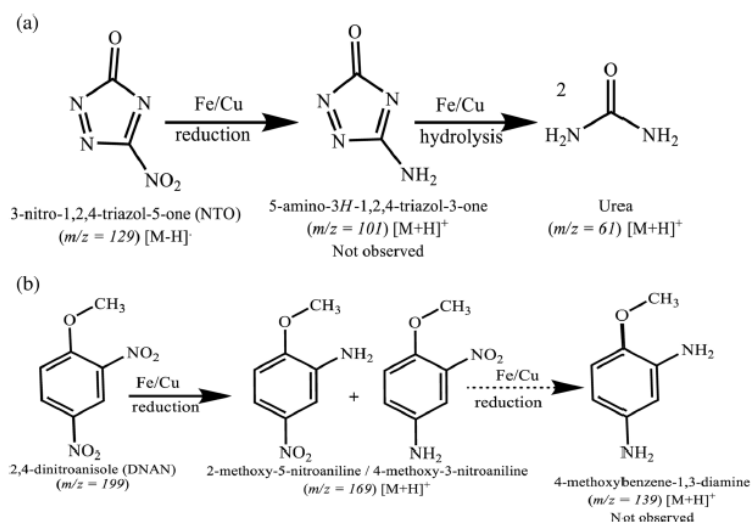


Рис. 1.11 Запропонований механізм реакції відновлення NTO і DNAN [99]

1.1.3.2 Відновлення Fe(II)

Розведений розчин Fe(II) ефективно відновлює TNT у діапазоні pH 6,75 - 9,2 [100]. Константа швидкості відновлення TNT іоном FeOH⁺ становила $2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ c}^{-1}$. Для досягнення максимальної швидкості реакції з гідроксильними комплексами Fe(II), бажано, щоб pH > 7,5. TNT може бути повністю відновлений до відповідних ароматичних поліамінів сполуками Fe(II), присутніми на поверхні (гідр)оксидів Fe(III) [101]. Константа швидкості деградації TNT Fe(II) (на гетиті) становила $4.6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Встановлено, що оксиди Феруму відновлюють нітроароматичні сполуки до відповідних ароматичних поліамінів [101]. Константа швидкості псевдо-першого порядку для реакції відновлення TNT піритом становила $0,037 \text{ дня}^{-1}$ [102]. За 10 днів 42% TNT трансформувались у розчині в присутності піриту, тоді як у присутності магнетиту за 11 днів перетворилось лише 24% TNT. Продемонстровано, що мінеральні поверхні, такі як кальцит і сидерит, каталізують відновлення TNT при реакції з розчиненим Fe²⁺. На відміну від них, такі мінерали, як магнетит, пірит, кварц та гетит, не відігравали активної ролі в процесі відновлення [103]. Збільшення pH і температури значно пришвидшували реакцію.

FeS відновлює DNT до 4-аміно-2-нітротолуєна та 2-аміно-4-нітротолуєна [104]. Fe(II) у поєднанні з гранулами каталізатора паладію відновлював DNAN до 2-аміно-4-нітроанізола за pH 7 та до 2,4-діаміноанізола за pH 8 та 9 [105]. В присутності зеленої іржі (*шаруватий подвійний гідроксид, що складається з октаедричних шарів гідроксидів Fe(II) та Fe(III), розділених міжшаровими молекулами води та аніонами, які можуть включати сульфат або карбонат залежно від умов утворення*) НТО значною мірою відновлювався протягом 5 хв до 5-аміно-1,2,4-триазол-3-ону (АТО) і повністю прореагував через 20 хв [106]. Каталіз зеленою іржею привів до відновлення DNAN до 2,4-діаміноанізола через проміжні 2-метокси-5-нітроанілін та 4-метокси-5-нітроанілін протягом 1 дня [106].

1.1.3.3 Електрохімічне відновлення

Електрохімічне відновлення трьох нітрогруп TNT характеризується трьома основними піками відновлення $-0,310$, $-0,463$ та $-0,629 \text{ В}$, які відповідають

відновленню **TNT**, 2-аміно-4,6-динітротолуєну, 2,6-діаміно-4-нітротолуєну, що вказує на початкове відновлення в орто-положенні щодо метильної групи [107]. Дані спостереження підтверджуються квантово-хімічними розрахунками у наближенні COSMO/PBE/def2-TZVP.

Електрохімічне відновлення **DNT** відбувається до 2,4-діамінотолуєну, через інтермедіати 4-аміно-2-нітротолуєн, 2,2'-динітро-4,4'-азокситолуєн і 4,4'-динітро-2,2'-азокситолуєн [108-110]. У безводних розчинниках **DNT** відновлюється до 2,4-біс(N-гідроксиаміно)толуєну [111], що підтверджується квантово-хімічним розрахунком у наближенні SMD/M06-2X/6-311+G(2df,p)/M06-2X/6-31+G(d).

Під час електрохімічної обробки зникнення **DNAN** супроводжується появою та зникненням амінозаміщеного інтермедіату 2-аміно-4-нітроанізола та іншого невизначеного продукту [29]. Період напівперетворення **DNAN** становив 1-3 год в залежності від прикладеного струму.

Електрохімічне відновлення **NTO** відбувається до азокситріазолону (**AZTO**) (рис. 1.12) [112, 113]. Подальше відновлення **AZTO** привело до утворення азо-1,2,4-триазол-3-ону.

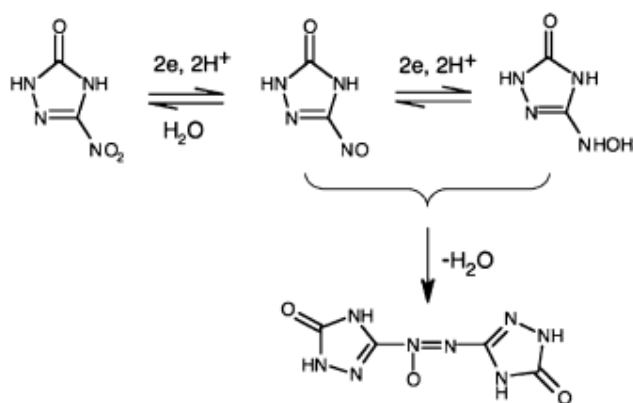


Рис. 1.12 Запропонований механізм електрохімічного відновлення **NTO** [112, 113]

1.1.3.4 Біологічне відновлення

Наявність електроноакцепторних нітрогруп на ароматичному кільці захищає нітроароматичну сполуку від початкових атак оксигеназами та сприяє атакам редуктазами, які відновлюють нітрогрупи до аміногруп [114-131]. **TNT** може

біодеградувати за допомогою різноманітних мікроорганізмів як в аеробних, так і в анаеробних умовах. TNT може бути використаний як джерело Карбону та/або джерело Нітрогену для мікроорганізмів [57]. Трансформація TNT значно посилюється в анаеробних умовах порівняно з повільною трансформацією в аеробних умовах [131]. За обох умов TNT, як правило, трансформується до амінопохідних за допомогою неспецифічних ферментів, таких як нітроредуктаза. Відновлення TNT бактеріями відбувається переважно до 4-аміно-2,6-динітротолуєну і 2,4-діаміно-6-нітротолуєну, у значно меншій кількості утворюються 2-аміно-4,6-динітротолуєн і 2,6-діаміно-6-нітротолуєн [116, 120, 131]. Лише за жорстких анаеробних умов процес відновлення продовжується до утворення 2,4,6-триамінотолуєну (рис.1.13) [57, 121, 122].

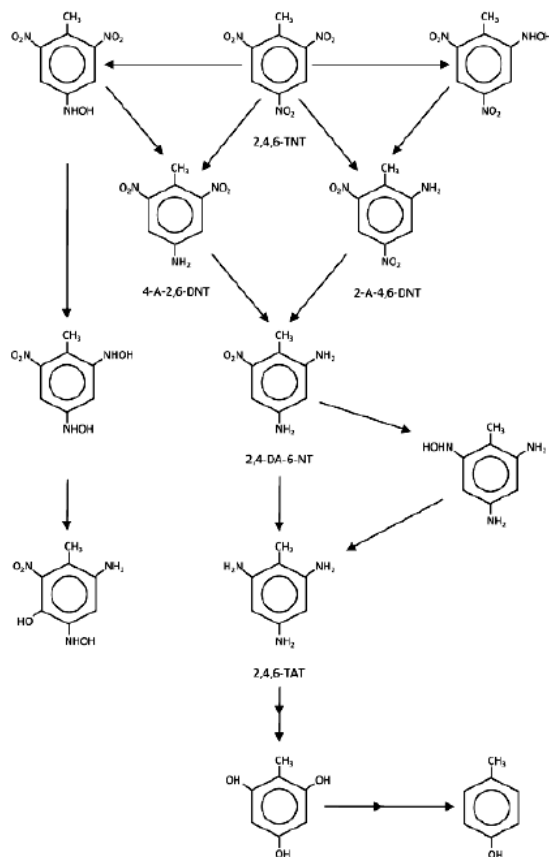


Рис. 1.13 Шляхи біологічного розкладу та метаболіти TNT в анаеробних умовах [57]

Дослідження анаеробного бактеріального відновлення **DNT** показало переважне утворення нітрито-, амінонітро- та діаміносполук (рис.1.14) [114, 115].

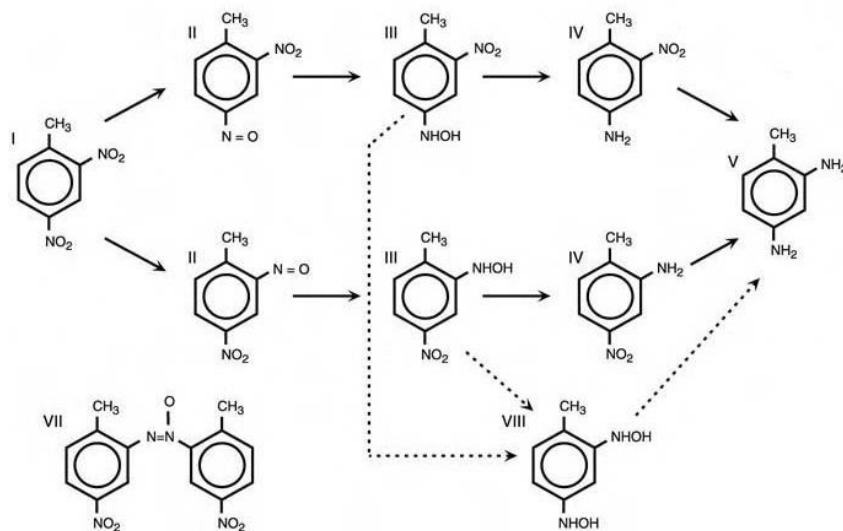


Рис. 1.14 Шляхи біологічного розкладу та метаболіти **DNT** в анаеробних умовах

Відновлення **DNAN** в аеробних і анаеробних умовах починається з відновлення нітрогрупи у орто-положенні з утворенням 2-аміно-4-нітроанізола, з наступним відновленням до 2,4-діаміноанізола [12, 123, 124]. В анаеробних умовах **НТО** перетворюється на 3-аміно-1,2,4-триазол-5-он [125-127].

Існує ряд досліджень механізму відновлення нітрогрупи до нітритогрупи нітроредуктазою, яка містить кофактор **FMN** (флавінмононуклеотид) і використовує нікотинамід-аденіндинуклеотидфосфат (**NADPH**) в якості початкового донора електронів-протонів [124, 127-130]. Після зв'язування **NADPH** з ферментом відбувається передача двох електронів та одного протону від **NADPH** до кофактору **FMN**, який трансформується у форму **FMNH**. Утворений **NADP⁺** вивільняється, що дає можливість субстрату зв'язатись з активним центром відновленого ферменту і тим самим відновитись [128]. Існує дві гіпотези щодо послідовності передачі електронів і протонів під час відновлення нітросполук. Перша передбачає послідовний перенос електронів і протонів [129]. Друга пропонує

перенос спочатку двох електронів, а потім двох протонів [130]. Тож для підтвердження однієї з цих гіпотез доречно скористатися квантово-хімічним моделюванням механізму відновлення.

Початкове відновлення нітрогруп до аміногруп є ключовим кроком до (біо)трансформації цих сполук у природному середовищі. Знання потенціалу відновлення дає змогу прогнозувати швидкість і можливість проходження процесів відновлення нітросполук за допомогою мікроорганізмів або мінералів. Експериментально потенціали відновлення визначають електрохімічно, спектрофотометрично і за допомогою нітроредуктаз відповідно до кінетики їх одноелектронного відновлення [132, 133]. Але для переважної більшості нітросполук експериментальне визначення за рядом причин складне і ще не здійснено. Тож важливим є створення розрахункової схеми для прогнозу величин потенціалів відновлення нітросполук. Останнім часом було розроблено немало теоретичних підходів для прогнозування потенціалів відновлення для широкого спектру сполук. Однак, незважаючи на ряд публікацій, що повідомляють про практично експериментальну точність квантово-хімічних розрахунків потенціалу відновлення [134-144], досі не ясно, чи буде досягнута експериментальна точність завдяки точному квантово-хімічному прогнозуванню обох ΔG_{gas}^{EA} і $\Delta \Delta G^{solv}$ або обчислені значення потенціалу точні через взаємне скасування помилок.

1.1.4 Адсорбція і хімічні перетворення нітроароматичних сполук на поверхні мінералів ґрунту

Здатність нітросполук до сорбції на поверхнях ґрунту характеризується коефіцієнтом адсорбції (K_d), який визначається на основі виміряних концентрацій речовини у розчині та розрахункових концентрацій речовини у осаді за допомогою лінійних ізотерм адсорбції. Лінійна ізотерма описується наступним рівнянням: $S = K_d \cdot C$, де S - концентрація речовини в осаді (мг/кг), K_d - коефіцієнт адсорбції (мл/г), C - концентрація речовини в розчині (мг/л). Високе значення K_d вказує на те, що

хімічна речовина буде знаходитись переважно на твердій фазі і мало потрапляє донизу через просочування ґрунтової води.

Органічні речовини, філосилікатні глини, оксиди та гідроксиди Феруму та алюмінію, зокрема, адсорбують органічні сполуки через їх великі площі поверхні [145]. Шарові силікатні глини та оксиди металів домінують у реакційноздатній поверхні ґрунтових систем [146]. Покращене розуміння шляхів перетворення нітросполук у навколишньому середовищі потребує знання того, як дані речовини реагують на репрезентативних мінеральних поверхнях, включаючи заряджені силіоксанові поверхні шару силікатних глин та гідроксильовані поверхні (окси)гідроксидів металів. Адсорбція та абіотичне перетворення на поверхнях оксидів металів є можливими механізмами деградації нітросполук у навколишньому середовищі. Функціональні групи сприяють біогеохімічним взаємодіям органічних речовин у навколишньому середовищі. Складові ґрунту, включаючи органічні речовини, філосилікатні глини, оксиди та гідроксиди Феруму та алюмінію, можуть адсорбувати нітросполуки завдяки великій площі поверхні та різним функціональним можливостям або перешкоджати адсорбції. Отже, тип ґрунту може суттєво впливати на ступінь взаємодії ґрунту та забруднювачів. Функціональні групи $-\text{NO}_2$ у нітросполуках можуть перетворюватися на відповідні групи $-\text{NH}_2$ у різних окисно-відновних умовах навколишнього середовища. Утворені продукти мають різні фізико-хімічні властивості (розчинність S_w , показник константи дисоціації pK_a , коефіцієнт розподілу K_{ow}), які впливають на адсорбцію речовин ґрунтом [120, 147-149].

DNAN та **NTO**, можуть зазнавати мікробіологічного відновлення з утворенням, відповідно, 2-метокси-5-нітроаніліну (**MENA**) та **ATO**. Повідомляється про значну адсорбцію **NTO** та **ATO** на поверхні мінералів Феруму, таких як ферригідрит, гетит та інші оксиди Феруму, що містяться у ґрунтах [150, 151], і цей процес визнаний важливим контролем над транспортом **NTO** та **ATO** у навколишньому середовищі. **DNAN**, **MENA**, **NTO** та **ATO** були піддані періодичним адсорбційно-десорбційним експериментам із зразками ґрунтових мінеральних адсорбентів, що включали

монтморилоніт

$((\text{Na}_{0,32}\text{Ca}_{0,12}\text{K}_{0,05})[\text{Al}_{3,01}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,41}\text{Mn}_{0,01}\text{Mg}_{0,54}\text{Ti}_{0,02}][\text{Si}_{7,98}\text{Al}_{0,02}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4)$, бірнессіт $((\text{Na}_{0,3}\text{Ca}_{0,1}\text{K}_{0,1})(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O})$ та гетит ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$) [150]. **DNAN** та **MENA** виявили високу спорідненість, лінійну адсорбцію до монтморилоніту, але незначну адсорбцію до оксидів металів. Дані рентгенівської дифракції порошків та розрахунки наповнюваності поверхні вказують на проникнення **DNAN** та **MENA** у шари силоксану. Відмінності в спорідненості між Na^+ і K^+ обмінними формами монтморилоніту дозволяють припустити, що в механізмах адсорбції **DNAN** та **MENA** до монтморилоніту домінує взаємодія електронегативних нітрогруп нітроароматичних сполук з позитивно зарядженими обмінними катіонами (Na^+ або K^+). Адсорбція **DNAN** до K^+ -монтморилоніту була набагато більшою, ніж адсорбція до Na^+ -монтморилоніту, імовірно через нижчу ентальпію гідратації іону K^+ (- 314 кДж/моль) порівняно з іоном Na^+ (-397 кДж/моль), яка, як відомо, підсилює утворення катіонних комплексів з нітрогрупами нітроароматичних сполук [152]. Спостережена високоафінна адсорбція **DNAN** та **MENA** до насичених катіонами силікатних глин, швидше за все, зумовлена, частково, комплексами електрон-донор-акцептор (EDA). Комплекс EDA виникає, коли електронно-дефіцитна π -система нітроароматичної сполуки, спричинена електронегативними нітрогрупами, що відтягують електронну густину з ароматичного кільця, взаємодіє з глинистими поверхневими атомами Оксигену силоксану. Оксигени силоксану служать донорами електронів, а π -система нітроароматичної сполуки - акцептором електронів, що породжує геометрію адсорбційної структури, в якій ароматичне ядро розташоване паралельної площині поверхні силоксану. Цей механізм був запропонований у дослідженні, де вивчали вплив міжшарового катіону на адсорбцію [153]. Встановлено, що K^+ -монтморилоніт має найбільшу адсорбційну здатність (на одиницю маси) для різних нітроароматичних сполук у цілому ряді глинистих мінералів (монтморилоніт, іліт, каолініт), і що K^+ -мінерал має значення K_d на чотири порядки більше, ніж мінерали з іншими сильніше гідратованими обмінними катіонами (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Під час дослідження адсорбції 1,3-

динітробензолу до модифікованих катіонами глин виявлено, що адсорбція найбільша для K^+ - відносно Na^+ - або Ca^{2+} -насиченого глинистого мінералу [154]. Використання інфрачервоної спектроскопії для вивчення механізмів адсорбції нітроароматичних сполук до смектитових глин, показали, головним чином, завдяки зсуву частот коливань N-O смуг, що в адсорбції домінує пряма взаємодія електронегативних замісників нітросполук з міжшаровими катіонами [152]. Адсорбція нітроароматичних сполук до смектитових мінералів (включаючи монтморилоніт), ймовірно, є кумулятивним ефектом кількох факторів, причому домінуючим є відносна стабільність зв'язків катіон-Оксиген, що утворюються між адсорбованими катіонами силосану і нітрогрупами нітроароматичних сполук. Відмінності у величині адсорбції **DNAN** та **MENA** до монтморилоніту відображають важливість зв'язку між катіоном і нітрогрупою, оскільки відновлення орто-нітрогрупи до аміногрупи приводить до суттєвого зменшення спорідненості до монтморилоніту, особливо для адсорбції до K^+ - насиченої глини. Наприклад, у випадку K^+ -монтморилоніту, K_d дорівнює 517 л/кг для **DNAN**, тоді як K_d для **MENA** становить 11,6 л/кг. З точки зору транспорту нітроароматичних сполук та їх метаболітів у ґрунтових системах цей ефект є дуже важливим, оскільки він свідчить про те, що біологічне відновлення нітрогрупи може значно зменшити спорідненість до сорбції нітросполук до шарів силікатних поверхонь і збільшити здатність до рухливості у підземному середовищі.

НТО і **АТО** виявили низьку сорбційну спорідненість до негативно заряджених шарів силікатних глин. **НТО** на поверхні монтморилоніту не адсорбується внаслідок електростатичного відштовхування негативно зарядженої сполуки від негативно зарядженої поверхні. **НТО** і **АТО** демонстрували позитивну адсорбцію для гетиту (значення K_d , відповідно, 11,1 та 3,1 л/кг), що відповідає адсорбції аніонів на позитивно зарядженій поверхні гетиту.

І **АТО** і **MENA** піддавались окисному абіотичному хімічному перетворенню під час реакції з бірнессітом. Мас-спектрометричний аналіз показав, що бірнессіт

викликає окисне перетворення **MENA** з подальшою полімеризацією потенційних фрагментів продуктів окисного перетворення.

НТО зазнав невеликої адсорбції, з вимірними коефіцієнтами адсорбції менше $1 \text{ см}^3/\text{г}$, для ряду досліджуваних ґрунтів [151]. Адсорбція зменшувалась із збільшенням рН ґрунту. У кінетичних експериментах константи швидкості трансформації 1-го порядку коливались від $0,0004 \text{ год}^{-1}$ до $0,0142 \text{ год}^{-1}$ (що еквівалентно періодам напівперетворення, відповідно, 72 та 2 дні) і позитивно корелювали з вмістом органічного Карбону у ґрунті. Загальне зменшення кількості **НТО** було вищим у необроблених порівняно зі стерилізованими зразками ґрунту, що свідчить про те, що **НТО** піддається біодеградації.

Досліджено реакції **НТО** та продукту його біотрансформації, **АТО**, на поверхнях ферригідриту та бірнессіту в реакторних системах із перемішуванням за контрольованого рН 7 [155]. Адсорбції або трансформації **НТО** при реакції з бірнессітом не виявлено, тоді як **АТО** був дуже схильний до окиснення даним мінералом, демонструючи майже повне перетворення протягом 5 хв до сечовини, CO_2 та N_2 . Середня константа швидкості псевдопершого порядку для окиснення **АТО** бірнессітом становила $0,05 \pm 0,022 \text{ год}^{-1}\text{м}^{-2}$, а кінетика окиснення не залежала від концентрації розчиненого O_2 . Як **НТО**, так і **АТО** були стійкими до окиснення ферригідритом. Однак **НТО** продемонстрував часткове видалення з розчину при реакції з ферригідритом через сильну адсорбцію. І навпаки, адсорбція **АТО** до ферригідриту була набагато слабшою, ніж адсорбція **НТО**. Відновлення нітрогрупи **НТО** з утворенням **АТО**, що відбувається, наприклад, нітроредуктазою мікроорганізмів, приводить до посилення тенденції до окиснення органічних сполук оксидами металів шляхом усунення електроноакцепторної нітрогрупи, яка перешкоджає окисненню [156]. Фактично ця тенденція спостерігалася в даному випадку, оскільки **НТО** не окиснювався оксидами металів за будь-яких умов, тоді як **АТО** швидко окиснювався бірнессітом. Результати узгоджуються з тим фактом, що електроноакцепторна нітрогрупа збільшує стандартний потенціал відновлення, роблячи сполуки менш сприйнятливими до окиснення, тоді як електродонорна

аміногрупа зменшує стандартний потенціал відновлення, посилюючи здатність до окиснення [157]. Той факт, що ферригідрит не окиснював ні **НТО**, ні **АТО** в експериментальних умовах, тоді як бірнессіт був здатний до окиснення **АТО**, узгоджується з тим фактом, що бірнессіт є сильнішим окисником, ніж ферригідрит; стандартний потенціал відновлення напівреакції для відновлення ферригідриту Fe(III) до Fe²⁺(водн) становить приблизно 0,94 еВ, тоді як відповідний потенціал відновлення бірнессіту Mn(IV) до Mn²⁺(водн) становить 1,2 еВ [158, 159]. Незважаючи на те, що оксиди мангану менш поширені в порівнянні з оксидами Феруму у ґрунтовому середовищі, перші настільки реакційно активні, що їх вплив на окиснення органічних амінів більший.

Схему окисно-відновної реакції **АТО** з бірнессітом з отриманням сечовини можна записати так:



Адсорбції **НТО** до бірнессіту не відбувалося. Бірнессіт заряджений негативно за рН 7 [160]. В результаті лабільних зв'язків N-H, які зазнають дисоціації [161], молекула **НТО** є аніонною у розчині за рН 7. Відштовхування заряду між **НТО** і бірнессітом призвело до незначного адсорбційного утримання нітросполуки на поверхні мінералу. І навпаки, ферригідрит заряджений позитивно за рН 7 [162], тому і справді відбувалася адсорбція **НТО** (і **АТО**) з розчину на ферригідриті. Внутрішньосферне розташування **НТО** на поверхні ферригідриту підтверджується тим, що адсорбат був стійким до десорбції розчином CaCl₂, але не Na₂HPO₄. Відомо, що фосфат-аніони утворюють бідентатно-двоядерні комплекси внутрішньої сфери з металевими центрами Fe на поверхні ферригідриту, на відміну від Cl⁻, взаємодія якого із зарядженими поверхневими гідроксилами відбувається переважно через зовнішню сферу та дифузну адсорбцію [163]. Отже, той факт, що для витіснення адсорбованого **НТО** була необхідна специфічна адсорбція фосфату, відповідає сильному комплексоутворенню **НТО** на поверхні ферригідриту. Адсорбція до ферригідриту (та інших гідроксидів Феруму) може бути опосередкована водневим зв'язком між протонованими поверхневими гідроксилами та гетероциклічним

атомом N, біля якого відбувається дисоціація з вивільненням протону. Молекулярний механізм адсорбції АТО до ферригідриту поки що незрозумілий, оскільки молекула АТО нейтральна за рН 7, але вона також може відбуватися шляхом утворення водневих зв'язків між гетероциклічними Нітрогенами і поверхневими гідроксилами.

Сорбція TNT до монтморилоніту на два порядки перевищувала сорбцію TNT до каолініту [164]. Оборотна сорбція до монтморилоніту зменшувалася із збільшенням кількості нітрогруп і дотримувалася порядку TNT>DNT>NT (нітротолуєн) [153]. K⁺-насичені глини мають дуже високу спорідненість як до TNT, так і до DNT, але їх спорідненість зменшувалася на кілька порядків, коли глини були насичені іншими катіонами (табл. 1.1). Хоча K⁺ зазвичай не є домінуючим катіоном у ґрунтах, експерименти показують, що ґрунтові глини адсорбують нітроароматичні речовини, але адсорбція менша за рахунок мінеральної глини змішаного катіонного складу та органічних і оксидних покриттів на ґрунтових глинах [145, 165].

Таблиця 1.1

Константи адсорбції нітросполук

Мінерал	K _d , л/кг [153]	
	TNT	DNT
K ⁺ -монтморилоніт	21500	7400
K ⁺ -іліт	12500	3650
K ⁺ -каолініт	1800	690
Ca ²⁺ -монтморилоніт	1,7	-
Ca ²⁺ -іліт	1,2	-
Ca ²⁺ -каолініт	0,3	-

Органічні речовини впливають на адсорбцію TNT в ґрунтах [166]. Коефіцієнти розподілу октанол-вода для нітроароматичних сполук (logK_{ow} 1,86-2,00 для TNT і 1,98 для DNT за температури 25^oC [10]) припускають неспецифічний гідрофобний розподіл до органічної речовини [167]. Вважається, що цей механізм важливий для

твердих частинок органічної речовини [168], тоді як більш полярна органічна речовина взаємодіє з TNT та продуктами його перетворення через зв'язки з функціональними групами, присутніми в гумінових речовинах [167, 168]. Нелінійна форма ізотерм адсорбції TNT в ґрунтах свідчить про те, що інші механізми, крім розподілу органічної речовини, сприяють його утриманню. TNT оборотно сорбується до ґрунтів за допомогою водневого зв'язку та іонного обміну між нітрогрупами та поверхнями ґрунту [131]. Однак сорбція певних продуктів відновлення TNT до гумінових кислот та глинистих мінералів незворотна [169]. Коефіцієнти розподілу ґрунт/вода для TNT в поверхневих ґрунтах коливались від 0 до 11 л/кг [170]. Показано, що додавання торф'яного моху посилює сорбцію TNT, що приводить до приблизно 90% видалення [171]. Чисті оксиди Феруму (наприклад, магнетит, гематит, лепідокроцит та гетит) не адсорбують TNT [172].

Показано негативний зв'язок між дітіоніт-цитратним екстрагованим Ферумом у ґрунтах та адсорбцією TNT [173]. Видалення слабкокристалічних оксидів Феруму підвищує адсорбцію TNT ґрунтовими глинами. Ймовірна причина негативного впливу оксидів Феруму на адсорбцію TNT полягає в тому, що вони покривають глинисті поверхні і перешкоджають адсорбції на глинистих мінералах. Як тільки нітрогрупи в TNT і DNT відновлюються до аміногруп, останні можуть незворотно адсорбуватися до органічної речовини через ковалентні зв'язки [147, 174]. Механізм включає реакції нуклеофільного приєднання продуктів амінотрансформації TNT (2-аміно-4,6-динітротолуєн, 4-аміно-2,6-динітротолуєн, 2,4-діамінонітротолуєн, 2,6-діаміно-4-нітротолуєн і 2,4,6-тріамінотолуєн до хінонів та карбонільних груп в гумусовій кислоті ґрунту, утворюючи як гетероциклічні, так і негетероциклічні продукти конденсації. Дослідження також виявили, що моноаміно- та діамінопохідні TNT зазнають оборотної адсорбції в ґрунтах [170, 175]. Найсильнішим показником адсорбції TNT була катіонообмінна здатність, яка враховувала як вміст органічної речовини, так і вміст глини в ґрунті, а також мінералізація глини. Для DNT адсорбція на глинах була нижчою, а вміст органічного Карбону корелював з величиною адсорбції на ґрунтах.

Адсорбція **НТО** на поверхні $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вивчена за допомогою квантово-хімічних методів [176]. Були розглянуті різні орієнтації **НТО** щодо поверхні глинозему. Виявлено, що карбонільна група **НТО** зв'язується з поверхневим іоном алюмінію сильніше, ніж нітрогрупа (рис.1.15). Оптимальна адсорбція відбувається, коли відбувається дисоціація **НТО** на поверхні α -глинозему. Під час цього процесу Оксигени карбонільної групи і нітрогрупи беруть участь у зв'язуванні з поверхневими іонами Al, а протон біля N4 **НТО** дисоціює та мігрує до сусіднього поверхневого атому Оксигену, утворюючи зв'язок О-Н. Отже, **НТО**, адсорбована на поверхні глинозему, знаходиться в аніонній формі. Внаслідок адсорбції взаємодіючі поверхневі атоми Al демонструють значне зміщення вгору від площини, що містить решту атомів Al. Аналіз карт різниці густини заряду свідчить про накопичення густини заряду в області зв'язку **НТО**-глинозем, що вказує на ковалентну природу адсорбції на поверхні α -глинозему.

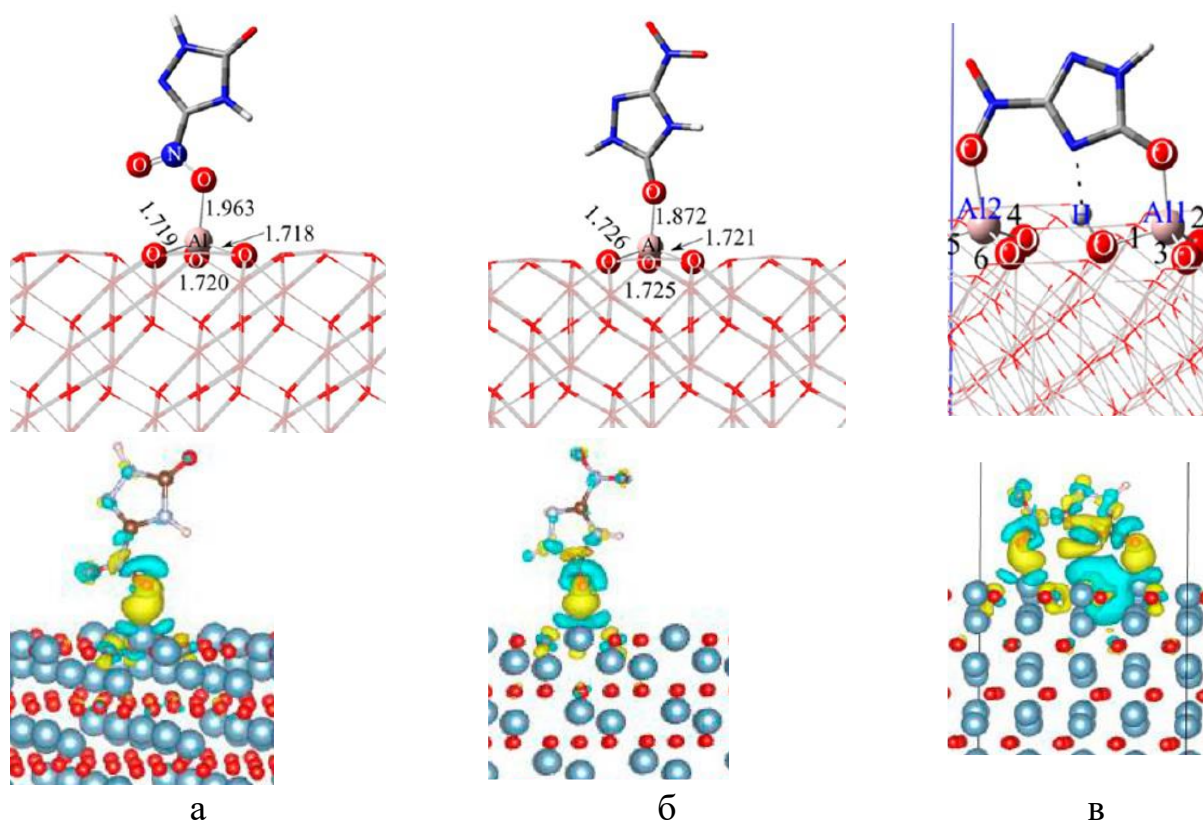


Рис. 1.15 Оптимізована геометрія і карта густини заряду комплексу **НТО**-глинозем, де **НТО** взаємодіє з поверхнею через (а) нітрогрупу, (б) карбонільну групу, і (в) як карбонільну, так і нітрогрупу.

Адсорбція нітроароматичних сполук **TNT**, **DNT**, **DNAN** та **NTO** на поверхні каолініту вивчена у наближенні M06-2X-D3/6-31G(d,p) [177]. Кристалічна структура каолініту $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ складається з шаруватої структури, яка містить листи октаедрично скоординованих Al^{3+} та тетраедрично скоординованих Si^{4+} у стехіометричному співвідношенні 1:1. Досліджено кілька різних положень нітросполук щодо місць адсорбції на каолініті, включаючи перпендикулярну та паралельну орієнтацію до обох поверхневих моделей каолініту. Встановлено, що нітросполуки адсорбуються на каолініті шляхом утворення множинних водневих зв'язків між молекулою та гідроксильними групами або атомами Оксигену на поверхнях каолініту (рис. 1.16). Водневі зв'язки $O-H \cdots O$ виявилися найсильнішими з енергіями зв'язку в діапазоні від -6,2 до -7,8 ккал/моль. Розраховано енергії адсорбції (табл. 1.2). Виявлено, що всі нітроароматичні сполуки віддають перевагу паралельній орієнтації до обох поверхонь каолініту і були прив'язані сильніше до октаедричної $K(o)$, ніж до тетраедричної поверхні $K(t)$.

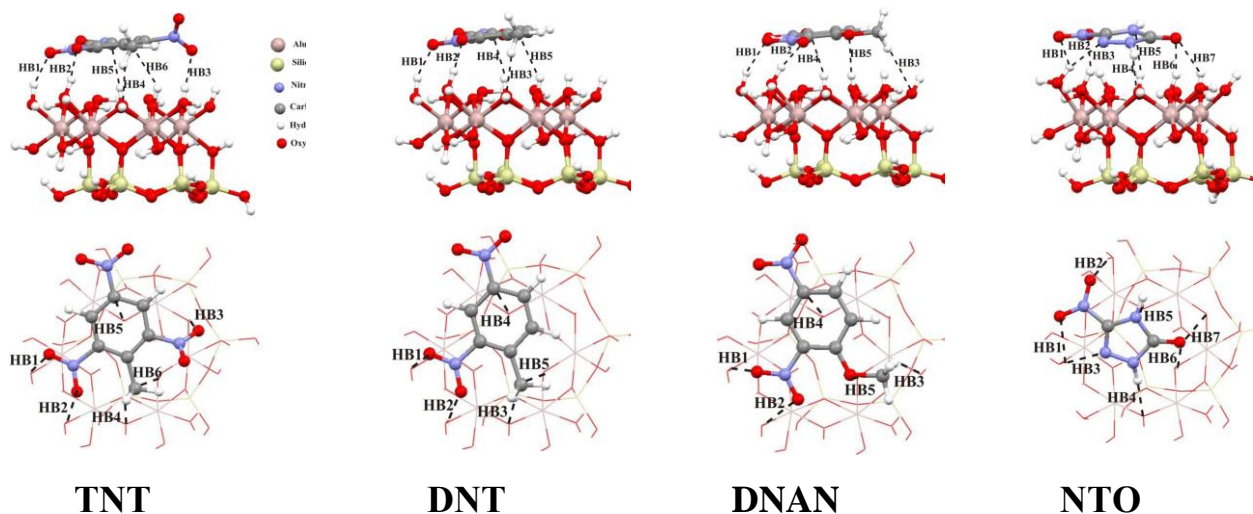


Рис. 1.16 Вигляд зверху та збоку оптимізованих структур нітросполук, адсорбованих на октаедричній каолінітовій поверхні $[K(o)]$ та міжмолекулярні Н-зв'язки (HB1 – HB5)

Виявлено, що **TNT** найсильніше взаємодіє з октаедричною поверхнею, а **DNAN** - з тетраедричною поверхнею каолініту у газовій фазі. Показано, що водневий зв'язок є домінуючою нековалентною взаємодією для нітросполук, які взаємодіють

з октаедричною поверхнею каолініту з невеликим стабілізуючим ефектом дисперсійних взаємодій. У випадку адсорбції на октаедричній поверхні каолініту було виявлено, що **TNT** з **NTO** найсильніше взаємодіють з поверхнею, потім йдуть **DNAN** і **DNT**. Для адсорбції на тетраедричній ділянці каолініту **DNAN** має найбільшу спорідненість до адсорбенту, а потім **DNT**, **TNT** та **NTO**.

Наявність води як розчинника приводить до значного зниження сили адсорбції для всіх досліджуваних нітросполук, що взаємодіють з обома поверхнями каолініту. Нітросполуки можна розташувати у ряд зниження енергії адсорбції у водному розчині до октаедричної поверхні каолініту **K(o)**: **DNAN**, **TNT**, **DNT**, **NTO**. Тоді як **TNT** найбільш сильно адсорбований на **K(t)** у водному розчині, потім йдуть **DNAN** та **DNT**.

Таблиця 1.2

Енергії адсорбції (ΔE_{ads}) (ккал/моль) для нітроароматичних сполук, що взаємодіють з октаедричною [K(o)**] та тетраедричною [**K(t)**] поверхнею каолініту, оптимізовані у наближенні **M06-2X-D3/6-31G(d,p)**, розраховані у газовій фазі та водному розчині**

Система	Газ	Розчин
K(o)-TNT	-29,7	-12,7
K(o)-DNAN	-26,7	-12,8
K(o)-DNT	-25,3	-12,3
K(o)-NTO	-28,0	-12,0
K(t)-TNT	-19,2	-12,0
K(t)-DNAN	-22,0	-11,4
K(t)-DNT	-19,7	-9,2
K(t)-NTO	-10,9	1,4

Нітросполуки фізично сорбуються на змодельованій поверхні кремнезему [178]. Адсорбція відбувається внаслідок утворення множинних водневих зв'язків між функціональними групами нітросполук і поверхневими силанольними групами. Встановлено, що паралельна орієнтація нітросполук, що взаємодіють з поверхнею

кремнезему, є сприятливою у порівнянні з перпендикулярно орієнтованими молекулами. Розрахована у наближенні MP2//M06-2X/aug-ccpVDZ енергія адсорбції до поверхні кремнезему дорівнює -18.1, -19.3, -20.6, -22.0 ккал/моль, відповідно, для сполук **TNT**, **DNT**, **NTO** і **DNAN**.

1.2 Циклічні нітроаміни

Основна увага при огляді реакцій циклічних нітроамінів приділена 1,3,5-тринітро-1,3,5-триазациклогексану (**RDX**, **1.6**), 1,3,5,7-тетранітро-1,3,5,7-тетраазациклооктану (**HMX**, **1.7**), 2,4,6,8,10,12-гексанітро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекану (**CL-20**, **1.8**) (рис.1.17).

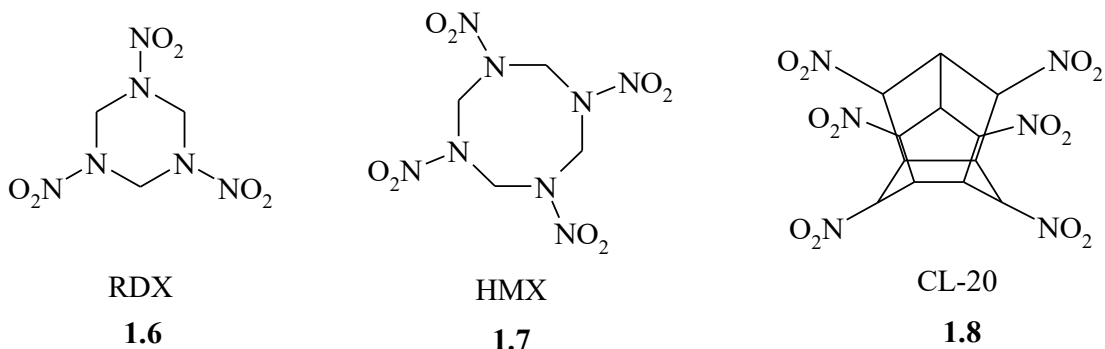


Рис.1.17 Структура деяких циклічних нітроамінів

1.2.1 Гідроліз циклічних нітроамінів

Розчинність у воді циклічних нітроамінів **RDX**, **HMX**, **CL-20** становить відповідно 56,3, 4,5, 3,7 мг/л за температури 25°C [179]. Гідроліз циклічних нітроамінів у нейтральному або кислому середовищі незначний. Приблизно 12% **RDX** з початковою концентрацією 956 мг/л деградує у морській воді за 112 днів [15]. Лужний гідроліз перебігає за хвилини або години в залежності від рН, температури, концентрації і структури нітроаміну [180-196].

Кілька робіт присвячено дослідженню кінетики і механізму лужного гідролізу **RDX**, **HMX** та **CL-20** [180-191, 197-205]. Показано, що реакція є другого порядку щодо концентрацій нітроаміну та аніону OH^- , і висловлено припущення, що лужний

гідроліз слідує за механізмом бімолекулярного елімінування E2. Енергію (E_a), ентальпію (ΔH^*), ентропію (ΔS^*) і вільну енергію Гіббса (ΔG^*) активації для гідролізу **RDX**, **HMX** і **CL-20** наведено у табл. 1.3, константи швидкості псевдо-першого порядку і час напівперетворення для лужного гідроліза нітроамінів зібрано у табл. 1.4-1.6.

Таблиця 1.3

Енергетичні характеристики реакції лужного гідролізу нітроамінів

	RDX	HMX	CL-20
E_a , ккал/моль	14,0 [180]	25,0 [180]	25,2 [186]
	23,9 [181]	26,7 [181]	14,7 [187]
	17,3 [185]	26,6 [185]	11,4 [185]
ΔH^* , ккал/моль	22,6 [182]	24,5 [184]	-
ΔS^* , кал/моль·К	8,0 [182]	7,5 [184]	-
ΔG^* , ккал/моль	20,7 [182]	22,3 [184]	-

Таблиця 1.4

Константи швидкості псевдо-першого порядку і час напівперетворення для лужного гідролізу **RDX**

pH	Температура (°C)	Константа швидкості псевдо-першого порядку (хв ⁻¹)	Час напівперетворення (хв)	Посилання
10	30	$1,20 \cdot 10^{-4}$	5775	[188]
11	25	$8,00 \cdot 10^{-4}$	1074	[189]
11,2	50	$9,25 \cdot 10^{-3}$	75	[181]
11,5	25	$1,70 \cdot 10^{-3}$	450	[189]
11,3	50	$1,30 \cdot 10^{-2}$	53	[181]
12	25	$2,30 \cdot 10^{-3}$	318	[189]
12	25	$2,60 \cdot 10^{-3}$	266	[190]
12	50	$5,82 \cdot 10^{-2}$	12	[181]
12,1	50	$1,27 \cdot 10^{-1}$	5	[181]
12,2	25	$7,90 \cdot 10^{-3}$	90	[189]
12,5	25	$8,40 \cdot 10^{-3}$	83	[190]
12,6	25	$2,23 \cdot 10^{-2}$	36	[189]
13	25	$2,77 \cdot 10^{-2}$	30	[189]
13	25	$2,68 \cdot 10^{-2}$	26	[190]
13,3	25	$5,23 \cdot 10^{-2}$	13	[190]

Таблиця 1.5

**Константи швидкості псевдо-першого порядку і час напівперетворення
для лужного гідролізу НМХ**

рН	Температура (°C)	Константа швидкості псевдо-першого порядку (хв ⁻¹)	Час напівперетворення (хв)	Посилання
10	30	$1,7 \cdot 10^{-6}$	407647	[188]
10,3	50	$8,9 \cdot 10^{-5}$	7786	[181]
11,3	50	$9,9 \cdot 10^{-4}$	700	[181]
12,4	50	$1,1 \cdot 10^{-2}$	63	[181]

Таблиця 1.6

**Константи швидкості псевдо-першого порядку і час напівперетворення
для лужного гідролізу CL-20**

рН	Температура (°C)	Константа швидкості псевдо-першого порядку (хв ⁻¹)	Час напівперетворення (хв)	Посилання
9	35	$3,05 \cdot 10^{-5}$	22721	[187]
9	43	$1,55 \cdot 10^{-4}$	4471	[187]
9	50	$2,07 \cdot 10^{-4}$	3348	[187]
10	25	$7,97 \cdot 10^{-3}$	87	[191]
10	30	$1,82 \cdot 10^{-4}$	3808	[188]
10	35	$3,58 \cdot 10^{-5}$	19358	[187]
10	43	$2,00 \cdot 10^{-4}$	3465	[187]
10	50	$2,67 \cdot 10^{-4}$	2596	[187]
10,4	40	$1,27 \cdot 10^{-1}$	5	[186]
10,7	30	$7,63 \cdot 10^{-2}$	9	[186]
10,7	40	$2,90 \cdot 10^{-1}$	2	[186]
11	25	$5,03 \cdot 10^{-2}$	14	[191]
11	20	$3,20 \cdot 10^{-2}$	22	[186]
11	30	$1,53 \cdot 10^{-1}$	5	[186]
11	40	$5,70 \cdot 10^{-1}$	1	[186]
11,5	25	$1,48 \cdot 10^{-1}$	5	[191]
11,7	20	$1,87 \cdot 10^{-1}$	4	[186]
11,7	30	$8,09 \cdot 10^{-1}$	1	[186]
12	25	$8,58 \cdot 10^{-1}$	1	[191]
12	20	$4,09 \cdot 10^{-1}$	2	[186]
12,5	25	2,34	0,3	[191]

Аналіз табл. 1.2-1.4. свідчить про зменшення швидкості реакції гідроліза у ряду **CL-20** > **RDX** >> **HMX**. Більша швидкість гідроліза, що спостерігається для **CL-20** порівняно з розкладанням **RDX** та **HMX**, швидше за все, виникає внаслідок сильної напруженості поліциклічної структури нітроаміну, яка робить **CL-20** більш сприйнятливою до нуклеофільної атаки. Підвищення температури і рН приводить до збільшення констант швидкості.

Механізм лужного гідроліза нітроамінів досліджували шляхом ідентифікації інтермедіатів і продуктів гідролізу за допомогою мас-спектрометричного аналізу. Під час лужного гідролізу **RDX** і **HMX** за рН 10 виявлено інтермедіати і продукти, такі як 1,3,5-триаза-3,5-динітроциклогекс-1-ен, 4-нітро-2,4-діазабутаналь (**NDAB**), NH_3 , CH_2O , N_2O , NO_2^- , HCOO^- , NO_3^- , N_2 , відносні кількості яких залежать від концентрації гідроксид-іонів і температури (табл. 1.7) [19, 181-184, 188, 197, 198]. Експериментальні дані свідчать про шлях деградації на основі початкового денітрування з подальшим швидким гідролітичним розщепленням кільця. Подальше розщеплення зв'язків C-N приводить в кінцевому рахунку до основних продуктів **NDAB**, N_2O , HCHO , і побічних HCOO^- і NH_3 . Запропонований механізм деградації **RDX** під час лужного гідролізу показаний на рис. 1.18 [188]. **HMX** також гідролізується за допомогою початкового денітрування з утворенням NO_2^- , подальшого розщеплення циклу та спонтанного розкладання інтермедіатів до N_2O , HCHO та **NDAB**. Остання сполука виявилася нестабільною за рН 12,3 і повністю зникла з розчину через 60 год гідролізу.

Таблиця 1.7

**Молярний вихід продуктів, одержаних під час лужного гідролізу (рН 10)
циклічних нітроамінів (у перерахунку на 1 моль нітроаміну)**

	рН	NO_2^-	N_2O	NH_4^+	NDAB	HCHO	HCOO^-	Посилання
RDX	10	0,972	0,77	0,075	0,951	0,939	0,07	[188]
	12	1,6	1,1	0,9		1,1	1,5	[181]
HMX	10	1,15	1,48	-	0,859	1,82	-	[188]
CL-20	10	1,91	0,91	0,793	-	-	0,493	[188]

Тривимірна напружена структура поліциклічного нітроаміну **CL-20** може спричинити значні відмінності в шляхах деградації **CL-20** від тих, що запропоновані для **RDX** і **HMX**. В лужних умовах **CL-20** деградував з утворенням NO_2^- , NO_3^- , N_2O , NH_3 та HCOO^- [186, 188, 191, 203]. Експериментальні дані свідчать, що спочатку відбувається денітрування, потім гідроліз з розкриттям циклу. Але детального механізму деградації **CL-20** під час лужного гідролізу запропоновано не було.

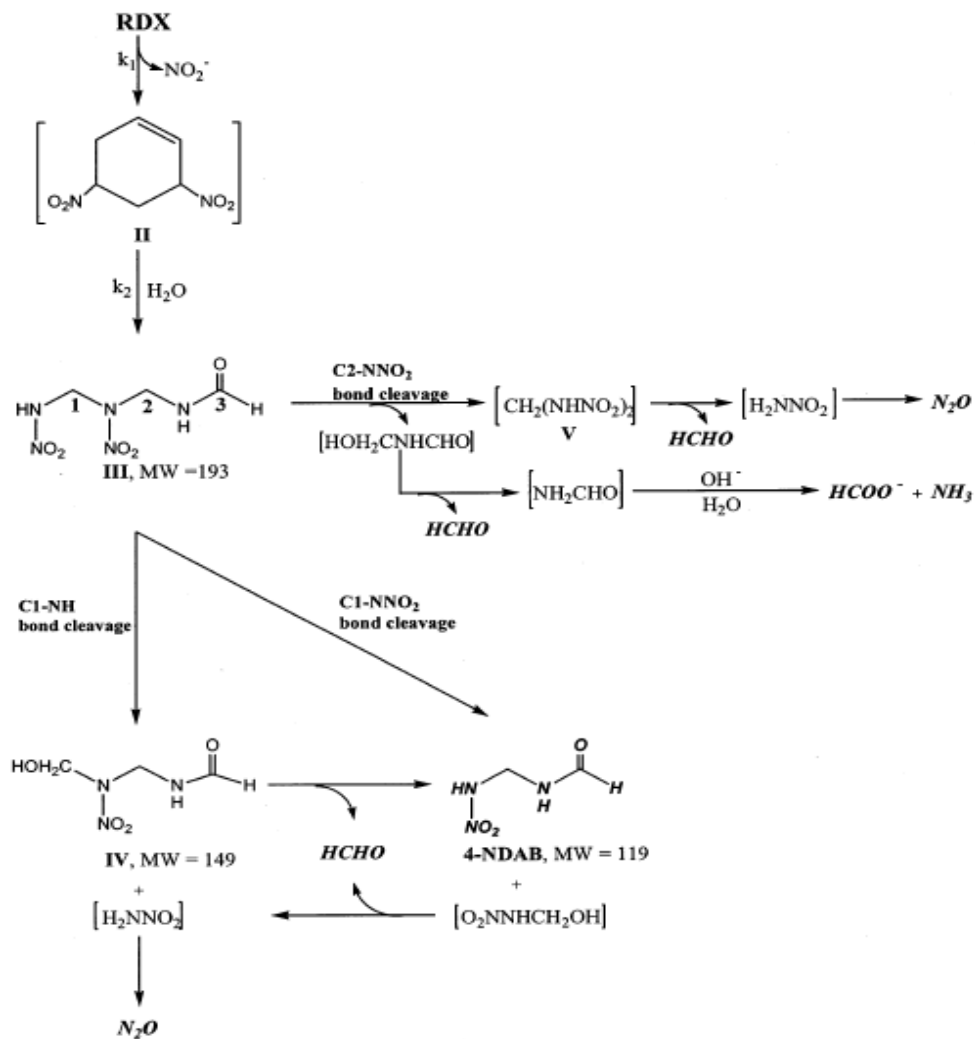


Рис. 1.18 Запропонований механізм лужного гідролізу **RDX** [188]

Реакція **RDX** з метоксид-іоном в абсолютному метанолі відбувається повільніше, ніж з гідроксид-іоном, з розрахованою ентальпією активації

27,9 ккал/моль [206]. Початкові продукти 1,3,5-триаза-3,5-динітроциклогекс-1-ен і HNO_2 свідчать про E2 механізм початкового кроку реакції.

Перше квантово-хімічне дослідження початкової стадії гідролізу **HMX** у кислотному і у лужному середовищах у наближенні B3LYP/6-311++G(d,p) показало, що основний каталіз сприяє гідролізу, і найбільш енергетично вигідним першим кроком процесу є денітрування [207].

1.2.2 Окиснення циклічних нітроамінів

1.2.2.1 Фотоліз

Передбачають, що фотоліз – один із основних шляхів трансформації нітроамінів у навколишньому середовищі [208]. Деградація **RDX** у дистильованій воді на сонячному світлі відбувається з періодом напівперетворення 1,8 год [209]. Руйнування **RDX** у водному розчині з початковою концентрацією 20-40 мг/л під дією УФ опромінення слідувало кінетичній моделі першого порядку з періодом напівперетворення 3,7 хв. За іншими даними константа швидкості реакції дорівнює $0,9 \text{ хв}^{-1}$ з періодом напівперетворення 0,8 хв для видалення **RDX** з початковою концентрацією 50 мг/л [190]. УФ-випромінювання сприяє розкладу **HMX** у водному розчині, яке відбулося за 2 год при початковій концентрації нітроаміна 5 мг/л [210]. Гідроген пероксид або ультразвукова кавітація не впливали на деградацію **HMX** [56]. Знайдені константи швидкості першого порядку дорівнювали $0,069 \text{ хв}^{-1}$ (рН 7) і $0,063 \text{ хв}^{-1}$ (рН 9) для **RDX** та $0,047 \text{ хв}^{-1}$ (рН 7) і $0,049 \text{ хв}^{-1}$ (рН 9) для **HMX**. Під час обробки УФ випромінюванням у поєднанні з 0,01% гідроген пероксидом період напівперетворення **RDX** становив 8 хв, а **HMX** - 11,6 хв. Дослідження фотодеградації **RDX** [211-215] привело до виявлення ключових інтермедіатів 1,3-динітро-1,3,5-триазаціклогекс-5-ена, 1-нітро-1,3,5-триазаціклогекс-3,5-дієна, **NDAB**, метилендінітроаміна (**MDNA**), формаміда і сечовини, та кінцевих продуктів, таких як HCHO , HCOOH , NH_3 , NO_2^- , N_2O (рис. 1.19). **MDNA** спонтанно розкладається у воді з утворенням HCHO та N_2O [216]. Висловлено припущення про радикальний механізм фотолізу [214]. Експериментальні дані свідчать, що першим

кроком процесу є денітрування з утворенням 1,3-динітро-1,3,5-триазаціклогекс-5-ена, а далі можливі два шляхи трансформації: перший (основний) – приєднання води з наступним розкриттям циклу, другий (побічний) – відщеплення другої нітрогрупи з утворенням 1-нітро-1,3,5-триазаціклогекс-3,5-дієна. Продукти трансформації **НМХ** під час фотолізу включають азот, нітроген (I) оксид, нітрит, нітрат, метаналь, карбон (IV) оксид та етин [208].

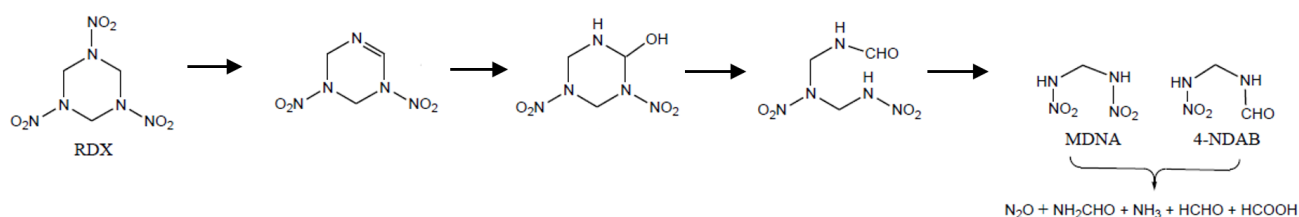


Рис. 1.19 Запропонований механізм фотолізу **RDX**

Ефективність фотолізу нітроамінів зростає в присутності TiO_2 як фотокаталізатора [217, 218]. Експерименти з використанням фотолізу привели до зниження концентрації **RDX** ($C_0 = 20$ мг/л) лише на 20% через 90 хв, тоді як **RDX** був повністю видалений фотокаталізом за той же період. Активним реагентом є гідроксид-радикал, який утворюється на поверхні TiO_2 . Відсоток деградації за допомогою фотокаталізу TiO_2 вище, ніж у випадку окиснення реактивом Фентона. Деградація **RDX** та **НМХ** відповідала кінетиці псевдо-першого порядку. **RDX** і **НМХ** демонстрували більш високу ефективність фотокаталітичної деградації за нейтрального рН, ніж за рН 3 або 11. Іон NO_3^- був головним продуктом як фотокаталізу **RDX**, так і **НМХ**. Метаноат був ідентифікований як інтермедіат під час деградації **RDX** та **НМХ** і був в подальшому мінералізований. Експериментальні дані вказують на те, що утворюються також інші невстановлені органічні проміжні і кінцеві продукти.

Запропоновано два шляхи фотокаталізу **RDX**: один через реакцію між **RDX** та радикалом OH^\bullet та інший через реакцію між **RDX** та електронами (рис. 1.20) [218]. Перший шлях у процесі мінералізації **RDX** може бути ініційований відщепленням

Гідрогену гідроксид-радикалом з наступним приєднанням OH^\bullet до атома Карбону **RDX** (шлях 1). Одержаний інтермедіат може зазнати руйнування зв'язку N- NO_2 з вивільненням радикалу NO_2^\bullet , який може реагувати з гідроксид-радикалом з утворенням NO_3^- , що спостерігали за допомогою іонної хроматографії.

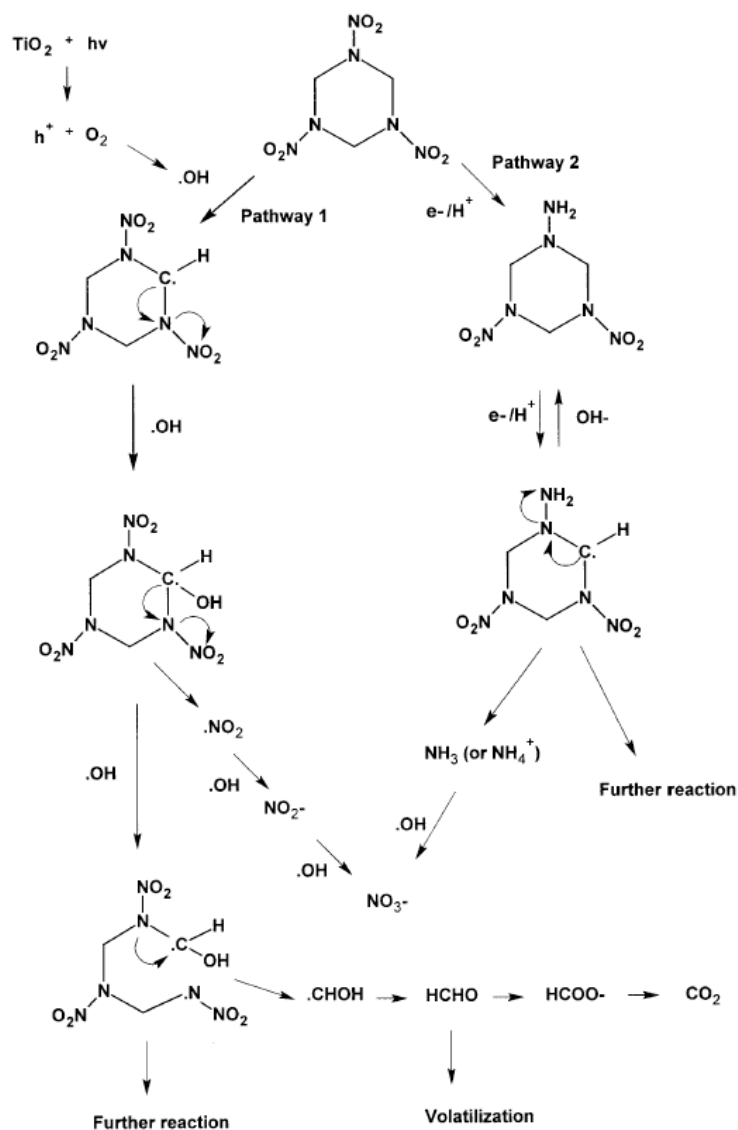


Рис. 1.20 Запропонований механізм фотокаталітичної деградації **RDX** [218]

Далі, отриманий карбоновий радикал може зазнати розщеплення цикла з утворенням радикалу $^\bullet\text{CHOH}$, який може бути перетворений у метаналь. Останній може випаровуватися в атмосферу або додатково трансформуватися у метаноат, що було визначено в експериментах. Метаноат, отриманий в результаті деградації **RDX**, мінералізується до CO_2 . Відновлення нітрогрупи **RDX** до аміногрупи

електронами під час фотокаталізу пропонується на шляху 2. Утворена аміногрупа може бути вивільнена у вигляді NH_3 або NH_4^+ , залежно від рН, і далі окиснена гідроксид-радикалом до NO_3^- . Виходячи зі структурної подібності, шлях деградації **НМХ** за допомогою фотокаталізу TiO_2 , ймовірно, буде подібний до механізму **RDX**.

УФ-окиснення **CL-20** за 300 нм супроводжувалося одночасним утворенням та накопиченням нітрит-іону (NO_2^-), нітрат-іону (NO_3^-), амоніака (NH_3) та метанової кислоти (HCOOH) [219]. Азот (N_2) та нітроген (I) оксид (N_2O) були виявлені у слідових кількостях. Через 16 год реакційна стехіометрія реакції **CL-20** (1,2 мкмоль) становила 6,11 мкмоль для NO_2^- та NO_3^- , 1,65 мкмоль для NH_3 та 6,34 мкмоль для HCOOH , припускаючи, що приблизно 5 з 6 периферійних NO_2 груп та 5,3 атомів Карбону з **CL-20** були виявлені у формі, відповідно, NO_2^- та HCOOH . Решта Нітрогену (в основному Нітрогени поліциклічної системи) брала участь в утворенні N_2O (0,267 мкмоль), N_2 (незначна кількість) і невстановлених продуктів. Запропонований механізм УФ-окиснення **CL-20** наведений на рис. 1.21 [219]. Швидке утворення нітриту на початку реакції і, головне, метанової кислоти, швидше за все, було пов'язане з початковою стадією денітрування з подальшим швидким розщепленням циклу, можливо, по подовженому зв'язку С-С, що з'єднує два циклопентанові цикли. Після гомолізу зв'язку N- NO_2 отриманий вільний радикал зазнає швидкої перебудови, щоб позбутися напруженої жорсткої структури з втратою іншого радикала NO_2 , щоб отримати дієн V (або його ізомер VI). Дієн V має два реакційноздатні зв'язки N- NO_2 , які також можуть піддаватися швидкому гомолітичному розщепленню світлом, підтримуючи експериментальне спостереження швидкого вивільнення чотирьох нітрогруп як нітрит-іонів протягом перших 10 хв фотолізу. Вторинні реакції, що відповідають за утворення таких продуктів, як HCOOH , NH_3 та N_2 , поки не зрозумілі. Однак припускають, що розкладання нестійких діолів (VII), дієна V або його ізомеру VI приведе до їх утворення. Так само гідролітичне розкладання інтермедіату III або IV може привести до HCOOH , NH_3 та NO_2^- . Теоретично розрахований у наближенні

PCM/B3LYP/6-311++G(d,p) УФ-спектр 1H-імідазола співпадає з експериментальним УФ-спектром продукта фотолізу **CL-20** [220].

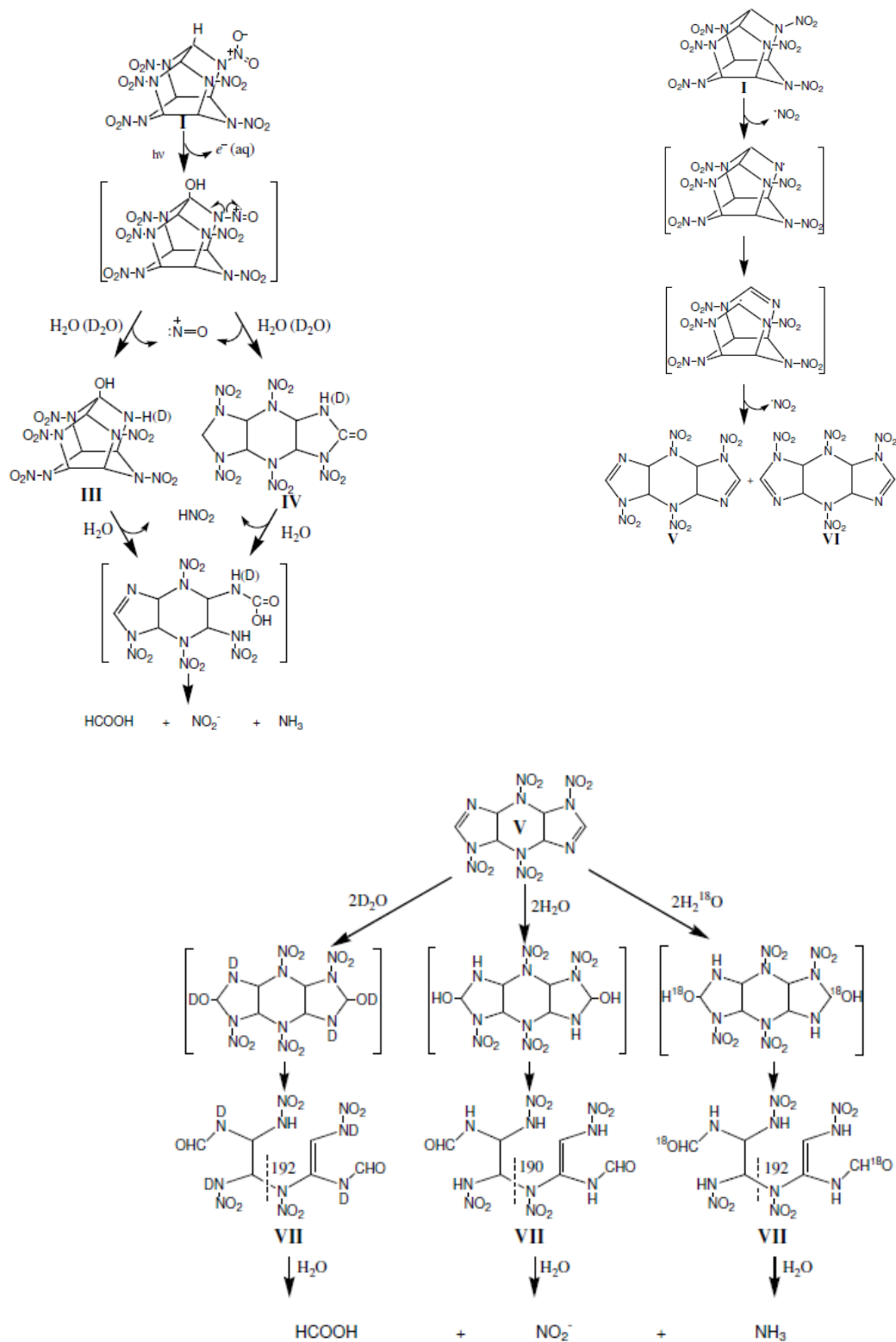


Рис. 1.21 Запропонований механізм фотолізу **CL-20** [219]

1.2.2.2 Окиснення реактивом Фентона

Нітроаміни легко розкладаються під дією реактива Фентона [77, 213, 221, 222]. Деградація нітроамінів підпорядковується кінетичному рівнянню псевдо-першого порядку. Ефективність деградації збільшується у ряду **HMX**<**RDX**. Швидкість окиснення значно зростає зі збільшенням концентрації Fe^{2+} , а також при освітленні УФ-світлом. **RDX** і **HMX** були повністю видалені за 1-2 год за рН 3 і мольному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}:\text{нітроамін}$ як 5178:48:1 [221]. Проміжні і кінцеві продукти реакції розкладу **RDX** під дією реактива Фентона включали **MDNA**, CO_2 , NO_3^- , N_2 , NH_4^+ , HCHO , HCOOH [77, 213, 221, 223]. Метаналь і метанова кислота були короткочасними проміжними продуктами [221]. Приблизно 37% органічного Карбону в **RDX** було мінералізовано до CO_2 . Запропонований механізм деградації **RDX** включає реакцію гідрування та реакцію розриву циклу і проілюстрований на рис. 1.22 [77].

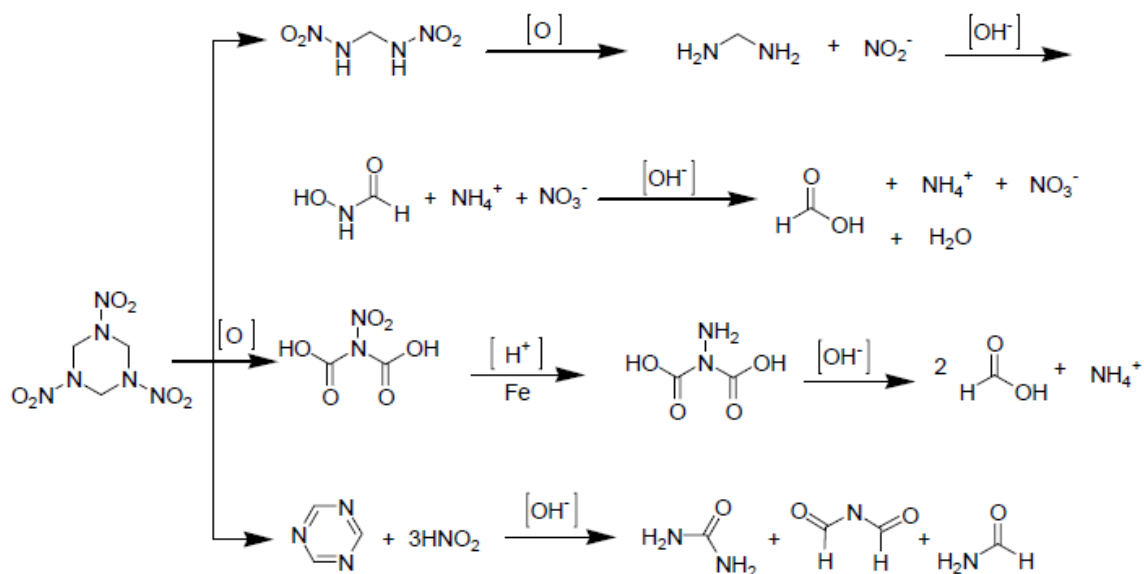


Рис. 1.22 Запропонований механізм окиснення **RDX** реактивом Фентона [77]

1.2.2.3 Інші реакції окиснення

Відома біотрансформація **HMX** ксантиноксидазою (**XO**) [223]. Швидкість біотрансформації в аеробних та анаеробних умовах становила, відповідно, 1,6 та 10,5 нмоль/год·мг білка, що вказує на те, що анаеробні умови сприятливі для реакції.

В ході реакції одержаними продуктами були нітрит, **MDNA**, **NDAB**, метаналь, нітроген (I) оксид, метанова кислота і катіон амонію. Запропонований механізм наведено на рис. 1.23 [223].

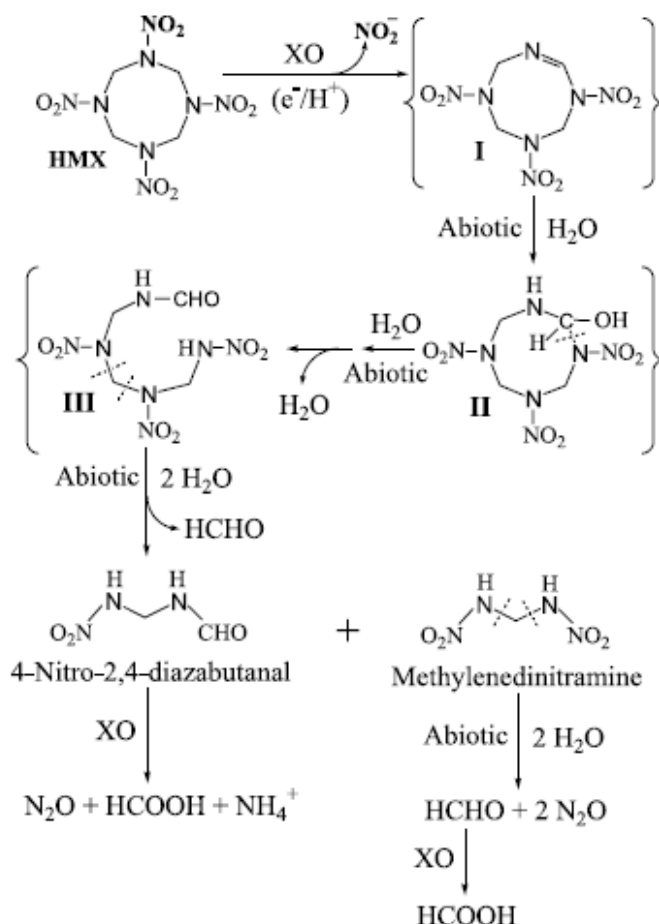


Рис. 1.23 Запропонований механізм біологічного окиснення **HMX** ксантиноксидазою (**XO**) [223]

Окиснення **RDX** калій перманганатом відповідало кінетиці другого порядку з константою швидкості $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ за рН 7 і температури 25°C [224]. Обробка водного розчину **RDX** (2,8 мг/л) KMnO_4 (20 г/л) знизилла концентрацію **RDX** до 0,1 мг/л протягом 11 д, тоді як мінералізація тривала протягом 14 д [225]. Ідентифікованим інтермедіатом був **NDAB**. Основними продуктами були N_2O і NO_3^- з молярним співвідношенням 5:1 [224]. Було запропоновано, що реакція між **RDX** і MnO_4^- передбачає пряме окиснення метиленової групи (відщеплення

гідриду) з подальшим гідролізом отриманих імідів та декарбоксилюванням отриманих карбонових кислот з утворенням N_2O , CO_2 та H_2O (рис. 1.24).

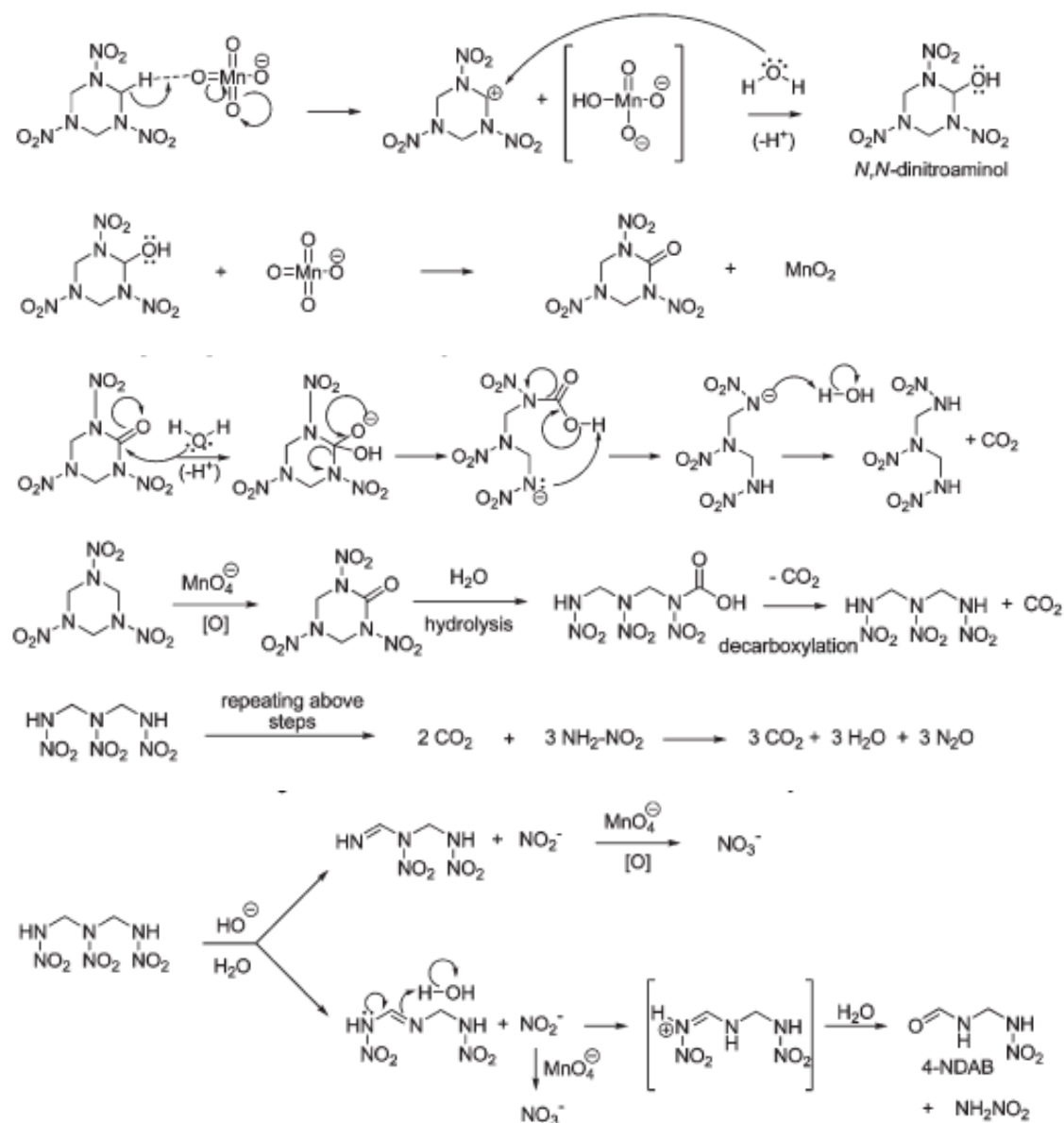


Рис. 1.24 Запропонований механізм окиснення **RDX** калій перманганатом [224]

1.2.3 Відновлення циклічних нітроамінів

Експериментально визначені одноелектронні потенціали відновлення **RDX**, **HMX**, **CL-20** дорівнюють відповідно -0.55, -0.66, -0.39 eV [226], тобто здатність до відновлення зростає у ряду **HMX**<**RDX**<**CL-20**. Нітроаміни можуть бути абіотично

деградовані в присутності відновленого заліза. Лише 1% Fe⁰ (мас./об.) видаляли 32 мг/л **RDX** протягом 96 год [90]. Змішування водного розчину 32 мг/л **RDX** з 10 г/л Fe⁰ привело до повного руйнування **RDX** протягом 72 год [227]. При низьких концентраціях заліза зниження рівня **RDX** дотримується кінетики псевдо-першого порядку з константою швидкості 0,976 хв⁻¹ [228].

Інтермедіати гексагідро-3,5-динітро-1-нітрозо-1,3,5-триазин (**MNX**), гексагідро-5-нітро-1,3-динітрозо-1,3,5-триазин (**DNX**), і гексагідро-1,3,5-тринітрозо-1,3,5-триазин (**TNX**) зазвичай виявляли протягом перших годин реакції [228-231]. Було висловлено гіпотезу, що як тільки будь-яка з нітрогруп **RDX** відновлюється до нітрозогрупи, молекула стає нестабільною і може утворюватися безліч проміжних сполук [229]. Експериментально встановленими кінцевими продуктами відновлення **RDX** залізом були метаналь, азот, катіон амонію, нітроген (I) оксид, нітроген (II) оксид і гідразин [29, 229, 231-234]. Метаналь (69,1%) був домінуючий продукт Карбону та NH₄⁺ (35,5%) і N₂O (26,9%) були основними азотистими продуктами [94]. Іони NO₂⁻ або NO₃⁻ швидко редукуються залізом до NH₄⁺ і не накопичуються. Ідентифіковані інтермедіати (метилендинітроамін (**MEDINA**), N-нітрозо-метиленнітроамін, **MNX**, **DNX**, **TNX**) дозволили запропонувати механізм відновної деградації **RDX** (рис. 1.25) шляхом денітрування, послідовного відновлення до відповідних нітрозопохідних, і подальшого розкриття циклу, розщеплення зв'язків C-N.

RDX і **HMX** легко розкладаються в розчині суспензіями біметалічних частинок (Fe/Ni та Fe/Cu) [30]. Деградація нітроамінів слідувала кінетиці першого порядку. Період напівперетворення **RDX** - 6 хв, **HMX** - 6,7 хв. Деградація **RDX** за допомогою біметалів відбувається шляхом послідовних стадій відновлення, що приводять до повної мінералізації. Утворенні інтермедіати **MNX**, **DNX** і **TNX** повністю деградують менше ніж за 30 хв.

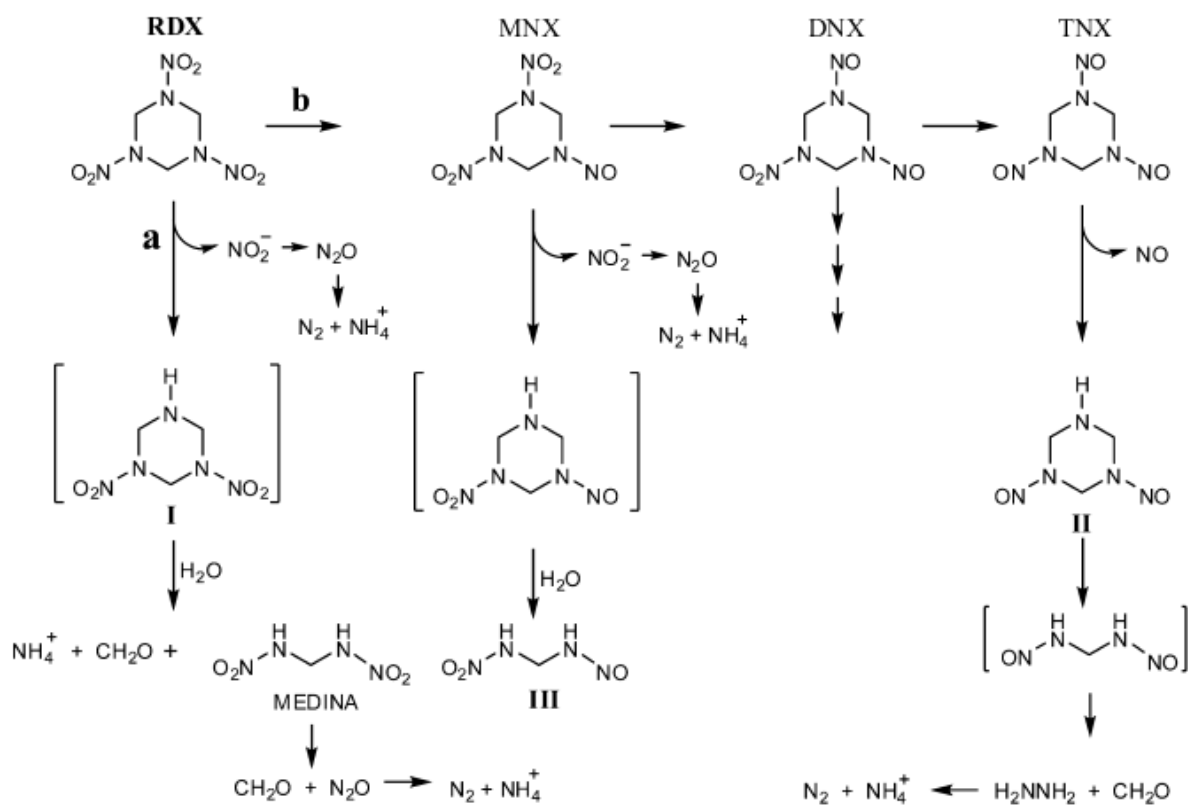


Рис.1.25 Запропонований шлях деградації **RDX** у присутності заліза [231]

У присутності Fe^0 **CL-20** піддався швидкому денітруванню (втрачаючи 2 еквіваленти NO_2^-), в кінцевому рахунку утворюючи N_2O , катіон амонію, форміат, гліюксаль, гліколеву кислоту [235]. Виявлені інтермедіати, такі як моно- та динітрозопохідні **CL-20**, продукти відщеплення нітрогрупи від **CL-20**, свідчать про те, що **CL-20** деградував щонайменше двома початковими шляхами: одним, що включає денітрування, і другим, що включає послідовне відновлення нітрогруп до нітрозогруп, перед денітруванням та розщепленням циклу.

Fe(II) у розчині ефективно відновлює **RDX** за pH 6,75-9,2 [100]. Знайдена константа швидкості реакції відновлення **RDX** іоном FeOH^+ становить $2,04 \cdot 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Використовуючи зв'язаний з магнетитом Fe(II) для деградації **RDX** спостерігали утворення **MNX**, **DNX** і **TNX** в процесі реакції [236]. В присутності піриту у буферній системі за pH 7,4 45% **RDX** розклатось у водному розчині протягом 32 днів, тоді як в присутності магнетиту – лише 19% [102]. Константа

швидкості псевдо-першого порядку дорівнює $0,021 \text{ д}^{-1}$. Іон NH_4^+ був ідентифікований як продукт відновлення **RDX**.

Циклічні нітроаміни піддаються біодеградації як в аеробних, так і в анаеробних умовах [229, 237]. Відновлення **RDX** приводить до утворення нітрозосполук **MNX**, **DNX** і **TNX**, до подальшого розщеплення циклу з утворенням метанола, гідразина та метаналю (рис. 1.26).

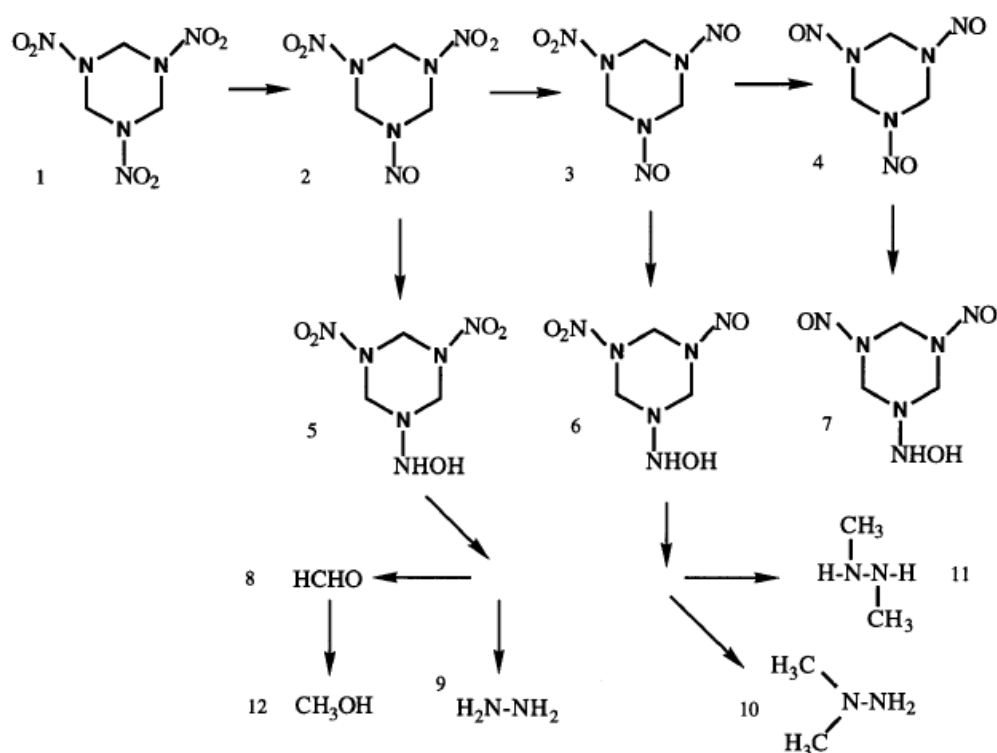


Рис.1.26 Запропонований шлях біодеградації **RDX** [229]

Електрохімічне відновлення **RDX** відбувається до відповідної мононітрозосполуки з подальшим розщепленням циклу з утворенням метаналю та **MDNA** [216, 238]. Реакційні інтермедіати зазнали подальшого відновлення та/або гідролізу, приводячи до невеликих молекул, таких як метаналь, метанол, нітрит та N_2O (рис.1.27). Гідроліз **MDNA** перебігає з утворенням нітроаміну та метаналю. Швидкість деградації зростала із збільшенням щільності струму.

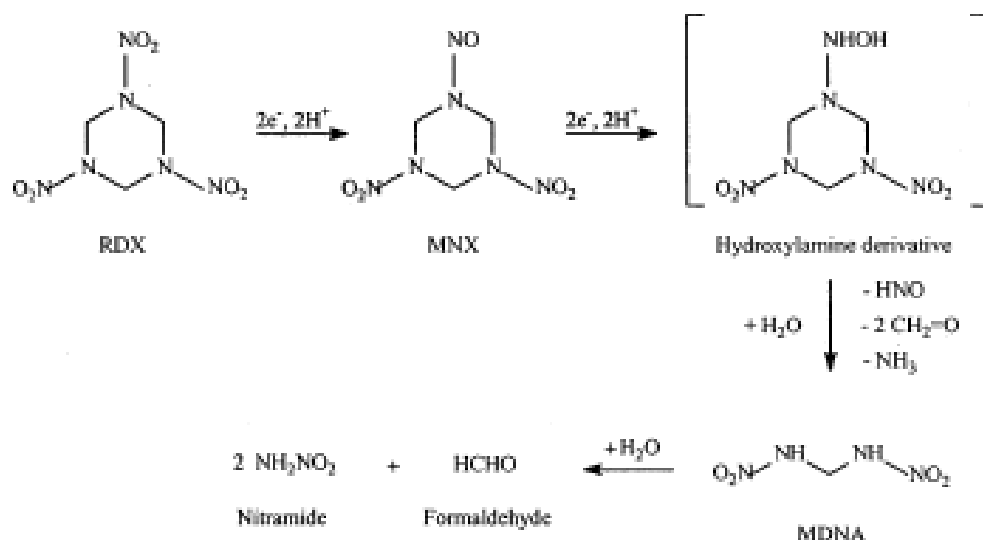


Рис.1.27 Запропонований шлях електрохімічного відновлення **RDX** [216, 238]

1.2.4 Адсорбція і хімічні перетворення циклічних нітроамінів на поверхні мінералів ґрунту

Сорбційні процеси відіграють важливу роль у визначенні рухливості, доступності та стійкості нітросполук в ґрунті. **RDX** і **HMX** є більш полярними і мають менші значення K_{ow} , ніж нітроароматичні **TNT** та **DNT**. Величина $\log K_{ow}$ дорівнює 0,81-0,87 для **RDX** [10] і 0,17 для **HMX** [179]. Вони не адсорбуються на глинистих мінералах [153], і мають нижчу спорідненість до ґрунтів, що визначається насамперед органічною речовиною. Спостерігається значна лінійна регресія між значеннями коефіцієнту поверхневого розподілу (K_d) та вмістом органічного Карбону у ґрунті [166, 239], що вказує на те, що адсорбція до органічної речовини є основним способом взаємодії **RDX** із ґрунтами. Однак на сорбцію **HMX** вміст органічного Карбону в ґрунті істотно не впливав. Ізотерми адсорбції для **RDX**, як правило, є лінійними та оборотними [145, 239]. **RDX** не проявляє специфічної адсорбції на глинистих поверхнях, однак він може брати участь в утворенні водневих зв'язків з глинами [153, 173]. **RDX** не адсорбується до оксидів Феруму. **HMX** має подібну поведінку до **RDX**, але вищі значення K_d .

Механізми сорбції **RDX** були описані лінійними ізотермами [240-242]. Коефіцієнт сорбції **RDX** у поверхневому ґрунті коливається від 0 до 8,4 л/кг [170], а для **HMX** – від 1 до 18 л/кг [170]. Фракція органічного Карбону впливала на K_d для **RDX** [166].

Під час дослідження деградації **RDX** і **HMX** у навколишньому середовищі виявлено два різні класи інтермедіатів, які в кінцевому підсумку приводять до утворення нітроген (I) оксиду та карбон (IV) оксиду [243]. Перший клас був визначений як нітрозопохідні, утворені послідовним відновленням функціональних груп $-\text{NO}_2$. Другий клас інтермедіатів, який переважно утворювався при більш високій вологості та в присутності анаеробного мулу, складався з продуктів розщеплення циклу, включаючи біс(гідроксиметил)нітрамін та метилендинітрамін. Встановлено, що житня трава, присутня у польових зразках, витягує та накопичує **HMX** із ґрунту без подальшої деградації.

Сорбція **CL-20** з водного розчину порівняно невелика ($K_d = 0,02\text{--}3,83 \text{ см}^3/\text{г}$ для 7 ґрунтових відкладів та 12 мінералів), що приводить до лише незначної загальмованості руху у водному середовищі [244]. Таким чином, **CL-20** може швидко рухатися через ґрунтові відклади у підземні води. Сорбція **CL-20** відбувалася, головним чином, на мінеральних поверхнях відкладів (табл. 1.8). **CL-20** абіотично розкладається швидкими темпами (за хвилини) у присутності філосилікатних глин (гекторит, монтморилоніт, нонтроніт), слюди (біотит, іліт) та специфічних оксидів (MnO_2 та магнетит). Високі концентрації поверхневого Феруму(II) у відновленому дітійонітом ґрунті найшвидше деградували **CL-20** (період напівперетворення $<0,05$ год), але глини, що не містять структурного або адсорбованого Феруму (гекторит), також можуть швидко розкласти **CL-20** (період напівперетворення $<0,2$ год). Швидкість деградації **CL-20** у природних відкладах (період напівперетворення 3–800 год) була повільнішою порівняно з мінералами. Відклади з повільними темпами деградації та малою сорбцією мають найбільший потенціал глибокої підземної міграції. Продукти окисної деградації **CL-20** включали три високомолекулярні сполуки та аніони (нітрит та метаноат). Виділення

2–3,5 моля нітриту дозволяють припустити, що нітрогрупи **CL-20** деградують, а кількість утвореного метаноату (0,2–1,2 моля) свідчить про порушення структури **CL-20** в деяких відкладах.

Таблиця 1.8

Коефіцієнти адсорбції і час напівперетворення **CL-20 на поверхні мінералів [244, 245]**

	Магнетит	Al ₂ O ₃	Каолініт	Гекторит	Монтморилоніт	Іліт	Біотит	Кварц
K _d , см ³ /г	0,93	<0,05	0,32	-	-	1,21	0,85	0,35
t _{1/2} , год	12,6	1,31	17,8	<0,2	0,44	3,4	3,3	-

Відомо, що сорбція **RDX** на відкладах відбувається оборотно [246], а значення K_d сорбції невеликі (K_d = 0,83 см³/г [247], 0,95 см³/г [246], 1,2 см³/г для глини [153], 0,31–1,2 см³/г для 13 відкладів [173]).

Абіотична деградація **RDX** відбувається за відновних умов у відкладах, змішаних з Fe⁰ (Eh < -150 мВ [248]), і у відкладах, які були хімічно відновлені натрій дітніоном [249]. Абіотичний шлях деградації **RDX** за цих відновних умов протікає шляхом поетапного відновлення трьох нітрогруп (тобто –NO₂→–NO→–NHОН), подібних до біотичного шляху [229, 205]. Подібне поетапне видалення шести нітрогруп може відбутися для **CL-20**. Однак стерично напружена структура **CL-20** припускає, що можуть виникнути більш складні шляхи деградації порівняно з **RDX**. Ряд мікроелементів на поверхнях відкладів (особливо глини) може сприяти додатковим шляхам деградації напруженої структури **CL-20**. **CL-20** сильно сорбується ґрунтами, багатими органічними речовинами. Хоча сорбція уповільнює абіотичну деградацію, **CL-20** розкладається в слаболужних ґрунтах, де рН>7,5.

Сорбційна маса та швидкість деградації визначають потенціал глибокої міграції **CL-20** і **RDX**. Сорбція була відносно невеликою для **CL-20** (K_d = 0,22–3,83 см³/г для 15 підземних відкладів і 18 мінералів) та для **RDX** (K_d = 0,53–6,5 см³/г для 10 підземних відкладів) [250]. Сорбція **CL-20** у підповерхневих відкладах (з низьким вмістом органічного Карбону) корелює з масою оксидів Феруму у відкладі, не

корелює з масою органічного Карбону або глини, тоді як сорбція **RDX** до підземних відкладів корелює з масою глини, не корелює з масою органічного Карбону та оксидів Феруму. Сорбцію **CL-20** у поверхневих (з високим вмістом органічного Карбону) та підповерхневих відкладах можна оцінити за інформацією про геохімічну характеристику: а) фракція органічного Карбону, б) DCB-Fe (Ферум, що екстрагується шляхом дітіоніт-цитрат-бікарбонатної екстракції ґрунту), в) відсоток глини та г) вміст води. рН осаду повинен бути <8,5, оскільки **CL-20** руйнується в лужних умовах. Емпірична кореляція властивостей осаду до сорбції **CL-20** виражається рівнянням:

$$K_d(\text{см}^3/\text{г}, \text{CL-20}) = [3.53(\% \text{OC})^{1.14} + 0.112 e^{0.020\text{DCB-Fe}}][1.03\text{E}^{-3} (\% \text{нас})^{1.51}],$$

де % OC - це відсоток органічного Карбону у відкладі, а %нас - відсоток насичення водою у відкладі.

Емпірична кореляція властивостей відкладу до сорбції **RDX** виражається рівнянням:

$$K_d(\text{см}^3/\text{г}, \text{RDX}) = [1.25(\% \text{OC})^{0.32} + 0.133(\% \text{глини})^{0.705}][2.28\text{E}^{-3} (\% \text{нас})^{1.31}],$$

де %глини - відсоток глини у відкладі.

Загальновідомо, що **RDX** може мігрувати на великі відстані від поверхневих розливів до підземних вод і може рухатися майже не затримуючись у підземних водах [251]. Константи адсорбції подібні для **CL-20** та **RDX**, тож можна очікувати, що **CL-20** рухатиметься майже неуповільнено через насичені водою відклади в підземні води, і потенційно може бути проблемою забруднення підземних вод. Сорбція **CL-20** до поверхневих ґрунтів, в основному, відбувається на органічній речовині ґрунту, тому, загалом, її можна передбачити за вмістом органічного Карбону [179]. У більш вологих регіонах **CL-20** буде утримуватися в ґрунтовій зоні, де може відбуватися деградація (мікробна, фотодеградація). **RDX** слабо корелює з фракцією органічного Карбону.

У той час як на поверхневий транспорт **CL-20** сорбція впливає лише незначно, деградація **CL-20** (абіотична, біотична) може мати великий вплив на розподіл нітросполуки та визначає відклади з низькими показниками деградації, де існує

великий потенціал для підземної міграції. Спостерігається абіотична та біотична деградація в оксидних відкладах (від кількох до тисячі годин), що обмежує міграцію. **CL-20** швидко розкладається (хвилини, години) у лужних водах (pH > 9,5, гідроліз), а також у відкладах з високим вмістом адсорбованого Fe(II) або у деяких глинах смектиту. У більшості досліджених відкладів спостерігалася дуже повільна деградація **CL-20** (період напівперетворення від 100 до 6400 год), тому **CL-20** може зберігатися в підземних умовах протягом багатьох років. При низькому вмісті води рівень деградації **CL-20** значно зменшується. Дослідження показали період напівперетворення **CL-20** в діапазоні від 144 до 686 днів [252]. Менш видимі значення K_d як для **CL-20**, так і для **RDX** вказують на те, що деяка маса залишається на відкладі (тобто менший ризик міграції) з тривалим часом контакту. Швидкість абіотичного розкладання **CL-20** в оксидних системах можна оцінити як:

$$\text{Швидкість абіотичного розкладання } \mathbf{CL-20}, \text{ оксидне середовище (год}^{-1}\text{)} = [1,85\text{E}^{-4} (\text{DCB-Fe})^{1,72} + 3,26\text{E}^{-12} (\text{T}^{\circ}\text{C})^{6,17} + 2,85\text{E}^{-36} (\text{pH})^{36}] [0,043\text{e}^{0,031\% \text{нас}}]$$

де DCB-Fe – Ферум, екстрагований з відкладу за допомогою дітіоніту, цитрату і бікарбонату, T°C – температура в градусах Цельсія, pH – природний рівноважний pH відкладу, %нас – відсоток насиченості водою. Важливо, щоб температура була більше 35°C , і pH більше 8,5. **CL-20** швидко руйнується у відкладах за різних відновних умов. Швидкість абіотичного розкладання **CL-20** може досягати 4 хв (період напівперетворення) для відкладу зі 100 мкмоль/г Феруму. Для порівняння, швидкість деградації **RDX** за тих же умов відновлення залізом в 50 разів швидша.

Мінералізація **CL-20** та **RDX** не відбувається абіотично, хоча умови відновлення залізом сприяють швидкому перетворенню в інтермедіати, які можуть потім біотично перетворюватися на карбон (IV) оксид. Швидкість біологічного розкладання або мінералізації **CL-20** залежить від густини мікробної популяції. Біотрансформація **CL-20** була найшвидшою у відновних системах (період напівперетворення 15-50 год), і на порядок швидше, ніж мінералізація в окисних системах. Окисно-відновне середовище мало лише незначний вплив на біодеградацію **CL-20**. На відміну від цього, біодеградація **RDX** була на три порядки

швидшою у відновній системі відносно окисної системи. Біомінералізація **CL-20** відбувалася в окисній, анаеробній та відновній системах і становила 79%. В окисних системах деградація **CL-20** відбувається в 10 разів швидше, а мінералізація в 1000 разів швидша порівняно з **RDX**. Мінералізація **CL-20** є найшвидшою у відновних системах із поєднаною абіотичною/біотичною реакцією.

Абіотичні показники деградації першого порядку (k) для **CL-20** були $0,003 <k < 0,277 \text{ д}^{-1}$ [253]. Додавання глюкози до ґрунту суттєво збільшило швидкість деградації **CL-20** ($0,068 <k < 1,22 \text{ д}^{-1}$). Мінералізація $^{14}\text{C-CL-20}$ до $^{14}\text{CO}_2$ у біологічно активних мікрокосмах ґрунту становила 41,1 - 55,7%, що вказує на те, що структура **CL-20** була зруйнована, оскільки всі Карбони є частиною гетероциклічної структури. В аеробних умовах швидкість абіотичної деградації **RDX**, як правило, була повільнішою ($0 <k < 0,032 \text{ д}^{-1}$), ніж абіотична швидкість деградації **CL-20**.

Адсорбція та розкладання молекул **HMX** та **CL-20** на поверхні Al(III) досліджено квантово-хімічними методами з використанням функціоналу PBE [254]. Сильні сили притягання між молекулою **HMX** (або **CL-20**) та атомами Al викликають розрив зв'язків N-O та N-N у нітрогрупі. Розкладання **HMX** і **CL-20** на поверхні Al(III) було екзотермічним. Обчислені енергії активації для **HMX** становлять 31,2 та 47,9 кДж/моль. Енергії активації для **CL-20** дорівнюють 75,5 та 75,9 кДж/моль. Це вказує на те, що **HMX** легше розкладається на поверхні Al(III) , порівняно з **CL-20**.

Висновки до розділу 1

На основі огляду наукової літератури 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 унеможлиблює 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**, **CL-20** 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 ТА АПРОБАЦІЯ МЕТОДУ МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ БАГАТОСТАДІЙНОЇ РЕАКЦІЇ

Добре відомо, що більшість реальних хімічних процесів можуть бути представлені у вигляді ряду елементарних етапів, що визначають шлях реакції. У даному розділі описано розробку та апробацію методу моделювання кінетики багатостадійної реакції, який базується на квантово-хімічних наближеннях і обмеженій інформації, одержаній з попередньо виконаного експериментального дослідження реакційного процесу [255-259].

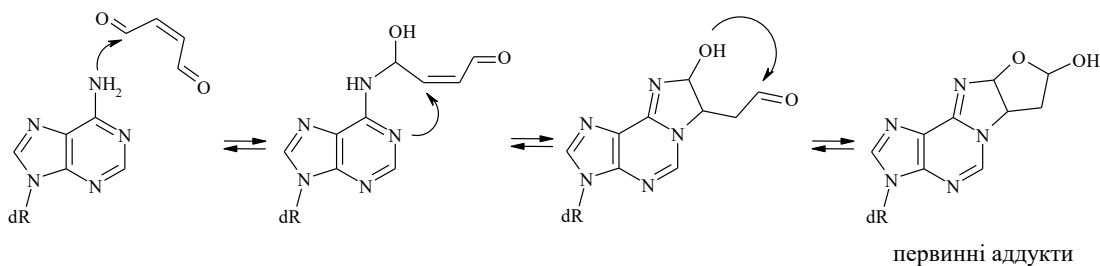
2.1 Основні етапи моделювання кінетики багатостадійної реакції на прикладі взаємодії 2'-дезоксиденозину (dAdo) з цис-бут-2-ен-1,4-діалем (BDA)

Розробку методу моделювання кінетики багатостадійної реакції виконано на реакції взаємодії **dAdo** з **BDA** [255, 256], для якої відомі експериментально визначені кінетичні криві розкладу **dAdo** і накопичення продуктів, а також зняті УФ- та ЯМР ¹H спектри продуктів. Запропонований метод складається з кількох етапів.

2.1.1 Перший етап

Генерування багатостадійного енергетичного профілю трансформації реагентів у продукти, що базується на квантово-хімічних розрахунках.

Експериментальні дані. Поєднання УФ-спектроскопії, флуоресценції, ЯМР та мас-спектрометричного аналізу [260-262] дозволили ідентифікувати первинні продукти реакції, які є діастереомерними геміацетальними формами 3-(2'-дезоксид-β-D-еритропентафуранозил)-3,5,6,7-тетрагідро-6-гідрокси-7-(етан-2''-аль)-9H-імідазо[1,2-α]пурин-9-ону. Відповідно до цих спостережень був запропонований механізм реакції (схема 2.1).

Схема 2.1 Запропонований механізм реакції **dAdo** з **BDA**

Експериментальні дослідження взаємодії **dAdo** з **BDA** [260-262] пропонують лише ключові інтермедіати, що характеризують шлях взаємодії (схема 2.1). Перетворення однієї сполуки, представленої на схемі 2.1, на іншу - це, як правило, багатостадійний процес, який характеризується наявністю численних інтермедіатів, розташованих як мінімуми на поверхні потенційної енергії реакції. Ці мінімуми розділені максимумами, які відповідають енергіям активації окремих стадій реакції. Інформація про значення енергій активації відсутня в експериментальних дослідженнях. Квантово-хімічне дослідження даної реакції може розширити інформацію, отриману експериментально.

Моделювання спектрів. Перш ніж обговорити можливі шляхи трансформації, ми перевірили наявні експериментальні дані, отримані за допомогою електронної та ЯМР спектроскопії. Спектри вихідних сполук та продуктів були змодельовані у наближенні PCM/M05-2X/6-311+G(d). Спектри ЯМР розраховувались з використанням обчислювального формалізму ЯМР незалежних атомних орбіталей (GIAO). Ми виявили, що змодельовані УФ-спектри **dAdo** і аддуктів **dAdo-BDA** досить схожі на їх експериментальні спектри [261] (рис. 2.1). Первинні аддукти мають УФ-спектри з λ_{\max} біля 237 нм і невеликим плечем біля 247 нм (експ. 263 і 275 нм).

Розраховані ЯМР ^1H хімічні зсуви для первинних аддуктів **dAdo-BDA** у воді добре відповідають експериментальним даним (табл. 2.1). Обчислені спектри ЯМР ^{13}C для первинних аддуктів **dAdo-BDA** у воді виявляють чітку схожість з експериментальними даними (табл. 2.2). Найбільша різниця між розрахованими та експериментальними хімічними зсувами ^{13}C не перевищує 13 м.ч.

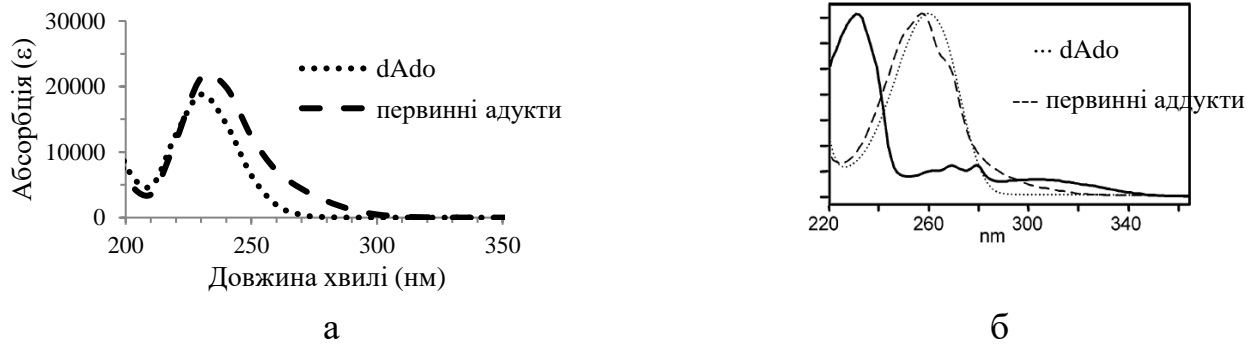
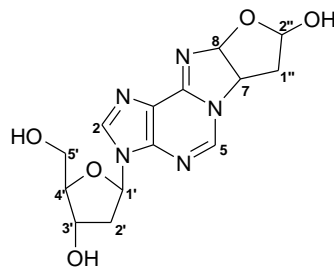


Рис. 2.1 Електронні спектри для **dAdo**, первинних аддуктів **dAdo-BDA** (а) змодельовані у наближенні РСМ/М05-2Х/6-311+G(d) та (б) експериментальні спектри [261]

Таблиця 2.1

Розраховані у наближенні РСМ/М05-2Х/6-311+G(d) хімічні зсуви (м.ч.) для ЯМР ^1H спектрів первинних аддуктів dAdo-BDA у воді



первинні аддукти
PR19, PR20, PR23, PR24

Атомний номер	Розр.				Експ. [260]	
	PR19	PR20	PR23	PR24	Первинні аддукти	
					ізомер 1	ізомер 2
H2	7,97	7,92	8,05	7,96	8,41	8,42
H5	8,43	8,28	8,53	8,44	8,69	8,69
H1'	6,33	6,32	6,33	6,32	6,38	6,38
H4'	4,28	4,27	4,28	4,28	3,96	3,96
H5'	4,27	4,27	4,24	4,31	3,60	3,60
H7	4,80	4,69	5,21	4,83	5,50	5,50
H3'	4,31	4,26	4,30	4,24	4,40	4,40
H2 ^a	2,73	2,73	2,83	2,79	2,40	2,40
H2 ^b	2,90	2,84	2,87	2,95	2,70	2,70
H8	6,63	6,49	6,68	6,78	6,24	6,24
H1''	2,54	2,28	2,43	2,47	2,53	2,53
H2''	5,73	5,18	5,66	5,95	5,66	5,66
MAE	0,29	0,36	0,25	0,35		

Таблиця 2.2

**Розраховані у наближенні PCM/M05-2X/6-311+G(d) хімічні зсуви (м.ч.)
для ЯМР ¹³C спектрів первинних аддуктів dAdo-BDA у воді**

Атомний номер	Розр.				Експ. [260]
	PR19	PR20	PR23	PR24	Первинні аддукти
C2	157	157	157	157	144
C5	166	166	166	166	144
C1'	95	95	95	95	84
C4'	91	91	91	90	87
C5'	72	72	73	72	60
C3'	81	81	80	82	71
C2'	47	47	47	47	36
C8	114	109	114	115	91
C1''	50	52	49	49	38
C2''	108	105	104	107	100
MAE	13	12	12	12	

Оскільки всі змодельовані спектри знаходяться в хорошій відповідності з експериментальним спостереженням, ми робимо висновок, що змодельована геометрична структура розглянутих вище сполук експериментально підтверджена.

Розрахунок механізму реакції утворення первинних аддуктів dAdo-BDA.

Квантово-хімічні розрахунки проведено за допомогою програмного пакета Gaussian 09 [263]. Відповідні стаціонарні точки реакції (реагенти, інтермедіати, перехідні стани та продукти) були повністю оптимізовані у наближенні M05-2X/6-311+G(d) [264, 265]. Функціонал M05-2X був спеціально розроблений для відтворення термодинаміки та кінетики хімічних реакцій з точністю, близькою до експериментально спостережуваної. Всі стаціонарні точки далі були охарактеризовані як мінімуми з усіма реальними частотами, або як перехідні стани з єдиною уявною частотою, шляхом обчислення аналітичних гармонічних коливальних частот на тому ж теоретичному рівні, що й оптимізація геометрії. Молекула води використовувався як каталізатор, коли це було необхідно.

Комп'ютерне моделювання початкової атаки екзоциклічного атому N6 **dAdo** на атом карбонілу **BDA** показує, що така взаємодія приводить до двох можливих

стереоізомерів з подібною стабільністю (**INT1** та **INT2**) (рис. 2.2). Одержані дані говорять про те, що утворення зв'язку C-N та перенесення протонів між реагентами відбувається за один етап. Передбачається, що утворення та розрив зв'язків C-N та C-O відбудуться до переходу протону між гетероатомами.

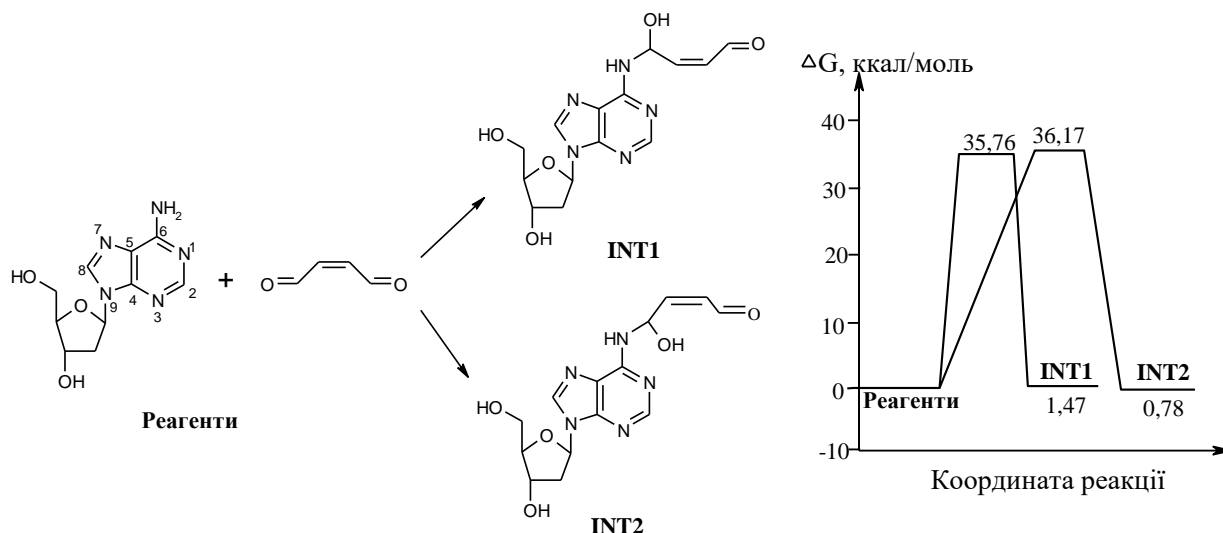


Рис. 2.2 Змодельовані у наближенні РСМ/М05-2Х/6-311+G(d)//М05-2Х/6-311+G(d) шляхи реакції **dAdo** з **BDA**, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса

Подальше перетворення інтермедіатів **INT1** та **INT2** відбувається у напрямку утворення п'ятичленного циклу (рис. 2.3). Внутрішньомолекулярна атака ендциклічного атому Нітрогену N1 на атом Карбону подвійного зв'язку C=C в **INT1** може давати два стереомерні інтермедіати, **INT4** та **INT7**. Бар'єри для вільної енергії Гіббса активації для цих шляхів становлять, відповідно, 16,61 та 18,51 ккал/моль. Цвітер-іонні інтермедіати **INT4** та **INT7** перетворюються на більш стійкі інтермедіати **INT6** та **INT9** шляхом перенесення протонів між атомами Оксигену та Карбону, а також між атомами Нітрогену та Оксигену. Замикання циклу в **INT2** приводить до утворення двох стереоізомерних інтермедіатів **INT11** та **INT14**, які згодом піддаються двостадійному перегрупуванню з утворенням **INT13** та **INT16**. Вільна енергія Гіббса активації для цих етапів не перевищує 26 ккал/моль. Отже, процес трансформації **INT1** та **INT2** через ряд цвітер-іонних інтермедіатів приводить до утворення чотирьох ізомерних інтермедіатів (**INT6**, **INT9**, **INT13**,

INT16). Внутрішньомолекулярне перенесення Гідрогену між атомами Нітрогену в **INT1** та **INT2** з утворенням, відповідно, **INT3** та **INT10** не реалізується через високу вільну енергію Гіббса активації (відповідно, 40,58 та 43,25 ккал/моль).

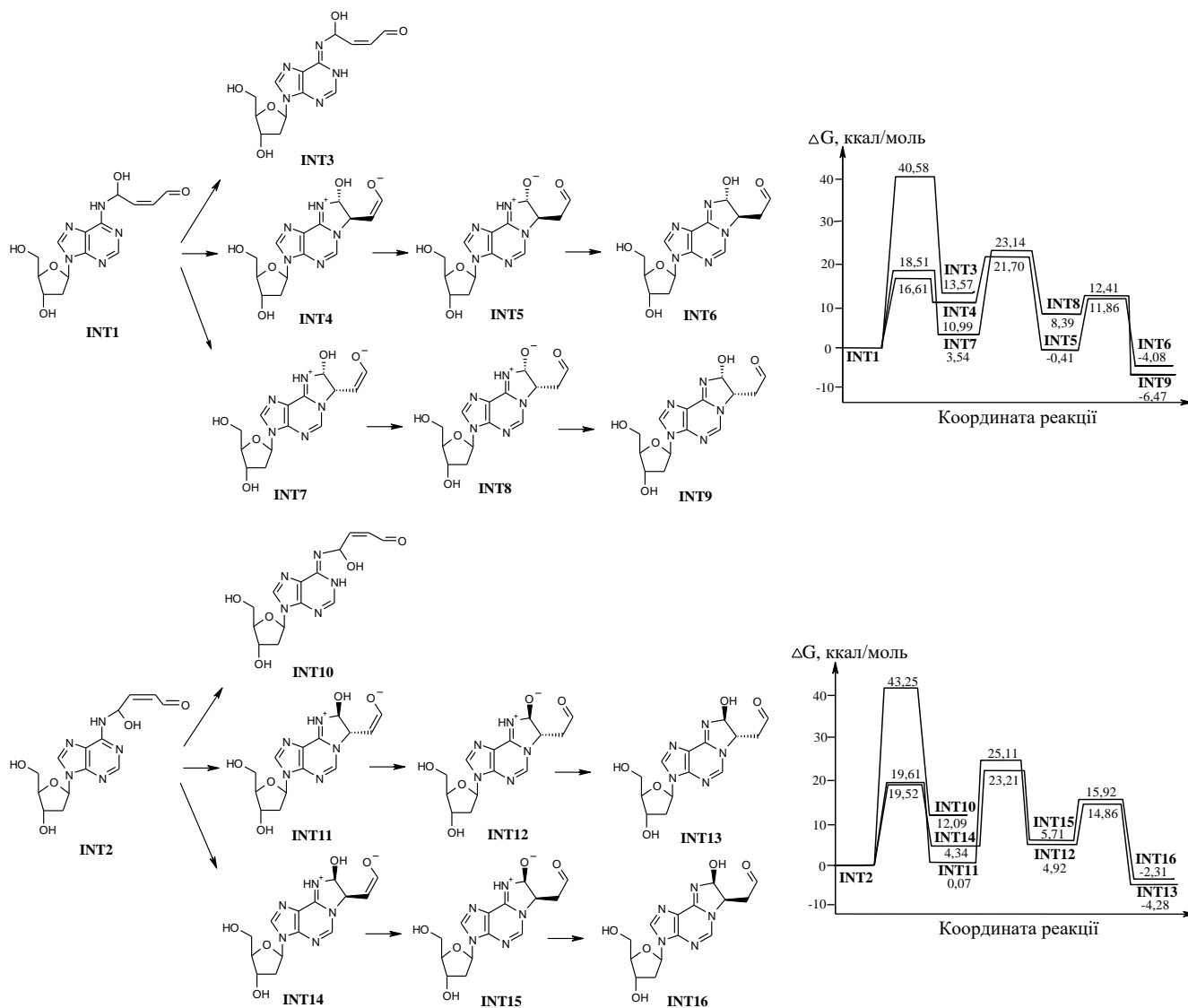


Рис. 2.3 Змодельовані у наближенні РСМ/М05-2Х/6-311+G(d)//М05-2Х/6-311+G(d) шляхи перетворень **INT1** та **INT2**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса

Нуклеофільна атака гідроксильної групи на карбонільний Карбон у інтермедіатах **INT9** та **INT16** викликає циклізацію з утворенням п'ятичленного

циклу і супроводжується перенесенням протонів між атомами Оксигену, що приводить, відповідно, до продуктів **PR19** і **PR20** та продуктів **PR23** і **PR24** (рис. 2.4). Дані циклізації мають величини вільної енергії Гіббса активації у межах 19-24 ккал/моль. Утворені чотири діастереомерні продукти мають подібну стабільність і відрізняються орієнтацією п'ятичленного фуранового циклу та гідроксильної групи. Нуклеофільна атака гідроксильної групи на карбонільний Карбон у інтермедіатах **INT6** та **INT13** неможлива через стеричне розділення цих функціональних груп. Це підтверджує висока вільна енергія Гіббса 38-42 ккал/моль для даних шляхів.

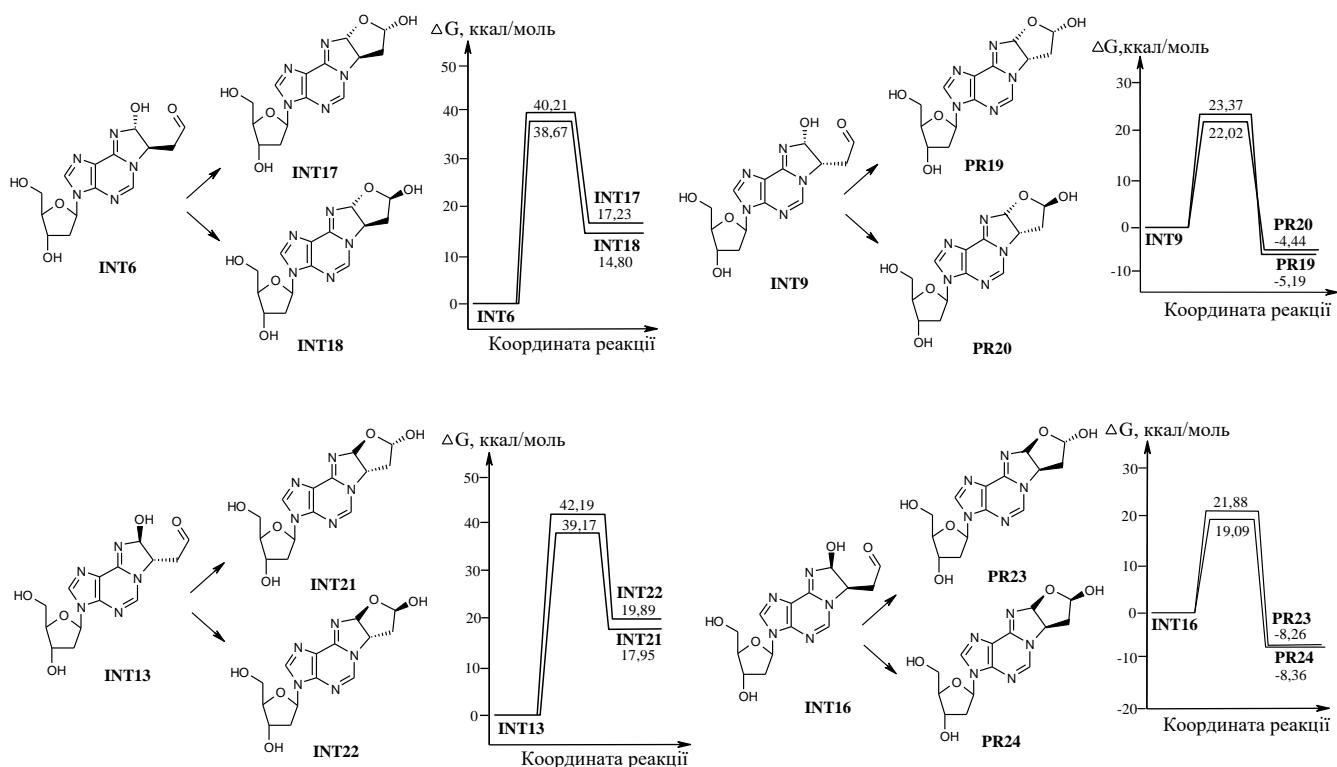


Рис. 2.4 Змодельовані у наближенні PCM/M05-2X/6-311+G(d)//M05-2X/6-311+G(d) шляхи перетворень інтермедіатів **INT6**, **INT9**, **INT13** та **INT16**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса

На основі одержаних результатів можна зробити висновок, що утворення первинних аддуктів **dAdo** з **BDA** може бути описано як послідовна п'ятистадійна реакція, швидкість якої визначається на першому етапі. Підсумовуючи, на рис. 2.5

представлений загальний профіль зміни вільної енергії Гіббса вздовж координати реакції, що починається реагентами і закінчується первинними продуктами. Необхідно відмітити, що змодельований механізм підтверджується експериментально визначеними структурами продуктів і співпаданням експериментальних і теоретично розрахованих УФ- та ЯМР спектрів продуктів.

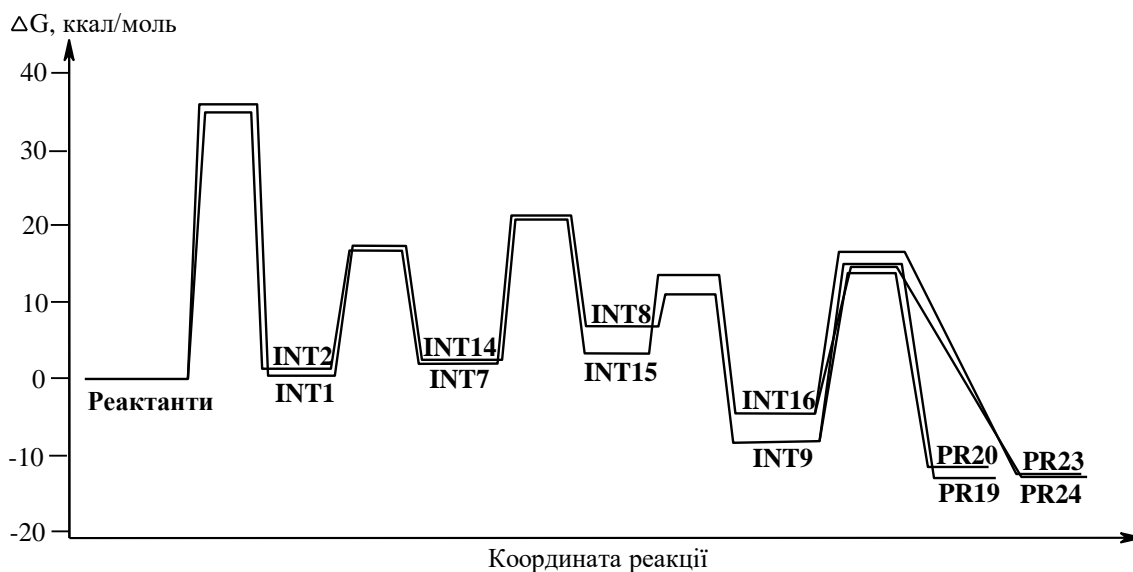


Рис. 2.5 Діаграма вільної енергії Гіббса (ккал/моль) для найбільш енергетично сприятливих шляхів утворення первинних аддуктів **dAdo** з **BDA**, розрахована у наближенні РСМ/М05-2Х/6-311+G(d)//М05-2Х/6-311+G(d)

2.1.2 Другий етап

Другий етап включає розрахунок констант швидкості, розв'язання кінетичних рівнянь і побудову кінетичних графіків. Константи швидкості для усіх стадій реакції обчислені за допомогою формули (2.1) і представлені у табл. 2.3.

$$k = \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G_T^\ddagger}{RT}} \quad (2.1)$$

де k – стала Больцмана, T – температура, h – стала Планка, ΔG_T^\ddagger – вільна енергія Гіббса активації, R – універсальна газова стала.

Таблиця 2.3

Розраховані у наближенні РСМ/М05-2Х/6-311+G(d)//М05-2Х/6-311+G(d) енергії Гіббса активації (ккал/моль) та константи швидкості (с^{-1} , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) для кінетичної моделі утворення первинних аддуктів dAdo з BDA

ΔG , ккал/моль	k	$\Delta G_{\text{масш}}$, ккал/моль	$k_{\text{масш}}$		ΔG , ккал/моль	k	$\Delta G_{\text{масш}}$, ккал/моль	$k_{\text{масш}}$	
35,76	$1,43 \cdot 10^{-9}$	23,96	k_1	$2,98 \cdot 10^{-1}$	10,21	$1,47 \cdot 10^9$	6,84	k_{10}	$1,26 \cdot 10^8$
34,29	$1,55 \cdot 10^{-8}$	22,97	k_{-1}	1,47	18,23	$3,26 \cdot 10^3$	12,21	k_{-10}	$3,50 \cdot 10^{11}$
36,17	$7,34 \cdot 10^{-10}$	24,23	k_2	$1,91 \cdot 10^{-1}$	21,88	8,72	14,66	k_{11}	$5,69 \cdot 10^7$
35,40	$2,56 \cdot 10^{-9}$	23,72	k_{-2}	$4,41 \cdot 10^{-1}$	30,14	$1,31 \cdot 10^{-5}$	20,19	k_{-11}	$1,07 \cdot 10^6$
18,51	$2,07 \cdot 10^3$	12,40	k_3	$4,20 \cdot 10^7$	19,09	$6,65 \cdot 10^2$	12,79	k_{12}	$1,35 \cdot 10^2$
14,97	$6,49 \cdot 10^5$	10,03	k_{-3}	$1,97 \cdot 10^9$	27,46	$8,49 \cdot 10^{-4}$	18,40	k_{-12}	$2,23 \cdot 10^7$
19,60	$3,53 \cdot 10^2$	13,13	k_4	$1,28 \cdot 10^7$	16,61	$4,53 \cdot 10^4$	11,13	k_{13}	$3,32 \cdot 10^8$
14,76	$9,13 \cdot 10^5$	9,89	k_{-4}	$2,48 \cdot 10^9$	5,62	$2,54 \cdot 10^{12}$	3,76	k_{-13}	$5,15 \cdot 10^{13}$
4,03	$3,35 \cdot 10^{13}$	2,70	k_5	$2,90 \cdot 10^{14}$	10,71	$6,54 \cdot 10^8$	7,18	k_{14}	$2,03 \cdot 10^{11}$
18,88	$1,14 \cdot 10^3$	12,65	k_{-5}	$2,81 \cdot 10^7$	22,11	6,00	14,81	k_{-14}	$8,37 \cdot 10^5$
23,37	$7,76 \cdot 10^{-1}$	15,66	k_6	$2,12 \cdot 10^5$	12,27	$5,20 \cdot 10^7$	8,22	k_{15}	$3,72 \cdot 10^{10}$
28,55	$1,73 \cdot 10^{-4}$	19,13	k_{-6}	$0,30 \cdot 10^{-1}$	15,94	$1,34 \cdot 10^5$	10,68	k_{-15}	$6,87 \cdot 10^8$
22,02	6,95	14,75	k_7	$7,59 \cdot 10^2$	19,61	$3,47 \cdot 10^2$	13,14	k_{16}	$1,27 \cdot 10^7$
26,45	$5,23 \cdot 10^{-3}$	17,72	k_{-7}	$9,23 \cdot 10^5$	19,54	$3,89 \cdot 10^2$	13,09	k_{-16}	$1,37 \cdot 10^7$
19,52	$4,02 \cdot 10^2$	13,08	k_8	$7,45 \cdot 10^3$	25,04	$5,16 \cdot 10^{-2}$	16,78	k_{17}	$3,45 \cdot 10^4$
15,18	$4,61 \cdot 10^5$	10,17	k_{-8}	$1,40 \cdot 10^7$	20,19	$1,35 \cdot 10^2$	13,53	k_{-17}	$6,75 \cdot 10^6$
18,87	$1,15 \cdot 10^3$	12,64	k_9	$1,57 \cdot 10^9$	9,94	$2,28 \cdot 10^9$	6,66	k_{18}	$4,69 \cdot 10^{11}$
17,50	$1,07 \cdot 10^4$	11,73	k_{-9}	$2,84 \cdot 10^7$	19,14	$7,45 \cdot 10^2$	12,82	k_{-18}	$2,12 \cdot 10^7$

Конструювання системи диференціальних кінетичних рівнянь для усіх стадій процесу, наведеного на рис. 2.5, здійснено згідно рівняння (2.2) і представлено у явному вигляді на схемі 2.2.

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum k_{ij} \cdot n_j - \sum k_{il} \cdot n_i \quad (2.2)$$

Розв'язок системи кінетичних рівнянь (схема 2.2) здійснено за допомогою програми Mathcad 15. Для відповідності експериментальним даним [260] початкові концентрації dAdo і BDA прийнято 5 ммоль/л та 25 ммоль/л відповідно, час реакції становив 6 год. Одержано зміну значень концентрацій усіх учасників реакції

(реагенти, інтермедіати, продукти) з часом. Графічне представлення кінетичних кривих здійснено за допомогою програми Ексел і наведено на рис. 2.6.

Схема 2.2 Система диференціальних рівнянь для кінетичної моделі утворення первинних аддуктів **dAdo-BDA**

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} BDA(t) &= -k_1 \cdot dAdo(t) \cdot BDA + k_{-1} \cdot INT1(t) - k_2 \cdot dAdo(t) \cdot BDA + k_{-2} \cdot INT2(t) \\ \frac{d}{dt} dAdo(t) &= -k_1 \cdot dAdo(t) \cdot BDA + k_{-1} \cdot INT1(t) - k_2 \cdot dAdo(t) \cdot BDA + k_{-2} \cdot INT2(t) \\ \frac{d}{dt} INT1(t) &= k_1 \cdot dAdo(t) \cdot BDA - k_{-1} \cdot INT1(t) - k_3 \cdot INT1(t) + k_{-3} \cdot INT7(t) - k_{13} \cdot INT1(t) + k_{-13} \cdot INT4(t) \\ \frac{d}{dt} INT2(t) &= k_2 \cdot dAdo(t) \cdot BDA - k_{-2} \cdot INT2(t) - k_8 \cdot INT2(t) + k_{-8} \cdot INT14(t) - k_{16} \cdot INT2(t) + k_{-16} \cdot INT11(t) \\ \frac{d}{dt} INT4(t) &= k_{13} \cdot INT1(t) - k_{-13} \cdot INT4(t) - k_{14} \cdot INT4(t) + k_{-14} \cdot INT5(t) \\ \frac{d}{dt} INT5(t) &= k_{14} \cdot INT4(t) - k_{-14} \cdot INT5(t) - k_{15} \cdot INT5(t) + k_{-15} \cdot INT6(t) \\ \frac{d}{dt} INT6(t) &= k_{15} \cdot INT5(t) - k_{-15} \cdot INT6(t) \\ \frac{d}{dt} INT7(t) &= k_3 \cdot INT1(t) - k_{-3} \cdot INT7(t) - k_4 \cdot INT7(t) + k_{-4} \cdot INT8(t) \\ \frac{d}{dt} INT8(t) &= k_4 \cdot INT7(t) - k_{-4} \cdot INT8(t) - k_5 \cdot INT8(t) + k_{-5} \cdot INT9(t) \\ \frac{d}{dt} INT9(t) &= k_5 \cdot INT8(t) - k_{-5} \cdot INT9(t) - k_6 \cdot INT9(t) + k_{-6} \cdot PR19(t) - k_7 \cdot INT9(t) + k_{-7} \cdot PR20(t) \\ \frac{d}{dt} INT11(t) &= k_{16} \cdot INT2(t) - k_{-16} \cdot INT11(t) - k_{17} \cdot INT11(t) + k_{-17} \cdot INT12(t) \\ \frac{d}{dt} INT12(t) &= k_{17} \cdot INT11(t) - k_{-17} \cdot INT12(t) - k_{18} \cdot INT12(t) + k_{-18} \cdot INT13(t) \\ \frac{d}{dt} INT13(t) &= k_{18} \cdot INT12(t) - k_{-18} \cdot INT13(t) \\ \frac{d}{dt} INT14(t) &= k_8 \cdot INT2(t) - k_{-8} \cdot INT14(t) - k_9 \cdot INT14(t) + k_{-9} \cdot INT15(t) \\ \frac{d}{dt} INT15(t) &= k_9 \cdot INT14(t) - k_{-9} \cdot INT15(t) - k_{10} \cdot INT15(t) + k_{-10} \cdot INT16(t) \\ \frac{d}{dt} INT16(t) &= k_{10} \cdot INT15(t) - k_{-10} \cdot INT16(t) - k_{11} \cdot INT16(t) + k_{-11} \cdot PR23(t) - k_{12} \cdot INT16(t) + k_{-12} \cdot PR24(t) \\ \frac{d}{dt} PR19(t) &= k_6 \cdot INT9(t) - k_{-6} \cdot PR19(t) \\ \frac{d}{dt} PR20(t) &= k_7 \cdot INT9(t) - k_{-7} \cdot PR20(t) \\ \frac{d}{dt} PR23(t) &= k_{11} \cdot INT16(t) - k_{-11} \cdot PR23(t) \\ \frac{d}{dt} PR24(t) &= k_{12} \cdot INT16(t) - k_{-12} \cdot PR24(t) \end{aligned}$$

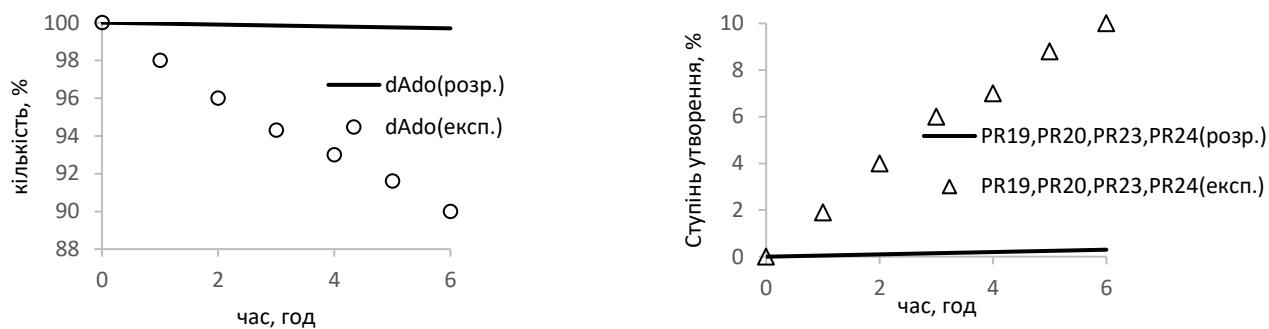


Рис. 2.6 Кінетичний графік для реакції утворення первинних аддуктів **dAdo-BDA (PR19, PR20, PR23, PR24)**, розрахований у наближенні PCM/M05-2X/6-311+G(d)//M05-2X/6-311+G(d), і експериментальні кінетичні дані

Оскільки кінетика розпаду реагентів і накопичення продуктів вже експериментально вивчена та опублікована [260], можна порівняти експериментальні та розраховані результати. Таке порівняння показує, що в змодельованій кінетиці прогнозується повільніша швидкість хімічних реакцій, представлена на рис. 2.2-2.4, ніж спостерігалася експериментально. Насправді, відсутність кількісної відповідності очікується завдяки досить простому наближенню континууму, застосованому тут для моделювання впливу водного середовища. На нашу думку, це головне джерело неточності. Аналіз літератури свідчить про те, що включення явних молекул води, що залучаються до гідратації перехідних станів, приводить до їх стабілізації та зменшення вільної енергії Гіббса активації [266]. Однак витрати комп'ютерного часу, і, відповідно, матеріальні витрати для подібних розрахунків також зростають. Тому нами запропоновано інший шлях для досягнення експериментальної точності – застосування масштабуючого коефіцієнту. Шляхом простих математичних розрахунків нами знайдено, що застосування єдиного коефіцієнту масштабування, що приводить до зниження на 33% усіх енергій активації, представлених на рис. 2.2-2.4, робить обчислювальну кінетику практично такою ж, як експериментальна (рис. 2.7) як для розпаду реагентів, так і для накопичення продуктів. За умови, коли відома

експериментально визначена вільна енергія активації для першої стадії реакції, то значення масштабуючого множника розраховують, використовуючи дане значення.

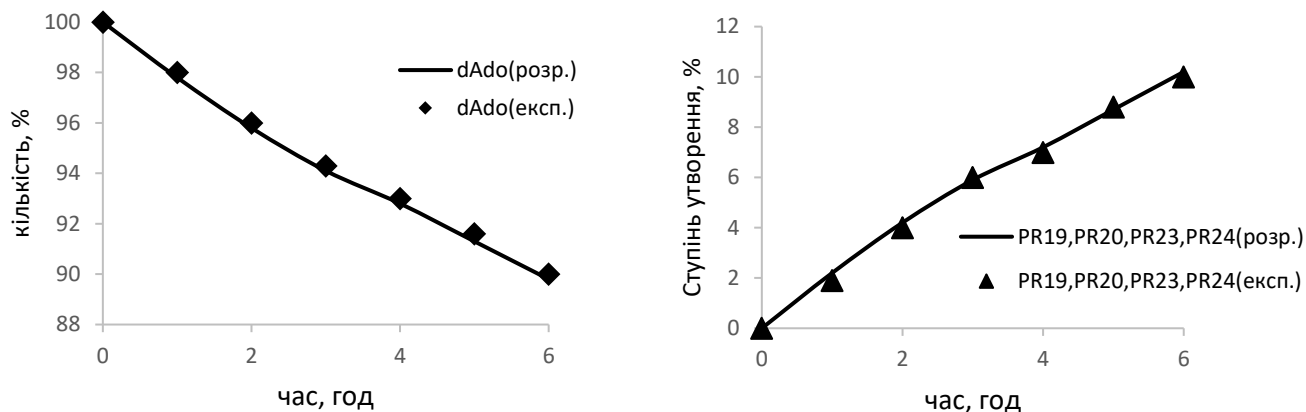


Рис. 2.7 Кінетичний графік для реакції утворення первинних аддуктів **dAdo-BDA (PR19, PR20, PR23, PR24)**, змодельований у наближенні РСМ/М05-2Х/6-311+G(d)//М05-2Х/6-311+G(d) з використанням масштабування, і експериментальні кінетичні дані [260]

Отже, застосування масштабованих констант швидкості для побудови кінетичних графіків багатостадійної реакції дозволяє досягти високого рівня точності при незначних витратах комп'ютерного часу.

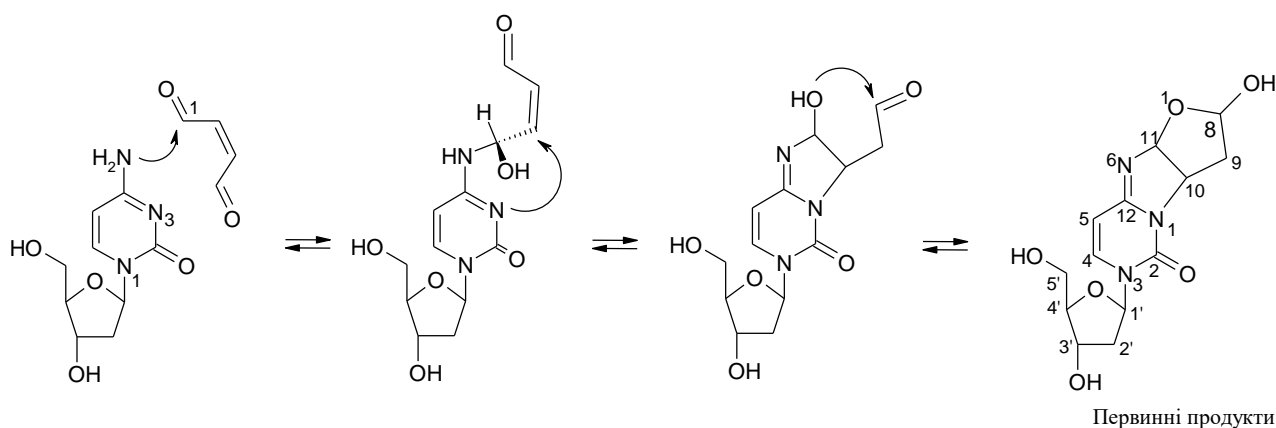
Важливо підкреслити, що на відміну від експериментальних даних ми обчислили повний набір констант швидкості. Це дозволяє проаналізувати кінетику будь-якого етапу багатостадійної хімічної реакції. Застосовуючи такий аналіз до набору хімічних перетворень, представлених на рис. 2.2-2.4, можна зробити висновок, що хоча такі інтермедіати, як **INT9**, **INT16**, мають нижчу відносну вільну енергію Гіббса, порівнянну з вільною енергією реагентів, їх не можна спостерігати експериментально через дуже малу кількість, оскільки вони відразу ж після утворення підлягають подальшому перетворенню на продукти реакції.

2.2 Апробація моделювання кінетики багатостадійної реакції

2.2.1 Моделювання механізму та кінетики реакції взаємодії 2'-дезокситидину (dCyd) з BDA

Поєднання УФ, ЯМР та мас-спектрометричного аналізу [260, 267] дозволило встановити первинні продукти реакції взаємодії **dCyd** з **BDA**, які є оксадіазабіцикло(3.3.0)октаїміновими аддуктами. Відповідно до цих спостережень, запропоновано механізм реакції (схема 2.3) [260].

Схема 2.3 Запропонований механізм реакції **dCyd** з **BDA**



Наявність трьох хіральних центрів прогнозує вісім можливих діастереомерів для первинних продуктів (схема 2.3). Однак деформація циклу виключає утворення чотирьох структур із транс-конфігурацією щодо з'єднання циклів (атоми C10 і C11). Існують чотири структури з цис-конфігурацією. Дані ЯМР-спектроскопії [267] повністю відповідають присутності чотирьох діастереомерів для аддукту **dCyd**. Хоча геміацеталь біля C8 відносно стабільний у вигляді п'ятичленного циклу, рівноважний гідроліз геміацеталю пояснював би взаємоперетворення діастереомерів.

Нами змодельовано УФ та ЯМР спектри для **dCyd** та первинних продуктів (**PR15-PR18**) реакції взаємодії **dCyd** з **BDA**. Змодельовані УФ-спектри досить схожі на відповідні експериментальні спектри [260, 267] (рис. 2.8). Первинні аддукти мають однакові спектри з λ_{\max} біля 252 нм (експ. 278 нм).

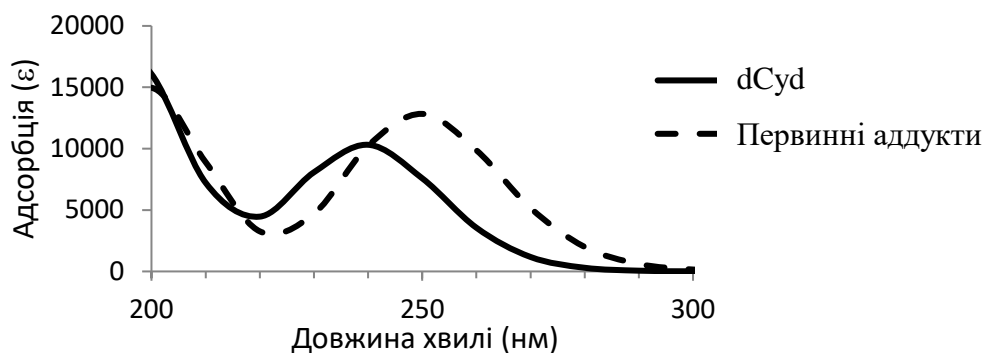


Рис. 2.8 УФ-спектри для **dCyd** та первинних аддуктів **dCyd-BDA**, змодельовані у наближенні PCM/M05-2X/6-311+G(d)

Розраховані хімічні зсуви ^{13}C та ^1H для первинних аддуктів **dCyd-BDA** в DMSO добре співвідносяться з експериментальними даними (табл. 2.4-2.5). Таким чином, геометрична структура змодельованих структур експериментально підтверджується.

Механізм початкової стадії реакції наведено на рис. 2.9. Початкова атака екзоциклічного атома N4 **dCyd** на атом Карбону групи C=O **BDA** приводить до двох можливих стереоізомерів з однаковою стабільністю (**INT1** та **INT2**). Одержані дані говорять про те, що утворення зв'язку C-N та перенесення протонів між реагентами відбувається за одну стадію реакції. Передбачається, що утворення та розрив зв'язків C-N та C-O відбудуться до переходу протону між гетероатомами.

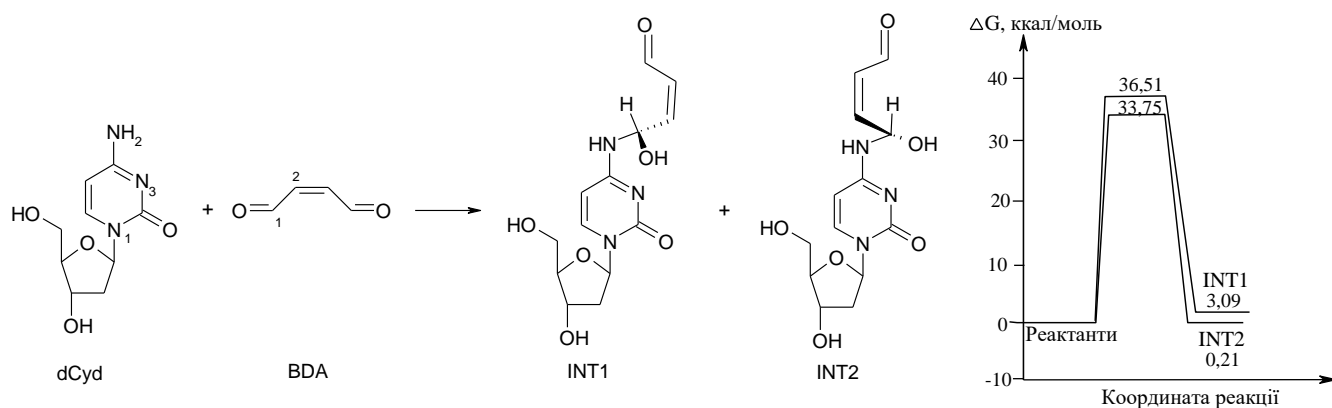
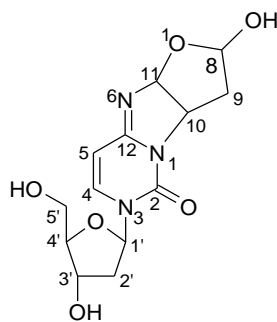


Рис. 2.9 Змодельована у наближенні PCM/M05-2X/6-311+G(d) перша стадія реакції **dCyd** з **BDA**, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса

Розраховані у наближенні РСМ/М05-2Х/6-311+G(d) хімічні зсуви (м.ч.) для ЯМР ^1H спектрів первинних продуктів (PR15- PR18) в DMSO та експериментальні дані



первинні аддукти
PR15-PR18

Атомний номер	Розр.		Розр.		Експ.[267]
	PR15	PR16	PR17	PR18	
H4	8,64	8,68	8,66	8,70	7,50
H5	6,40	6,33	6,60	6,59	5,78
H8	5,23	5,66	5,28	5,65	5,45
H9	2,04	2,32	2,08	2,23	2,05
H10	5,23	5,66	5,28	5,65	4,50
H11	6,30	6,43	5,74	6,23	5,88
H1'	5,94	5,92	5,84	5,79	6,17
H2'	2,22	2,33	2,23	2,16	2,20
H3'	4,31	4,38	4,20	4,14	4,21
H4'	4,70	4,72	4,61	4,66	3,73
H5'	3,79	3,72	3,66	3,66	3,50
MAE	0,43	0,52	0,41	0,50	

Подальше перетворення інтермедіатів **INT1** та **INT2** відбувається у напрямку утворення п'ятичленного циклу. Внутрішньомолекулярна атака ендоециклічного атому N3 на атом Карбону зв'язку C=C в **INT1** може дати два можливі стереоізомерні інтермедіати, **INT3** та **INT4** (рис. 2.10). Замикання циклу в **INT2** приводить до утворення двох стереоізомерних інтермедіатів **INT5** та **INT6**.

Цвітер-іонні інтермедіати **INT3-INT6** нестабільні та швидко трансформуються до більш стійкої відкритої форми **INT7** та **INT8** шляхом перенесення протонів між

атомами Оксигену та Карбону (рис. 2.10). Вільна енергія Гіббса активації для цих етапів не перевищує 14 ккал/моль. Інтермедіати **INT7** та **INT8** мають дві карбонільні групи, які можуть бути атаковані атомом Нітрогену імінної групи. Це приводить до утворення п'яти- і шестичленних циклів (рис. 2.11). В результаті, інтермедіати **INT7** і **INT8** перетворюються на чотири ізомерних інтермедіати (**INT9**, **INT10**, **INT12**, **INT13**) з утвореним п'ятичленним циклом і до двох ізомерних інтермедіатів (**INT11**, **INT14**) з утвореним шестичленним циклом. Всі ці процеси циклізації відбуваються швидко і приводять до стабільних інтермедіатів.

Таблиця 2.5

**Розраховані у наближенні PCM/M05-2X/6-311+G(d) хімічні зсуви (м.ч.)
для ЯМР ¹³C спектрів первинних аддуктів dCyd-BDA в DMSO та
експериментальні дані [267]**

Атомний номер	PR15		PR16		PR17		PR18	
	Розр.	Експ.	Розр.	Експ.	Розр.	Експ.	Розр.	Експ.
C9	46,2	38,5	44,1	40,0	47,3	39,3	46,7	39,8
C2'	51,8	38,5	52,7	40,0	51,8	39,3	51,6	39,8
C10	63,9	58,3	65,8	59,1	64,3	58,3	64,4	59,0
C5'	67,4	61,7	68,2	61,93	67,7	61,8	67,8	61,9
C4'	96,3	70,8	95,9	71,2	96,6	70,9	96,3	71,0
C3'	82,2	83,7	82,3	83,01	81,2	83,8	80,9	84,02
C1'	96,7	84,0	96,7	87,4	97,2	87,45	96,8	87,43
C5	111,0	96,4	111,7	96,7	111,8	96,5	112,3	96,6
C8	105,5	96,8	108,9	98,0	105,9	97,0	105,1	97,9
C11	107,7	98,9	112,7	101,0	108,6	99,0	113,2	100,9
C4	162,9	137,5	162,6	138,2	162,9	137,6	162,8	138,1
C12	181,1	147,9	181,8	148,2	180,8	148,0	180,5	148,1
C2	167,4	154,7	167,5	155,1	167,6	154,8	167,4	155
MAE	13,5		13,3		13,5		13,3	

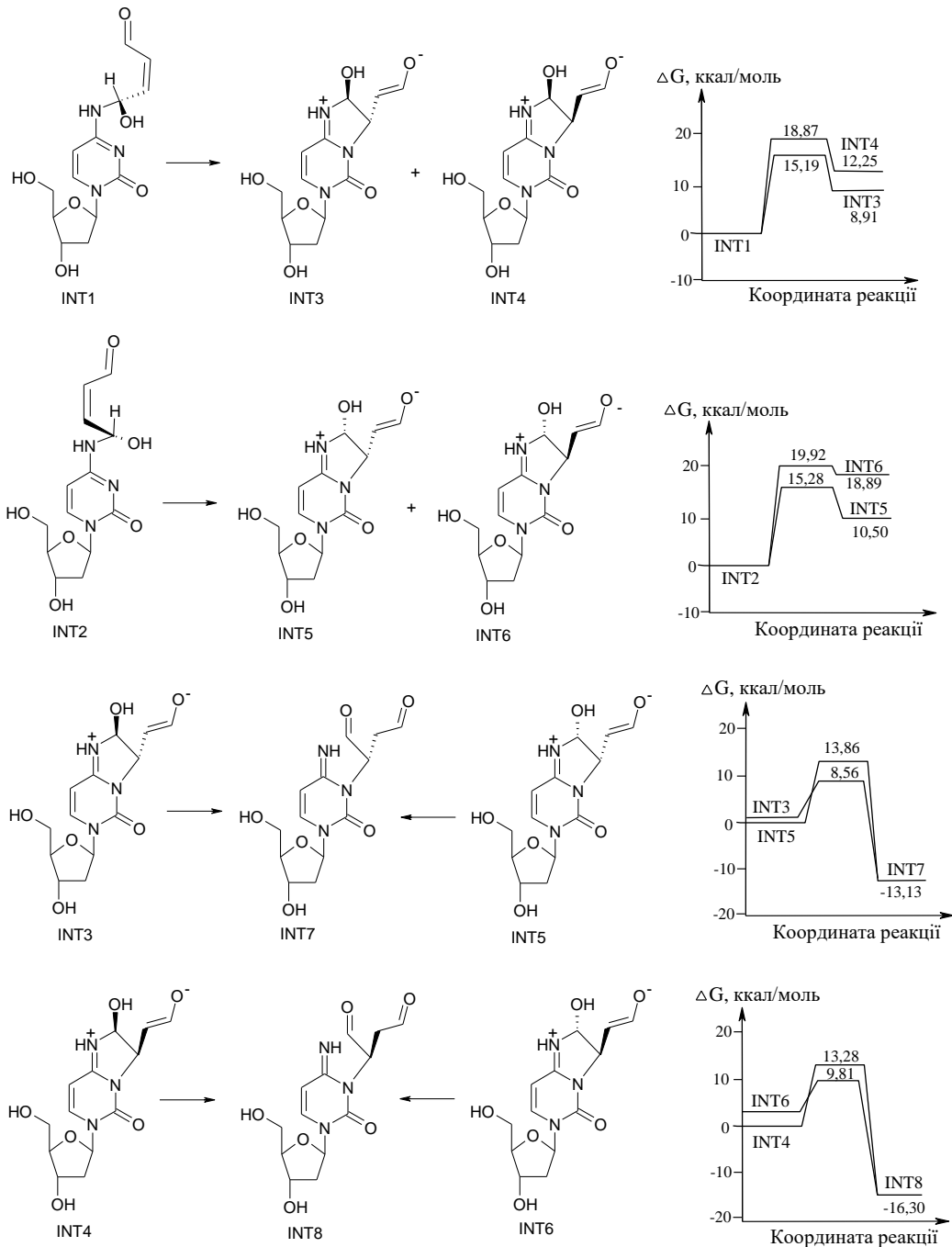


Рис. 2.10 Змодельовані у наближенні РСМ/М05-2Х/6-311+G(d) шляхи перетворень **INT1-INT6**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса

Нуклеофільна атака гідроксильної групи на карбонільний Карбон в інтермедіатах **INT9** та **INT12** викликає циклізацію з утворенням п'ятичленного циклу і супроводжується переносом протонів між атомами Оксигену, що приводить, відповідно, до продуктів **PR15** і **PR16** та продуктів **PR17** і **PR18** (рис. 2.11).

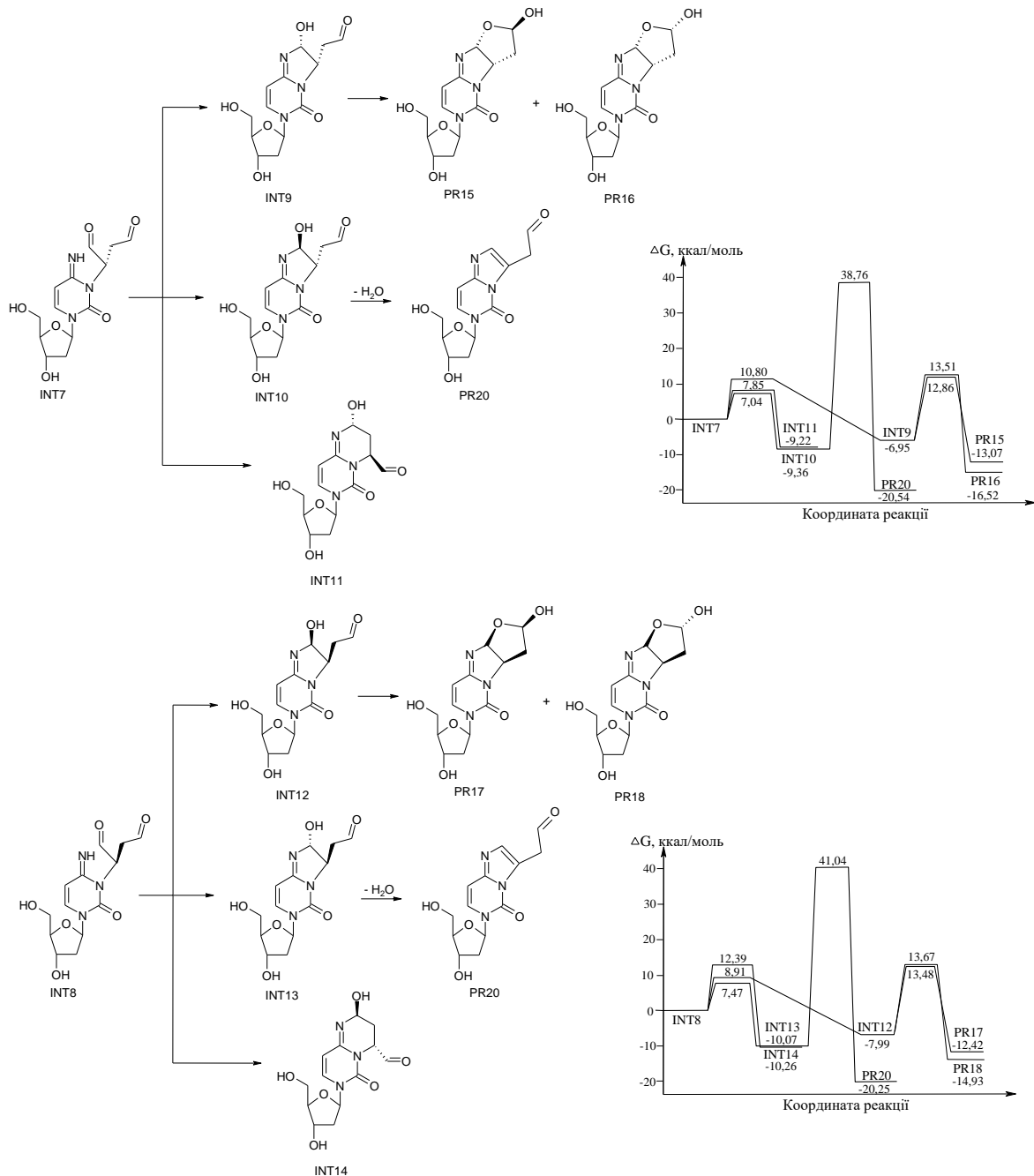


Рис. 2.11 Змодельовані у наближенні РСМ/М05-2Х/6-311+G(d) шляхи перетворень **INT7** та **INT8**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса

Процеси циклізації з утворенням продуктів **PR15-PR18** потребують величину вільної енергії Гіббса активації у межах 20-22 ккал/моль. Утворені чотири діастереомерні продукти мають подібну стабільність, але відрізняються орієнтацією п'ятичленного фуранового циклу та гідроксильної групи. Нуклеофільна атака гідроксильної групи на карбонільний Карбон у інтермедіатах **INT10** та **INT13**

неможлива через стеричне розділення цих функціональних груп. Відщеплення молекули води також мало ймовірне. Про це свідчить висока вільна енергія Гіббса 48-51 ккал/моль для цього шляху реакції (рис. 2.11).

Виходячи з одержаних результатів, можна зробити висновок, що утворення первинних продуктів **PR15-PR18** можна описати як послідовну п'ятистадійну реакцію, швидкість якої визначається першим кроком (рис. 2.9). Підводячи підсумок, на рис. 2.12 представлений загальний профіль вільної енергії Гіббса вздовж координати реакції, що починається від реагентів і закінчується первинними продуктами.

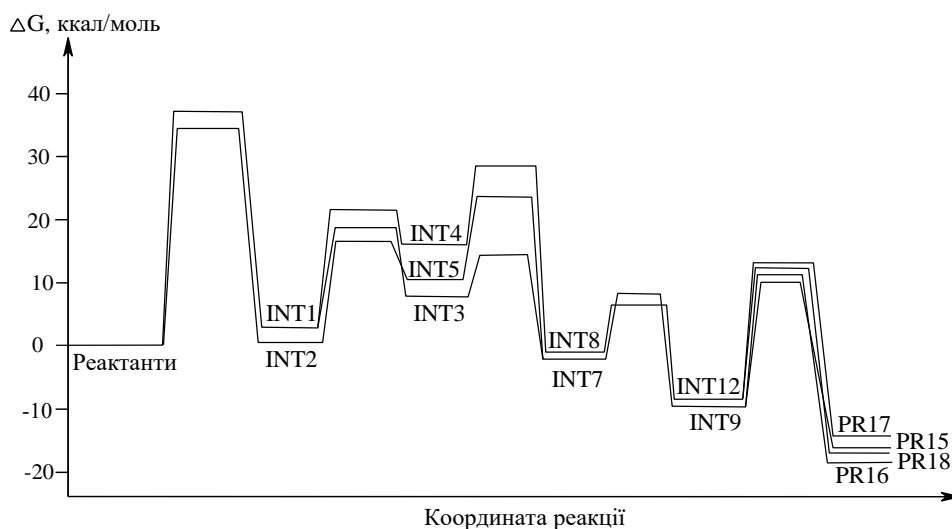


Рис. 2.12 Діаграма вільної енергії Гіббса (ккал/моль) для найбільш енергетично сприятливих шляхів утворення первинних продуктів **PR15-PR18**, розрахована у наближенні РСМ/М05-2Х/6-311+G(d)//М05-2Х/6-311+G(d)

Для отримання кінетичної картини всього процесу реакції значення бар'єрів вільної енергії Гіббса, представлені на рис. 2.9-2.11, були перетворені на набір констант швидкості, які використані для розрахунку системи кінетичних рівнянь (схема 2.4) і отримання кінетичних графіків.

Схема 2.4 Система диференційних рівнянь для кінетичної моделі утворення первинних продуктів **PR15-PR18**

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}x_0(t) &= -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) - k_2 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-2} \cdot x_3(t) \\ \frac{d}{dt}x_1(t) &= -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) - k_2 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-2} \cdot x_3(t) \\ \frac{d}{dt}x_2(t) &= k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-1} \cdot x_2(t) - k_3 \cdot x_2(t) + k_{-3} \cdot x_4(t) - k_4 \cdot x_2(t) + k_{-4} \cdot x_5(t) \\ \frac{d}{dt}x_3(t) &= k_2 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-2} \cdot x_3(t) - k_5 \cdot x_3(t) + k_{-5} \cdot x_6(t) - k_6 \cdot x_3(t) + k_{-6} \cdot x_7(t) \\ \frac{d}{dt}x_4(t) &= k_3 \cdot x_2(t) - k_{-3} \cdot x_4(t) - k_7 \cdot x_4(t) + k_{-7} \cdot x_8(t) \\ \frac{d}{dt}x_5(t) &= k_4 \cdot x_2(t) - k_{-4} \cdot x_5(t) - k_8 \cdot x_5(t) + k_{-8} \cdot x_9(t) \\ \frac{d}{dt}x_6(t) &= k_5 \cdot x_3(t) - k_{-5} \cdot x_6(t) - k_9 \cdot x_6(t) + k_{-9} \cdot x_8(t) \\ \frac{d}{dt}x_7(t) &= k_6 \cdot x_3(t) - k_{-6} \cdot x_7(t) - k_{10} \cdot x_7(t) + k_{-10} \cdot x_9(t) \\ \frac{d}{dt}x_8(t) &= k_7 \cdot x_4(t) - k_{-7} \cdot x_8(t) + k_9 \cdot x_6(t) - k_{-9} \cdot x_8(t) - k_{11} \cdot x_8(t) + k_{-11} \cdot x_{10}(t) - k_{12} \cdot x_8(t) + k_{-12} \\ &\quad \cdot x_{11}(t) - k_{13} \cdot x_8(t) + k_{-13} \cdot x_{12}(t) \\ \frac{d}{dt}x_9(t) &= k_8 \cdot x_5(t) - k_{-8} \cdot x_9(t) + k_{10} \cdot x_7(t) - k_{-10} \cdot x_9(t) - k_{14} \cdot x_9(t) + k_{-14} \cdot x_{13}(t) - k_{15} \cdot x_9(t) + k_{-15} \\ &\quad \cdot x_{14}(t) - k_{16} \cdot x_9(t) + k_{-16} \cdot x_{15}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{10}(t) &= k_{11} \cdot x_8(t) - k_{-11} \cdot x_{10}(t) - k_{17} \cdot x_{10}(t) + k_{-17} \cdot x_{16}(t) - k_{18} \cdot x_{10}(t) + k_{-18} \cdot x_{17}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{11}(t) &= k_{12} \cdot x_8(t) - k_{-12} \cdot x_{11}(t) & \frac{d}{dt}x_{12}(t) &= k_{13} \cdot x_8(t) - k_{-13} \cdot x_{12}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{13}(t) &= k_{14} \cdot x_9(t) - k_{-14} \cdot x_{13}(t) - k_{19} \cdot x_{13}(t) + k_{-19} \cdot x_{18}(t) - k_{20} \cdot x_{13}(t) + k_{-20} \cdot x_{19}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{14}(t) &= k_{15} \cdot x_9(t) - k_{-15} \cdot x_{14}(t) & \frac{d}{dt}x_{15}(t) &= k_{16} \cdot x_9(t) - k_{-16} \cdot x_{15}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{16}(t) &= k_{17} \cdot x_{10}(t) - k_{-17} \cdot x_{16}(t) & \frac{d}{dt}x_{17}(t) &= k_{18} \cdot x_{10}(t) - k_{-18} \cdot x_{17}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{18}(t) &= k_{19} \cdot x_{13}(t) - k_{-19} \cdot x_{18}(t) & \frac{d}{dt}x_{19}(t) &= k_{20} \cdot x_{13}(t) - k_{-20} \cdot x_{19}(t) \end{aligned}$$

x ₀	dCyd	x ₅	INT4	x ₁₀	INT9	x ₁₅	INT14
x ₁	BDA	x ₆	INT5	x ₁₁	INT10	x ₁₆	PR15
x ₂	INT1	x ₇	INT6	x ₁₂	INT11	x ₁₇	PR16
x ₃	INT2	x ₈	INT7	x ₁₃	INT12	x ₁₈	PR17
x ₄	INT3	x ₉	INT8	x ₁₄	INT13	x ₁₉	PR18

Для відповідності експериментальним даним [267] початкові концентрації **dCyd** та **BDA** прийнято 5 ммоль/л та 25 ммоль/л відповідно, час реакції – 6 год. Порівняння експериментальної і розрахованої кінетики показує, що швидкість хімічних реакцій, представлених на рис. 2.9-2.11, знижена порівняно з експериментально спостережуваною. Застосування єдиного коефіцієнта масштабування, що приводить до зниження на 35% усіх енергій активації,

представлених на рис. 2.9-2.11, робить розраховану кінетику практично такою ж, як і експериментальну як для розпаду реагентів, так і для накопичення продуктів (рис. 2.13а). Масштабовані константи швидкості представлені у табл. 2.6.

Таблиця 2.6

Розраховані у наближенні РСМ/М06-2Х/6-311++G(d,p) вільні енергії Гіббса активації (ккал/моль) та константи швидкості (с^{-1} , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) для кінетичної моделі утворення первинних продуктів PR15-PR18

Реакція	ΔG , ккал/моль	$\Delta G_{\text{масш}}$, ккал/моль	$k_{\text{масш}}$		Реакція	ΔG , ккал/моль	$\Delta G_{\text{масш}}$, ккал/моль	$k_{\text{масш}}$	
Реактанти→INT1	36,51	23,73	k_1	$1,20\cdot 10^{-4}$	INT7→INT9	10,80	7,02	k_{11}	$7,26\cdot 10^7$
INT1→Реактанти	33,42	21,72	k_{-1}	$3,13\cdot 10^{-3}$	INT9→INT7	17,75	11,54	k_{-11}	$4,74\cdot 10^4$
Реактанти→INT2	33,75	21,94	k_2	$2,21\cdot 10^{-3}$	INT7→INT10	7,04	4,58	k_{12}	$3,84\cdot 10^9$
INT2→Реактанти	33,54	21,80	k_{-2}	$2,75\cdot 10^{-3}$	INT10→INT7	16,40	10,66	k_{-12}	$1,97\cdot 10^5$
INT1→INT3	15,19	9,87	k_3	$7,06\cdot 10^5$	INT7→INT11	7,85	5,10	k_{13}	$1,63\cdot 10^9$
INT3→INT1	6,28	4,08	k_{-3}	$8,56\cdot 10^9$	INT11→INT7	17,06	11,09	k_{-13}	$9,82\cdot 10^4$
INT1→INT4	18,87	12,27	k_4	$1,45\cdot 10^4$	INT8→INT12	7,47	4,856	k_{14}	$2,44\cdot 10^9$
INT4→INT1	6,61	4,30	k_{-4}	$6,04\cdot 10^9$	INT12→INT8	15,46	10,05	k_{-14}	$5,31\cdot 10^5$
INT2→INT5	15,28	9,93	k_5	$6,42\cdot 10^5$	INT8→INT13	8,91	5,79	k_{15}	$5,33\cdot 10^8$
INT5→INT2	4,99	3,24	k_{-5}	$3,34\cdot 10^{10}$	INT13→INT8	18,98	12,34	k_{-15}	$1,29\cdot 10^4$
INT2→INT6	19,92	12,95	k_6	$4,80\cdot 10^3$	INT8→INT14	12,39	8,05	k_{16}	$1,35\cdot 10^7$
INT6→INT2	1,03	0,67	k_{-6}	$2,18\cdot 10^{12}$	INT14→INT8	22,65	14,72	k_{-16}	$2,69\cdot 10^2$
INT3→INT7	7,06	4,59	k_7	$3,76\cdot 10^9$	INT9→PR15	19,81	12,88	k_{17}	$5,39\cdot 10^3$
INT7→INT3	21,69	14,10	k_{-7}	$7,42\cdot 10^2$	PR15→INT9	25,92	16,85	k_{-17}	8,55
INT4→INT8	13,28	8,63	k_8	$5,30\cdot 10^6$	INT9→PR16	20,46	13,30	k_{18}	$2,72\cdot 10^3$
INT8→INT4	29,58	19,23	k_{-8}	$1,80\cdot 10^{-1}$	PR16→INT9	30,03	19,52	k_{-18}	$1,12\cdot 10^{-1}$
INT5→INT7	13,69	8,90	k_9	$3,44\cdot 10^6$	INT12→PR17	21,66	14,08	k_{19}	$7,65\cdot 10^2$
INT7→INT5	26,82	17,43	k_{-9}	3,31	PR17→INT12	26,07	16,95	k_{-19}	7,30
INT6→INT8	6,05	3,93	k_{10}	$1,09\cdot 10^{10}$	INT12→PR18	21,47	13,96	k_{20}	$9,35\cdot 10^2$
INT8→INT6	26,10	16,97	k_{-10}	7,07	PR18→INT12	28,39	18,45	k_{-20}	$6,31\cdot 10^{-1}$

Розрахований повний набір констант швидкості дозволяє проаналізувати кінетику кожного етапу багатостадійної хімічної реакції та передбачити співвідношення продуктів. Як видно з рис. 2.13б, основними продуками є **PR16** та **PR18**.

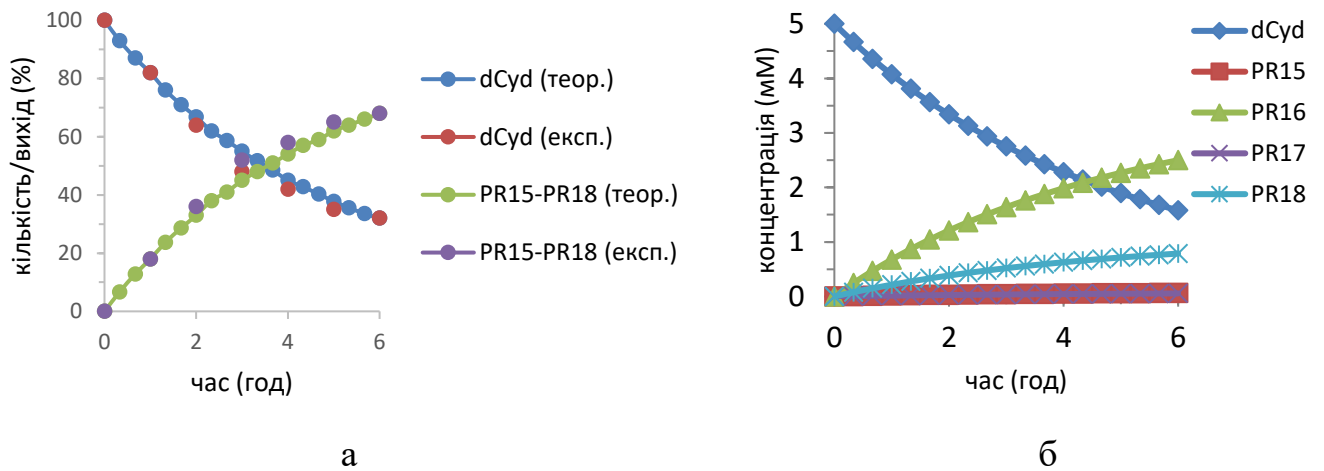
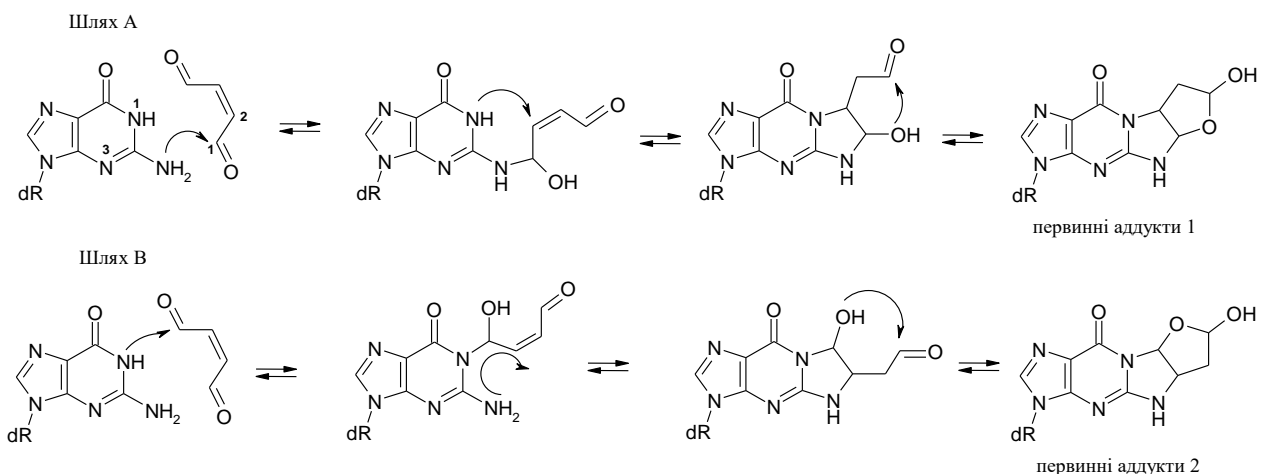


Рис. 2.13 Графік залежності концентрації від часу для **dCyd** та первинних продуктів **PR15-PR18**, змодельований у наближенні PCM/M05-2X/6-311+G(d)//M05-2X/6-311+G(d)

2.2.2 Моделювання механізму та кінетики реакції взаємодії 2'-дезоксигуанозину (**dGuo**) з **BDA**

УФ та ЯМР аналіз дозволив встановити структуру первинних продуктів реакції **dGuo** з **BDA**, які є діастереомерними геміацетальними формами 3-(2'-дезоксi-β-D-еритропентафуранозил)-3,5,6,7-тетрагідро-6-гідрокси-7-(етан-2''-аль)-9Н-імідазо[1,2-α]пурин-9-ону [260, 261]. Запропонований механізм реакції наведено на схемі 2.5.

Схема 2.5 Запропонований механізм реакції **dGuo** з **BDA**



Нами змодельовано електронні та ЯМР спектри аддуктів **dGuo-BDA** та порівняно їх з наявними експериментальними даними для перевірки структури продуктів [257]. Розрахований та експериментальний спектри схожі, що підтверджує змодельовані структури продуктів. Слід зазначити, електронні спектри первинних продуктів однакові, що свідчить про те, що ці продукти є ізомерами. Вони демонструють максимум поглинання біля 223 нм і невелике плече біля 237 нм (експ. 250,9 і 275 нм) (рис. 2.14).

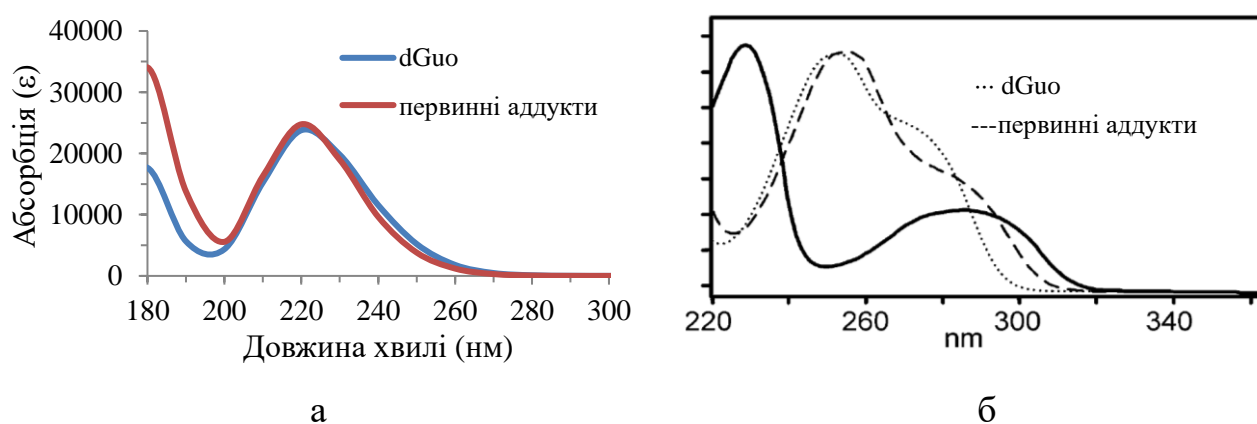
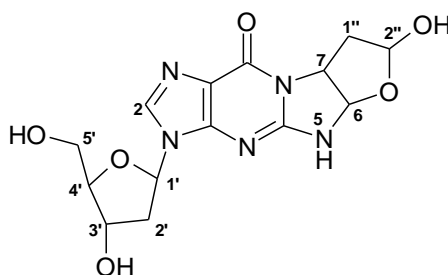


Рис. 2.14 УФ спектри для **dGuo** та первинних аддуктів **dGuo-BDA** (а) змодельовані у наближенні РСМ/М06-2Х/6-311++G(d,p) та (б) експериментальні дані [261]

Розраховані ^{13}C та ^1H хімічні зсуви для первинних аддуктів **dGuo-BDA** добре співпадають з експериментальними спектрами ЯМР (табл. 2.7-2.8).

Структурна характеристика вторинного продукту ^1H ЯМР була складною через його нестабільність. Щоб обійти цю проблему, синтезовані О-метилоксим-похідні вторинного аддукту **dGuo-BDA** та отримані їх спектри, які добре відповідають нашим розрахованим результатам (табл. 2.9).

Розраховані у наближенні РСМ/М06-2Х/6-311++G(d,p) та експериментальні [260] хімічні зсуви (м.ч.) для ЯМР ^1H спектрів первинних аддуктів dGuo-BDA в DMSO



PR11-PR14

Атомний номер	PR11		PR12		PR13		PR14	
	Розр.	Експ.	Розр.	Експ.	Розр.	Експ.	Розр.	Експ.
H2	9,15	7,94	9,14	7,95	9,17	7,95	8,44	7,94
H6	6,52	5,77	5,93	5,77	6,09	5,78	6,09	5,78
H2''	5,75	5,51	5,49	5,40	5,28	5,39	5,71	5,50
H7	5,00	4,91	4,98	4,91	5,07	4,92	5,11	4,92
H1''(1)	2,24	2,42	3,08	2,33	1,89	2,32	2,29	2,42
H1''(2)	2,78	2,19	1,90	2,14	3,12	2,12	2,93	2,15
1'H	6,76	6,09	6,71	6,09	6,68	6,09	6,89	6,09
3'H	4,80	4,32	4,88	4,32	4,82	4,31	4,79	4,31
4'H	4,03	3,83	4,02	3,83	4,03	3,80	3,95	3,80
5'H(1)	4,05	3,60	4,02	3,60	4,24	3,60	3,89	3,60
5'H(2)	4,08	3,40	4,03	3,40	4,12	3,40	3,86	3,40
2'H(1)	2,81	2,50	2,87	2,50	2,75	2,50	2,89	2,50
2'H(2)	2,51	2,20	2,47	2,20	2,44	2,21	2,29	2,21
MAE	0,47		0,43		0,49		0,37	

Розраховані у наближенні РСМ/М06-2Х/6-311++G(d,p) початкові шляхи реакції dGuo з BDA наведено на рис. 2.15. На першому етапі реакції екзоциклічний атом N2 dGuo атакує карбонільний атом C1 BDA [257, 258]. В результаті виникають два стереоізомерні інтермедіати (INT1 та INT2) (рис. 2.15). Вільна енергія Гіббса для цього кроку становить близько 33 ккал/моль. Утворені інтермедіати характеризуються схожою стійкістю, яка ненабагато більша, ніж у реагентів.

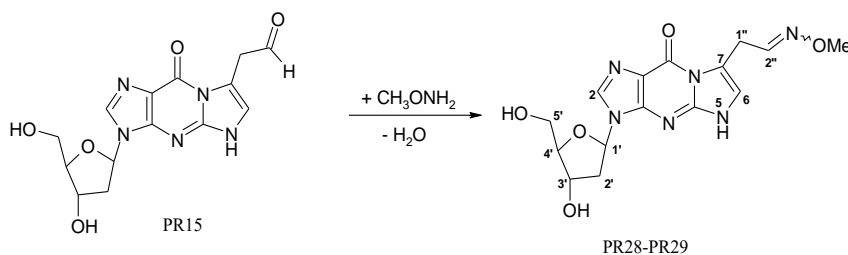
Таблиця 2.8

Розраховані у наближенні РСМ/М06-2Х/6-311++G(d,p) та експериментальні хімічні зсуви (м.ч.) для ЯМР ^{13}C спектрів первинних аддуктів dGuo-BDA в DMSO

Атомний номер	Розр.				Експ. [260]
	PR11	PR12	PR13	PR14	
C2	158	158	158	154	135
C2''	111	108	108	109	98
C6	101	94	95	99	88
C4'	96	95	93	96	88
C1'	91	92	90	90	84
C3'	86	87	85	86	70
C5'	73	73	75	71	61
C7	67	67	68	68	59
C2'	50	50	54	48	40
C1''	49	48	48	46	38
MAE	12	11	11	11	

Таблиця 2.9

Розраховані у наближенні РСМ/М06-2Х/6-311++G(d,p) та експериментальні хімічні зсуви (м.ч.) для ЯМР ^1H спектрів О-метилоксим-похідних вторинних аддуктів dGuo-BDA в DMSO



Атомний номер	PR28 (цис)		PR29 (транс)	
	Розр.	Експ. [261]	Розр.	Експ. [261]
H2	8,82	8,06	8,83	8,08
H2''	7,78	6,99	8,19	7,63
H6	6,99	7,19	6,97	7,18
H1''	4,40	4,05	4,20	3,96
CH ₃	3,93	3,73	3,94	3,68
H1'	6,97	6,20	6,81	6,20
H3'	5,11	4,35	5,15	4,35
H4'	4,13	3,82	4,10	3,82
H5'(1)	3,95	3,48	3,99	3,48
H5'(2)	4,05	3,55	4,07	3,55
H2'(1)	2,90	2,62	2,92	2,62
H2'(2)	2,35	2,20	2,34	2,20
MAE	0,46		0,43	

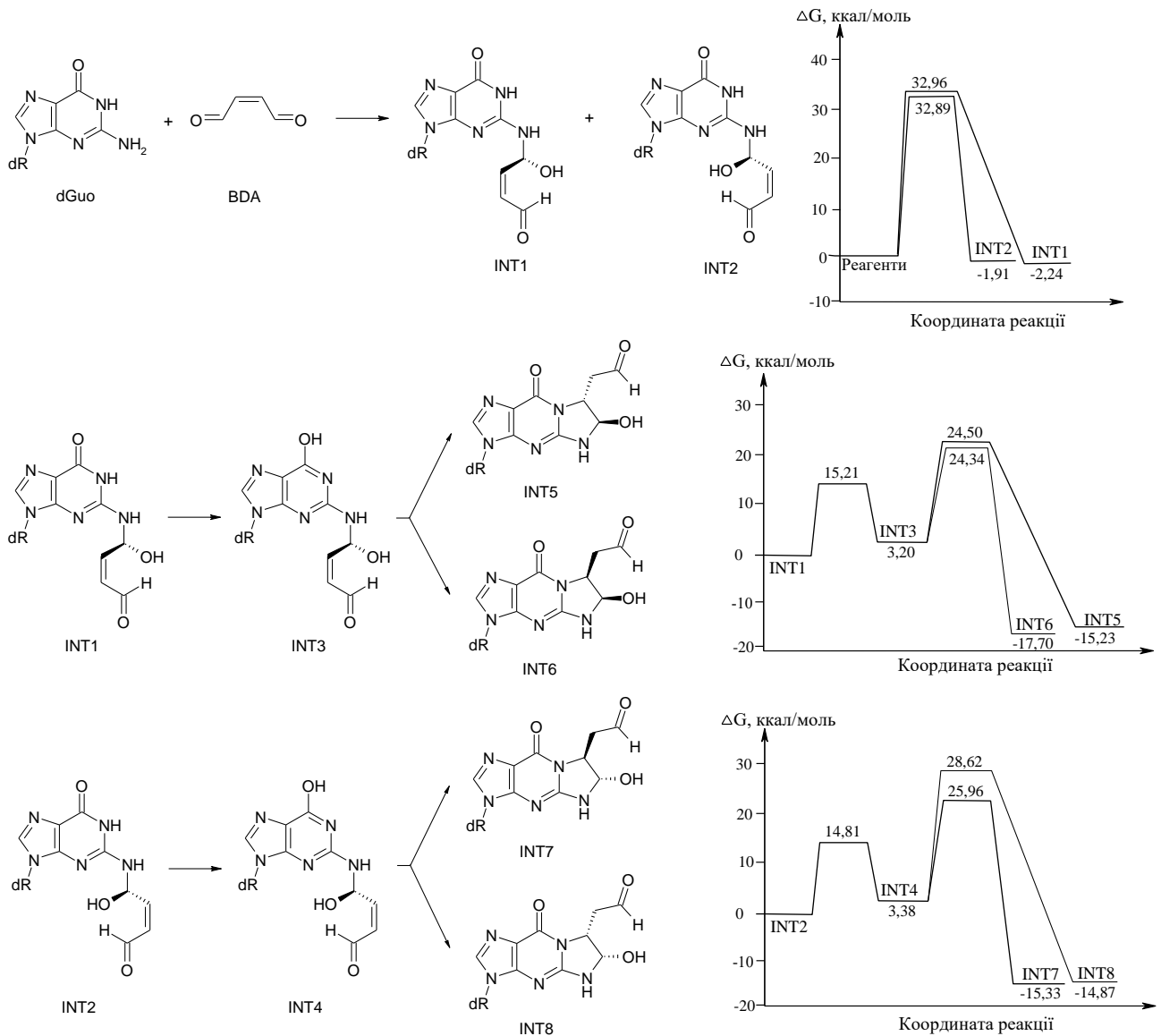


Рис. 2.15 Змодельовані у наближенні РСМ/М06-2Х/6-311++G(d,p) початкові шляхи реакції **dGuo** з **BDA**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса

Наступним етапом реакції є лактам-лактимна таутомеризація інтермедіатів **INT1** та **INT2** у їх таутомери, відповідно, **INT3** та **INT4** (рис. 2.15). Вона відбувається швидко і потребує лише близько 15 ккал/моль вільної енергії Гіббса активації. Ця ізомеризація сприяє подальшому формуванню п'ятичленного циклу. Замикання циклу в інтермедіатах **INT3** та **INT4** приводить до стабільних стереоізомерних інтермедіатів **INT5-INT8**, які більш ніж на 12 ккал/моль стійкіші, ніж їх відповідні відкриті форми. Бар'єр активації для цих процесів становить 21-25 ккал/моль.

Інтермедіати **INT6** і **INT8** мають функціональні групи, розташовані близько одна від одної, що забезпечує можливість подальшої циклізації. У той час як для інтермедіатів **INT5** і **INT7** циклізація не відбувається через стеричне розділення функціональних груп. Замикання фуранового циклу в інтермедіатах **INT6** та **INT8** приводить до утворення, відповідно, продуктів **PR11** і **PR12** та продуктів **PR13** і **PR14** (рис. 2.16). Ці чотири діастереомерні продукти є первинними аддуктами **dGuo-BDA**, мають однакову стійкість і відрізняються орієнтацією п'ятичленного фуранового циклу та гідроксильної групи. Бар'єри активації для цих шляхів становлять 22,20-27,41 ккал/моль.

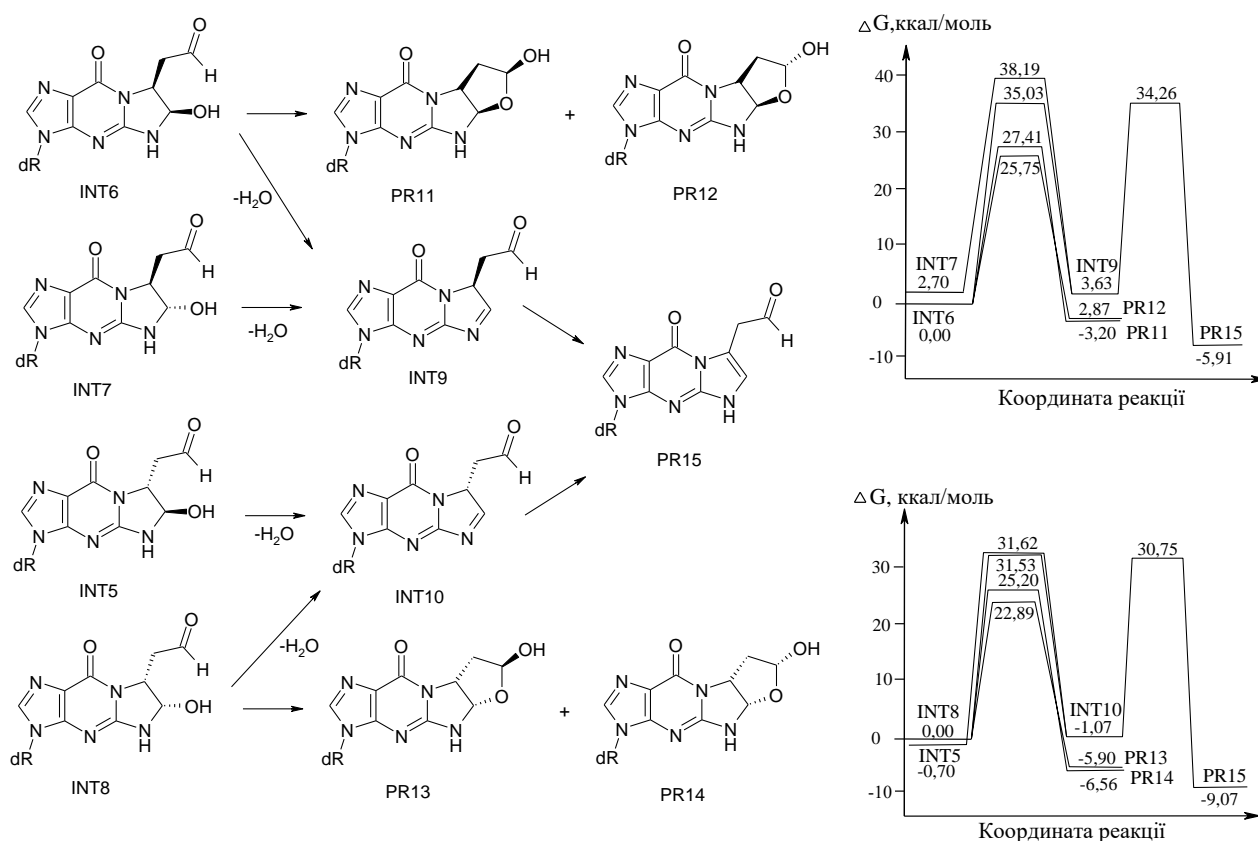


Рис. 2.16 Змодельовані у наближенні PCM/M06-2X/6-311++G(d,p) шляхи перетворень інтермедіатів **INT5-INT8**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса

Інтермедіати **INT5-INT8** можуть бути перетворені у вторинний продукт **PR15** двостадійним шляхом. Перша стадія - дегідратація, що приводить до ізомерних

інтермедіатів **INT9** та **INT10**. Друга стадія - це амін-імінна ізомеризація. Обидва процеси мають вільну енергію Гіббса активації в діапазоні 31-36 ккал/моль.

Підсумовуючи обчислені результати, загальний профіль зміни вільної енергії Гіббса вздовж координати реакції, що починається від реагентів і закінчується продуктами, представлений на рис. 2.17. Швидкість-лімітуючою стадією утворення первинних продуктів є перша стадія реакції. На основі одержаних результатів можна зробити висновок, що первинні аддукти утворюються швидше, ніж вторинний продукт, проте останній є стійкішим, ніж первинні.

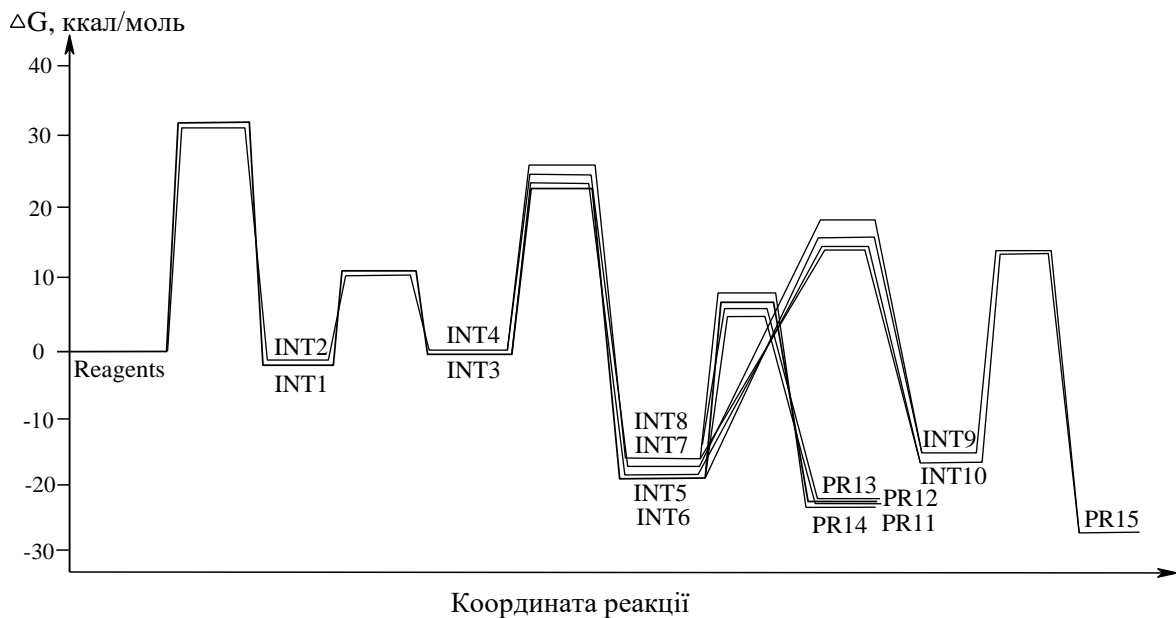


Рис. 2.17 Діаграма вільної енергії Гіббса (ккал/моль) для найбільш енергетично сприятливих шляхів утворення первинних аддуктів **dGuo-BDA**, розраховані у наближенні РСМ/М06-2Х/6-311++G(d,p)

Для опису кінетики усіх процесів, показаних на рис. 2.15-2.16, створені кінетичні рівняння (схема 2.6), розраховані константи швидкості із застосуванням коефіцієнта масштабування, що приводить до зменшення всіх енергій на 29% (табл. 2.10).

Кінетичні графіки дозволяють аналізувати хід реакції в часі. Спостережувана та обчислювана прогнозована кінетика показана на рис. 2.18. Обчислені результати показують згоду з експериментальними даними для трансформації **dGuo**, в той час як вони прогнозують повільніше збільшення концентрації первинних продуктів, ніж вимірювані. Це виникає, можливо, через недооцінку стійкості первинних продуктів порівняно зі стабільним вторинним продуктом.

Схема 2.6 Система диференціальних рівнянь для кінетичної моделі утворення аддуктів **dGuo-BDA**

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}x_0(t) &= -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) - k_2 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-2} \cdot x_3(t) \\ \frac{d}{dt}x_1(t) &= -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) - k_2 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-2} \cdot x_3(t) \\ \frac{d}{dt}x_2(t) &= k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-1} \cdot x_2(t) - k_3 \cdot x_2(t) + k_{-3} \cdot x_4(t) \\ \frac{d}{dt}x_3(t) &= k_2 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-2} \cdot x_3(t) - k_4 \cdot x_3(t) + k_{-4} \cdot x_5(t) \\ \frac{d}{dt}x_4(t) &= k_3 \cdot x_2(t) - k_{-3} \cdot x_4(t) - k_5 \cdot x_4(t) + k_{-5} \cdot x_6(t) - k_6 \cdot x_4(t) + k_{-6} \cdot x_7(t) \\ \frac{d}{dt}x_5(t) &= k_4 \cdot x_3(t) - k_{-4} \cdot x_5(t) - k_7 \cdot x_5(t) + k_{-7} \cdot x_8(t) - k_8 \cdot x_5(t) + k_{-8} \cdot x_9(t) \\ \frac{d}{dt}x_6(t) &= k_5 \cdot x_4(t) - k_{-5} \cdot x_6(t) - k_{15} \cdot x_6(t) + k_{-15} \cdot x_{13}(t) \\ \frac{d}{dt}x_7(t) &= k_6 \cdot x_4(t) - k_{-6} \cdot x_7(t) - k_9 \cdot x_7(t) + k_{-9} \cdot x_{10}(t) - k_{10} \cdot x_7(t) + k_{-10} \cdot x_{11}(t) - k_{11} \cdot x_7(t) + k_{-11} \cdot x_{12}(t) \\ \frac{d}{dt}x_8(t) &= k_7 \cdot x_5(t) - k_{-7} \cdot x_8(t) - k_{16} \cdot x_8(t) + k_{-16} \cdot x_{12}(t) \\ \frac{d}{dt}x_9(t) &= k_8 \cdot x_5(t) - k_{-8} \cdot x_9(t) - k_{12} \cdot x_9(t) + k_{-12} \cdot x_{13}(t) - k_{13} \cdot x_9(t) + k_{-13} \cdot x_{14}(t) - k_{14} \cdot x_9(t) + k_{-14} \cdot x_{15}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{10}(t) &= k_9 \cdot x_7(t) - k_{-9} \cdot x_{10}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{11}(t) &= k_{10} \cdot x_7(t) - k_{-10} \cdot x_{11}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{12}(t) &= k_{11} \cdot x_7(t) - k_{-11} \cdot x_{12}(t) + k_{16} \cdot x_8(t) - k_{-16} \cdot x_{12}(t) - k_{17} \cdot x_{12}(t) + k_{-17} \cdot x_{16}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{13}(t) &= k_{12} \cdot x_9(t) - k_{-12} \cdot x_{13}(t) + k_{15} \cdot x_6(t) - k_{-15} \cdot x_{13}(t) - k_{18} \cdot x_{13}(t) + k_{-18} \cdot x_{16}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{14}(t) &= k_{13} \cdot x_9(t) - k_{-13} \cdot x_{14}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{15}(t) &= k_{14} \cdot x_9(t) - k_{-14} \cdot x_{15}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{16}(t) &= k_{17} \cdot x_{12}(t) - k_{-17} \cdot x_{16}(t) + k_{18} \cdot x_{13}(t) - k_{-18} \cdot x_{16}(t) \end{aligned}$$

x ₀	dGuo	x ₃	INT2	x ₆	INT5	x ₉	INT8	x ₁₂	INT9	x ₁₅	PR14
x ₁	BDA	x ₄	INT3	x ₇	INT6	x ₁₀	PR11	x ₁₃	INT10	x ₁₆	PR15
x ₂	INT1	x ₅	INT4	x ₈	INT7	x ₁₁	PR12	x ₁₄	PR13		

Таблиця 2.10

Розраховані у наближенні РСМ/М06-2Х/6-311++G(d,p) вільні енергії Гіббса активації (ккал/моль) та константи швидкості (с^{-1} , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) для кінетичної моделі утворення аддуктів dGuo-BDA

Реакція	ΔG , ккал/моль	$\Delta G_{\text{масштаб}}$, ккал/моль	$k_{\text{масш}}$		Реакція	ΔG , ккал/моль	$\Delta G_{\text{масштаб}}$, ккал/моль	$k_{\text{масш}}$	
Реактанти→INT1	32,96	23,40	k_1	$2,05\cdot 10^{-4}$	INT6→PR12	25,75	18,28	k_{10}	$8,33\cdot 10^{-1}$
INT1→Реактанти	35,20	24,99	k_{-1}	$1,55\cdot 10^{-5}$	PR12→INT6	28,62	20,32	k_{-10}	$3,05\cdot 10^{-2}$
Реактанти→INT2	32,89	23,35	k_2	$2,22\cdot 10^{-4}$	INT6→INT9	35,03	24,87	k_{11}	$1,88\cdot 10^{-5}$
INT2→Реактанти	34,80	24,71	k_{-2}	$2,46\cdot 10^{-5}$	INT9→INT6	31,40	22,29	k_{-11}	$1,24\cdot 10^{-3}$
INT1→INT3	15,21	10,80	k_3	$1,57\cdot 10^5$	INT8→INT10	31,53	22,39	k_{12}	$1,06\cdot 10^{-3}$
INT3→INT1	12,01	8,527	k_{-3}	$6,29\cdot 10^6$	INT10→INT8	32,60	23,15	k_{-12}	$3,10\cdot 10^{-4}$
INT2→INT4	14,81	10,52	k_4	$2,49\cdot 10^5$	INT8→PR13	22,89	16,25	k_{13}	$2,25\cdot 10$
INT4→INT2	11,42	8,108	k_{-4}	$1,24\cdot 10^7$	PR13→INT8	28,79	20,44	k_{-13}	$2,51\cdot 10^{-2}$
INT3→INT5	21,30	15,12	k_5	$1,41\cdot 10^2$	INT8→PR14	25,20	22,55	k_{14}	$8,17\cdot 10^{-4}$
INT5→INT3	39,73	28,21	k_{-5}	$8,37\cdot 10^{-8}$	PR14→INT8	31,76	22,95	k_{-14}	$4,28\cdot 10^{-4}$
INT3→INT6	21,14	15,01	k_6	$1,69\cdot 10^2$	INT5→INT10	32,32	23,22	k_{15}	$2,73\cdot 10^{-4}$
INT6→INT3	42,04	29,85	k_{-6}	$5,84\cdot 10^{-9}$	INT10→INT5	32,71	25,20	k_{-15}	$1,11\cdot 10^{-5}$
INT4→INT7	22,58	16,03	k_7	$3,22\cdot 10$	INT7→INT9	35,49	24,54	k_{16}	$3,24\cdot 10^{-5}$
INT7→INT4	41,29	29,32	k_{-7}	$1,39\cdot 10^{-8}$	INT9→INT7	34,56	21,75	k_{-16}	$3,01\cdot 10^{-3}$
INT4→INT8	25,24	17,92	k_8	1,50	INT9→PR15	30,63	28,52	k_{17}	$5,04\cdot 10^{-8}$
INT8→INT4	43,49	30,88	k_{-8}	$1,10\cdot 10^{-9}$	PR15→INT9	40,17	22,59	k_{-17}	$7,62\cdot 10^{-4}$
INT6→PR11	27,41	19,46	k_9	$1,23\cdot 10^{-1}$	INT10→PR15	31,82	28,27	k_{18}	$7,54\cdot 10^{-8}$
PR11→INT6	30,61	21,73	k_{-9}	$3,07\cdot 10^{-3}$	PR15→INT10	39,82	22,55	k_{-18}	$8,17\cdot 10^{-4}$

Аналіз кінетичних графіків дозволяє визначити відносну кількість кожного ізомера в суміші. За даними HPLC-аналізу, реакція генерувала два нові піки, що тісно елюювали [260]. ЯМР-аналіз піків показав, що кожен пік містить два ізомери у співвідношенні 1:2. Як видно з рис. 2.19, основними ізомерами в кожній парі є **PR11** і **PR14**. Наші розрахунки також підтримують утворення значної кількості вторинного продукту через 24 год реакції.

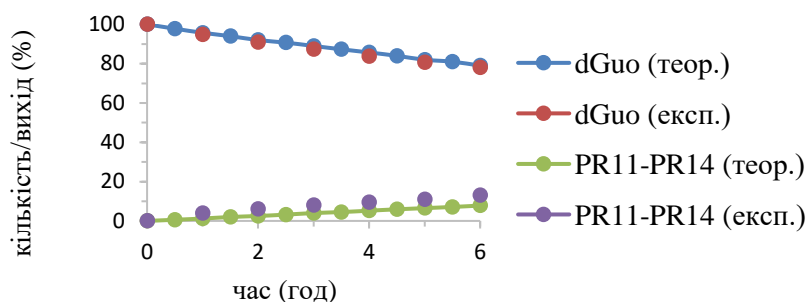


Рис. 2.18 Кінетичний графік реакції утворення первинних аддуктів **dGuo-BDA (PR11-PR14)**, змодельований у наближенні PCM/M06-2X/6-311++G(d,p) і експериментальні дані [260]

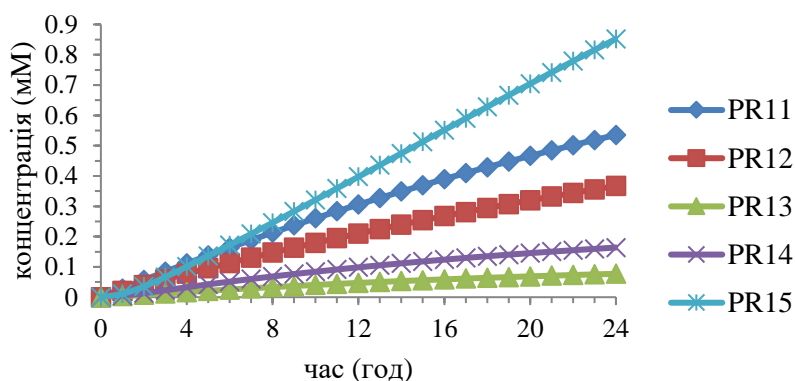


Рис. 2.19 Графік залежності концентрації від часу для первинних та вторинного аддуктів **dGuo-BDA**, змодельований у наближенні PCM/M06-2X/6-311++G(d,p)

Висновки до розділу 2

Здійснено розробку методу моделювання кінетики багатостадійної реакції, який складається з кількох етапів:

Перший – 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 – розрахунок констант швидкості для усіх стадій реакції, розв’язання диференційних 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.

Основні наукові результати, наведені у Розділі 2, опубліковані у роботах автора [255-259].

РОЗДІЛ 3

ВІДНОВЛЕННЯ НІТРОАРОМАТИЧНИХ СПОЛУК І ЦИКЛІЧНИХ НІТРОАМІНІВ

У даному розділі проведено аналіз можливостей різних теоретичних наближень для коректного розрахунку потенціалу відновлення нітросполук [268-279]. Наведено результати дослідження механізму відновлення нітроароматичних сполук за допомогою нітроредуктаз [280].

3.1 Теоретичний розрахунок потенціалів відновлення у розчині

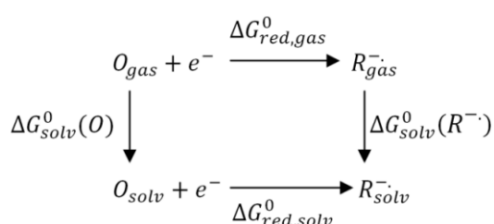
У даному підрозділі проведено детальний пошук розрахункової схеми для точного відтворення потенціалів відновлення у розчині. Потенціал відновлення розраховується відповідно до закону Фарадея:

$$E_{red}^0 = -\frac{\Delta G_{red,solv}^0}{nF} + E_H \quad (3.1)$$

де n - кількість перенесених електронів, F - стала Фарадея (заряд моля електронів). Абсолютний потенціал нормального водневого електрода (NHE), використаного як електрод порівняння, E_H прийнято як $-4,36$ еВ для водних розчинів [281].

Беручи до уваги, що, згідно термодинамічного циклу відновлення сполуки у розчині (схема 3.1), точність розрахунку потенціала відновлення (E_{red}^0) залежить від точності розрахунку вільної енергії приєднання електрону в газовій фазі (ΔG_{gas}^{EA}) і різниці енергії 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 3.1 Термодинамічний цикл відновлення сполуки у розчині



$$\Delta G_{red,gas}^0 = \Delta G_{gas}^{EA} = G_{gas}^0(R^-) - G_{gas}^0(O)$$

$$\Delta\Delta G_{solv}^0 = \Delta G_{solv}^0(R^-) - \Delta G_{solv}^0(O)$$

$$\Delta G_{red,solv}^0 = \Delta G_{gas}^{EA} + \Delta\Delta G_{solv}^0$$

Для дослідження обрано моно- та полінітросполуки (**3.1-3.12**, **1.1-1.3**, **1.6-1.8**), включаючи 15 нітроароматичних сполук та три циклічні нітроаміни, для яких доступні експериментальні дані потенціалів відновлення (рис. 3.1).

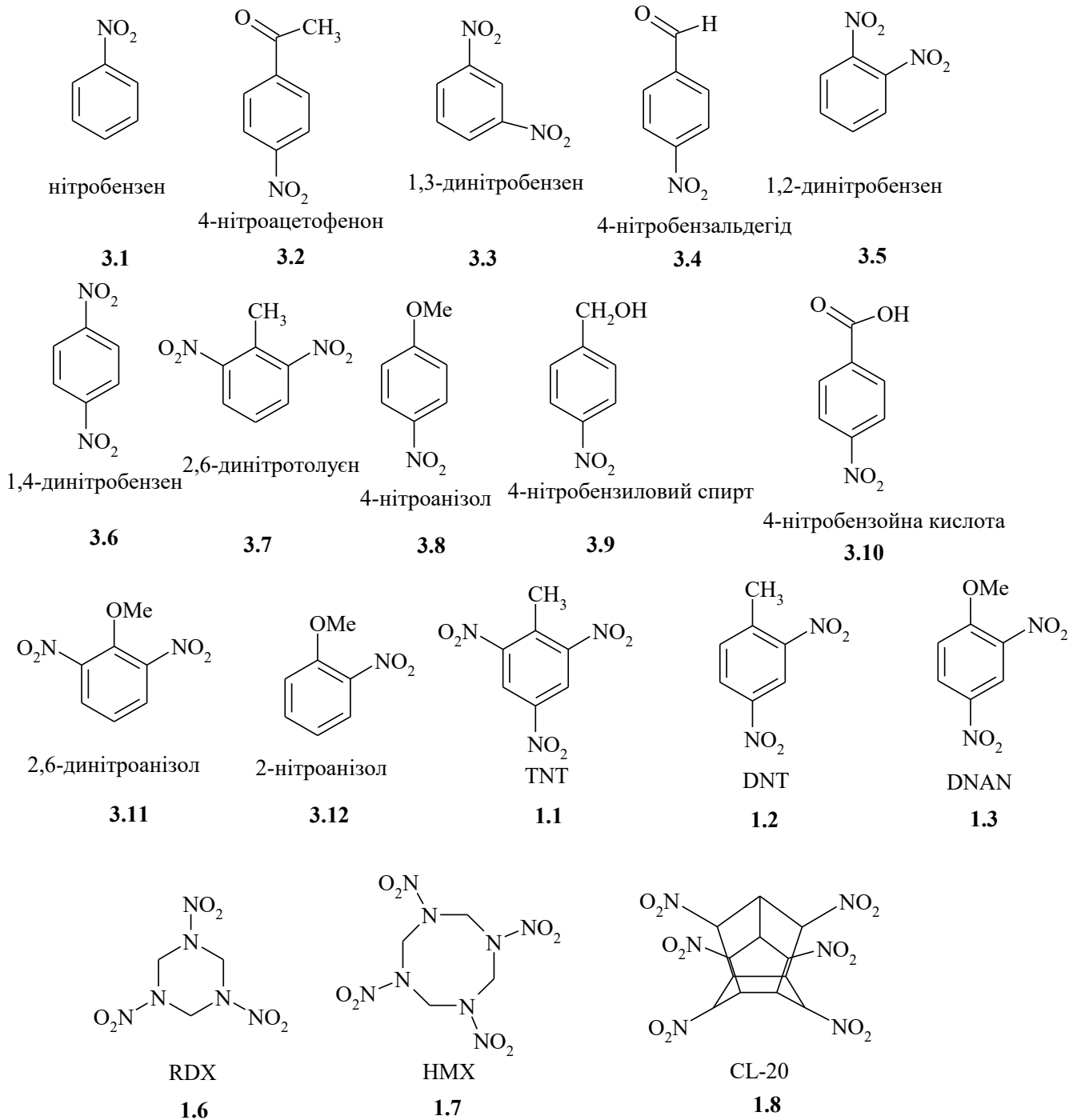


Рис. 3.1 Структура сполук з відомими експериментальними потенціалами відновлення у воді

3.1.1 Вільна енергія Гіббса приєднання електрону

У рамках пакету програм Gaussian 09 протестовано функціонали MPW1K, BB1K, B3LYP, BB95, B1B95, B3P86, BHandHLYP, MPWB1K, MPW3LYP, MPWLYP1M, MPWKCIS1K, PBE1W, MPWLYP1W, TPSSLYP1W, MPW1B95, M05, M05-2X, MOH-LYP з базисним набором tzvp на нітросполуках **3.1-3.3** (рис. 3.1) [268], для яких відомі експериментальні значення вільної енергії приєднання електрону (ΔG_{gas}^{EA}). ΔG_{gas}^{EA} розрахована як різниця вільних енергій аніон-радикалу та молекули в газовій фазі (схема 3.1). Отримана таким чином вільна енергія Гіббса приєднання електрону разом з експериментальними даними наведена в табл. 3.1, разом з даними статистичного аналізу (середньоквадратична похибка (RMSE) та середня абсолютна похибка (MAE)).

Таблиця 3.1

Розрахована з використанням базисного набору tzvp вільна енергія приєднання електрону до сполук (3.1-3.3) (eВ) та статистичний аналіз

Функціонал	3.1	3.2	3.3	RMSE	MAE
MPW1K	-1,125	-1,727	-1,888	0,22	0,21
BB1K	-0,959	-1,586	-1,724	0,09	0,08
B3LYP	-1,177	-1,847	-2,017	0,33	0,31
BB95	-0,979	-1,751	-1,932	0,24	0,19
B1B95	-0,956	-1,628	-1,760	0,12	0,10
B3P86	-1,710	-2,400	-2,558	0,86	0,86
BHandHLYP	-1,051	-1,604	-1,712	0,09	0,09
MPWB1K	-0,979	-1,600	-1,727	0,09	0,08
MPW3LYP	-1,198	-1,870	-2,037	0,35	0,34
MPWLYP1M	-1,063	-1,787	-1,987	0,28	0,25
MPWKCIS1K	-1,041	-1,653	-1,794	0,14	0,13
PBE1W	-1,198	-1,959	-2,145	0,43	0,40
MPWLYP1W	-1,122	-1,867	-2,076	0,35	0,32
TPSSLYP1W	-1,122	-1,863	-2,077	0,35	0,32
MPW1B95	-0,976	-1,640	-1,768	0,12	0,10
M05	-0,969	-1,644	-1,760	0,12	0,11
M05-2X	-1,190	-1,796	-1,875	0,26	0,25
MOHLYP	-0,773	-1,521	-1,688	0,13	0,11
Експ. [282]	-0,989	-1,509	-1,600		

Аналіз даних табл. 3.1 показав, що гібридний функціонал V3P86 має найбільшу помилку 0,86 еВ. Популярний функціонал V3LYP демонстрував кращий показник роботи з RMSE 0,33 еВ. Зазвичай ці два гібридні функціонали проявляють подібну поведінку. Ймовірно, характер кореляційного функціоналу відіграє більшу роль у точності розрахунку енергії приєднання електрону. Ряд функціоналів, таких як BВ1К, B1B95, BHandHLYP, MPWB1K, MPW1B95, M05 та MOHLYP, забезпечує практично однакову точність 0,1 еВ. Для подальшого розрахунку ми вибрали лише MPWB1K/tzvp наближення, а також M05-2X/tzvp для порівняння. У табл. 3.2 наведено обчислену вільну енергію Гіббса приєднання електрону (ΔG_{gas}^{EA}) для сполук **3.1-3.8**, для яких доступні експериментальні дані.

Таблиця 3.2

Розраховані і експериментальні ΔG_{gas}^{EA} сполук (3.1-3.8) та статистичний аналіз (RMSE і MAE)

Номер сполуки	ΔG_{gas}^{EA}		
	Розр.		Експ. [282]
	MPWB1K	M05-2X	
3.1	-0,979	-1,190	-0,989
3.2	-1,600	-1,796	-1,509
3.3	-1,727	-1,875	-1,600
3.4	-1,741	-1,923	-1,635
3.5	-1,774	-1,909	-1,600
3.6	-2,101	-2,329	-1,921
3.7	-1,520	-1,708	-1,422
3.8	-0,809	-1,023	-0,880
RMSE	0,12	0,28	
MAE	0,11	0,27	

Дані, наведені в табл. 3.2, свідчать про те, що обрані функціонали забезпечують різну точність прогнозування значень вільної енергії приєднання електрону. Отримані значення MAE та RMSE знаходяться в межах експериментальної точності у випадку MPWB1K/tzvp. Отже, метод MPWB1K/tzvp забезпечує гарну згоду з експериментом і може бути використаний для реалістичних розрахунків вільної

енергії приєднання електрону для нітросполук. Функціонал M05-2X дає більші відхилення для вільних енергій приєднання електрону для нітросполук. Отримана RMSE помилка 0,28 eV.

3.1.2 Вільна енергія Гіббса сольватації

Оскільки не існує єдиного підходу в застосуванні моделей для прогнозування точного значення енергії сольватації для широкого спектру органічних сполук, включаючи аніон-радикали, ми застосували його версії PCM, CPCM та SMD використовуючи численні можливості змінювати радіуси атомів (UFF, UA0, UAHF, UAKS, Pauling, Bondi, VDW) для розрахунку вільних енергій сольватації нейтральних форм (O) та аніон-радикалів (R⁻) сполук **3.1-3.8** в поєднанні з наближенням MPWB1K/tzvp (табл. 3.3) [268]. Потрібно відмітити, що різниця між енергіями сольватації, розрахованими для геометрії, оптимізованої у газовій фазі, і геометрії, оптимізованої з урахуванням впливу розчинника, незначна (кілька сотих eV). Тож подальші розрахунки енергії сольватації і потенціалу відновлення виконані з використанням геометрії, оптимізованої у газовій фазі (single-point calculation).

Пряме порівняння обчислених та експериментальних значень енергій сольватації доступне лише для нітробензену (**3.1**), для якого літературні дані забезпечують значення вільної енергії сольватації молекули -4,17 ккал/моль або -0,177 eV [283]. Це значення цілком добре узгоджується з даними, наданими більшістю SMD-моделей.

Для більшої кількості сполук можливе порівняння $\Delta\Delta G_{soln}^0$, яка обчислена як різниця між вільними енергіями сольватації відновлених та нейтральних форм з використанням геометрії, оптимізованої для газової фази в поєднанні з наближеннями MPWB1K/tzvp і M05-2X/tzvp (табл. 3.4-3.5). Для сполук (**3.2-3.8**) експериментальні значення, наведені у табл. 3.4-3.5, були одержані з використанням експериментальних потенціалів відновлення у водному розчині (E_{red}^0) [132, 226] та вільних енергій приєднання електрону за рівнянням $\Delta\Delta G_{soln}^0 = (E_H - E_{red}^0) \cdot nF - \Delta G_{gas}^{EA}$, яке виведено з рівняння (3.1).

Таблиця 3.3

Розраховані у наближенні MPWB1K/tzvp з використанням різних сольватаційних моделей вільні енергії сольватації нейтральних форм (O) та аніон-радикалів (R⁻), еВ

№	Тип	PCM (UFF)	PCM (UA0)	PCM (UAHF)	PCM (UAKS)	PCM (Pauling)	PCM (Bondi)	CPCM	PCM (VDW)	SMD (UFF)	SMD (UA0)	SMD (UAHF)	SMD (UAKS)	SMD (Pauling)	SMD (Bondi)	SMD (VDW)
3.1	O	-0,235	-0,269	-0,384	-0,413	-0,420	-0,315	-0,236	-0,303	-0,140	0,007	-0,163	-0,196	-0,148	-0,096	-0,140
	R ⁻	-2,510	-2,528	-2,885	-2,961	-2,920	-2,820	-2,564	-2,722	-2,728	-2,277	-2,618	-2,707	-2,665	-2,566	-2,728
3.2	O	-0,340	-0,334	-0,564	-0,622	-0,687	-0,517	-0,390	-0,471	-0,249	0,008	-0,286	-0,273	-0,336	-0,252	-0,249
	R ⁻	-2,281	-2,261	-2,645	-2,743	-2,727	-2,525	-2,235	-2,411	-2,461	-1,934	-2,347	-2,446	-2,391	-2,253	-2,394
3.3	O	-0,309	-0,335	-0,569	-0,614	-0,670	-0,531	-0,312	-0,438	-0,213	0,059	-0,172	-0,222	-0,280	-0,137	-0,182
	R ⁻	-2,151	-2,158	-2,437	-2,553	-2,554	-2,294	-2,154	-2,297	-2,178	-1,785	-2,061	-2,177	-2,179	-2,028	-2,178
3.4	O	-0,315	-0,351	-0,571	-0,613	-0,606	-0,569	-0,317	-0,444	-0,253	-0,056	-0,257	-0,299	-0,292	-0,164	-0,247
	R ⁻	-2,196	-2,210	-2,563	-2,664	-2,623	-2,472	-2,199	-2,378	-2,353	-1,903	-2,257	-2,358	-2,315	-2,171	-2,353
3.5	O	-0,386	-0,414	-0,632	-0,676	-0,737	-0,594	-0,389	-0,498	-0,248	-0,036	-0,254	-0,298	-0,360	-0,216	-0,261
	R ⁻	-2,304	-2,321	-2,620	-2,733	-2,739	-2,579	-2,306	-2,480	-2,388	-1,961	-2,260	-2,374	-2,383	-2,229	-2,388
3.6	O	-0,285	-0,309	-0,557	-0,580	-0,672	-0,491	-0,288	-0,406	-0,130	0,101	-0,129	-0,200	-0,257	-0,108	-0,133
	R ⁻	-2,090	-2,097	-2,398	-2,511	-2,497	-2,386	-2,090	-2,252	-2,125	-1,707	-2,007	-2,119	-2,106	-2,002	-2,125
3.7	O	-0,326	-0,321	-0,599	-0,650	-0,692	-0,552	-0,329	-0,440	-0,222	0,069	-0,208	-0,260	-0,303	-0,162	-0,222
	R ⁻	-2,244	-2,247	-2,530	-2,642	-2,639	-2,48	-2,244	-2,380	-2,281	-1,809	-2,155	-2,267	-2,266	-2,128	-2,281
3.8	O	-0,285	-0,285	-0,601	-0,625	-0,540	-0,459	-0,287	-0,383	-0,194	0,008	-0,274	-0,298	-0,247	-0,167	-0,255
	R ⁻	-2,629	-2,613	-3,041	-3,145	-3,076	-2,920	-2,633	-2,856	-2,831	-2,317	-2,749	-2,854	-2,855	-2,675	-2,831

Таблиця 3.4

Розраховані у наближенні MPWB1K/tzvp з використанням різних сольватаційних моделей та експериментальні значення $\Delta\Delta G_{sol}^0$ (еВ), статистичний аналіз (RMSE і MAE)

№	PCM (UFF)	PCM (UA0)	PCM (UAHF)	PCM (UAKS)	PCM (Pauling)	PCM (Bondi)	CPCM	PCM (VDW)	SMD (UFF)	SMD (UA0)	SMD (UAHF)	SMD (UAKS)	SMD (Pauling)	SMD (Bondi)	SMD (VDW)	Експ
3.1	-2,276	-2,259	-2,501	-2,549	-2,500	-2,504	-2,328	-2,419	-2,588	-2,284	-2,460	-2,511	-2,516	-2,470	-2,588	-2,886
3.2	-1,942	-1,927	-2,081	-2,121	-2,040	-2,007	-1,846	-1,941	-2,212	-1,942	-2,060	-2,174	-2,055	-2,001	-2,145	-2,496
3.3	-1,842	-1,824	-1,868	-1,939	-1,885	-1,763	-1,842	-1,859	-1,965	-1,844	-1,890	-1,955	-1,900	-1,891	-1,996	-2,412
3.4	-1,881	-1,859	-1,993	-2,052	-2,017	-1,903	-1,882	-1,934	-2,100	-1,847	-2,000	-2,060	-2,023	-2,007	-2,106	-2,400
3.5	-1,917	-1,907	-1,988	-2,057	-2,002	-1,985	-1,918	-1,982	-2,139	-1,925	-2,010	-2,076	-2,023	-2,013	-2,127	-2,473
3.6	-1,805	-1,787	-1,841	-1,930	-1,826	-1,896	-1,802	-1,846	-1,994	-1,808	-1,880	-1,919	-1,849	-1,894	-1,992	-2,182
3.7	-1,918	-1,926	-1,930	-1,992	-1,946	-1,928	-1,916	-1,940	-2,059	-1,878	-1,950	-2,007	-1,963	-1,966	-2,058	-2,498
3.8	-2,344	-2,328	-2,439	-2,519	-2,536	-2,461	-2,346	-2,472	-2,637	-2,325	-2,480	-2,557	-2,608	-2,509	-2,575	-2,900
RMSE	0,54	0,56	0,46	0,39	0,44	0,48	0,55	0,49	0,33	0,55	0,44	0,38	0,42	0,44	0,34	
MAE	0,54	0,55	0,45	0,39	0,44	0,47	0,55	0,48	0,32	0,55	0,44	0,37	0,41	0,44	0,33	

Таблиця 3.5

Розраховані у наближенні M05-2X/tzvp з використанням різних сольватаційних моделей та експериментальні значення $\Delta\Delta G_{solv}^0$ (eВ), статистичний аналіз (RMSE і MAE)

№	PCM (UFF)	PCM (UA0)	PCM (UAHF)	PCM (UAKS)	PCM (Pauling)	PCM (Bondi)	CPCM	PCM (VDW)	SMD (UFF)	SMD (UA0)	SMD (UAHF)	SMD (UAKS)	SMD (Pauling)	SMD (Bondi)	SMD (VDW)	Експ
3.1	-2,302	-2,287	-2,533	-2,578	-2,527	-2,530	-2,364	-2,443	-2,617	-2,311	-2,488	-2,542	-2,541	-2,496	-2,617	-2,886
3.2	-1,956	-1,940	-1,951	-2,141	-2,043	-2,089	-1,955	-2,024	-2,171	-2,010	-2,065	-2,111	-2,067	-2,060	-2,171	-2,496
3.3	-1,840	-1,820	-1,955	-1,984	-1,930	-1,912	-1,840	-1,867	-2,055	-1,859	-1,944	-2,017	-1,958	-1,951	-2,055	-2,412
3.4	-1,865	-1,918	-2,019	-2,076	-1,981	-2,016	-1,862	-2,005	-2,120	-1,926	-2,026	-2,084	-1,989	-2,025	-2,120	-2,400
3.5	-1,917	-1,906	-1,983	-2,082	-2,058	-1,990	-1,919	-1,997	-2,194	-1,993	-2,077	-2,091	-2,084	-2,080	-2,194	-2,473
3.6	-1,774	-1,752	-1,861	-1,963	-1,768	-1,919	-1,769	-1,815	-1,957	-1,788	-1,863	-1,880	-1,810	-1,840	-1,957	-2,182
3.7	-1,880	-1,882	-1,951	-2,019	-1,976	-1,973	-1,880	-1,967	-2,081	-1,898	-1,969	-2,035	-1,994	-1,988	-2,081	-2,498
3.8	-2,394	-2,345	-2,509	-2,589	-2,548	-2,462	-2,310	-2,484	-2,653	-2,386	-2,495	-2,584	-2,550	-2,574	-2,653	-2,900
RMSE	0,54	0,55	0,44	0,36	0,43	0,43	0,55	0,46	0,31	0,51	0,42	0,37	0,41	0,41	0,31	
MAE	0,54	0,55	0,44	0,35	0,43	0,42	0,54	0,46	0,30	0,51	0,41	0,36	0,41	0,40	0,30	

Використовуючи статистичний аналіз (MAE та RMSE) як міру якості, видно, що всі моделі сольватації оцінюють $\Delta\Delta G_{solv}^0$ досить далеко від експериментально одержаних даних (діапазон похибок 0,33-0,56 та 0,32-0,55 eВ, відповідно, для RMSE та MAE) (табл. 3.4). Цікаво, що тип радіусу має великий вплив на точність розрахунку $\Delta\Delta G_{solv}^0$. Отже, можна зробити висновок, що жодна окрема модель континууму не в змозі правильно описати різницю вільної енергії Гіббса сольватації нейтральних та негативно заряджених видів. Це не дивно, оскільки було показано, що модель PCM у поєднанні з радіусами UA0 та UAHF забезпечує найкращу точність для нейтральних видів, тоді як радіуси Bondi та Pauling - найкращі для заряджених видів [284]. Нещодавно розроблені моделі SMD також дуже точні для нейтральних сполук.

На основі цього спостереження ми припустили, що точності розрахунку $\Delta\Delta G_{solv}^0$ можна досягти, використовуючи два різних набори радіусів (або навіть різні моделі з різними радіусами) для нейтральних та аніон-радикальних видів. Це в принципі може бути виправдане дійсно різною електронною структурою для двох видів, де поширення хвильової функції в аніон-радикалі набагато більше. Модель

PCM представляє поляризацію за рахунок розподілу поверхневого заряду, що розповсюджується по межі порожнини, яка номінально представляє розчинник. Однак квантово-хімічні розрахунки, зазвичай, приводять до хвильової функції, що проникає поза порожнини, тим самим спричиняючи додатковий внесок поляризації в реакційне поле, яким зазвичай нехтують [285]. Крім того, знехтування додатковими зарядами приводить до невідповідностей у вирішенні рівняння Пуассона [286]. Такі невідповідності роблять багато реалізацій SCRF (самоузгоджене реакційне поле) чутливими до розміру порожнини [287]. Крім того, ця гіпотеза також лежить у дусі новостворених моделей адаптивних радіусів та побудови моделі SVPE (поляризація поверхні та об'єму для електростатики) для електростатичного внеску у вільну енергію сольватації з чітким врахуванням ефектів поляризації поверхні та об'єму [288]. Тому ми проаналізували всі можливі комбінації моделей та радіусів, сподіваючись знайти комбінації моделей сольватації, які зможуть точно передбачити різницю вільних енергій Гіббса сольватації нейтральних та аніон-радикальних форм. Фактичні обчислені дані для всіх варіантів сольватаційних моделей у наближеннях MPWB1K/tzvp і M05-2X/tzvp зібрані у табл. 3.6-3.7.

Таблиця 3.6

**RMSE для розрахунку $\Delta\Delta G_{sol}^0$ нітросполук 3.1-3.8 у наближенні
MPWB1K/tzvp відносно експериментальних даних**

Сольватаційна модель для молекули	Сольватаційна модель 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

Для обох наближень MPWB1K і M05-2X застосування сольватаційних моделей SMD(UFF), SMD(UAHF), SMD(UAKS), SMD(Pauling), SMD(Bondi) для врахування сольватації нейтральної сполуки і PCM(UAKS), PCM(Pauling) для врахування сольватації аніон-радикалу приводить до найбільш точного розрахунку різниці енергії сольватації $\Delta\Delta G_{sol}^0$ з похибкою 0,1 еВ (табл. 3.6-3.7). Тому ці моделі досягають цільової мети – передбачити $\Delta\Delta G_{sol}^0$ з експериментальною точністю.

Таблиця 3.7

RMSE для розрахунку $\Delta\Delta G_{sol}^0$ нітросполук 3.1-3.8 у наближенні M05-2X/tzvp відносно експериментальних даних

Сольватаційна модель для молекули	Сольватаційна модель 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	0,18	0,09	0,12	0,25	0,42	0,87	0,52	0,41	0,46	0,58
PCM (UA0)	0,56	0,55	0,20	0,10	0,13	0,26	0,43	0,89	0,53	0,43	0,47	0,59
PCM (UAHF)	0,80	0,80	0,44	0,34	0,38	0,51	0,68	1,14	0,78	0,67	0,72	0,84
PCM (UAKS)	0,82	0,82	0,46	0,36	0,39	0,53	0,70	1,15	0,80	0,69	0,74	0,86
PCM (Pauling)	0,86	0,86	0,50	0,40	0,43	0,56	0,74	1,19	0,84	0,73	0,78	0,9
PCM (Bondi)	0,72	0,72	0,36	0,26	0,30	0,43	0,60	1,05	0,70	0,59	0,64	0,76
SMD (UFF)	0,43	0,43	0,09	0,08	0,07	0,14	0,31	0,76	0,40	0,30	0,34	0,46
SMD (UA0)	0,20	0,20	0,20	0,30	0,27	0,14	0,08	0,51	0,16	0,08	0,11	0,22
SMD (UAHF)	0,45	0,45	0,10	0,07	0,08	0,17	0,32	0,78	0,42	0,31	0,36	0,48
SMD (UAKS)	0,50	0,50	0,14	0,06	0,09	0,21	0,37	0,83	0,47	0,37	0,41	0,53
SMD (Pauling)	0,50	0,49	0,14	0,07	0,08	0,20	0,38	0,83	0,47	0,37	0,41	0,53
SMD (Bondi)	0,38	0,38	0,06	0,11	0,09	0,09	0,25	0,70	0,35	0,25	0,29	0,41

3.1.3 Потенціал відновлення у водному розчині

Використовуючи результати, наведені вище, розрахунок потенціалів відновлення проводили, використовуючи рівняння 3.1 та схему 3.1. Результати розрахунку та аналізу похибок зібрані в табл. 3.8-3.9 для сполук **3.1-3.12**, **1.1-1.3**, **1.6-1.8** з відомими експериментальними значеннями E_{red}^0 [268, 270].

Таблиця 3.8

RMSE розрахованих у наближенні MPWB1K/tzvp потенціалів відновлення E_{red}^0 нітросполук 3.1-3.12, 1.1-1.3, 1.6-1.8 від експериментальних даних

Сольватаційна модель для молекули	Сольватаційна модель 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)	0,58	0,57	1,20	1,29	0,20	0,27	0,45	0,95	1,09	1,15	0,45	0,60
PCM (UA0)	0,59	0,58	1,21	1,31	0,22	0,28	0,46	0,95	1,12	1,17	0,46	0,61
PCM (UAHF)	1,98	1,98	0,60	0,47	1,55	1,69	1,89	2,31	0,97	0,83	1,85	2,00
PCM (UAKS)	2,07	2,06	0,69	0,55	1,63	1,78	1,98	2,40	1,06	0,92	1,93	2,09
PCM (Pauling)	1,02	1,01	0,96	1,01	0,49	0,67	0,90	1,40	1,03	1,02	0,88	1,05
PCM (Bondi)	0,83	0,83	1,02	1,09	0,32	0,49	0,71	1,22	1,01	1,02	0,70	0,86
SMD (UFF)	0,51	0,50	1,15	1,25	0,17	0,20	0,37	0,88	1,02	1,08	0,37	0,53
SMD (UA0)	0,26	0,25	1,42	1,54	0,44	0,29	0,15	0,56	1,21	1,30	0,20	0,25
SMD (UAHF)	1,67	1,67	0,28	0,19	1,30	1,42	1,59	1,97	0,59	0,45	1,54	1,68
SMD (UAKS)	1,77	1,76	0,35	0,24	1,39	1,51	1,69	2,07	0,68	0,54	1,64	1,78
SMD (Pauling)	0,62	0,61	1,06	1,16	0,15	0,28	0,49	0,99	0,97	1,02	0,47	0,64
SMD (Bondi)	0,46	0,46	1,16	1,27	0,18	0,17	0,34	0,83	1,01	1,08	0,32	0,48

Аналіз найкращих сольватаційних моделей SMD(Pauling)/PCM(Pauling), SMD(Bondi)/PCM(Bondi), SMD(UFF)/PCM(Pauling) у наближенні MPWB1K/tzvp показує кращу узгодженість розрахованих і експериментальних значень потенціалів відновлення для нітроароматичних сполук, ніж для циклічних нітроамінів (табл. 3.9). Функціонал M05-2X у поєднанні з сольватаційною моделлю SMD(UFF)/SMD(UFF) дає кращу точність розрахунку E_{red}^0 , ніж функціонал MPWB1K. Загальні значення RMSE і MAE становлять 0,13 і 0,10 еВ. Варто зазначити, що отримана висока точність наближення SMD(UFF)/SMD(UFF)/M05-2X/tzvp//M05-2X/tzvp обумовлена взаємним скасуванням похибок, де завищена енергія приєднання електрону в газовій фазі компенсується заниженою різницею енергій сольватації. Пошук наближень для розрахунку потенціалів відновлення був розширений залученням функціоналів густини M06, M06-2X і базисного набору 6-31+G(d). У табл. 3.10-3.16 наведені значення RMSE для розрахунку E_{red}^0 нітросполук 3.1-3.12, 1.1-1.3, 1.6-1.8.

Таблиця 3.9

Розраховані та експериментальні E_{red}^0 нітросполук 3.1-3.12, 1.1-1.3, 1.6-1.8, RMSE та MAE (eВ)

№	E_{red}^0						
	Розр.						Експ vs. NHE [132, 226]
	SMD(Pauling)/PCM(Pauling)/MPWB1K/tzvp//MPWB1K/tzvp	SMD(Bondi)/PCM(Bondi)/MPWB1K/tzvp//MPWB1K/tzvp	SMD(UFF)/PCM(Pauling)/MPWB1K/tzvp//MPWB1K/tzvp	SMD(UFF)/SMD(UFF)/M05-2X/tzvp//M05-2X/tzvp	SMD(Pauling)/PCM(Bondi)/M06-2X/6-31+G(d)//M06-2X/6-31+G(d)	SMD(UFF)/PCM(Bondi)/MPWB1K/6-31+G(d)//MPWB1K/6-31+G(d)	
<i>Нітроароматичні сполуки</i>							
3.1	-0,609	-0,658	-0,601	-0,553	-0,493	-0,574	-0,485
3.2	-0,462	-0,398	-0,348	-0,393	-0,335	-0,364	-0,355
3.3	-0,447	-0,461	-0,357	-0,430	-0,317	-0,376	-0,348
3.4	-0,342	-0,312	-0,302	-0,316	-0,259	-0,283	-0,325
3.5	-0,200	-0,210	-0,107	-0,257	-0,194	-0,132	-0,287
3.6	-0,626	-0,623	-0,496	-0,074	-0,522	-0,488	-0,257
3.7	-0,524	-0,524	-0,444	-0,570	-0,454	-0,476	-0,440
3.8	-0,673	-0,747	-0,663	-0,684	-0,680	-0,691	-0,580
3.9	-0,656	-0,703	-0,614	-0,545	-0,492	-0,627	-0,475
3.10	-0,443	-0,419	-0,392	-0,434	-0,340	-0,405	-0,425
3.11	-0,384	-0,395	-0,287	-0,466	-0,343	-0,314	-0,436
3.12	-0,781	-0,779	-0,731	-0,684	-0,644	-0,759	-0,600
1.1	-0,184	-0,157	0,039	-0,313	-0,163	-0,039	-0,253
1.2	-0,410	-0,435	-0,324	-0,454	-0,439	-0,351	-0,400
1.3	-0,424	-0,522	-0,303	-0,569	-0,393	-0,443	-0,398
RMSE	0,13	0,15	0,13	0,09	0,09	0,12	
MAE	0,10	0,12	0,11	0,07	0,06	0,10	
<i>Циклічні нітроаміни</i>							
1.6	-0,893	-0,958	-0,762	-0,820	-0,580	-0,747	-0,550
1.7	-0,614	-0,606	-0,457	-0,824	-0,751	-0,656	-0,660
1.8	-0,361	-0,397	0,018	-0,663	-0,512	-0,239	-0,389
RMSE	0,20	0,24	0,29	0,24	0,09	0,14	
MAE	0,14	0,16	0,27	0,24	0,08	0,08	
<i>Всі нітросполуки</i>							
RMSE	0,15	0,17	0,17	0,13	0,09	0,12	
MAE	0,11	0,12	0,13	0,10	0,07	0,10	

На основі аналізу RMSE даних табл. 3.8, 3.10-3.16 можна зробити висновок, що сольватаційні моделі PCM(UFF)/PCM(Bondi), PCM(UA0)/PCM(Bondi), SMD(UFF)/PCM(Bondi), SMD(Bondi)/PCM(Bondi), SMD(UA0)/PCM(UFF), SMD(UA0)/PCM(UA0), SMD(Pauling)/PCM(Pauling), SMD(Pauling)/PCM(Bondi), SMD(UA0)/SMD(Bondi) разом з функціоналами M06, M06-2X, MPWB1K, MPW1K і базисними наборами 6-31+G(d) і tzvp дозволяють розрахувати E_{red}^0 нітросполук з високою точністю. Врахування гідратованого електрона у термодинамічному циклі (схема 3.1) не приводить до зміни висновку щодо найкращих сольватаційних моделей для розрахунку потенціалу відновлення нітросполук (табл. A1, додаток A).

Розрахунок у наближенні MPWB1K/tzvp з використанням моделі сольватації SMD(Pauling)/PCM(Pauling) може бути запропонований для обчислення потенціалу відновлення та його компонентів (ΔG_{gas}^{EA} і $\Delta \Delta G_{soln}^0$) для широкого діапазону нітросполук. Наближення SMD(Pauling)/PCM(Bondi)/M06-2X/6-31+G(d)/M06-2X/6-31+G(d) може забезпечити ще більшу точність значень E_{red}^0 (RMSE 0,09), однак точність розрахунку вільної енергії приєднання електрону в газовій фазі і різниці сольватації аніон-радикалу і молекули не гарантується.

Таблиця 3.10

RMSE розрахованих у наближенні M06/6-31+G(d) E_{red}^0 нітросполук від експериментальних даних

Сольватаційна модель для молекули	Сольватаційна модель 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)	0,31	0,32	1,38	1,49	0,24	0,14	0,26	0,69	1,20	1,29	0,27	0,39
PCM (UA0)	0,32	0,32	1,39	1,50	0,23	0,13	0,26	0,69	1,22	1,30	0,27	0,40
PCM (UAHF)	1,91	1,92	0,42	0,29	1,57	1,68	1,87	2,22	0,76	0,63	1,82	1,95
PCM (UAKS)	1,98	1,99	0,48	0,35	1,63	1,75	1,94	2,29	0,83	0,70	1,89	2,02
PCM (Pauling)	0,74	0,75	1,08	1,17	0,34	0,45	0,70	1,13	1,03	1,08	0,68	0,83
PCM (Bondi)	0,58	0,59	1,17	1,28	0,21	0,30	0,53	0,96	1,07	1,14	0,52	0,66
SMD (UFF)	0,26	0,28	1,37	1,49	0,30	0,19	0,19	0,61	1,17	1,26	0,20	0,32
SMD (UA0)	0,22	0,23	1,66	1,80	0,60	0,47	0,21	0,30	1,42	1,53	0,26	0,15
SMD (UAHF)	1,64	1,65	0,26	0,30	1,35	1,45	1,60	1,90	0,40	0,27	1,54	1,66
SMD (UAKS)	1,71	1,72	0,27	0,26	1,41	1,51	1,67	1,97	0,46	0,33	1,61	1,73
SMD (Pauling)	0,36	0,37	1,25	1,37	0,18	0,14	0,31	0,73	1,07	1,16	0,28	0,43
SMD (Bondi)	0,22	0,24	1,39	1,52	0,33	0,21	0,16	0,56	1,18	1,28	0,15	0,26

Таблиця 3.11

RMSE розрахованих у наближенні M06/tzvp E_{red}^0 нітросполук від експериментальних даних

Сольватаційна модель для молекули	Сольватаційна модель 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)	0,50	0,51	1,26	1,35	0,20	0,25	0,46	0,88	1,16	1,22	0,46	0,59
PCM (UA0)	0,51	0,51	1,27	1,36	0,20	0,26	0,46	0,89	1,17	1,23	0,47	0,60
PCM (UAHF)	1,94	1,94	0,55	0,44	1,58	1,71	1,91	2,26	0,91	0,79	1,87	1,99
PCM (UAKS)	2,03	2,03	0,62	0,51	1,67	1,80	2,00	2,35	0,99	0,87	1,96	2,08
PCM (Pauling)	0,91	0,92	1,02	1,08	0,48	0,63	0,88	1,31	1,06	1,08	0,87	1,01
PCM (Bondi)	0,74	0,74	1,08	1,15	0,31	0,46	0,70	1,13	1,05	1,09	0,69	0,83
SMD (UFF)	0,42	0,43	1,25	1,35	0,21	0,20	0,36	0,79	1,11	1,19	0,37	0,49
SMD (UA0)	0,22	0,23	1,50	1,61	0,45	0,32	0,15	0,49	1,30	1,39	0,22	0,24
SMD (UAHF)	1,66	1,66	0,25	0,21	1,36	1,46	1,62	1,95	0,53	0,41	1,58	1,69
SMD (UAKS)	1,73	1,74	0,30	0,22	1,42	1,53	1,70	2,03	0,61	0,48	1,66	1,77
SMD (Pauling)	0,52	0,52	1,15	1,24	0,15	0,25	0,48	0,90	1,05	1,11	0,47	0,60
SMD (Bondi)	0,37	0,37	1,26	1,36	0,21	0,17	0,31	0,73	1,10	1,18	0,31	0,44

Таблиця 3.12

RMSE розрахованих у наближенні M06-2X/6-31+G(d) E_{red}^0 нітросполук від експериментальних даних

Сольватаційна модель для молекули	Сольватаційна модель 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

Таблиця 3.13

RMSE розрахованих у наближенні M06-2X/tzvpr E_{red}^0 нітросполук від експериментальних даних

Сольватаційна модель для молекули	Сольватаційна модель 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)	0,40	0,39	1,36	1,48	0,25	0,16	0,27	0,75	1,20	1,30	0,27	0,41
PCM (UA0)	0,41	0,40	1,37	1,49	0,25	0,17	0,28	0,76	1,22	1,31	0,29	0,42
PCM (UAHF)	1,93	1,93	0,45	0,30	1,52	1,65	1,85	2,24	0,81	0,66	1,79	1,93
PCM (UAKS)	2,01	2,01	0,52	0,37	1,60	1,73	1,93	2,32	0,88	0,73	1,87	2,01
PCM (Pauling)	0,84	0,83	1,05	1,14	0,32	0,49	0,72	1,21	1,04	1,08	0,69	0,86
PCM (Bondi)	0,65	0,65	1,14	1,24	0,15	0,30	0,53	1,03	1,06	1,12	0,51	0,67
SMD (UFF)	0,35	0,34	1,31	1,44	0,25	0,13	0,21	0,71	1,14	1,24	0,21	0,36
SMD (UA0)	0,19	0,19	1,61	1,74	0,59	0,42	0,20	0,38	1,37	1,49	0,25	0,16
SMD (UAHF)	1,64	1,64	0,21	0,22	1,31	1,42	1,58	1,92	0,43	0,29	1,51	1,64
SMD (UAKS)	1,73	1,73	0,25	0,21	1,39	1,50	1,66	2,01	0,52	0,37	1,60	1,73
SMD (Pauling)	0,44	0,44	1,21	1,33	0,15	0,12	0,33	0,81	1,06	1,15	0,30	0,46
SMD (Bondi)	0,28	0,28	1,34	1,46	0,30	0,15	0,17	0,64	1,14	1,25	0,14	0,29

Таблиця 3.14

RMSE розрахованих у наближенні MPW1K/6-31+G(d) E_{red}^0 нітросполук від експериментальних даних

Сольватаційна модель для молекули	Сольватаційна модель 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)	0,33	0,33	1,26	1,39	0,27	0,13	0,22	0,69	1,08	1,15	0,22	0,35
PCM (UA0)	0,33	0,33	1,27	1,40	0,27	0,13	0,22	0,70	1,10	1,17	0,23	0,35
PCM (UAHF)	1,84	1,84	0,42	0,28	1,44	1,57	1,76	2,14	0,77	0,64	1,69	1,84
PCM (UAKS)	1,92	1,93	0,49	0,35	1,52	1,65	1,84	2,23	0,84	0,72	1,78	1,92
PCM (Pauling)	0,79	0,79	0,93	1,03	0,28	0,44	0,68	1,17	0,90	0,92	0,65	0,81
PCM (Bondi)	0,61	0,61	1,02	1,13	0,14	0,26	0,50	0,98	0,92	0,96	0,47	0,63
SMD (UFF)	0,29	0,29	1,23	1,36	0,31	0,17	0,19	0,64	1,02	1,09	0,16	0,29
SMD (UA0)	0,17	0,18	1,54	1,68	0,64	0,47	0,25	0,31	1,28	1,38	0,29	0,15
SMD (UAHF)	1,53	1,54	0,25	0,30	1,22	1,32	1,47	1,80	0,37	0,26	1,40	1,52
SMD (UAKS)	1,63	1,64	0,28	0,27	1,31	1,41	1,57	1,91	0,48	0,36	1,50	1,62
SMD (Pauling)	0,40	0,41	1,11	1,24	0,21	0,14	0,31	0,77	0,93	1,00	0,27	0,42
SMD (Bondi)	0,23	0,24	1,26	1,39	0,36	0,20	0,17	0,59	1,04	1,12	0,13	0,24

Таблиця 3.15

RMSE розрахованих у наближенні MPW1K/tzvp E_{red}^0 нітросполук від експериментальних даних

Сольватаційна модель для молекули	Сольватаційна модель 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)	0,44	0,44	1,23	1,35	0,21	0,17	0,33	0,82	1,07	1,15	0,33	0,48
PCM (UA0)	0,46	0,45	1,24	1,35	0,21	0,18	0,34	0,83	1,08	1,15	0,34	0,50
PCM (UAHF)	1,90	1,90	0,51	0,36	1,49	1,62	1,82	2,23	0,88	0,74	1,77	1,93
PCM (UAKS)	1,98	1,99	0,59	0,44	1,57	1,71	1,91	2,32	0,97	0,83	1,86	2,02
PCM (Pauling)	0,89	0,89	0,94	1,02	0,38	0,55	0,79	1,29	0,94	0,96	0,77	0,95
PCM (Bondi)	0,71	0,71	1,01	1,11	0,21	0,37	0,61	1,11	0,94	0,98	0,59	0,76
SMD (UFF)	0,39	0,39	1,18	1,31	0,22	0,13	0,27	0,77	0,99	1,08	0,26	0,43
SMD (UA0)	0,18	0,18	1,49	1,63	0,56	0,39	0,18	0,42	1,23	1,35	0,22	0,17
SMD (UAHF)	1,58	1,59	0,22	0,22	1,25	1,35	1,52	1,89	0,49	0,35	1,47	1,61
SMD (UAKS)	1,68	1,68	0,28	0,21	1,33	1,44	1,62	1,99	0,58	0,45	1,56	1,71
SMD (Pauling)	0,50	0,50	1,07	1,19	0,14	0,18	0,40	0,88	0,91	0,99	0,37	0,54
SMD (Bondi)	0,34	0,34	1,22	1,34	0,28	0,15	0,23	0,71	1,01	1,10	0,21	0,37

Таблиця 3.16

RMSE розрахованих у наближенні MPWB1K/6-31+G(d) E_{red}^0 нітросполук від експериментальних даних

Сольватаційна модель для молекули	Сольватаційна модель 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)	0,45	0,44	1,23	1,06	0,19	0,16	1,83	0,81	1,08	1,13	0,33	0,48
PCM (UA0)	0,45	0,45	1,24	1,08	0,20	0,18	1,82	0,82	1,10	1,15	0,34	0,48
PCM (UAHF)	1,90	1,90	0,50	1,09	1,48	1,62	2,50	2,21	0,87	0,75	1,76	1,91
PCM (UAKS)	1,65	1,65	0,89	0,41	1,29	1,39	2,30	1,94	1,02	0,96	1,52	1,65
PCM (Pauling)	0,89	0,88	0,97	0,93	0,37	0,54	1,87	1,26	0,98	0,98	0,76	0,92
PCM (Bondi)	0,72	0,72	1,01	0,93	0,22	0,38	1,84	1,10	0,96	0,97	0,59	0,75
SMD (UFF)	0,38	0,38	1,20	1,03	0,22	0,12	1,85	0,74	1,03	1,08	0,25	0,40
SMD (UA0)	0,19	0,19	1,48	1,27	0,54	0,37	1,89	0,44	1,25	1,32	0,21	0,17
SMD (UAHF)	1,61	1,61	0,22	0,91	1,27	1,37	2,38	1,89	0,48	0,37	1,48	1,61
SMD (UAKS)	1,67	1,68	0,26	0,95	1,32	1,43	2,42	1,95	0,55	0,44	1,54	1,67
SMD (Pauling)	0,49	0,49	1,11	0,97	0,13	0,17	1,84	0,86	0,97	1,02	0,36	0,52
SMD (Bondi)	0,33	0,34	1,22	1,05	0,25	0,13	1,85	0,69	1,03	1,09	0,20	0,35

3.1.4 Потенціал відновлення у диметилформаміді

Диметилформамід (DMF) є одним з розповсюджених неводних розчинників для аналізу органічних сполук. Нами здійснено пошук найбільш точної сольватаційної моделі для розрахунку потенціалу відновлення у DMF [269]. Нітросполуки **1.4-1.7** є азациклічними системами, тож пошук найбільш точного наближення для розрахунку E_{red}^0 здійснено на азациклічних сполуках **3.13-3.29** (рис. 3.2), для яких відомі експериментальні значення потенціалу відновлення у DMF. Експериментальні потенціали відновлення, виміряні відносно стандартного каломельного, хлоросрібного, або фероценового електрода, перетворювали у відповідне значення для NHE додаванням, відповідно, 0,24 еВ, 0,20 еВ або 0,40 еВ.

Різні моделі сольватації протестовані у поєднанні з наближенням MPWB1K/6-31+G(d). Рорахунок виконано з використанням геометрії сполук, оптимізованої у газовій фазі. Одержані результати у вигляді RMSE наведені у табл. 3.17.

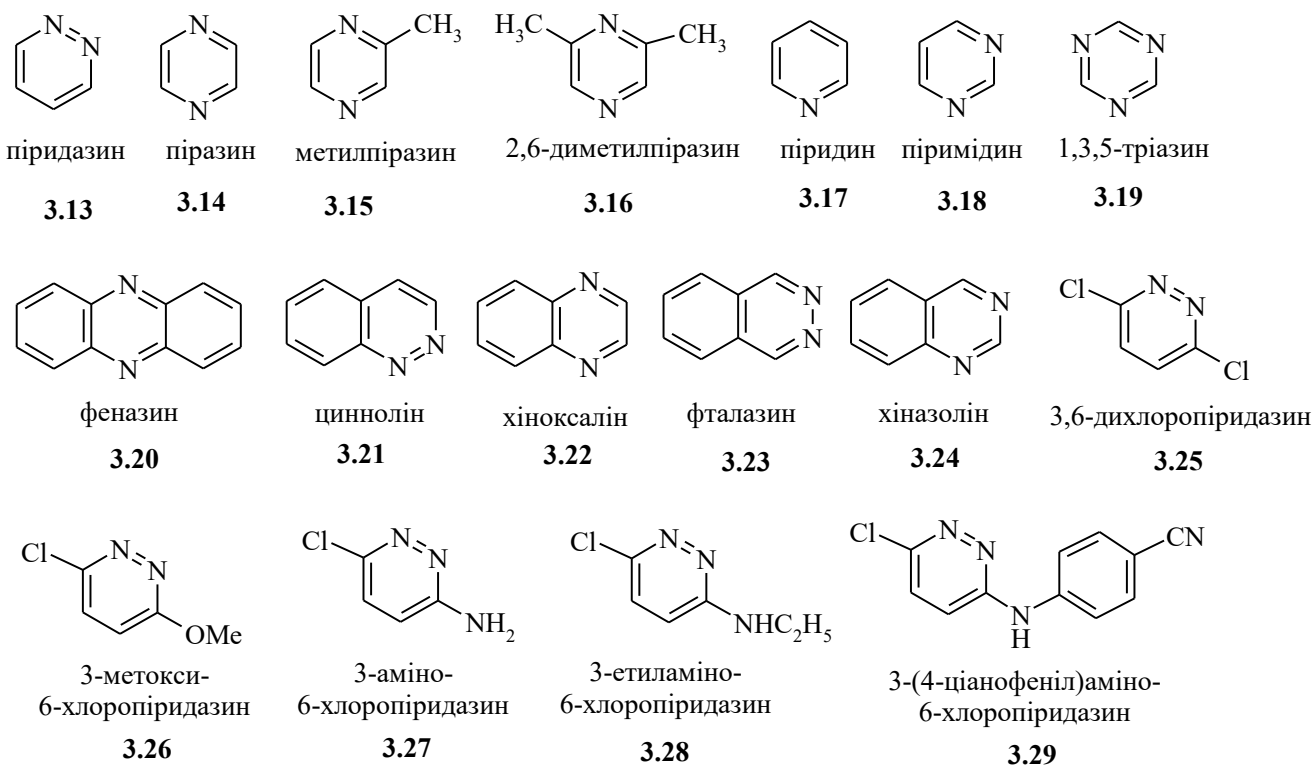


Рис. 3.2 Структура азациклічних сполук з відомими експериментальними потенціалами відновлення у диметилформаміді

Найкращі результати для розрахунку потенціалів відновлення були отримані за допомогою моделей PCM та SMD з радіусами UFF, UA0, Pauling, Bondi для молекул та з радіусами Pauling, Bondi для аніон-радикалів, а також комбінаціями моделей PCM і SMD з радіусами UAHF, UAKS, Pauling, Bondi для молекул та моделей PCM і SMD з радіусами UAHF і UAKS для аніон-радикалів (табл. 3.17). На основі аналізу RMSE можна зробити висновок, що найбільш точними моделями сольватації для цих розрахунків було виявлено PCM(UA0)/SMD(Pauling), PCM(UFF)/SMD(Bondi) та PCM(UA0)/SMD(Bondi). Розраховані потенціали відновлення за допомогою вищезазначених комбінацій наведені в табл. 3.18. Розраховані RMSE і MAE становлять, відповідно, 0,10 і 0,09 еВ.

Таблиця 3.17

RMSE розрахованих у наближенні MPWB1K/6-31+G(d) потенціалів відновлення E_{red}^0 азациклічних сполук у DMF від експериментальних даних

Сольватаційна модель для молекули	Сольватаційна модель для аніон-радикала											
	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)	0,24	0,28	0,26	0,31	0,12	0,12	0,12	0,27	0,27	0,31	0,11	0,10
PCM(UA0)	0,26	0,30	0,24	0,29	0,12	0,11	0,13	0,29	0,24	0,28	0,10	0,10
PCM(UAHF)	0,53	0,56	0,16	0,13	0,29	0,31	0,38	0,56	0,15	0,12	0,29	0,30
PCM(UAKS)	0,56	0,59	0,18	0,14	0,32	0,34	0,41	0,59	0,17	0,13	0,31	0,33
PCM(Pauling)	0,43	0,46	0,16	0,18	0,19	0,21	0,28	0,46	0,15	0,16	0,19	0,20
PCM(Bondi)	0,38	0,41	0,17	0,20	0,16	0,17	0,24	0,41	0,17	0,19	0,15	0,16
SMD(UFF)	0,41	0,44	0,19	0,21	0,20	0,21	0,26	0,43	0,17	0,19	0,17	0,19
SMD(UA0)	0,28	0,32	0,26	0,30	0,15	0,15	0,15	0,30	0,25	0,29	0,12	0,12
SMD(UAHF)	0,54	0,58	0,19	0,16	0,31	0,33	0,39	0,57	0,16	0,13	0,30	0,32
SMD(UAKS)	0,57	0,60	0,21	0,17	0,34	0,35	0,42	0,60	0,19	0,15	0,33	0,34
SMD(Pauling)	0,44	0,48	0,19	0,20	0,22	0,24	0,30	0,47	0,17	0,17	0,20	0,22
SMD(Bondi)	0,39	0,43	0,19	0,22	0,18	0,20	0,24	0,42	0,17	0,19	0,16	0,17

Після вибору найбільш точних сольватаційних моделей, наступним кроком був розрахунок потенціалів відновлення в DMF для сполук **1.4-1.7**. Розраховані у наближенні MPWB1K/6-31+G(d) з використанням сольватаційної моделі PCM(UA0)/SMD(Bondi) значення E_{red}^0 дорівнюють -0,61, -0,33, -0,37 і 0,04 еВ, відповідно, для **RDX (1.6)**, **HMX (1.7)**, **ANTA (1.5)** і **NTO (1.4)**.

Таблиця 3.18

Розраховані у наближенні MPWB1K/6-31+G(d) та експериментальні потенціали відновлення E_{red}^0 (eV) сполук (3.13-3.29) у DMF, RMSE та MAE

№	Розр.			Експ. [132, 282, 289]	Експ. vs. NHE
	PCM(UA0)/SMD(Pauling)/ MPWB1K/6-31+G(d)// MPWB1K/6-31+G(d)	PCM(UFF)/SMD(Bondi)/ MPWB1K/6-31+G(d)// MPWB1K/6-31+G(d)	PCM(UA0)/SMD(Bondi)/ MPWB1K/6-31+G(d)// MPWB1K/6-31+G(d)		
3.13	-2,08	-2,08	-2,11	-2,22	-2,02
3.14	-2,04	-2,04	-2,06	-2,17	-1,97
3.15	-2,08	-2,10	-2,11	-2,23	-2,03
3.16	-2,14	-2,17	-2,16	-2,28	-2,08
3.17	-2,70	-2,70	-2,73	-2,76	-2,56
3.18	-2,21	-2,22	-2,24	-2,35	-2,15
3.19	-1,79	-1,81	-1,82	-2,05	-1,85
3.20	-0,99	-0,94	-0,99	-1,24	-1,00
3.21	-1,52	-1,49	-1,52	-1,71	-1,47
3.22	-1,53	-1,50	-1,54	-1,89	-1,65
3.23	-1,93	-1,90	-1,93	-2,06	-1,82
3.24	-1,66	-1,63	-1,66	-1,85	-1,61
3.25	-1,50	-1,50	-1,52	-1,99	-1,59
3.26	-1,65	-1,72	-1,70	-2,28	-1,88
3.27	-1,88	-1,85	-1,91	-2,47	-2,07
3.28	-1,95	-1,92	-1,97	-2,46	-2,06
3.29	-1,72	-1,71	-1,76	-2,15	-1,75
RMSE	0,10	0,10	0,10		
MAE	0,09	0,09	0,09		

Отже, ми визначили обчислювальні протоколи, які дають прогнози потенціалів відновлення для нітросполук і азациклічних сполук у розчині з достатньою точністю. Різні моделі були отримані незалежними варіаціями радіусів порожнин PCM та SMD для нейтральних форм та аніон-радикалів. Вони також виявляють обмеження сучасних моделей континууму і підкреслюють велику потребу в нових вдосконалених наближеннях, що не мають цих недоліків. Наше дослідження

пропонує розрахункові схеми для одержання надійних значень потенціалів відновлення нітросполук, для яких відсутні експериментальні дані.

3.2 Потенціал відновлення адсорбованих нітросполук

Адсорбція нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів компонентами ґрунту є процесом, який може вплинути на їх мобільність, деградацію та токсичність. Отже, фундаментальне розуміння механізмів адсорбції є важливим для точного прогнозування поведінки даних речовин-забруднювачів у ґрунтах та підземних водах. Адсорбовані сполуки піддаються подальшому розкладанню, в основному, за допомогою окисно-відновних процесів, тому важливо передбачити їх здатність до окисно-відновних перетворень в адсорбованій формі.

3.2.1 Потенціал відновлення адсорбованих нітроароматичних сполук

3.2.1.1. Структура адсорбованих комплексів нітросполука-кварц

Дослідження ґрунтів та ґрунтових вод, які містять нітроароматичні сполуки, показали, що в природних умовах може відбуватися перетворення цих сполук шляхом відновлення [90, 95, 100, 101, 103, 242, 290, 291]. Адсорбція нітроароматичних сполук ґрунтовими компонентами є однією з областей, яка активно вивчається як експериментально, так і теоретично, з метою пошуку ефективних методів видалення нітросполук з навколишнього середовища [131, 145, 292-296]. Показано, що різні фракції ґрунту адсорбують нітросполуки [145, 293]. Для квантово-хімічного дослідження нами вибрано кварц, мінерал силіцій (IV) оксиду, який є одною з основних і добре досліджених фракцій ґрунту [297, 298].

Геометрія молекул та аніон-радикалів оптимізована у наближенні M05/tzvp, яке може забезпечити точність, близьку до рівня, отриманого експериментальними вимірюваннями [178]. Для імітації гідроксильованої поверхні α -кварцу (001) використана кластерна модель, яка з боку об'ємної фази була насичена атомами Гідрогену. Цей метод закінчення відсутніх зв'язків був показаний одним з найбільш ефективних у кількох теоретичних дослідженнях адсорбції різних органічних

молекул на силікатних мінералах [299-303]. Отримані моделі містять шість шарів Оксиген-Силіцій-Оксиген з формулою $\text{Si}_{44}\text{O}_{118}\text{H}_{60}$. Енергію адсорбції розраховано як різницю між загальною енергією адсорбованого комплексу та енергією відокремленого фрагменту гідроксильованої поверхні α -кварцу ($\text{Si}_{44}\text{O}_{118}\text{H}_{60}$) та нітросполуки. Ефекти сольватації враховані використанням сольватаційних моделей РСМ(Pauling) та SMD(UFF), відповідно, для аніон-радикалу та молекули.

Оптимізовані структури нітросполук, адсорбованих на моделі поверхні α -кварцу (001) наведені на рис. 3.3. Нітросполуки орієнтуються паралельно до поверхні кварцу [271, 272, 275-277]. Адсорбція відбувається шляхом утворення водневих зв'язків між атомами Оксигену і Нітрогену нітросполук (донори електронної густини) та атомами Гідрогену поверхневих гідроксильних груп (акцептори електронної густини), а також між атомами Гідрогену нітросполук (акцептори електронної густини) і атомами Оксигену поверхні (донори електронної густини) (рис. 3.3 та у табл. 3.19-3.23). У сполуках **TNT** і **DNAN** в утворенні водневих зв'язків беруть участь атоми Гідрогену С-Н зв'язку, а у випадку сполук **ANTA** та **NTO** – атоми Гідрогену N-Н зв'язку [304]. Одержані результати узгоджуються з даними роботи по моделюванню структур адсорбційних комплексів нітросполук [178].

Аналіз даних, представлених на рис. 3.3 та у табл. 3.19-3.23, дозволяє зробити висновок, що після приєднання електрону нітросполуки орієнтуються ближче до поверхні більш електронегативними атомами. Найбільш важливі зміни спостерігаються у довжині та кількості водневих зв'язків, які утворюють нітросполуки з поверхнею кварцу. У більшості випадків довжина водневих зв'язків зменшується, а їх міцність збільшується. Спостерігається утворення більшої кількості водневих зв'язків після приєднання електрону до **TNT**, **DNT**, **DNAN** та **ANTA**. Безумовно, така трансформація приведе до зміни електронно-донорних властивостей нітросполуки у складі адсорбційного комплексу.

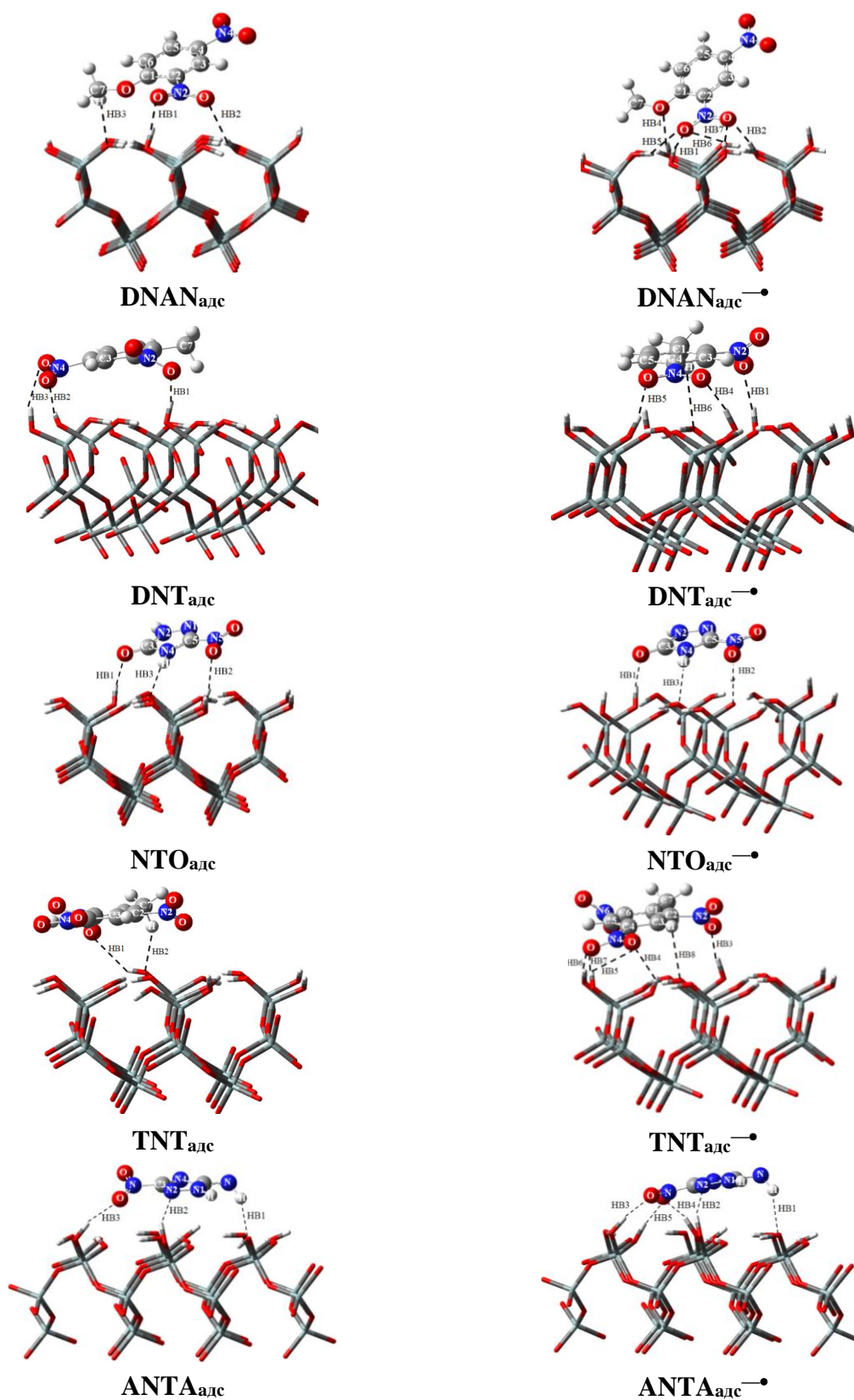


Рис. 3.3 Оптимізовані структури нітросполук, адсорбованих на моделі поверхні α -кварцу (001) та міжмолекулярні водневі зв'язки

Таблиця 3.19

M05/tzvp розраховані геометричні характеристики водневих зв'язків адсорбат-адсорбент, включаючи відстані $\text{H}\cdots\text{Y}$, $\text{X}\cdots\text{Y}$ (y Å) і кути $\text{X-H}\cdots\text{Y}$ (y градусах) для адсорбованої DNAN , її аніон-радикалу

Зв'язок	Тип зв'язку	$\text{DNAN}_{\text{адс}}$			$\text{DNAN}_{\text{адс}}^{-\bullet}$		
		$\text{X}\cdots\text{H}$	$\text{X}\cdots\text{Y}$	XHY	$\text{X}\cdots\text{H}$	$\text{X}\cdots\text{Y}$	XHY
HB1	(N2-)O(1) \cdots H-O(1)	2,13	2,98	144,9	1,87	2,76	149,6
HB2	(N2-)O(2) \cdots H-O(1)	2,27	2,96	127,8	1,76	2,73	165,8
HB3	C7-H \cdots O(1)	2,67	3,70	157,5	–	–	–
HB4	C7-O \cdots H-O	–	–	–	1,97	2,89	158,6
HB5	(N2-)O(1) \cdots H-O(2)	–	–	–	2,12	2,95	143,2
HB6	(N2-)O(1) \cdots H-O(3)	–	–	–	2,66	3,36	128,9
HB7	(N2-)O(2) \cdots H-O(3)	–	–	–	1,81	2,78	171,7

Таблиця 3.20

M05/tzvp розраховані геометричні характеристики водневих зв'язків адсорбат-адсорбент, включаючи відстані $\text{H}\cdots\text{Y}$, $\text{X}\cdots\text{Y}$ (y Å) і кути $\text{X-H}\cdots\text{Y}$ (y градусах) для адсорбованої TNT , її аніон-радикалу

Зв'язок	Тип зв'язку	$\text{TNT}_{\text{адс}}$			$\text{TNT}_{\text{адс}}^{-\bullet}$		
		$\text{X}\cdots\text{H}$	$\text{X}\cdots\text{Y}$	XHY	$\text{X}\cdots\text{H}$	$\text{X}\cdots\text{Y}$	XHY
HB1	(N6-)O \cdots H-O	2,70	3,14	109,2	–	–	–
HB2	C7-H \cdots O	2,53	3,52	151,5	–	–	–
HB3	(N2-)O \cdots H-O	–	–	–	2,03	2,93	154,2
HB4	(N4-)O(1) \cdots H-O(1)	–	–	–	2,33	3,09	135,2
HB5	(N4-)O(1) \cdots H-O(2)	–	–	–	2,59	3,27	128,3
HB6	(N4-)O(2) \cdots H-O(1)	–	–	–	2,36	3,27	157,0
HB7	(N4-)O(2) \cdots H-O(2)	–	–	–	1,83	2,79	169,7
HB8	C3-H \cdots O	–	–	–	2,60	3,13	109,6

Таблиця 3.21

M05/tzvp розраховані геометричні характеристики водневих зв'язків адсорбат-адсорбент, включаючи відстані $\text{H}\cdots\text{Y}$, $\text{X}\cdots\text{Y}$ (y Å) і кути $\text{X-H}\cdots\text{Y}$ (y градусах) для адсорбованої DNT , її аніон-радикалу

Зв'язок	Тип зв'язку	$\text{DNT}_{\text{адс}}$			$\text{DNT}_{\text{адс}}^{-\bullet}$		
		$\text{X}\cdots\text{H}$	$\text{X}\cdots\text{Y}$	XHY	$\text{X}\cdots\text{H}$	$\text{X}\cdots\text{Y}$	XHY
HB1	(N2-)O(1) \cdots H-O(1)	2,07	2,88	140,8	1,95	2,89	165,3
HB2	(N4-)O(1) \cdots H-O(1)	2,15	3,09	165,8	–	–	–
HB3	(N4-)O(2) \cdots H-O(1)	2,28	3,16	151,1	–	–	–
HB4	(N4-)O(1) \cdots H-O(2)	–	–	–	1,79	2,77	169,5
HB5	(N4-)O(2) \cdots H-O(2)	–	–	–	1,83	2,80	166,8
HB6	C7-H(1) \cdots O	–	–	–	2,63	3,55	141,9

Таблиця 3.22

M05/tzvp розраховані геометричні характеристики водневих зв'язків адсорбат-адсорбент, включаючи відстані $\text{H}\cdots\text{Y}$, $\text{X}\cdots\text{Y}$ (у Å) і кути $\text{X-H}\cdots\text{Y}$ (у градусах) для адсорбованої NTO, її аніон-радикалу

Зв'язок	Тип зв'язку	NTO _{адс}			NTO _{адс} ^{-•}		
		X \cdots H	X \cdots Y	XHY	X \cdots H	X \cdots Y	XHY
HB1	C3-O \cdots H-O	1,72	2,69	167,7	1,66	2,64	172,2
HB2	N5-O \cdots H-O	1,99	2,93	166,8	1,20	2,40	178,7
HB3	N4-H \cdots O	2,14	3,06	149,8	2,19	3,05	142,0

Таблиця 3.23

M05/tzvp розраховані геометричні характеристики водневих зв'язків адсорбат-адсорбент, включаючи відстані $\text{H}\cdots\text{Y}$, $\text{X}\cdots\text{Y}$ (у Å) і кути $\text{X-H}\cdots\text{Y}$ (у градусах) для адсорбованої ANTA, її аніон-радикалу

Зв'язок	Тип зв'язку	ANTA _{адс}			ANTA _{адс} ^{-•}		
		X \cdots H	X \cdots Y	XHY	X \cdots H	X \cdots Y	XHY
HB1	N-H(1) \cdots O(1)	2,10	3,05	154,5	2,27	3,16	145,9
HB2	N2 \cdots H-O	2,07	2,93	147,4	1,94	2,85	154,4
HB3	(N-)O(1) \cdots H-O	2,08	3,03	165,7	1,82	2,79	171,9
HB4	(N-)O(2) \cdots H-O(1)	–	–	–	1,70	2,65	159,7
HB5	(N-)O(2) \cdots H-O(2)	–	–	–	1,71	2,69	173,0

З метою глибшого розуміння природи міжмолекулярних взаємодій у комплексах, утворених нітросполуками з поверхнею кварцу, було проведено аналіз розподілу їх електронної густини на прикладі сполуки ANTA. Топологічний аналіз густини електронів показує наявність критичних точок міжмолекулярних зв'язків (BCP) між атомами Гідрогену групи NH₂ (NH) та найближчими атомами Оксигену поверхні NH \cdots O та між атомами нітрогрупи та найближчими атомами Гідрогену поверхні N \cdots HO, O \cdots HO. Топологічні характеристики BCP наведені в табл. 3.24.

Топологічні параметри адсорбованої ANTA, її аніон-радикалу

Зв'язок	Тип зв'язку	$\rho, e \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\nabla^2 \rho, e \cdot \text{\AA}^{-5}$	H, au	E, ккал/моль
ANTA_{адс}					
НВ1	N-H(1)⋯O(1)	0,0176	0,0704	0,0029	-3,70
НВ2	N2⋯H-O	0,0212	0,0703	0,0013	-4,67
НВ3	(N-)O(1)⋯H-O	0,0151	0,0652	0,0030	-3,23
ANTA_{адс}^{•-}					
НВ1	N-H(1)⋯O(1)	0,0124	0,0502	0,0026	-2,32
НВ2	N2⋯H-O	0,0287	0,0819	-0,0008	-6,93
НВ3	(N-)O(1)⋯H-O	0,0323	0,1039	-0,0016	-9,13
НВ4	(N-)O(2)⋯H-O(1)	0,0453	0,1226	-0,0076	-14,37
НВ5	(N-)O(2)⋯H-O(2)	0,0441	0,1234	-0,0068	-13,93

Зменшення відстані між взаємодіючими атомами корелює експонентно зі збільшенням електронної густини у ВСП з коефіцієнтом кореляції 0,96 (рис. 3.4). Аналогічна експонентна залежність спостерігалася для різних типів водневих зв'язків [305, 306]. Також спостерігалася кореляція між енергією взаємодії та електронною густиною у ВСП з коефіцієнтом кореляції 0,98 (рис. 3.4).

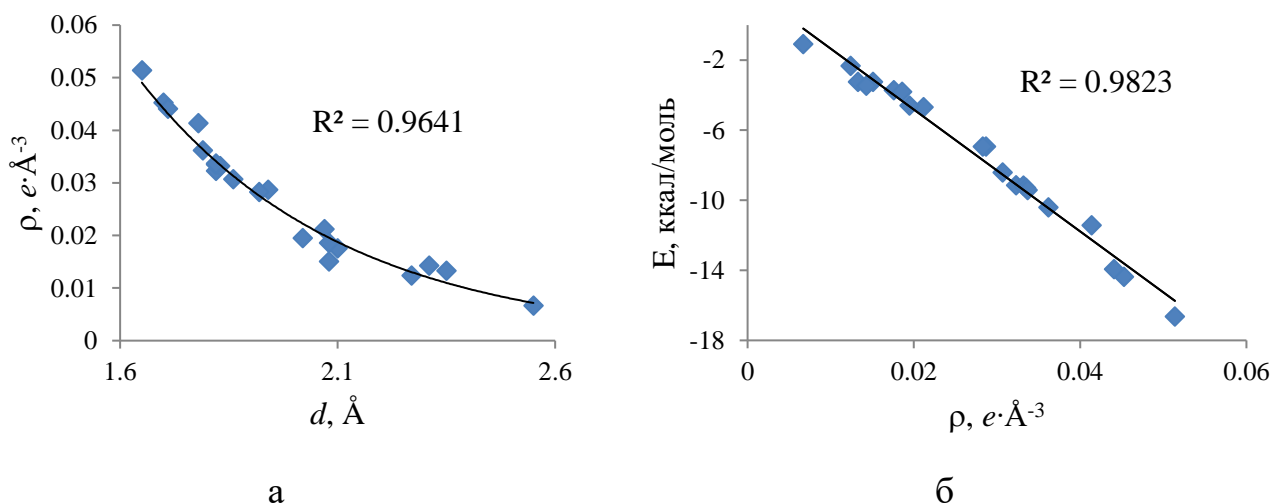


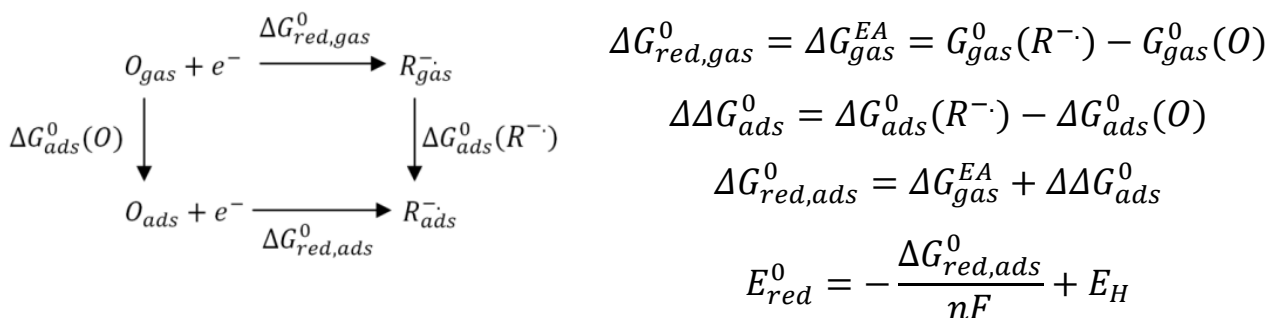
Рис. 3.4 Кореляція між (а) електронною густиною у ВСП і довжиною зв'язку, (б) енергією взаємодії та електронною густиною у ВСП для досліджуваних комплексів

Обчислені властивості електронної густини досліджуваного комплексу показують, що взаємодія між ANTA та поверхнею кварцу має низьку електронну густину ρ та позитивний лаплаціан ($\nabla^2\rho > 0$) (табл. 3.24). Ці значення вказують на те, що контакти $N\cdots HO$ та $O\cdots HO$ можуть бути класифіковані як взаємодії із замкнутими оболонками [307]. Знак лаплаціану показує, що електронна густина сконцентрована у напрямку до ядра та менша у міжядерній області [308]. Позитивне значення енергії електронної густини ($H > 0$) вказує на нековалентні взаємодії, тоді як негативне значення H означає, що ці взаємодії частково ковалентні. Отримані топологічні характеристики схожі на ті, що повідомлені для водневих зв'язків $N\cdots HO$ та $O\cdots HO$ [305, 309, 310]. Енергія взаємодії, обчислена за формулою Еспінози, дорівнює від $-3,23$ ккал/моль для нейтрального комплексу до $-14,37$ ккал/моль для аніон-радикального комплексу ANTA. Енергетичні значення показують, що приєднання електрону збільшує адсорбцію ANTA до поверхні.

3.2.1.2. Здатність до відновлення адсорбованих нітроароматичних сполук

Термодинамічний цикл адсорбції наведений на схемі 3.2. Значення спорідненості до електрону, вільної енергії Гіббса приєднання електрону та потенціал відновлення для нітроароматичних сполук представлені в табл. 3.25 [271, 272, 275-277].

Схема 3.2 Термодинамічний цикл відновлення адсорбованої сполуки:



Порівняння ΔG_{red}^0 та EA (табл. 3.25) говорить про те, що ці значення дуже близькі один до одного. Пояснення впливає із зв'язків між цими параметрами.

Вони відрізняються лише варіаціями терма $T\Delta S$. Отже, невеликі відмінності між цими параметрами просто говорять про те, що відмінності в геометрії (дещо різна орієнтація на поверхні кварцу, різна кількість водневих зв'язків тощо), які виникають під час іонізації, не можуть суттєво змінити терм $T\Delta S$. Іншими словами, внесок у ΔG_{red}^0 з терма $T\Delta S$ не має істотного значення. Тому всі параметри, представлені в табл. 3.25, характеризують однакові тенденції. Для простоти ми будемо характеризувати залежності, що впливають із зміни ΔG_{red}^0 .

Таблиця 3.25

M05/tzvp і SMD(UFF)/PCM(Pauling)/M05/tzvp//M05/tzvp обчислені спорідненість до електрону (EA), вільна енергія Гіббса приєднання електрону (ΔG_{red}^0) та потенціал відновлення (E_{red}^0) (eB)

Сполука	EA, eB			ΔG_{red}^0 , eB			E_{red}^0 , eB	
	газ	адс	розч	газ	адс	розч	адс	розч
DNAN	-1,46	-2,50	-3,82	-1,48	-2,37	-3,83	-1,99	-0,53 (експ. -0,40 [132])
DNT	-1,66	-1,90	-3,89	-1,68	-1,81	-3,92	-2,55	-0,44 (експ. -0,40 [132])
NTO	-1,47	-2,54	-4,05	-1,50	-2,40	-4,06	-1,96	-0,30
TNT	-2,21	-3,08	-4,32	-2,17	-2,93	-4,24	-1,43	-0,12 (експ. -0,25 [132])
ANTA	-0,53	-2,28	-3,50	-0,53	-2,16	-3,52	-2,20	-0,84

При аналізі результатів для нітросполук прогнозується збільшення відновних властивостей у наступних рядах:



Спостережувані закономірності візуалізовано на рис. 3.5.

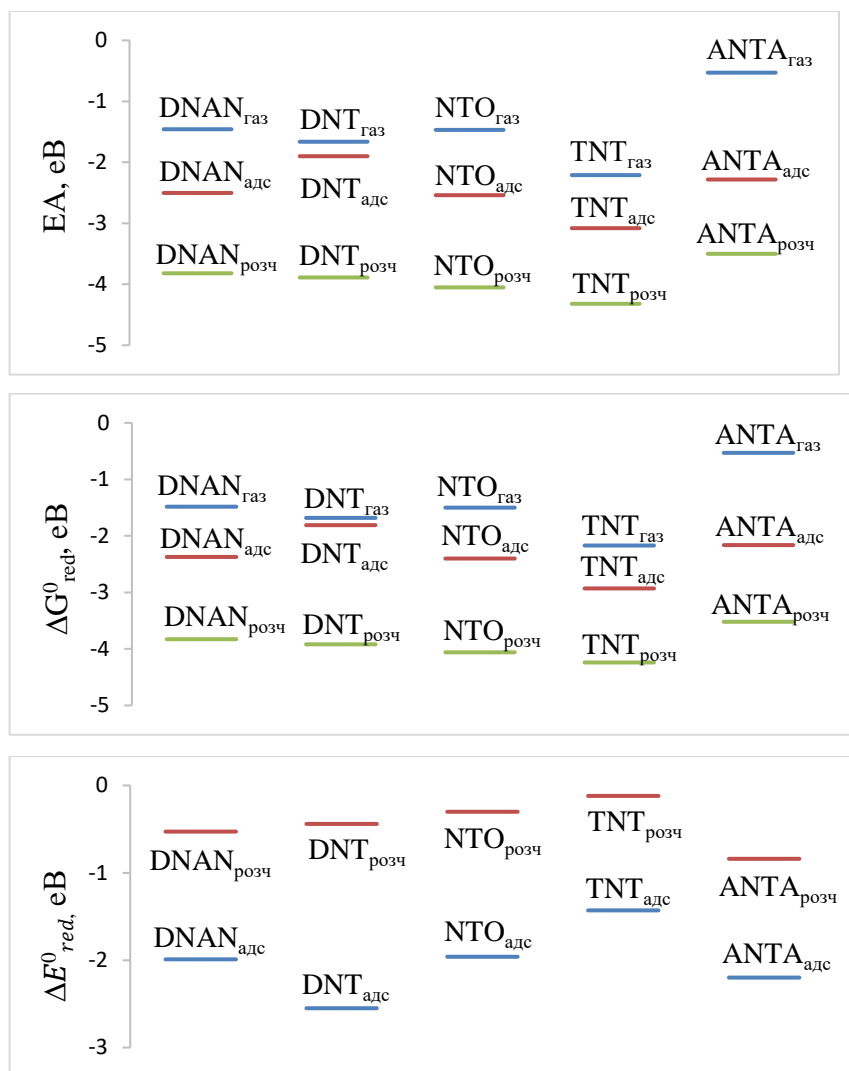


Рис. 3.5 SMD/PCM(Pauling)/M05/tzvp//M05/tzvp і M05/tzvp розраховані EA, ΔG_{red}^0 і ΔE_{red}^0 , (eV)

Аналіз вищезазначених даних свідчить про те, що здатність приєднувати електрон буде абсолютно різною, залежно від того, чи розглядаються полуки, які розташовані у газовій фазі, адсорбовані поверхнею кварцу, чи розчинені у водному розчині. Як впливає з візуалізацій, представлених на рис. 3.5, найнижча здатність приєднувати електрон – в газовій фазі, найвища – у розчині, а дані, що характеризують приєднання електронів до адсорбованих видів, лежать між цими двома крайніми випадками. Пояснення такої поведінки впливає з розгляду термодинамічних циклів. Значна різниця між $\Delta \Delta G_{red,solv}^0$ та $\Delta \Delta G_{red,ads}^0$ (табл. 3.26) визначає положення ΔG_{red}^0 , представлених на рис. 3.5.

**Розраховані компоненти вільної енергії Гіббса (eВ) у наближеннях
M05/tzvp і SMD(UFF)/PCM(Pauling)/M05/tzvp//M05/tzvp**

Компонент	DNAN	DNT	NTO	TNT	ANTA
$\Delta\Delta G_{red,solv}^0$	-2,35	-2,24	-2,56	-2,07	-2,99
$\Delta\Delta G_{red,ads}^0$	-0,89	-0,13	-0,90	-0,76	-1,63

На наш погляд те, що адсорбція в цілому приводить до стійкості щодо відновлення порівняно з розчиненням у воді, може бути застосована до більшості класів сполук, а не лише до нітроароматичних сполук, які були досліджені.

3.2.2 Потенціал відновлення адсорбованих циклічних нітроамінів

Циклічні нітроаміни **RDX**, **HMX**, **CL-20** – добре відомі забруднювачі води і ґрунтів [311-315]. Встановлено, що нітроаміни **RDX**, **HMX** мають більшу схильність до адсорбції на мінеральних фазах, ніж на органічних речовинах [171, 247, 316], тоді як адсорбція **CL-20** можлива різними компонентами ґрунту [203, 245]. Тому нами змодельовано адсорбцію **RDX**, **HMX**, **CL-20** гідроксильованою поверхнею α -кварцу (001) [273-277], а також адсорбцію **CL-20** органічною речовиною ґрунту з використанням моделі леонардитової гумінової кислоти [278].

3.2.2.1 Структура адсорбованих комплексів нітроамін-кварц

Нітроаміни **RDX** і **HMX** мають різні конформери. Найбільш репрезентативні конформери, згідно з літературними даними, AAA і AAЕ для **RDX**, човен-крісло і α конформер для **HMX** (рис. 3.6) були перевірені на здатність утворювати стійкі комплекси з поверхнею кварцу. Слід зазначити, що на основі попереднього розрахунку енергій адсорбції, як різниці між загальною енергією адсорбованого комплексу та енергією окремих кварцу та нітроаміну, для подальшого аналізу були обрані два стабільні комплекси для **RDX** та два для **HMX** (рис. 3.7, табл. 3.27). Комплекси **RDX(a)** та **RDX(b)** містять, відповідно, AAA та AAЕ конформації **RDX**.

Комплекси **НМХ(a)** і **НМХ(b)** відповідають човен-кріслу і α конформації **НМХ** (рис. 3.6).

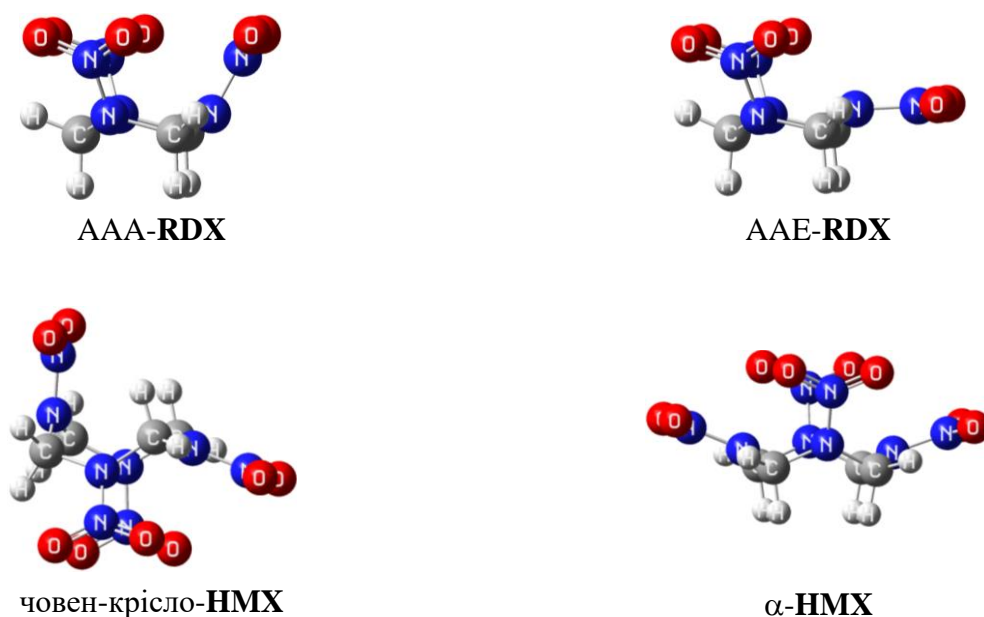


Рис. 3.6 Структури деяких конформерів **RDX** і **НМХ**

Таблиця 3.27

Розраховані у наближенні M05/tzvp енергія адсорбції (ΔE_{ads}), енергії деформації поверхні кварцу ($E_{\text{def.}(S)}$) і адсорбованих **RDX** ($E_{\text{def.}(RDX)}$) і **НМХ** ($E_{\text{def.}(HMX)}$) для комплексів **RDX**_{адс}, **НМХ**_{адс}, їх аніон-радикалів (ккал/моль)

Структура	ΔE_{ads}	$E_{\text{def.}(RDX)}$	$E_{\text{def.}(S)}$	Структура	ΔE_{ads}	$E_{\text{def.}(HMX)}$	$E_{\text{def.}(S)}$
RDX(a) _{адс}	-13,64	0,30	-0,53	НМХ(a) _{адс}	-15,38	1,06	1,13
RDX(a) _{адс} ^{-•}	-40,77	-1,39	9,00	НМХ(a) _{адс} ^{-•}	-21,91	7,15	8,66
RDX(b) _{адс}	-14,20	0,21	-0,81	НМХ(b) _{адс}	-14,66	0,50	1,47
RDX(b) _{адс} ^{-•}	-36,61	3,95	7,15	НМХ(b) _{адс} ^{-•}	-37,76	1,57	12,71

Розрахована енергія адсорбції **RDX** і **НМХ** знаходиться в діапазоні від -13,64 до -15,38 ккал/моль (табл. 3.27). **НМХ** трохи краще адсорбується на поверхні кварцу, ніж **RDX**. Нітроаміни зв'язуються з поверхнею кварцу водневими зв'язками, утвореними між атомами Оксигену нітрогруп нітроаміну та атомами Гідрогену поверхневих гідроксильних груп, а також між атомами Оксигену поверхні та атомами Гідрогену нітроаміну (рис. 3.7, табл. 3.28).

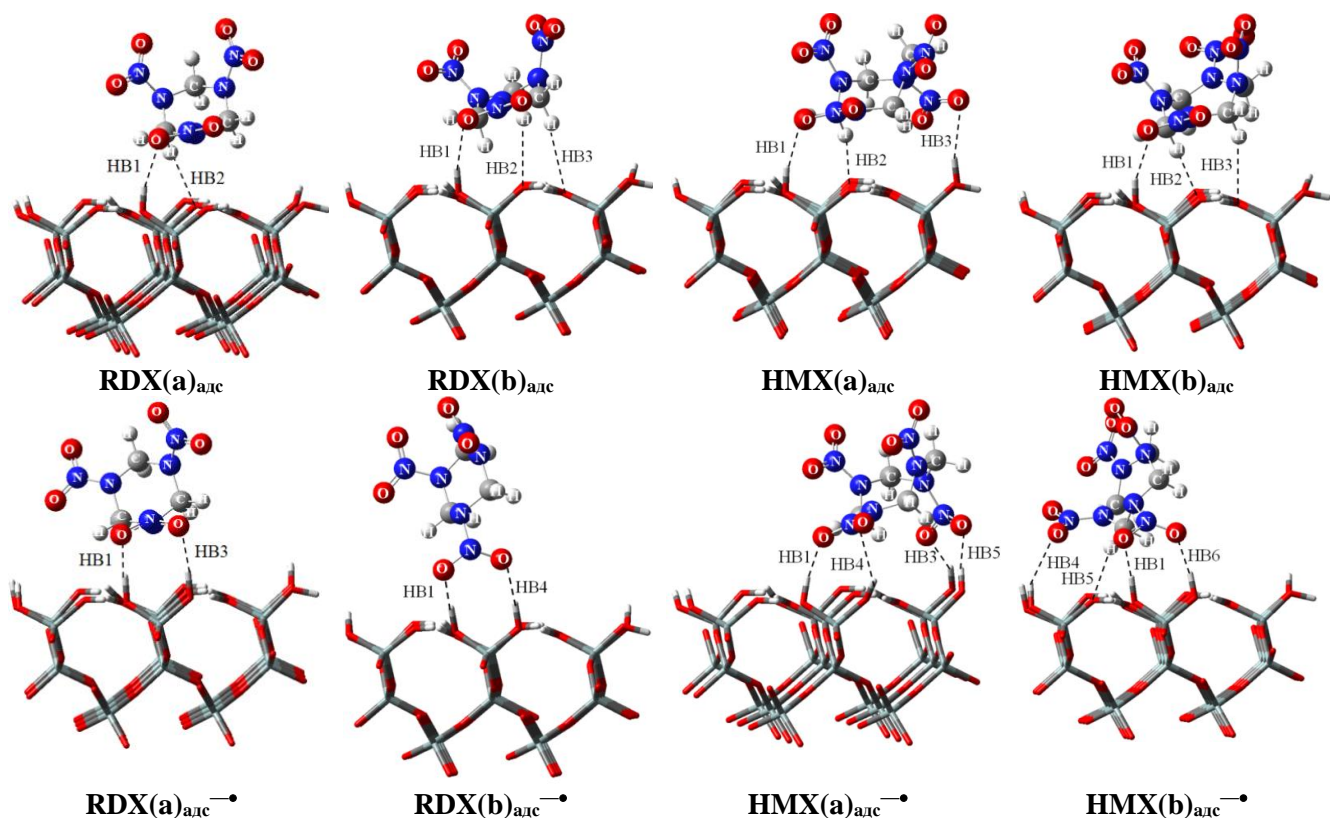


Рис. 3.7 Оптимізовані структури **RDX** та **HMX**, адсорбовані на моделі поверхні α -кварцу (001) та міжмолекулярні водневі зв'язки

Аналіз даних, представлених на рис. 3.7, показує, що загальна орієнтація нітроамінів відносно поверхні кварцу значно змінюється після приєднання електрону. Іонізація також впливає на кількість та міцність водневих зв'язків. Як і очікувалося, в аніон-радикалах електронегативна нітрогрупа орієнтується ближче до поверхні кварцу порівняно з нейтральними комплексами, збільшується міцність зв'язків (у більшості випадків і кількість зв'язків) між атомами Оксигену нітрогруп та атомами Гідрогену поверхні. Іонізація викликає збільшення енергії адсорбції (табл. 3.27). Це означає, що іонізовані нітроаміни сильніше зв'язуються з поверхнею кварцу, ніж нейтральні. Енергія деформації поверхні кварцу $E_{\text{def.}}(S)$ представляє різницю енергій моделі поверхні кварцу в геометрії, оптимізованій з адсорбатом після видалення нітроаміна, та оптимізованої моделі поверхні кварцу. Енергію деформації нітроаміну розраховували як різницю енергії нітроаміну, замороженого

в межах геометрії адсорбованого комплексу, та енергії оптимізованого нітроаміну. Розрахована енергія деформації для нейтральних комплексів поверхні кварцу більша, ніж у нітроамінів (табл. 3.27). Це вказує на більш значну модифікацію геометрії поверхневих гідроксильних груп, ніж зміна геометрії нітроамінів під час адсорбції (рис. 3.7). Процес приєднання електронів викликає збільшення енергії деформації для нітроамінів та поверхні кварцу (табл. 3.27).

Таблиця 3.28

Розраховані у наближенні M05/tzvp геометричні характеристики водневих зв'язків адсорбату-адсорбенту, включаючи відстані $H\cdots Y$, $X\cdots Y$ (Å) та кути $X-H\cdots Y$ (градуси) для адсорбованих $RDX_{адс}$, $HMX_{адс}$, їх аніон-радикалів

Зв'язок	Тип зв'язку	$RDX(a)_{адс}$			$RDX(a)_{адс}^{-\bullet}$		
		$X\cdots H$	$X\cdots Y$	XHY	$X\cdots H$	$X\cdots Y$	XHY
HB1	(N-)O \cdots H-O	1,95	2,84	152,6	1,62	2,60	166,0
HB2	C-H \cdots O	2,39	3,41	155,1	–	–	–
HB3	(N-)O \cdots H-O	–	–	–	1,79	2,75	165,4
		$RDX(b)_{адс}$			$RDX(b)_{адс}^{-\bullet}$		
HB1	(N-)O \cdots H-O	1,92	2,83	156,5	1,59	2,59	175,9
HB2	C-H \cdots O	2,56	3,55	151,8	–	–	–
HB3	C-H \cdots O	2,65	3,70	162,5	–	–	–
HB4	(N-)O \cdots H-O	–	–	–	1,79	2,75	169,1
		$HMX(a)_{адс}$			$HMX(a)_{адс}^{-\bullet}$		
HB1	(N-)O \cdots H-O	2,00	2,87	150,1	1,99	2,88	151,5
HB2	C-H \cdots O	2,26	3,33	166,1	–	–	–
HB3	(N-)O \cdots H-O	2,13	2,99	149,1	1,96	2,86	154,3
HB4	(N-)O \cdots H-O	–	–	–	2,29	2,91	122,1
HB5	(N-)O \cdots H-O	–	–	–	1,78	2,73	167,2
		$HMX(b)_{адс}$			$HMX(b)_{адс}^{-\bullet}$		
HB1	(N-)O \cdots H-O	1,94	2,84	154,6	1,61	2,60	166,4
HB2	C-H \cdots O	2,41	3,49	169,5	–	–	–
HB3	C-H \cdots O	2,53	3,51	149,1	–	–	–
HB4	(N-)O \cdots H-O	–	–	–	2,33	3,18	147,6
HB5	C-H \cdots O	–	–	–	2,22	3,16	144,7
HB6	(N-)O \cdots H-O	–	–	–	1,84	2,78	161,8

Є кілька конформерів **CL-20**. Для дослідження було обрано найбільш стійкий β конформер (рис. 3.8) [317, 318].



Рис. 3.8 Структура β -**CL-20** (а - вид спереду, б - вид зверху)

Для пошуку структур адсорбованих комплексів **CL-20**-кварц молекула нітросполуки була прикріплена до поверхні її вершиною (СН-СН міст), дном (шестичленний цикл) та сторонами (п'яти- і семичленний цикли). Оптимізація декількох комплексів з різною орієнтацією **CL-20** відносно кварца, привела до створення чотирьох стабільних кластерів **CL-20(a)_{адс}**, **CL-20(b)_{адс}**, **CL-20(c)_{адс}** і **CL-20(d)_{адс}** з енергією адсорбції, відповідно, -8,11, -11,00, -9,12 і -6,82 ккал/моль. Найбільш стійкий комплекс відповідає орієнтації шестичленним циклом **CL-20** до поверхні кварцу (рис. 3.9). Адсорбція **CL-20** на поверхні кварцу відбувається шляхом утворення зв'язків $O \cdots H-O$ та $O \cdots H-C$. Ці водневі зв'язки утворюються між атомами Оксигену нітрогрупи молекули **CL-20** (акцептори протонів) та атомами Гідрогену поверхневих гідроксильних груп, а також між атомами Оксигену поверхні (акцептори протонів) та атомами Гідрогену нітросполуки.

Аналіз даних, представлених на рис. 3.9 та табл. 3.29, дозволяє зробити висновок, що після приєднання електрону суттєвої зміни загальної орієнтації нітросполуки відносно поверхні кварцу не відбувається. Найважливіші зміни спостерігаються у довжині водневого зв'язку. Нітросполука орієнтується ближче до поверхні своїми нітрогрупами. Таким чином, довжина зв'язків $O \cdots H-O$ зменшується, а їх міцність збільшується.

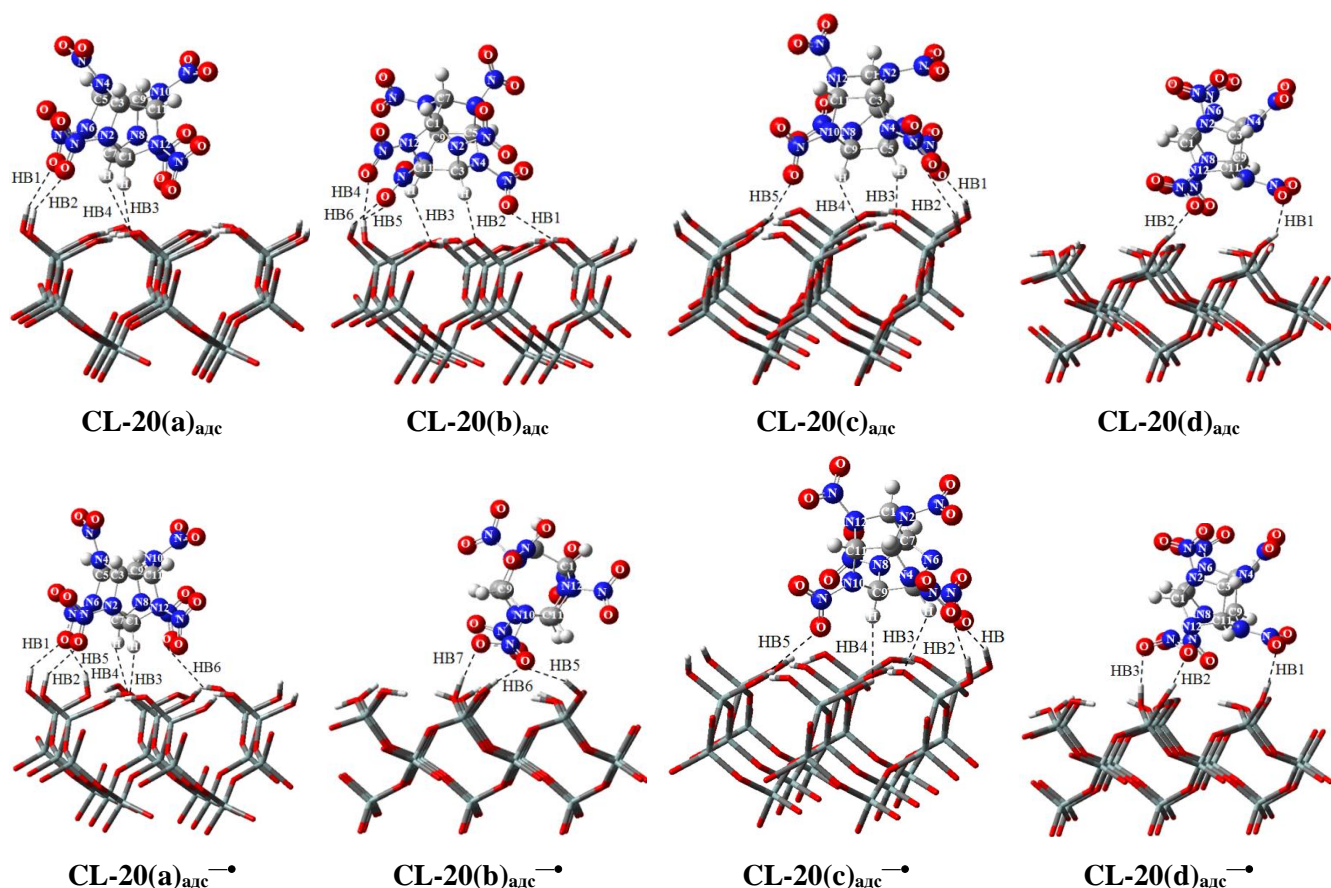


Рис. 3.9 Оптимізовані структури сполуки **CL-20**, адсорбованої на моделі поверхні α -кварцу (001) та міжмолекулярні водневі зв'язки

Для більш глибокого розуміння природи міжмолекулярних взаємодій у комплексах **RDX**_{адс}, **HMX**_{адс} і **CL-20**_{адс} був проведений топологічний аналіз електронної густини, який показав наявність ВСП між атомами Гідрогену груп СН та найближчими атомами Оксигену поверхні С-Н \cdots О, та між атомами Оксигену нітрогрупи і найближчими атомами Гідрогену поверхні О \cdots Н-О (табл. 3.30-3.31). Обчислені властивості електронної густини досліджуваних комплексів показують, що взаємодії між нітроамінами та поверхнею мають низьку електронну густину ρ та позитивний лаплаціан ($\nabla^2\rho > 0$) (табл. 3.29). Ці данні вказують на те, що контакти С-Н \cdots О і (N-)О \cdots Н-О можуть бути класифіковані як взаємодії із замкнутими оболонками, в яких електронна густина сконцентрована у напрямку до ядра та зменшена у міждерній області [307, 308].

Розраховані у наближенні M05/tzvp геометричні характеристики водневих зв'язків комплексу адсорбат-адсорбент, включаючи відстані Н...У і Х...У (Å) та кути ХН...У (градуси) для адсорбованої CL-20, її аніон-радикалу

Зв'язок	Тип зв'язку	X...H	X...Y	XHY	X...H	X...Y	XHY
		CL-20(a)_{адс}			CL-20(a)_{адс}^{-•}		
HB1	(N6N-)O(1)...H-O	2,18	3,09	158,0	2,10	2,90	139,6
HB2	(N2N-)O...H-O	2,27	3,14	151,7	2,17	3,02	147,2
HB3	C1-H... O	2,24	3,12	136,8	2,44	3,27	132,4
HB4	C7-H... O	2,71	3,36	118,1	2,51	3,33	131,3
HB5	(N6N-)O(2)...H-O	–	–	–	1,79	2,72	157,5
HB6	(N8N-)O...H-O	–	–	–	2,64	3,18	115,5
		CL-20(b)_{адс}			CL-20(b)_{адс}^{-•}		
HB1	(N4N-)O...H-O	2,45	2,93	110,5	–	–	–
HB2	C3-H... O	2,50	3,56	165,3	–	–	–
HB3	C11-H... O	2,36	3,21	134,0	–	–	–
HB4	(N12N-)O...H-O	2,30	3,00	129,0	–	–	–
HB5	(N10N-)O...H-O(1)	2,52	3,21	129,8	1,96	2,88	157,3
HB6	(N10N-)O...H-O(2)	2,53	3,44	157,3	1,97	2,92	164,6
HB7	(N10N-)O...H-O(3)	–	–	–	1,69	2,67	168,1
		CL-20(c)_{адс}			CL-20(c)_{адс}^{-•}		
HB1	(N6N-)O...H-O	2,18	3,10	159,7	1,84	2,79	162,9
HB2	(N4N-)O...H-O	2,24	3,00	135,3	2,04	2,99	168,5
HB3	C5-H... O	2,24	3,20	145,9	2,67	3,44	127,0
HB4	C9-H... O	2,45	3,37	141,5	2,58	3,64	166,7
HB5	(N10N-)O...H-O	2,64	3,26	122,5	2,71	3,26	124,9
		CL-20(d)_{адс}			CL-20(d)_{адс}^{-•}		
HB1	(N10N-)O...H-O	2,22	3,01	139,5	1,96	2,91	169,9
HB2	(N12N-)O(1)...H-O	2,40	3,29	154,2	1,93	2,88	166,1
HB3	(N12N-)O(2)...H-O	–	–	–	1,78	2,75	172,1

Позитивне значення енергії електронної густини ($H > 0$) (табл. 3.30-3.31) вказує на нековалентні взаємодії, тоді як негативні значення H означають, що ці взаємодії частково ковалентні. Енергія зв'язку взаємодій, обчислена за формулою Еспінози, коливається від $-0,63$ ккал/моль для C-H...O зв'язку до $-19,80$ ккал/моль для (N-)O...H-O зв'язку. Значення енергії показують, що приєднання електрону викликає збільшення сили водневих зв'язків між нітроамінами та поверхнею, тобто сприяє зв'язуванню нітросполуки з кварцем.

Топологічні параметри адсорбованих $\text{RDX}_{\text{адс}}$, $\text{HMX}_{\text{адс}}$, їх аніон-радикалів

Зв'язок	Тип зв'язку	$\rho, e \cdot \text{Å}^{-3}$	$\nabla^2 \rho, e \cdot \text{Å}^{-5}$	H, au	E, ккал/моль
$\text{RDX}(\text{a})_{\text{адс}}$					
НВ1	(N-)O...H-O	0,0216	0,0887	0,0023	-5,52
НВ2	C-H...O	0,0108	0,0397	0,0020	-1,85
$\text{RDX}(\text{a})_{\text{адс}}^{\ominus \bullet}$					
НВ1	(N-)O...H-O	0,0551	0,1361	-0,0127	-18,67
НВ3	(N-)O...H-O	0,0320	0,1020	-0,0015	-8,97
$\text{RDX}(\text{b})_{\text{адс}}$					
НВ1	(N-)O...H-O	0,0236	0,0932	0,0017	-6,21
НВ2	C-H...O	0,0074	0,0271	0,0014	-1,22
НВ3	C-H...O	0,0061	0,0214	0,0011	-0,97
$\text{RDX}(\text{b})_{\text{адс}}^{\ominus \bullet}$					
НВ1	(N-)O...H-O	0,0579	0,1370	-0,0144	-19,80
НВ4	(N-)O...H-O	0,0349	0,1113	-0,0025	-10,32
$\text{HMX}(\text{a})_{\text{адс}}$					
НВ1	(N-)O...H-O	0,0193	0,0813	0,0027	-4,71
НВ2	C-H...O	0,0137	0,0512	0,0024	-2,51
НВ3	(N-)O...H-O	0,0144	0,0639	0,0031	-3,11
$\text{HMX}(\text{a})_{\text{адс}}^{\ominus \bullet}$					
НВ1	(N-)O...H-O	0,0198	0,0780	0,0024	-4,61
НВ3	(N-)O...H-O	0,0238	0,0874	0,0014	-5,99
НВ4	(N-)O...H-O	0,0127	0,0592	0,0030	-2,76
НВ5	(N-)O...H-O	0,0345	0,1124	-0,0023	-10,29
$\text{HMX}(\text{b})_{\text{адс}}$					
НВ1	(N-)O...H-O	0,0225	0,0900	0,0020	-5,80
НВ2	C-H...O	0,0106	0,0374	0,0018	-1,79
НВ3	C-H...O	0,0079	0,0015	0,0289	-1,35
$\text{HMX}(\text{b})_{\text{адс}}^{\ominus \bullet}$					
НВ1	(N-)O...H-O	0,0557	0,1326	-0,0132	-18,70
НВ4	(N-)O...H-O	0,0085	0,0382	0,0024	-1,51
НВ5	C-H...O	0,0146	0,0616	0,0028	-3,11
НВ6	(N-)O...H-O	0,0309	0,1017	-0,0010	-8,57

Зменшення відстані між взаємодіючими атомами добре експонентно корелює зі збільшенням електронної густини у ВСП з коефіцієнтом кореляції 0,96 (рис. 3.10). Існує також хороша кореляція між енергією взаємодії та електронною густиною у ВСП з коефіцієнтом кореляції 0,99 (рис. 3.10).

Топологічні параметри адсорбованої CL-20, її аніон-радикалу

Зв'язок	Тип зв'язку	$\rho, e \cdot \text{Å}^{-3}$	$\nabla^2 \rho, e \cdot \text{Å}^{-5}$	H, au	E, ккал/моль
	CL-20(a)_{адс}				
HB1	(N6N-)O(1)···H-O	0,0107	0,0528	0,0030	-2,26
HB2	(N2N-)O···H-O	0,0096	0,0443	0,0026	-1,85
HB3	C1-H···O	0,0144	0,0588	0,0027	-2,95
HB4	C7-H···O	0,0058	0,0254	0,0014	-1,10
	CL-20(a)_{адс}[•]				
HB1	(N6N-)O(1)···H-O	0,0164	0,0699	0,0028	-3,77
HB2	(N2N-)O···H-O	0,0131	0,0581	0,0029	-2,73
HB3	C1-H···O	0,0093	0,0384	0,0021	-1,73
HB4	C7-H···O	0,0085	0,0340	0,0017	-1,60
HB5	(N6N-)O(2)···H-O	0,0346	0,1137	-0,0022	-10,26
HB6	(N8N-)O···H-O	0,0050	0,0247	0,0016	-0,91
	CL-20(b)_{адс}				
HB1	(N4N-)O···H-O	0,0085	0,0453	0,0028	-1,79
HB2	C3-H···O	0,0074	0,0290	0,0017	-1,19
HB3	C11-H···O	0,0116	0,0450	0,0022	-2,13
HB4	(N12N-)O···H-O	0,0093	0,0472	0,0028	-1,98
HB5	(N10N-)O···H-O(1)	0,0063	0,0290	0,0018	-1,16
HB6	(N10N-)O···H-O(2)	0,0059	0,0233	0,0015	-0,91
	CL-20(b)_{адс}[•]				
HB5	(N10N-)O···H-O(1)	0,0236	0,0844	0,0013	-5,80
HB6	(N10N-)O···H-O(2)	0,0232	0,0806	0,0013	-5,52
HB7	(N10N-)O···H-O(3)	0,0451	0,1274	-0,0071	-14,43
	CL-20(c)_{адс}				
HB1	(N6N-)O···H-O	0,0130	0,0553	0,0029	-2,54
HB2	(N4N-)O···H-O	0,0099	0,0506	0,0028	-2,16
HB3	C5-H···O	0,0144	0,0558	0,0025	-2,79
HB4	C9-H···O	0,0093	0,0359	0,0019	-1,63
HB5	(N10N-)O···H-O	0,0040	0,0205	0,0014	-0,72
	CL-20(c)_{адс}[•]				
HB1	(N6N-)O···H-O	0,0307	0,0995	-0,0010	-8,47
HB2	(N4N-)O···H-O	0,0148	0,0713	0,0033	-3,51
HB3	C5-H···O	0,0065	0,0024	0,0013	-1,13
HB4	C9-H···O	0,0066	0,0248	0,0014	-1,07
HB5	(N10N-)O···H-O	0,0038	0,0176	0,0012	-0,63
	CL-20(d)_{адс}				
HB1	(N10N-)O···H-O	0,0113	0,0538	0,0029	-2,45
HB2	(N12N-)O(1)···H-O	0,0078	0,0333	0,0021	-1,32
	CL-20(d)_{адс}[•]				
HB1	(N10N-)O···H-O	0,0198	0,0843	0,0026	-4,96
HB2	(N12N-)O(1)···H-O	0,0254	0,0871	0,0008	-6,34
HB3	(N12N-)O(2)···H-O	0,0364	0,1083	-0,0033	-10,57

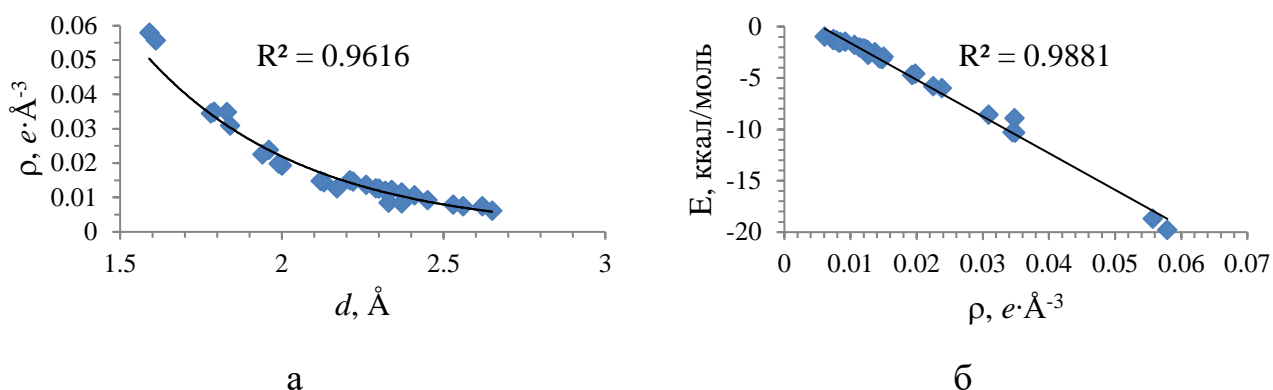


Рис. 3.10 Кореляція між (а) електронною густиною у ВСР і довжиною зв'язку, (б) енергією взаємодії та електронною густиною у ВСР для досліджуваних адсорбційних комплексів

3.2.2.2 Здатність до відновлення адсорбованих нітроамінів

Розраховані спорідненість до електрону, вільна енергія Гіббса відновлення та потенціал відновлення нітроамінів наведені у табл. 3.32. Близькі значення вільної енергії Гіббса відновлення та спорідненості до електрону свідчать про незначний внесок терму ентропії $T\Delta S$ у вільну енергію Гіббса відновної трансформації. Аналіз табл. 3.32 показує, що відновні властивості залежать від конформації **RDX** і **HMX**.

Таблиця 3.32

Спорідненість до електрону, вільна енергія Гіббса відновлення та потенціал відновлення **RDX**, **HMX** та **CL-20**, обчислені у наближеннях **M05/tzvp** та **SMD(UFF)/PCM(Pauling)/M05/tzvp//M05/tzvp**

Тип	EA, eV			ΔG_{red}^0 , eV			E_{red}^0 , eV	
	газ	адс	розч	газ	адс	розч	адс	розч
RDX(a)	-0,87	-2,05	-3,22	-0,88	-1,97	-3,26	-2,39	-1,10 (експ. -0,55) [132]
RDX(b)	-1,01	-1,98	-3,31	-1,04	-2,05	-3,25	-2,31	-1,11
HMX(a)	-1,84	-2,12	-3,64	-2,00	-1,97	-3,73	-2,39	-0,63 (експ. -0,66) [132]
HMX(b)	-0,97	-1,97	-2,49	-1,05	-1,84	-2,36	-2,53	-2,00
CL-20(a)	-1,60	-2,53	-3,95	-1,60	-2,63	-3,88	-1,73	-0,48 (експ. -0,39) [132]
CL-20(b)		-2,30			-2,41		-1,95	
CL-20(c)		-2,18			-2,29		-2,07	
CL-20(d)		-2,61			-2,73		-1,63	

Розраховані дані показують, що розчинення у воді більше зменшує газофазну енергію приєднання електрону, ніж адсорбція. Це означає, що розчинення більше полегшує відновну трансформацію нітроамінів, ніж адсорбція. Як результат, адсорбовані види будуть більш стійкими до перетворень шляхом відновлення, ніж розчинені. Подібна тенденція спостерігалася і для нітроароматичних сполук.

3.2.2.3 Адсорбція CL-20 органічною речовиною ґрунту

Змодельовано структури адсорбованих комплексів, утворених **CL-20** та органічною речовиною ґрунту, взятою як мономер моделі леонардітової гумінової кислоти (**LHA**), обмежений 31 атомами Карбону з формулою $C_{31}H_{24}O_{12}$ [319]. Ця модель, що містить три карбоксильні групи, одну фенольну групу та структуру хінону, які є важливими складовими гумінових речовин, була показана дуже перспективним інструментом для прогнозу сорбції на органічній речовині ґрунту [319, 320]. Слід зазначити, що як нейтральна **LHA**, так і її депротонована форма (рис. 3.11), використовувались у дослідженні, оскільки наявні експериментальні підтвердження існування протонованих/депротонованих форм гумінових кислот за природних умов [321].

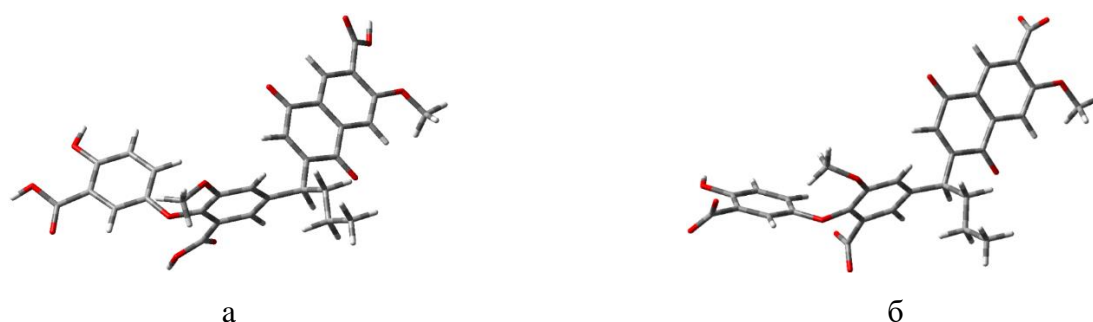


Рис. 3.11 Оптимізовані у наближенні M05/tzvp структури **LHA**(a) і депротонованої форми **LHA**(b)

Структури адсорбованих комплексів **CL-20-LHA** були оптимізовані у наближенні M05/tzvp. Комплекси **CL-20** з нейтральною **LHA** виявились нестабільними, тоді як аніонна форма **LHA** легко зв'язує **CL-20**. Оптимізація

декількох комплексів з різною орієнтацією **CL-20** привела до появи двох стабільних кластерів **CL-20-LHA(a)³⁻**, **CL-20-LHA(b)³⁻**, з енергією адсорбції, відповідно, - 32,81, і - 26,04 ккал/моль (рис. 3.12, табл. 3.33) [278].

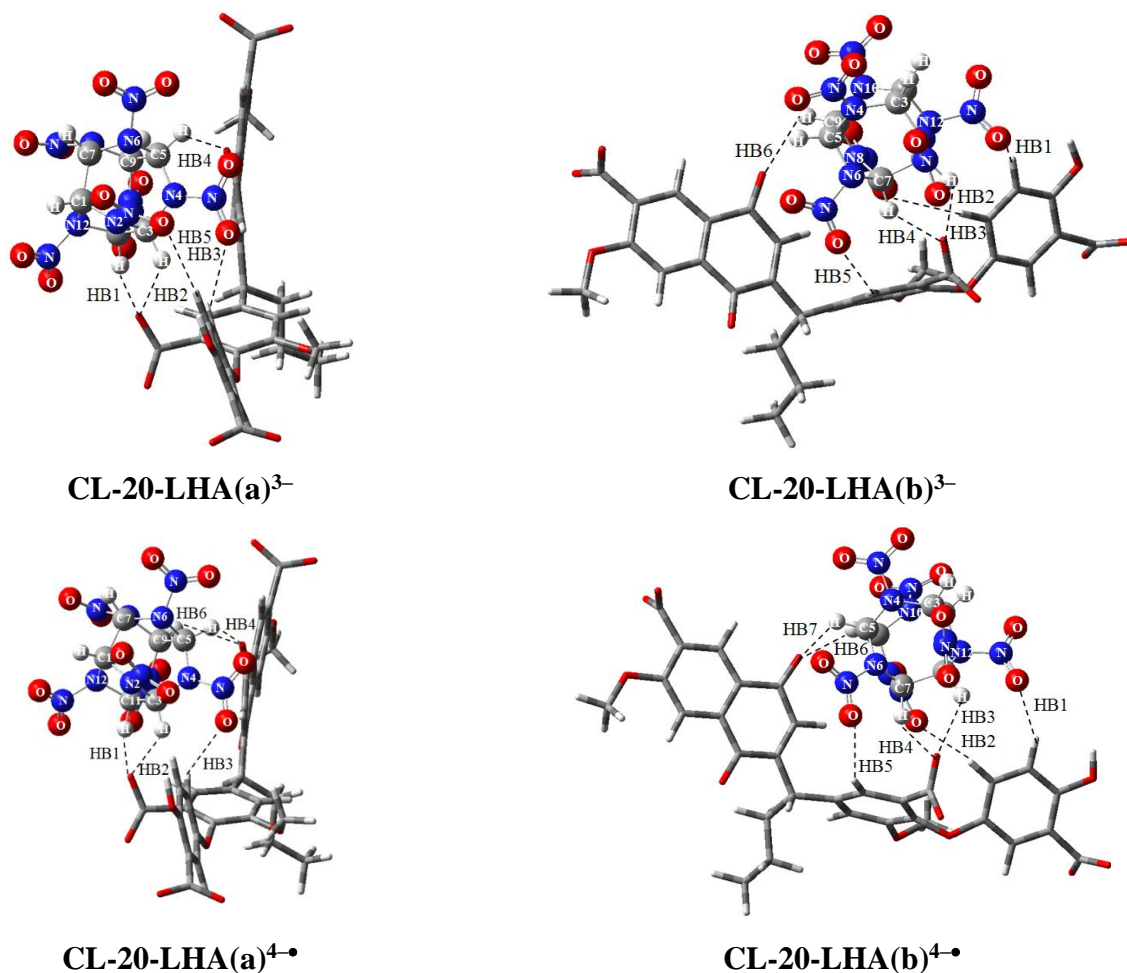


Рис. 3.12 Оптимізовані структури адсорбованої **CL-20** на депротонованій **LHA** та міжмолекулярні водневі зв'язки

Таблиця 3.33

Розраховані у наближенні M05/tzvp енергії адсорбції (ΔE_{ads}), енергії деформації депротонованої **LHA ($E_{\text{def.}}(\text{LHA})$) та адсорбованої **CL-20** ($E_{\text{def.}}(\text{CL-20})$) (ккал/моль)**

Структура	ΔE_{ads}	$E_{\text{def.}}(\text{CL-20})$	$E_{\text{def.}}(\text{LHA})$
CL-20-LHA(a)³⁻	-32,81	4,16	5,04
CL-20-LHA(b)³⁻	-26,04	4,21	4,97

Адсорбція **CL-20** на депротонованій **LHA** відбувається шляхом утворення водневих зв'язків між атомами Оксигену нітрогрупи молекули **CL-20** (акцептори протонів) та ароматичними атомами Гідрогену **LHA**, а також між атомами Оксигену депротонованої карбоксильної групи і фрагментом хінону у **LHA** (акцептори протонів) та атомами Гідрогену групи СН у **CL-20** (рис. 3.12). Розрахована енергія деформації більша для депротонованої **LHA**, ніж для **CL-20** (табл. 3.33). Структури комплексів після іонізації показані на рис. 3.12. Іон-радикали **CL-20-LHA(a)^{4•-}** і **CL-20-LHA(b)^{4•-}** утворюються після приєднання електрону. Аналіз даних, представлених на рис. 3.12 та табл. 3.34, дозволяє зробити висновок, що після приєднання електрону не відбувається суттєвої зміни загальної орієнтації нітросполуки та депротонованої **LHA**, однак іонізація комплексів приводить до незначної зміни довжини водневих зв'язків.

Таблиця 3.34

Розраховані у наближенні M05/tzvp геометричні характеристики водневих зв'язків адсорбату-адсорбенту, включаючи відстані Н...У і Х...У (Å) та кути ХН...У (градуси) для комплексів CL-20-LHA(a) і CL-20-LHA(b)

Зв'язок	Тип зв'язку	X...H	X...Y	XHY	X...H	X...Y	XHY
		CL-20-LHA(a)³⁻			CL-20-LHA(a)^{4•-}		
HB1	C11-H...OOC	2,05	2,83	125,6	2,11	2,89	126,3
HB2	C3-H...OOC	2,07	2,83	124,6	2,10	2,88	126,6
HB3	(N4N-)O...H-C _{Ar}	2,60	3,53	144,5	2,61	3,55	144,2
HB4	C5-H...O=C	2,45	3,04	112,4	2,17	2,87	120,1
HB5	C9-H...O=C	–	–	–	–	–	–
HB6	(N2N-)O...H-C _{Ar}	–	–	–	2,48	3,04	110,5
		CL-20-LHA(b)³⁻			CL-20-LHA(b)^{4•-}		
HB1	(N12N-)O...H-C _{Ar}	–	–	–	2,60	3,54	143,7
HB2	(N8N-)O...H-C _{Ar}	2,57	3,50	143,3	2,61	3,46	134,9
HB3	C1-H...OOC	2,09	2,89	128,0	2,32	3,06	123,1
HB4	C7-H...OOC	1,99	2,86	133,0	1,97	2,89	139,3
HB5	(N6N-)O...H-C _{Ar}	2,54	3,40	135,1	2,56	3,45	137,8
HB6	C9-H...O=C	2,45	3,09	116,4	2,21	2,85	115,1
HB7	C5-H...O=C	–	–	–	2,45	2,98	109,0

Для більш глибокого розуміння природи міжмолекулярних взаємодій у комплексах **CL-20** з депротонованою **LHA** було проведено топологічний аналіз їх електронної густини (табл. 3.35), який показав наявність ВСП між атомами Гідрогену групи СН та найближчим Оксигеном депротонованої карбоксильної групи (C-H \cdots OOC) або Оксигеном фрагменту хінону (C-H \cdots O=C), а також між Оксигеном нітрогрупи та найближчими ароматичними Гідрогенами **LHA** (NO \cdots H-C_{Ar}).

Таблиця 3.35

Топологічні параметри (електронна густина (ρ), лаплагіан електронної густини ($\nabla^2\rho$) та енергія електронної густини (H)) для адсорбованих комплексів CL-20-LHA

Зв'язок	Тип зв'язку	ρ , $e \cdot \text{Å}^{-3}$	$\nabla^2\rho$, $e \cdot \text{Å}^{-5}$	H, au	Зв'язок	Тип зв'язку	ρ , $e \cdot \text{Å}^{-3}$	$\nabla^2\rho$, $e \cdot \text{Å}^{-5}$	H, au
CL-20-LHA(a)³⁻					CL-20-LHA(b)³⁻				
HB1	C11-H \cdots O	0,0221	0,0899	0,0025	HB2	(N8N-)O \cdots H-C _{Ar}	0,0061	0,0257	0,0014
HB2	C3-H \cdots O	0,0224	0,0877	0,0024	HB3	C1-H \cdots OOC	0,0189	0,0825	0,0029
HB3	(N4N-)O \cdots H-C	0,0058	0,0243	0,0014	HB4	C7-H \cdots OOC	0,0254	0,0959	0,0018
HB4	C5-H \cdots O	0,0091	0,0427	0,0022	HB5	(N6N-)O \cdots H-C _{Ar}	0,0067	0,0291	0,0016
					HB6	C9-H \cdots O=C	0,0088	0,0409	0,0022
CL-20-LHA(a)^{4•}					CL-20-LHA(b)^{4•}				
HB1	C11-H \cdots O	0,0195	0,0795	0,0026	HB1	(N12N-)O \cdots H-C _{Ar}	0,0057	0,0233	0,0013
HB2	C3-H \cdots O	0,0212	0,0818	0,0024	HB2	(N8N-)O \cdots H-C _{Ar}	0,0057	0,0246	0,0014
HB3	(N4N-)O \cdots H-C	0,0056	0,0235	0,0013	HB3	C1-H \cdots OOC	0,0116	0,0524	0,0025
HB4	C5-H \cdots O	0,0173	0,0737	0,0028	HB4	C7-H \cdots OOC	0,0265	0,0971	0,0015
HB6	(N2N-)O \cdots H-C	0,0101	0,0425	0,0019	HB5	(N6N-)O \cdots H-C _{Ar}	0,0065	0,0274	0,0015
					HB6	C9-H \cdots O=C	0,0164	0,0709	0,0028
					HB7	C5-H \cdots O=C	0,0106	0,0463	0,0021

Обчислені властивості електронної густини досліджуваних комплексів показують, що взаємодія між **CL-20** та депротонованою **LHA** характеризується низькою електронною густиною ρ та позитивним лаплагіаном ($\nabla^2\rho > 0$) (табл. 3.35). Ці значення вказують на те, що контакти C-H \cdots OOC, C-H \cdots O=C і NO \cdots H-C_{Ar} можуть

бути класифіковані як взаємодії із замкнутими оболонками, в яких електронна густина сконцентрована у напрямку до ядра та зменшена у міжядерній області [309, 310]. Позитивні значення енергії електронної густини ($N > 0$) вказують на нековалентні взаємодії. Обчислені топологічні характеристики схожі з тими, що повідомлені для водневих зв'язків C-H...O [305, 309, 310, 322]. Показано, що електронна густина у ВСП експонентно корелює з довжиною зв'язку (рис. 3.13).

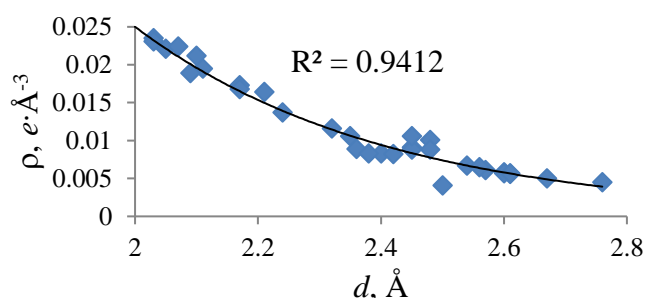


Рис. 3.13 Графік кореляції між електронною густиною у ВСП та довжиною зв'язку для досліджених комплексів

Спроба обчислити окисно-відновні властивості **CL-20**, адсорбованої на депротонованій **LHA**, не була успішною через те, що виявлено локалізацію неспареного електрона на **LHA** (рис. 3.14). Тому ми припускаємо, що **CL-20**, адсорбований гуміновими кислотами, стійкий до окисно-відновних перетворень. Очікується, що цей результат пов'язаний з експериментальним фактом, що деградація **CL-20** у ґрунті знижена. Однак десорбція та розчинення у воді зберігає здатність **CL-20** відновлюватися, як видно з представлених даних (табл. 3.32).

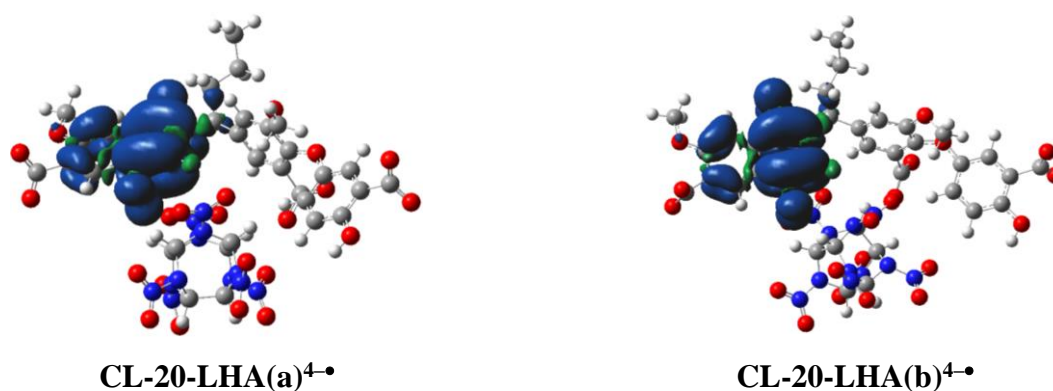


Рис. 3.14 Діаграми електронної спінової густини для комплексів **CL-20-LHA(a)** і **CL-20-LHA(b)**

3.3 Відновлення нітросполук у навколишньому середовищі

Розрахунок потенціалу відновлення нітросполук – це лише частина необхідної роботи у моделюванні поведінки нітросполук у навколишньому середовищі. Потрібна ще одна напівреакція, яка бере участь в окисно-відновному процесі. Остання напівреакція, зазвичай, пов'язана з відновленням або перехідними металами, наприклад ферумвмісними сполуками, або природними органічними гуміновими кислотами (абіотичне відновлення). Можливий також і біотичний шлях відновної трансформації нітросполук за допомогою нітроредуктаз мікроорганізмів.

3.3.1 Відновлення сполуками Феруму

Численні експериментальні дослідження вказують на реакційну здатність Феруму (II), зв'язаного з різними оксидними мінералами (“поверхнево зв'язаний Fe(II)”), а також розчиненого Fe(II)_{гідр} для відновлення неорганічних та органічних речовин-забруднювачів [323, 324]. Наприклад, було виявлено, що поверхнево зв'язаний Fe(II) різко підвищує швидкість трансформації багатьох нітроароматичних сполук [101, 325, 326]. Залежно від типу мінералу та від складу розчину (особливо рН), спостерігалися різні швидкості трансформації і, в деяких випадках, утворення різних продуктів трансформації для даного органічного забруднювача [327]. Враховуючи, що поверхнево зв'язаний Fe(II) може постійно регенеруватися на поверхні, наприклад, шляхом мікробного відновлення Феруму, це один із найпотужніших природних медіаторів для відновного перетворення речовин-забруднювачів [328, 329].

На жаль, обчислювальне прогнозування окисно-відновних потенціалів для металів все ще є складним завданням. Показано, що термодинамічний цикл є ненадійним при моделюванні комплексів перехідних металів [330, 331]. Перше джерело помилок у цьому випадку – це моделі континууму, які не мають чіткого опису розчинника. Їх умови кавітації та диспергування є основними факторами, що сприяють цьому. Крім того, перенесення заряду також сильно занижене. Знайдено, що для точного моделювання окисно-відновних характеристик іонів 3d-перехідних

металів у водних розчинах на додаток до моделі континууму необхідне врахування двох гідратних оболонок [332].

Інше джерело невизначеностей – сама природа теорії функціоналу густини. Тому вибір “правильної” комбінації конкретного функціоналу та базисного набору має велике значення [333-336]. Навіть B3LYP, доповнений термом емпіричної корекції для відтворення точних окисно-відновних потенціалів комплексів Феруму, Мангану та Ніколю, не завжди дає точні результати [337].

Нарешті, з структурної точки зору точна природа металевого центру, особливо поверхнево зв’язаного Fe(II), невідома. Оксид/гідроксиди Феруму (II) багаті на нестехіометричні сполуки, а співвідношення елементів Феруму та Оксигену може різко змінюватися. Таким чином, відновлювальні властивості також будуть різними. Тому, щоб передбачити, який тип Феруму зможе відновити розглянутий набір сполук, ми вирішили використати широкі наявні експериментальні електрохімічні дані замість обчислень. Одне з можливих рішень – застосувати добре відомі діаграми Пурбе [338].

На рис. 3.15 представлена спрощена діаграма Пурбе системи Ферум-вода за стандартних умов. Діаграма Пурбе показує взаємозв’язок між типом сполук Феруму, рН та окисно-відновним потенціалом для системи Ферум-вода. Наприклад, для розчину за рН 10 з окисно-відновним потенціалом 0 мВ, домінуючою формою феруму є Fe₂O₃. Горизонтальні червоні лінії позначають потенціали відновлення окремих нітросполук (рис. 3.15) [270-274]. **TNT** має найбільший потенціал відновлення серед досліджених нітросполук, **ANTA** – найменший. Всі інші нітросполуки посередині. З діаграми видно, що всі сполуки, крім **ANTA**, можна відновити металевим залізом Fe⁰. Ферум (II) гідроксид здатний відновлювати **TNT**, **DNT** і навіть **RDX** за дуже високого рН. Змішаний оксид Феруму (II, III) забезпечує достатній відновний потенціал для **TNT**. Наявні експериментальні дані повністю підтримують цю картину. Пряме відновлення **TNT** водним Fe²⁺ не відбувається [100, 101, 103, 290]. Однак **TNT** швидко трансформується за природних рівнів рН за допомогою Fe(OH)⁺ або Fe(OH)₂ [100]. Зокрема, Fe(II) легко відновлює

монозаміщені нітробензени до відповідних анілінів [290]. За дуже високого рН~14 розчинений іон HFeO_2^- (або $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$) дуже ефективно відновлює майже всі нітросполуки. Однак згідно з цією діаграмою пара Fe(II)/Fe(III) та металеве залізо не здатні відновлювати ANTA за будь-якого рН.

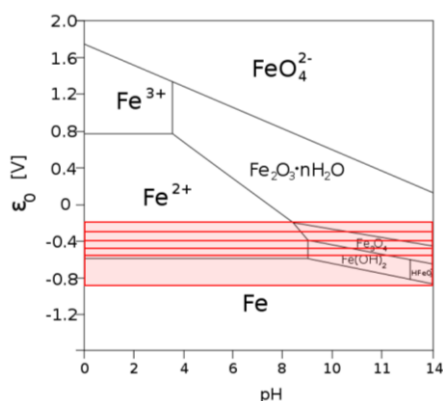


Рис. 3.15 Діаграма Пурбе для системи Ферум-вода за 298 К і 1 атм. Виділена область позначає діапазон потенціалу відновлення для розглянутих нітросполук. Горизонтальні лінії позначають (починаючи зверху): TNT, CL-20, DNT, DNAN, RDX, HMX, ANTA

Пара Fe(II)/Fe(III) та металеве залізо не здатні відновлювати CL-20 в природних умовах за нейтрального рН. Експериментальні дані повністю підтверджують обчислені дані, свідчать про те, що Fe^0 та іони Fe^{2+} не відповідають за деградацію CL-20 [245]. У лужних умовах (рН>9) ферум (II) гідроксид здатний відновлювати CL-20, тоді як змішаний ферум (II, III) оксид забезпечує достатній відновний потенціал для CL-20 за високого рН>11. Молекула CL-20 також зазнає аеробної та анаеробної біотрансформації, головним чином, ферментом, що каталізує одноелектронне відновлення, утворюючи аніон-радикал CL-20, який з часом зазнає спонтанного денітрування, розщеплення циклу та розкладання до кінцевих продуктів [203].

Обговорене вище, в принципі, може бути поширено на будь-яку систему забруднювачів та металів. Варто зазначити, що діаграма забезпечує принципову термодинамічну можливість конкретного процесу. Це сприяє дуже ефективному

прогнозуванню поведінки речовин-забруднювачів у навколишньому середовищі, вибору відповідного відновника, розрізнення видів Fe(II) різної реакційної здатності щодо відновлення речовин-забруднювачів та звуження діапазону експериментальних умов для випробування.

3.3.2 Гідролітична деградація аніон-радикалів нітроароматичних сполук

Дослідження можливості самодеградації аніон-радикалів **DNAN** і **NTO** у водному розчині проведено у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p). Різні шляхи перетворення аніон-радикалу **DNAN** представлені на рис. 3.16 разом із діаграмами вільної енергії Гіббса. Значення для вільної енергії Гіббса активації та вільної енергії Гіббса реакції наведені в табл. 3.36. Змодельовано процеси виділення нітрит-іону, приєднання протону від молекули води, заміщення нітрогрупи гідроксильною групою. Одержані результати показують, що аніон-радикал **DNAN** не може легко піддаватися самодеградації у водному розчині. Для елімінування нітрит-іонів потрібно більше 40 ккал/моль енергії активації. До того ж даний процес приводить до нестійких радикалів **DNAN_INT_1** та **DNAN_INT_2**. Ці радикали на 22 і 28 ккал/моль менш стабільні, ніж початковий аніон-радикал **DNAN**. Приєднання протону від молекули води відбувається без енергетичного бар'єру, однак це приводить до утворення радикалів **DNAN_INT_3** і **DNAN_INT_4**, які на 28 і 30 ккал/моль менш стабільні, ніж початковий аніон-радикал **DNAN**. Для заміщення нітрогрупи гідроксильною групою при взаємодії з молекулою води потрібно більше 60 ккал/моль енергії активації. Розкладання аніон-радикалу **DNAN** шляхом елімінування метокси-аніону також не відбуватиметься через наявність високої енергії активації 67,02 ккал/моль. Однак заміщення метоксигрупи гідроксильною групою має менший енергетичний бар'єр (41,53 ккал/моль) і приводить до більш стабільного 2,4-динітрофенольного аніон-радикалу **DNAN_INT_7**.

На основі одержаних результатів можна передбачити, що жоден із цих шляхів деградації аніон-радикалу **DNAN** не є енергетично сприятливим. Таким чином,

перетворення аніон-радикалу **DNAN** у водному розчині потребує специфічних умов, наприклад, фотоопромінення, наявності сильних відновників або окисників.

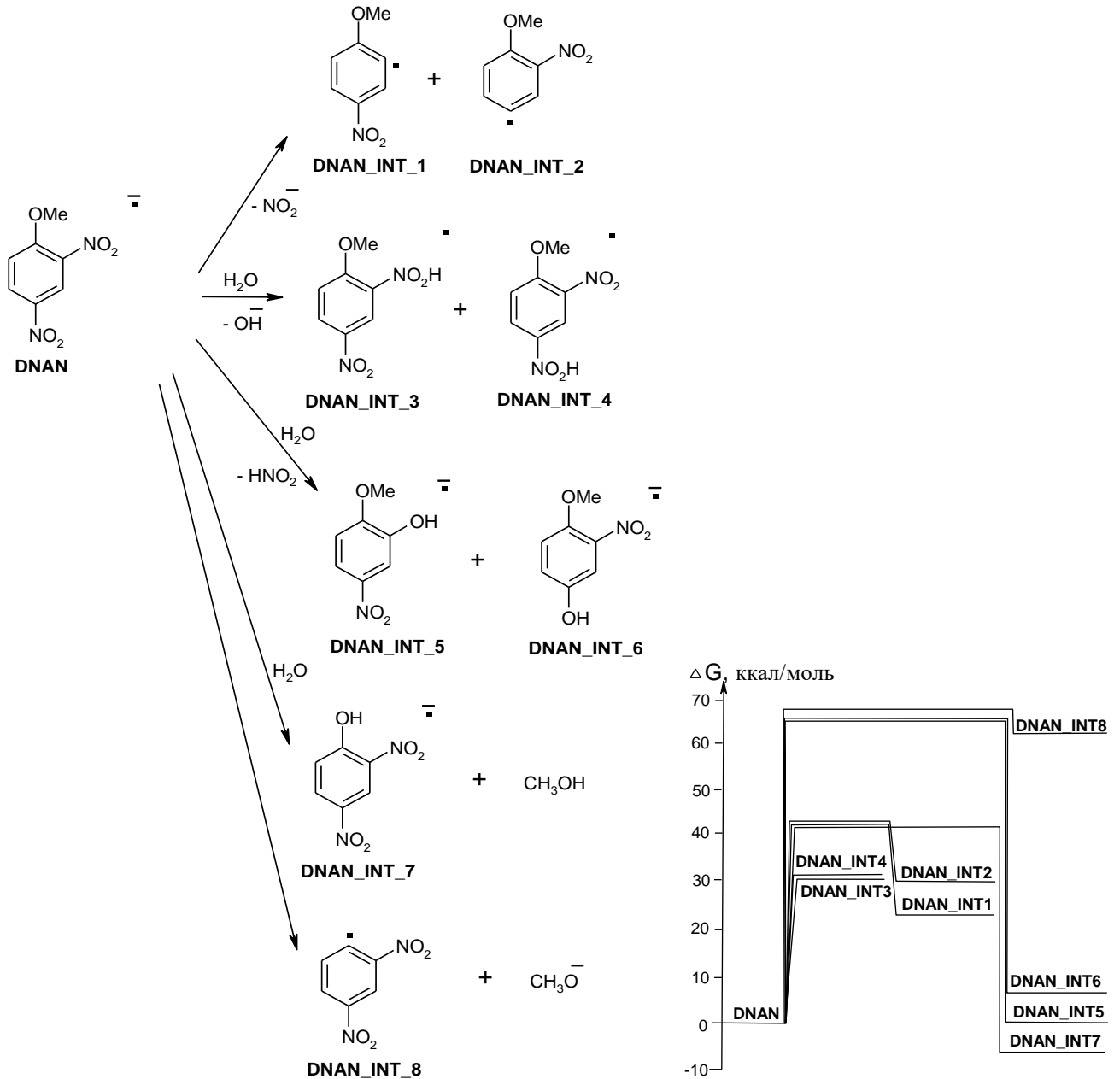


Рис. 3.16 Змодельовані шляхи самодеградації аніон-радикалу **DNAN** у водному розчині разом із відповідною діаграмою вільної енергії Гіббса

Таблиця 3.36

Розрахована у наближенні РСМ(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) вільна енергія Гіббса активації та вільна енергія Гіббса реакції для самодеградації аніон-радикалу DNAN у водному розчині, ккал/моль

Реакція	Енергія Гіббса активації	Енергія Гіббса реакції
$\text{DNAN}^{\bullet} \rightarrow \text{DNAN_INT_1} + \text{NO}_2^-$	42,19	21,88
$\text{DNAN}^{\bullet} \rightarrow \text{DNAN_INT_2} + \text{NO}_2^-$	43,12	28,07
$\text{DNAN}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DNAN_INT_3} + \text{OH}^-$	-	27,85
$\text{DNAN}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DNAN_INT_4} + \text{OH}^-$	-	29,68
$\text{DNAN}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DNAN_INT_5} + \text{HNO}_2$	62,15	-2,77
$\text{DNAN}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DNAN_INT_6} + \text{HNO}_2$	69,27	4,61
$\text{DNAN}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DNAN_INT_7} + \text{CH}_3\text{OH}$	41,53	-7,84
$\text{DNAN}^{\bullet} \rightarrow \text{DNAN_INT_8} + \text{CH}_3\text{O}^-$	67,02	60,78

Схема різних шляхів перетворення аніон-радикалу **НТО** наведена на рис. 3.17 разом із діаграмами вільної енергії Гіббса. Значення вільної енергії Гіббса активації та вільної енергії Гіббса реакції наведені в табл. 3.37. Поведінка аніон-радикалу **НТО** подібна до поведінки аніон-радикалу **DNAN**. Відщеплення нітрит-іону потребує більше 41 ккал/моль енергії активації та приводить до нестійкого радикалу **НТО_INT_1**, який на 32 ккал/моль менш стабільний, ніж початковий аніон-радикал **НТО**. Приєднання протону від молекули води до нітрогрупи аніон-радикалу **НТО** приводить до радикалу **НТО_INT_2**, який на 34 ккал/моль менш стабільний, ніж аніон-радикал **НТО**. Більше 50 ккал/моль потрібно для заміщення нітрогрупи гідроксильною групою від молекули води або для приєднання молекули води до подвійного зв'язку $\text{C}=\text{N}$ аніон-радикалу **НТО**. Подібно до вищезазначених висновків щодо деградації аніон-радикалу **DNAN**, передбачається, що розглянуті шляхи деградації аніон-радикалу **НТО** не відбуваються через високі енергії активації та утворення дуже нестабільних продуктів.

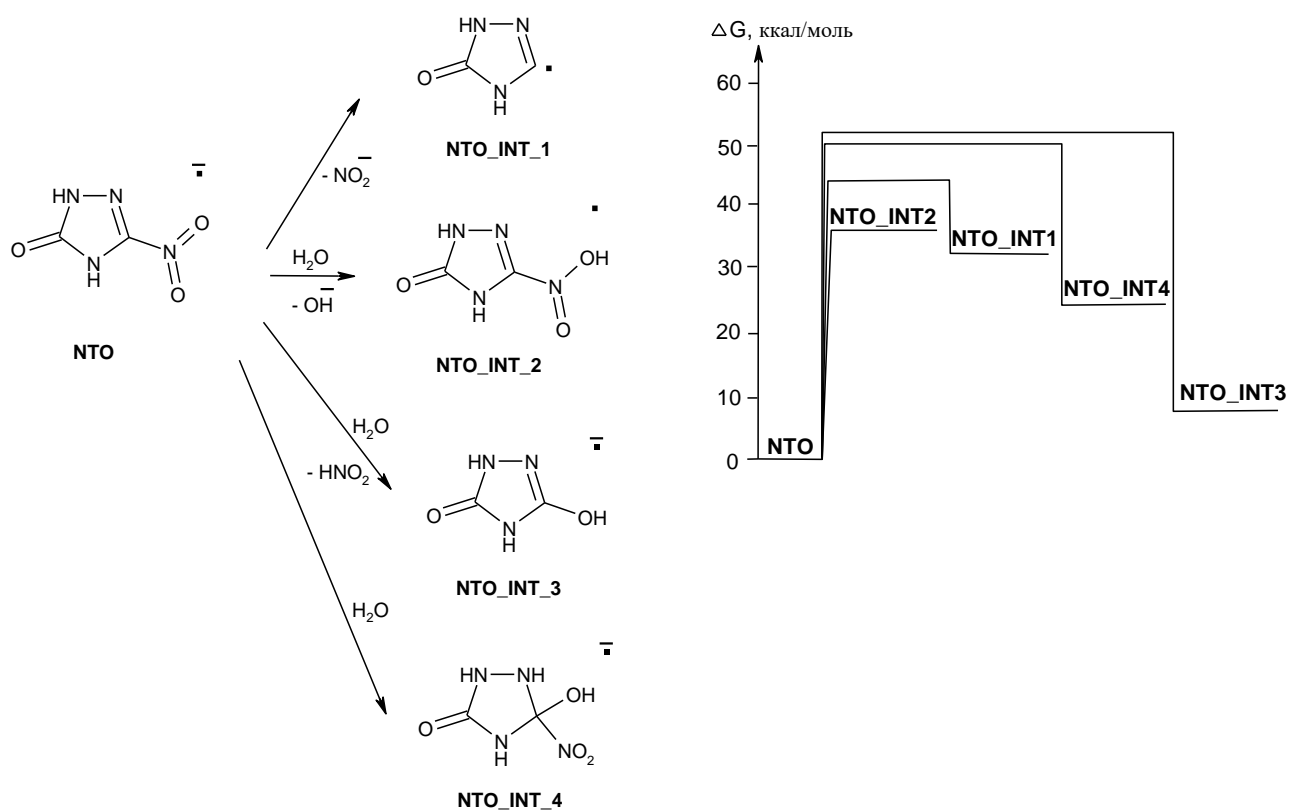


Рис. 3.17 Шляхи самодеградації радикал-аніону **NTO** у водному розчині разом з відповідною діаграмою вільної енергії Гіббса

Таблиця 3.37

Розрахована у наближенні РСМ(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) вільна енергія Гіббса активації та вільна енергія Гіббса реакції для самодеградації аніон-радикалу **NTO** у водному розчині, ккал/моль

Реакція	Енергія Гіббса активації	Енергія Гіббса реакції
$\text{NTO}^{\bullet-} \rightarrow \text{NTO_INT_1} + \text{NO}_2^-$	40,77	32,03
$\text{NTO}^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NTO_INT_2} + \text{OH}^-$	-	34,08
$\text{NTO}^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NTO_INT_3} + \text{HNO}_2$	52,39	6,05
$\text{NTO}^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NTO_INT_4}$	50,86	22,98

3.3.3 Відновлення флавінмононуклеотидом

Нітросполуки можуть підлягати біотичному перетворенню у навколишньому середовищі, наприклад, за допомогою нечутливої до кисню нітроредуктази. Цей

фермент містить кофактор **FMN** (флавінмононуклеотид) і використовує нікотинамід-аденіндинуклеотидфосфат (**NADPH**) в якості початкового донора електронів-протонів [124, 127, 128]. Спочатку, **NADPH** зв'язується з ферментом і віддає два електрони та один протон кофактору **FMN**, який трансформується у форму **FMNH⁻**. Потім вивільняється **NADP⁺**, що дає можливість субстрату зв'язатись з активним центром відновленого ферменту і тим самим відновитись [128]. Наявні у літературі дані не можуть однозначно відповісти на питання механізму відновлення нітрогрупи до нітросоугрупи даним ферментом. Існує дві гіпотези щодо механізму відновлення нітросполук. Перший передбачає послідовний перенос електронів і протонів [129]. Другий пропонує перенос спочатку двох електронів, а потім двох протонів [130]. Тож, для встановлення механізму відновлення нітроароматичних сполук нітроредуктазою нами змодельовано двохелектронне відновлення нітрогрупи до нітросоугрупи у наближенні **SMD(Pauling)/PCM(Pauling)/MPWB1K/tzvp** для таких нітросполук, як **DNAN**, **DNT**, **TNT**, **NTO**, **ANTA** моделлю **FMNH⁻** (рис. 3.18), в якій рибоза була замінена метильною групою з метою скорочення часу обчислення [280].

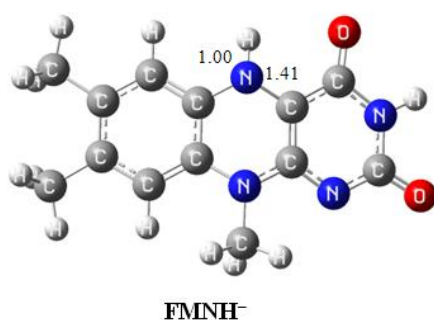


Рис. 3.18 Структура кофактора **FMNH⁻**

Досліджено два випадки початкового етапу процесу. Перший – перенесення електронів від **FMNH⁻** до нітросполуки, другий – приєднання протону до нітросполуки. У випадку **NTO** розрахунок показує, що передача електронів на 16 ккал/моль сприятливіша, ніж приєднання протону (від відновленого **FMN** або розчину) до **NTO**. Тому подальше моделювання процесу відновлення

використовувало передачу електронів як початковий етап для відновлення (табл. 3.38).

Таблиця 3.38

**Розрахована у наближенні SMD(Pauling)/PCM(Pauling)/MPWB1K/tzvp
вільна енергія етапів реакції відновлення NTO**

Крок	Модель А	Перехід до NTO	ΔG , ккал/моль
1A	$\text{NTO} + \text{FMNH}^- \rightarrow \text{NTO}^{\bullet} + \text{FMNH}^{\bullet}$	e^-	-8,80
2A	$\text{NTO}^{\bullet} + \text{FMNH}^{\bullet} \rightarrow \text{NTO-H}^{\bullet} + \text{FMN}^{\bullet}$	H^+	15,54
3A	$\text{NTO-H}^{\bullet} + \text{FMN}^{\bullet} \rightarrow \text{NTO-H} + \text{FMN}$	e^-	-8,63
4A	$\text{NTO-H} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NO-TO} + 2\text{H}_2\text{O}$	H^+	-57,65
	Модель В		
1B	$\text{NTO} + \text{FMNH}^- \rightarrow \text{NTO}^{\bullet} + \text{FMNH}^{\bullet}$	e^-	-8,80
2B	$\text{NTO}^{\bullet} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NTO-H}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}$	H^+	-16,55
3B	$\text{NTO-H}^{\bullet} + \text{FMNH}^{\bullet} \rightarrow \text{NTO-H} + \text{FMNH}^+$	e^-	4,92
4B	$\text{NTO-H} + \text{FMNH}^+ \rightarrow \text{NO-TO} + \text{H}_2\text{O} + \text{FMN}$	H^+	-39,09
	Модель С		
1C	$\text{NTO} + \text{FMNH}^- \rightarrow \text{NTO}^{\bullet} + \text{FMNH}^{\bullet}$	e^-	-8,80
2C	$\text{NTO}^{\bullet} + \text{FMNH}^{\bullet} \rightarrow \text{NTO}^{2-} + \text{FMNH}^+$	e^-	40,56
3C	$\text{NTO}^{2-} + \text{FMNH}^+ \rightarrow \text{NTO-H} + \text{FMN}$	H^+	-33,64
4C	$\text{NTO-H} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NO-TO} + 2\text{H}_2\text{O}$	H^+	-57,65
1-4 (всі моделі)	$\text{NTO} + \text{FMNH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NO-TO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{FMN}$		-59,53

Досліджено три моделі (А, В, С) послідовності передачі електронів та протонів на прикладі NTO. У моделях А і В відновлення відбувається шляхом послідовного приєднання до NTO першого електрону, першого протону, другого електрону та другого протону. У моделі А перший протонний перехід відбувається від FMN, другий – з водного розчину. У моделі В перший протонний перехід відбувається з водного розчину, другий – з FMN. У моделі С відбувається початкове перенесення двох електронів, а потім двох протонів. Сольватований протон (іон гідроксонію H_3O^+) був використаний для наближення обчислених результатів до

експериментальних умов. Слід зазначити, що виділення молекули води відбувається одночасно з другим переносом протону (етап 4). Одержані результати показують, що найбільш сприятливим є шлях В, в якому передача протону від FMN відбувається після передачі протону з розчину (табл. 3.38). Дана модель була застосована для розрахунку процесу відновлення нітросполук ANTA, DNAN, DNT і TNT (табл. 3.39).

Таблиця 3.39

**Розрахована у наближенні SMD(Pauling)/PCM(Pauling)/MPWB1K/tzvp
вільна енергія реакції відновлення ANTA, DNAN, DNT і TNT**

Крок	Модель В	Перехід до нітросполуки	ΔG , ккал/моль
1B	$\text{ANTA} + \text{FMNH}^- \rightarrow \text{ANTA}^{\cdot-} + \text{FMNH}^{\cdot}$	e^-	2,05
2B	$\text{ANTA}^{\cdot-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{ANTA}^{\cdot-\text{H}} + \text{H}_2\text{O}$	H^+	-24,42
3B	$\text{ANTA}^{\cdot-\text{H}} + \text{FMNH}^{\cdot} \rightarrow \text{ANTA}^{\cdot-\text{H}^-} + \text{FMNH}^+$	e^-	14,79
4B	$\text{ANTA}^{\cdot-\text{H}^-} + \text{FMNH}^+ \rightarrow \text{NO-ATA} + \text{H}_2\text{O} + \text{FMN}$	H^+	-51,40
1B-4B	$\text{ANTA} + \text{FMNH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NO-ATA} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{FMN}$		-58,98
1B	$\text{DNAN} + \text{FMNH}^- \rightarrow \text{DNAN}^{\cdot-} + \text{FMNH}^{\cdot}$	e^-	-2,74
2B	$\text{DNAN}^{\cdot-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{DNAN}^{\cdot-\text{H}} + \text{H}_2\text{O}$	H^+	-18,14
3B	$\text{DNAN}^{\cdot-\text{H}} + \text{FMNH}^{\cdot} \rightarrow \text{DNAN}^{\cdot-\text{H}^-} + \text{FMNH}^+$	e^-	7,37
4B	$\text{DNAN}^{\cdot-\text{H}^-} + \text{FMNH}^+ \rightarrow 2\text{-NO-4-NO}_2\text{-AN} + \text{H}_2\text{O} + \text{FMN}$	H^+	-45,62
1B-4B	$\text{DNAN} + \text{FMNH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{-NO-4-NO}_2\text{-AN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{FMN}$		-59,13
1B	$\text{DNT} + \text{FMNH}^- \rightarrow \text{DNT}^{\cdot-} + \text{FMNH}^{\cdot}$	e^-	-3,28
2B	$\text{DNT}^{\cdot-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{DNT}^{\cdot-\text{H}} + \text{H}_2\text{O}$	H^+	-18,30
3B	$\text{DNT}^{\cdot-\text{H}} + \text{FMNH}^{\cdot} \rightarrow \text{DNT}^{\cdot-\text{H}^-} + \text{FMNH}^+$	e^-	10,07
4B	$\text{DNT}^{\cdot-\text{H}^-} + \text{FMNH}^+ \rightarrow 4\text{-NO-2-NT} + \text{H}_2\text{O} + \text{FMN}$	H^+	-45,22
1B-4B	$\text{DNT} + \text{FMNH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 4\text{-NO-2-NT} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{FMN}$		-56,74
1B	$\text{TNT} + \text{FMNH}^- \rightarrow \text{TNT}^{\cdot-} + \text{FMNH}^{\cdot}$	e^-	-10,16
2B	$\text{TNT}^{\cdot-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{TNT}^{\cdot-\text{H}} + \text{H}_2\text{O}$	H^+	-13,28
3B	$\text{TNT}^{\cdot-\text{H}} + \text{FMNH}^{\cdot} \rightarrow \text{TNT}^{\cdot-\text{H}^-} + \text{FMNH}^+$	e^-	3,63
4B	$\text{TNT}^{\cdot-\text{H}^-} + \text{FMNH}^+ \rightarrow 4\text{-NO-2,6-DNT} + \text{H}_2\text{O} + \text{FMN}$	H^+	-38,19
1B-4B	$\text{TNT} + \text{FMNH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 4\text{-NO-2,6-DNT} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{FMN}$		-58,00

Розрахунки показують, що відновлення нітрогрупи до нітрозогрупи в **НТО**, **DNAN**, **DNT**, **TNT** і **АНТА** є термодинамічно можливим з виділенням вільної енергії 56-59 ккал/моль (табл. 3.38, 3.39). Єдиним ендотермічним етапом є другий перенос електрону. Найбільш екзотермічним етапом є друге приєднання протону з вивільненням молекули води. Структура нітросполук впливає на здатність приєднувати електрон або протон. Найбільш легко перенос електронів протікає для **TNT** і **НТО**, а найскладніше приєднання електрону відбувається для **АНТА**, що корелює з величинами потенціалів відновлення нітросполук. Найбільше вивільнення енергії відбувається під час перенесення протону у випадку **АНТА**.

Отже, встановлений механізм відновлення нітроароматичних сполук до нітросполук флавінмононуклеотидом 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**.

3.3.4 Чи корелює потенціал відновлення з токсичністю нітросполук?

Токсичність нітросполук нерідко пов'язують з їх здатністю до відновлення [339-345]. Здійснено перевірку залежності $\log(\text{LD}_{50})$ від величини потенціалу відновлення. Проблема полягала у відсутності експериментальних значень E_{red}^0 для переважної більшості сполук. Наближення **SMD(UFF)/PCM(UAHF)/MPWB1K/tzvp**, **SMD(Pauling)/PCM(Pauling)/MPWB1K/tzvp**, **SMD(Pauling)/PCM(Bondi)/M06-2X/6-31+G(d)** були застосовані для розрахунку E_{red}^0 нітросполук (табл. 3.40) [279]. Аналіз одержаних результатів показав відсутність кореляції між E_{red}^0 і $\log(\text{LD}_{50})$, що свідчить про залучення різних механізмів до прояву токсичної дії нітросполук на живі організми у навколишньому середовищі.

Розраховані E_{red}^0 та експериментальні $\log(LD_{50})$ нітросполук

№	Сполука	E_{red}^0 , eB			$\log(LD_{50})$ [346]
		SMD(UFF)/ PCM(UAHF)/ MPWB1K/tzvp// MPWB1K/tzvp	SMD(Pauling)/ PCM(Pauling)/ MPWB1K/tzvp// MPWB1K/tzvp	SMD(Pauling)/ PCM(Bondi)/ M06- 2X/6-31+G(d) //M06-2X/6-31+G(d)	
3.30	о-нітробіфеніл	-0,74	-0,74	-0,62	2,209
3.31	1,2-епокси-3-(4-нітрофенокси)пропан	-0,38	-0,68	-0,65	1,591
3.32	2,4-динітроанілін	-0,45	-0,51	-0,48	2,808
3.33	4-нітро-N-метилфталімід	-0,29	-0,32	-0,32	1,867
3.34	2-аміно-4-нітрофенол	-0,48	-0,73	-0,67	1,808
3.35	5-нітросаліциловий альдегід	-0,45	-0,63	-0,60	2,321
3.36	2-аміно-5-нітрофенол	-0,61	-0,85	-0,69	1,586
3.37	4-хлоро-3,5-динітробензотрифтормід	-0,21	-0,19	-0,29	2,464
3.38	2-нітро-4-крезол	-0,51	-0,51	-0,38	1,659
3.39	1-нітро-2-карбоксиантрахінон	0,03	-0,05	-0,14	2,172
3.40	2-нітроанізол	-0,81	-0,79	-0,71	2,316
3.41	3-нітроанілін	-0,62	-0,58	-0,50	2,412
3.42	3-нітротолуєн	-0,66	-0,54	-0,46	2,107
3.43	4-нітрофенетол	-0,62	-0,63	-0,64	1,705
3.44	3-нітроацетофенон	-0,52	-0,49	-0,47	1,706
3.45	4-нітроанілін	-0,81	-0,84	-0,70	2,265
3.46	4-нітробензальдегід	-0,30	-0,34	-0,26	1,507
3.47	2-нітронафтален	-0,67	-0,62	-0,52	1,595
3.48	2,4,7-тринітрофлуоренон	0,33	0,12	0,00	1,503
3.49	1,3-дифторо-4-нітробензен	-0,52	-0,58	-0,53	2,903
3.50	1,4-дихлоро-2-нітробензен	-0,41	-0,55	-0,47	2,283
3.51	1-аміно-2-хлоро-4-нітробензен	-0,72	-0,79	-0,62	1,429
3.52	2-нітро-р-фенілендіамін	-0,79	-0,88	-0,79	1,863
3.53	1-хлорометил-4-нітробензен	-0,54	-0,55	-0,47	1,977
3.54	1-ізоціанато-4-нітробензен	-0,48	-0,49	-0,42	2,011
3.55	4-хлоро-3-нітробензойна кислота	-0,20	-0,50	-0,47	1,806
3.56	2-нітроанілін	-0,88	-0,89	-0,79	1,936
3.57	4-хлоро-3-нітробензотрифтормід	-0,38	-0,39	-0,41	2,401
3.58	4-нітроанізол	-0,71	-0,67	-0,68	1,823
3.59	4-нітробензоїлхлорид	-0,25	-0,23	-0,24	1,520
3.60	4-аміно-2-нітрофенол	-0,47	-0,77	-0,68	2,021
3.61	4-аміно-2-нітротолуєн	-0,75	-0,77	-0,70	1,346
3.62	4-хлоро-2-нітроанілін	-0,72	-0,74	-0,63	2,635
3.63	5-нітро-о-анізидин	-0,55	-0,68	-0,62	1,874
3.64	1-(2-нітрофеніл)етанон	-0,58	-0,50	-0,43	2,014

Висновки до розділу 3

Проведено аналіз можливостей різних теоретичних наближень для коректного розрахунку потенціалу відновлення нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів у водному розчині. Порівняльний аналіз дозволив виявити функціонали і сольватаційні моделі, які забезпечують відтворення експериментальних значень з точністю до 0,1 еВ. Наближення MPWB1K/tzvр з використанням SMD(Pauling) для врахування сольватації молекули та PCM(Pauling) для врахування сольватації аніон-радикалу може бути запропоновано для обчислення потенціалів відновлення у водному розчині та його компонентів (ΔG_{gas}^{EA} і $\Delta \Delta G_{solv}^0$) для широкого ряду нітросполук. Наближення M06-2X/6-31+G(d) з урахуванням сольватації молекули і аніон-радикалу за допомогою моделей, відповідно, SMD(Pauling) і PCM(Bondi), може бути застосовано для теоретичного обчислення потенціалів відновлення нітросполук у водному розчині. Розрахунок енергії сольватації для геометрії, оптимізованої у газовій фазі (single-point calculation), дозволяє економити час обчислення потенціалів відновлення без втрати точності.

Різні моделі сольватації протестовані у поєднанні з наближенням MPWB1K/6-31+G(d) з метою пошуку найбільш точної сольватаційної моделі для розрахунку потенціалу відновлення азациклічних сполук у диметилформаміді. Найкращі результати були одержані за допомогою комбінацій моделі PCM з радіусами UFF і UA0 для молекул та моделей PCM і SMD з радіусами Pauling і Bondi для аніон-радикалів, а також комбінацій моделі PCM з радіусами UAHF і UAKS для молекул та моделей PCM і SMD з радіусом UAKS для аніон-радикалів, які забезпечують відтворення експериментальних значень з точністю до 0,1 еВ і можуть бути застосовані для обчислення потенціалів відновлення азациклічних сполук у диметилформаміді.

Змодельовано адсорбційні комплекси нітроароматичних сполук (**TNT**, **DNT**, **DNAN**, **ANTA**, **NTO**) і нітроамінів (**RDX**, **HMX**, **CL-20**) з гідроксильованою поверхнею α -кварцу (001). Показано, що нітросполуки утворюють водневі зв'язки C-H...O і (N-)O...H-O з поверхнею. Відповідно до топологічного аналізу електронної

густини, ці водневі зв'язки класифіковано як нековалентні та частково ковалентні взаємодії із закритою оболонкою. Приєднання електронів приводить до посилення зв'язку між нітросполуками та поверхнею кварцу за рахунок збільшення кількості та/або утворення більш сильних водневих зв'язків. Змодельовано також адсорбційний комплекс нітроаміну **CL-20** з мономером леонардітової гумінової кислоти, як представником органічної речовини ґрунту. Розрахунок показав, що адсорбовані сполуки є більш стійкими до процесів відновлення порівняно з розчиненими у воді формами. Таким чином, адсорбція може затримувати початок абіотичного розкладання та знижувати швидкість деградації нітросполук у ґрунті порівняно з водною фазою.

Змодельовано процес відновлення нітрогрупи до нітрозогрупи для **NTO**, **DNAN**, **DNT**, **TNT** і **ANTA** за допомогою **FMN**-нітроредуктази. Встановлено механізм, що 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**. Встановлено, що загальний процес супроводжується виділенням 56-59 ккал/моль енергії для досліджених сполук.

Моделювання реакційних шляхів для дослідження можливості самодеградації аніон-радикалів **DNAN** і **NTO** у водному розчині проведено у наближенні РСМ(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p). Одержані результати показали, що перетворення аніон-радикалів нітросполук у водному середовищі потребує специфічних умов, наприклад, фотоопромінення, наявності сильних відновників.

Перевірка залежності токсичності нітросполук, вираженої через показник $\log(LD_{50})$, від величини потенціалу відновлення показала відсутність кореляції між цими параметрами, що свідчить про залучення різних механізмів до прояву токсичної дії нітросполук на живі організми у навколишньому середовищі.

Основні наукові результати, наведені у Розділі 3, опубліковані у роботах автора [268-280].

РОЗДІЛ 4

ОКИСНЕННЯ НІТРОАРОМАТИЧНИХ СПОЛУК І ЦИКЛІЧНИХ НІТРОАМІНІВ

У даному розділі проведено аналіз можливостей різних теоретичних наближень для коректного розрахунку потенціалу окиснення у розчині [269, 271-274, 276, 277, 347-349].

4.1 Теоретичний розрахунок потенціалу окиснення у розчині

У даному підрозділі проведено детальний пошук розрахункової схеми для точного відтворення потенціалу окиснення азациклічних сполук у ацетонітрилі (AN) [269, 347-349]. Потенціал окиснення E_{ox}^0 пов'язаний із вільною енергією окиснення $\Delta G_{ox,solv}^0$, згідно закону Фарадея:

$$E_{ox}^0 = \frac{\Delta G_{ox,solv}^0}{nF} + E_H \quad (4.1)$$

де n – кількість перенесених електронів, F – стала Фарадея (заряд моля електронів). Абсолютний потенціал нормального водневого електрода (NHE), використаного як електрод порівняння, E_H прийнято як -4,52 еВ для розчинів у AN [350].

Вільну енергію окиснення в розчині можна обчислити так:

$$\Delta G_{ox,solv}^0 = IP(R) + \Delta G_{env,gas}(R \rightarrow O^{+\cdot} + e^-) + \Delta G_{solv}^0(O^{+\cdot}) - \Delta G_{solv}^0(R)$$

Обчислення потенціалу окиснення включає розрахунок адіабатичного потенціалу іонізації ($IP(R)$), різниці теплових внесків у вільну енергію розчиненої речовини, що виникає внаслідок зміни електронних, коливальних та обертальних функцій при іонізації $\Delta G_{env,gas}(R \rightarrow O^{+\cdot} + e^-)$, і різниці вільних енергій сольватації окиснених $\Delta G_{solv}^0(O^{+\cdot})$ і відновлених $\Delta G_{solv}^0(R)$ форм.

4.1.1 Потенціал іонізації

У рамках пакету програм Gaussian 09 протестовано функціонали MPW1K, BB1K, B3LYP, B1B95, BHandHLYP, MPWB1K, MPW3LYP, MPWKCIS1K, M05, M06 з базисними наборами tzvp і 6-31+G(d) на N-гетероциклічних сполуках (рис. 4.1), для яких відомі експериментальні значення потенціалу іонізації (3.14, 3.15, 3.17-3.22, 3.24, 4.1-4.14) [282].

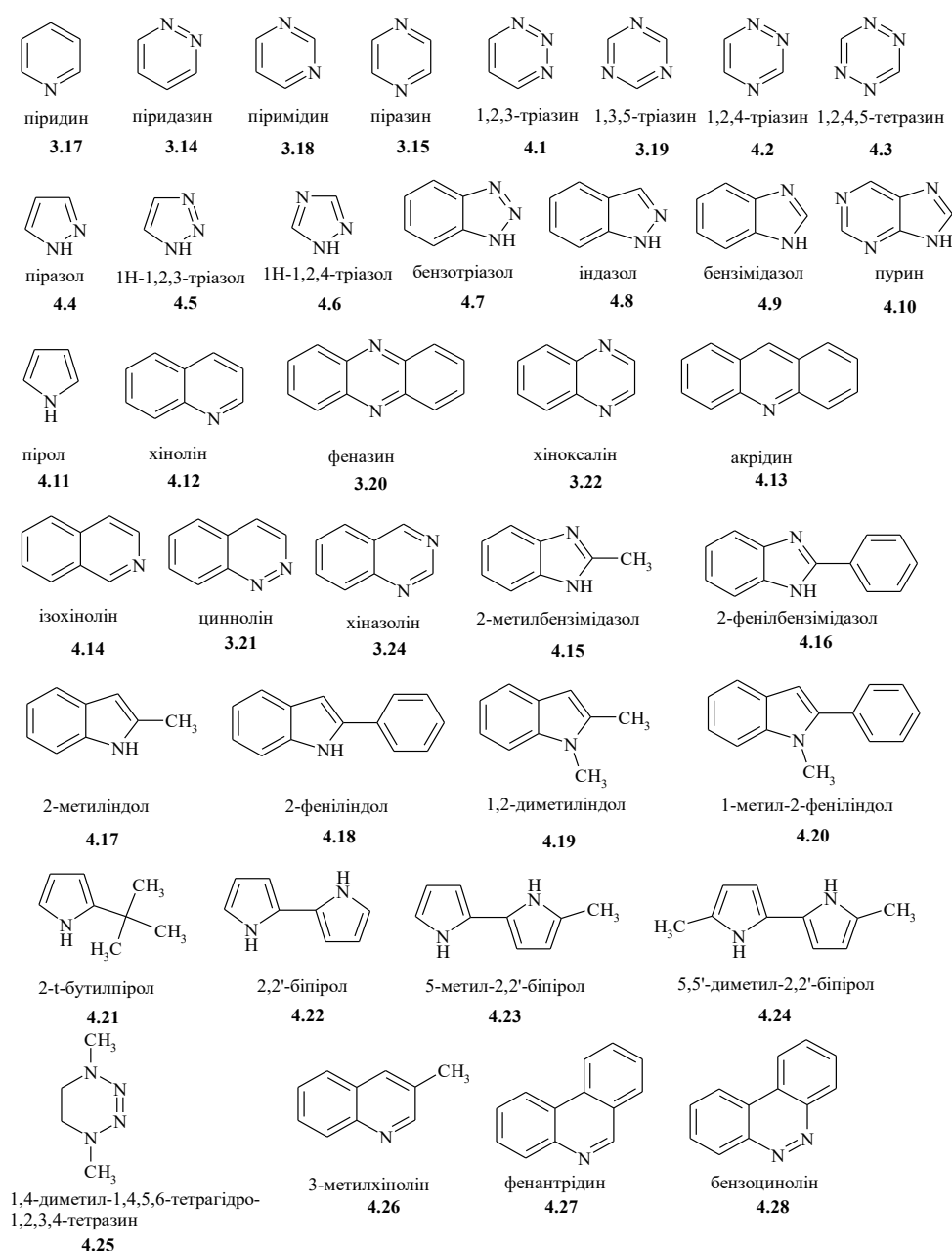


Рис. 4.1 Структура сполук з відомими експериментальними потенціалами іонізації та/або потенціалами окиснення у ацетонітрилі

Потенціал іонізації (IP) розрахований як різниця ентальпій катіон-радикалу та молекули в газовій фазі. У табл. 4.1 узагальнено результати порівняння теоретичних і експериментальних значень IP у вигляді похибок RMSE та MAE.

Таблиця 4.1

Статистичний аналіз (RMSE та MAE, eV) розрахунку IP для сполук (3.14, 3.15, 3.17-3.22, 3.24, 4.1-4.14)

Метод	RMSE	MAE	Метод	RMSE	MAE
MPW1K/tzvp	0,28	0,23	MPW1K/6-31+G(d)	0,26	0,22
B1B95/tzvp	0,39	0,33	B1B95/6-31+G(d)	0,37	0,30
MPW3LYP/tzvp	0,35	0,26	MPW3LYP/6-31+G(d)	0,32	0,25
M05/tzvp	0,46	0,39	M05/6-31+G(d)	0,40	0,33
M06/tzvp	0,38	0,29	M06/6-31+G(d)	0,35	0,26
B3LYP/tzvp	0,31	0,25	B3LYP/6-31+G(d)	0,38	0,28
MPWKCIS1K/tzvp	0,33	0,26	MPWKCIS1K/6-31+G(d)	0,29	0,24
BB1K/tzvp	0,34	0,28	BB1K/6-31+G(d)	0,31	0,25
BHandHLYP/tzvp	0,42	0,33	BHandHLYP/6-31+G(d)	0,40	0,31
MPWB1K/tzvp	0,32	0,26	MPWB1K/6-31+G(d)	0,29	0,23

За винятком B3LYP, усі функціонали давали кращі результати з базисним набором 6-31+G(d) порівняно з базисом tzvp. Ряд функціоналів, зокрема MPW1K, MPWKCIS1K та MPWB1K, забезпечують точність приблизно 0,2 eV. Кілька теоретичних рівнів були використані для передбачення значення IP для азациклических нітросполук (1.4-1.7), для яких відсутні експериментальні дані (табл. 4.2). Результати свідчать про гарну узгодженість обраних наближень. Розбіжності не перевищують 0,16 eV.

Таблиця 4.2

Розраховані потенціали іонізації IP (eV)

Сполука	IP		
	MPW1K/6-31+G(d)	MPWB1K/6-31+G(d)	MPWB1K/tzvp
NTO (1.4)	9,74	9,77	9,75
ANTA (1.5)	9,25	9,24	9,21
RDX (1.6)	10,51	10,61	10,55
HMX (1.7)	10,16	10,32	10,22

4.1.2 Потенціал окиснення

Наближення MPW1K/6-31+G(d) і MPWB1K/6-31+G(d) з різними моделями сольватації (PCM і SMD) та різними атомними радіусами (UA0, UAHF, UAKS, Pauling і Bondi) використано для розрахунку потенціалів окиснення сполук (3.17, 4.4-4.10, 4.15-4.28), для яких наявні експериментальні дані [351-358]. Розрахунок E_{ox}^0 у AN здійснено з використанням геометрії сполук, оптимізованої у газовій фазі. Результати статистичного аналізу (RMSE) зібрані в табл 4.3-4.4.

Таблиця 4.3

RMSE розрахованих у наближенні MPW1K/6-31+G(d) потенціалів окиснення E_{ox}^0 сполук (3.17, 4.4-4.10, 4.15-4.28) від експериментальних даних

Сольватаційна модель для молекули	Сольватаційна модель для катіон-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)	0,18	0,21	0,76	0,88	0,62	0,46	0,65	0,29	0,83	0,95	0,70	0,53
PCM (UA0)	0,19	0,19	0,72	0,84	0,57	0,42	0,60	0,26	0,79	0,91	0,65	0,49
PCM (UAHF)	0,38	0,33	0,38	0,49	0,26	0,17	0,33	0,30	0,45	0,56	0,34	0,22
PCM (UAKS)	0,48	0,42	0,31	0,40	0,22	0,20	0,29	0,38	0,38	0,47	0,29	0,23
PCM (Pauling)	0,22	0,20	0,60	0,72	0,45	0,31	0,47	0,22	0,67	0,79	0,53	0,38
PCM (Bondi)	0,21	0,19	0,62	0,74	0,47	0,33	0,50	0,22	0,69	0,81	0,55	0,40
SMD (UFF)	0,28	0,23	0,51	0,63	0,36	0,22	0,39	0,19	0,57	0,69	0,42	0,27
SMD (UA0)	0,20	0,17	0,65	0,77	0,50	0,35	0,51	0,20	0,71	0,83	0,57	0,41
SMD (UAHF)	0,45	0,40	0,31	0,42	0,18	0,15	0,24	0,34	0,37	0,48	0,25	0,15
SMD (UAKS)	0,55	0,49	0,25	0,33	0,18	0,23	0,22	0,43	0,30	0,39	0,22	0,20
SMD (Pauling)	0,27	0,22	0,54	0,66	0,38	0,25	0,39	0,20	0,60	0,72	0,45	0,30
SMD (Bondi)	0,25	0,20	0,55	0,67	0,39	0,26	0,42	0,18	0,61	0,73	0,46	0,31

Найменші похибки при обчисленні потенціалів окиснення з використанням функціоналів MPW1K і MPWB1K (табл. 4.3, 4.4) були отримані з використанням обох моделей PCM і SMD з радіусами UAHF, UAKS для нейтральних форм, і з радіусом Bondi для катіон-радикальних видів, а також комбінаціями PCM та SMD з радіусами UA0, Pauling, Bondi для нейтральних форм, і з радіусом UA0 для катіон-радикальних форм. Найбільш точними моделями для розрахунку E_{ox}^0 були сольватаційні моделі SMD(UAHF)/SMD(Bondi) і SMD(UAHF)/PCM(Bondi) у поєднанні з функціоналом MPW1K (табл. 4.3). Відповідні обчислені RMSE дорівнюють 0,15, а MAE 0,12 еВ. Потенціали окиснення корелюють з потенціалом

іонізації, спостерігається лінійна залежність з коефіцієнтом кореляції 0,84. Найбільш точними для розрахунку E_{ox}^0 були сольватаційні моделі SMD(UAHF)/PCM(Bondi), PCM(UAHF)/PCM(Bondi), SMD(UA0)/PCM(UA0) і SMD(UFF)/SMD(UA0) у поєднанні з функціоналом MPWB1K (табл. 4.4). Відповідні обчислені RMSE коливаються від 0,16 до 0,19, з MAE в діапазоні 0,12-0,15 eВ.

Дві сольватаційні моделі SMD(UAHF)/SMD(Bondi) і SMD(UAHF)/PCM(Bondi) у поєднанні з наближенням MPW1K/6-31+G(d) були обрані для розрахунку потенціалів окиснення для азациклічних нітросполук (1.4-1.7), для яких відсутні експериментальні дані. Результати наведені у табл. 4.5.

Таблиця 4.4

RMSE розрахованих у наближенні MPWB1K/6-31+G(d) потенціалів окиснення E_{ox}^0 сполук (3.17, 4.4-4.10, 4.15-4.28) від експериментальних даних

Сольватаційна модель для молекули	Сольватаційна модель для катіон-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)	0,22	0,25	0,79	0,91	0,66	0,50	0,68	0,34	0,86	0,99	0,74	0,58
PCM (UA0)	0,21	0,23	0,75	0,87	0,62	0,46	0,64	0,31	0,82	0,94	0,70	0,54
PCM (UAHF)	0,35	0,31	0,41	0,52	0,30	0,19	0,34	0,29	0,48	0,60	0,38	0,26
PCM (UAKS)	0,45	0,39	0,34	0,43	0,26	0,21	0,31	0,36	0,42	0,51	0,34	0,25
PCM (Pauling)	0,22	0,20	0,63	0,75	0,50	0,35	0,53	0,25	0,70	0,82	0,58	0,43
PCM (Bondi)	0,21	0,20	0,65	0,77	0,52	0,36	0,54	0,25	0,72	0,84	0,60	0,44
SMD (UFF)	0,25	0,21	0,54	0,66	0,40	0,26	0,41	0,19	0,60	0,72	0,47	0,32
SMD (UA0)	0,20	0,19	0,68	0,80	0,54	0,39	0,55	0,23	0,74	0,86	0,61	0,45
SMD (UAHF)	0,41	0,35	0,35	0,46	0,23	0,16	0,26	0,30	0,41	0,52	0,30	0,19
SMD (UAKS)	0,51	0,45	0,29	0,37	0,20	0,22	0,25	0,39	0,34	0,43	0,26	0,21
SMD (Pauling)	0,25	0,21	0,57	0,69	0,43	0,29	0,45	0,21	0,63	0,75	0,50	0,35
SMD (Bondi)	0,23	0,20	0,58	0,70	0,44	0,30	0,46	0,20	0,65	0,77	0,52	0,36

Таблиця 4.5

Результати розрахунків E_{ox}^0 з використанням різних моделей сольватації (eВ)

Сполука	SMD(UAHF)/SMD(Bondi)/MPW1K/6-31+G(d)//MPW1K/6-31+G(d)	SMD(UAHF)/PCM(Bondi)/MPW1K/6-31+G(d)//MPW1K/6-31+G(d)
NTO (1.4)	2,91	3,03
ANTA (1.5)	2,54	2,69
RDX (1.6)	6,31	6,33
HMX (1.7)	7,09	7,20

4.2 Потенціал окиснення адсорбованих нітросполук

4.2.1 Потенціал окиснення адсорбованих нітроароматичних сполук

Термодинамічний цикл окиснення адсорбованої сполуки наведений на схемі 4.1. Структура адсорбованих комплексів нітроароматичних сполук з гідроксильованою поверхнею кварца наведена на рис. 4.2 та у табл. 4.6 [271, 272, 275-277].

Схема 4.1 Термодинамічний цикл окиснення адсорбованої сполуки:

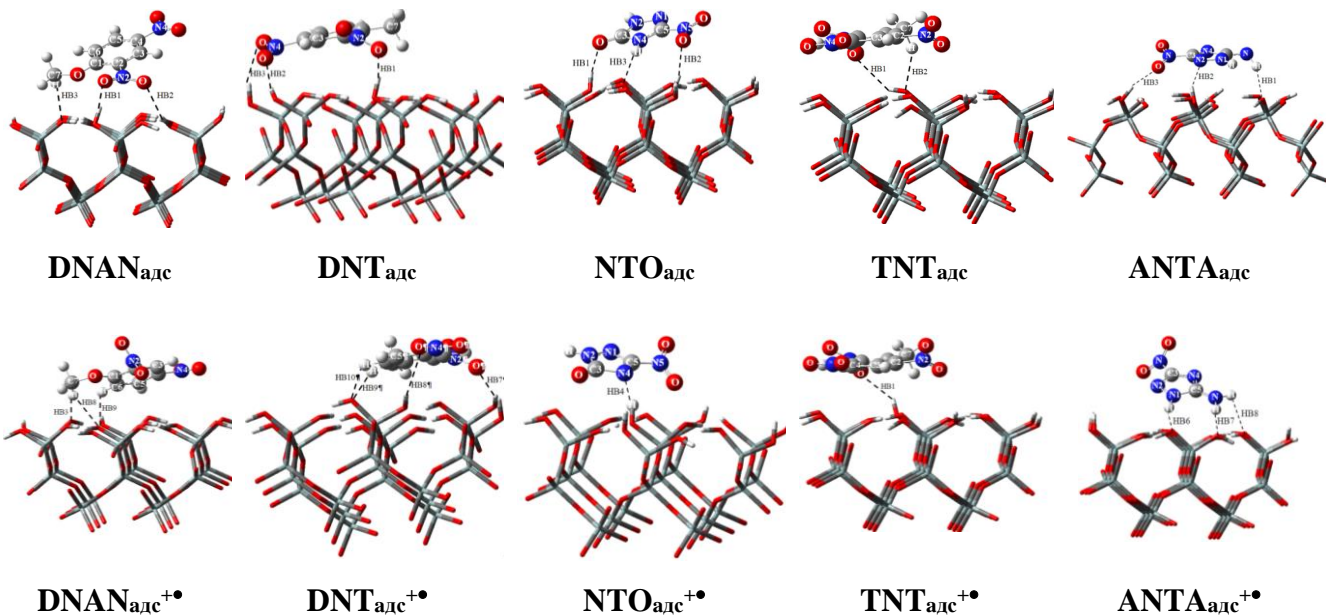
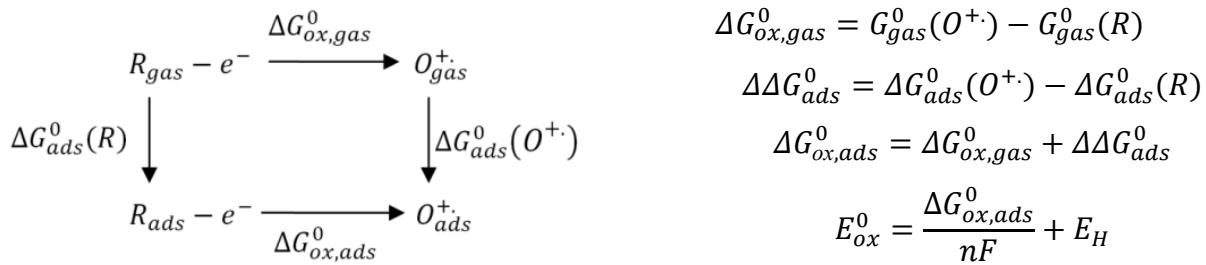


Рис. 4.2 Оптимізовані у наближенні M05/tzvp структури нітросполук, адсорбованих на моделі поверхні α-кварцу (001) та міжмолекулярні водневі зв'язки

Таблиця 4.6

M05/tzvp розраховані геометричні характеристики водневих зв'язків адсорбат-адсорбент, включаючи відстані $H\cdots Y$, $X\cdots Y$ (y Å) і кути $X-H\cdots Y$ (y градусах) для адсорбованих DNAN, TNT, NTO, DNT, ANTA та їх катіон-радикалів

Зв'язок	Тип зв'язку	DNAN _{адс}			DNAN _{адс} ^{+•}		
		X \cdots H	X \cdots Y	XHY	X \cdots H	X \cdots Y	XHY
HB3	C7-H \cdots O(1)	2,67	3,70	157,5	2,21	3,29	173,1
HB2	(N2-)O(2) \cdots H-O(1)	2,27	2,96	127,8	–	–	–
HB3	C7-H \cdots O(1)	2,67	3,70	157,5	–	–	–
HB8	C7-H \cdots O(2)	–	–	–	2,53	3,02	106,5
HB9	C6-H \cdots O	–	–	–	2,46	3,47	155,8
		TNT _{адс}			TNT _{адс} ^{+•}		
HB1	(N6-)O \cdots H-O	2,70	3,14	109,2	2,66	3,10	108,5
HB2	C7-H \cdots O	2,53	3,52	151,5	–	–	–
		NTO _{адс}			NTO _{адс} ^{+•}		
HB1	C3-O \cdots H-O	1,72	2,69	167,7	–	–	–
HB2	N5-O \cdots H-O	1,99	2,93	166,8	–	–	–
HB3	N4-H \cdots O	2,14	3,06	149,8	–	–	–
HB4	N4 \cdots H-O	–	–	–	1,81	2,77	166,0
		DNT _{адс}			DNT _{адс} ^{+•}		
HB1	(N2-)O(1) \cdots H-O(1)	2,07	2,88	140,8	1,95	2,89	165,3
HB2	(N4-)O(1) \cdots H-O(1)	2,15	3,09	165,8	–	–	–
HB3	(N4-)O(2) \cdots H-O(1)	2,28	3,16	151,1	–	–	–
HB7	(N2-)O(2) \cdots H-O(3)	–	–	–	2,13	3,03	155,8
HB8	(N4-)O(2) \cdots H-O(3)	–	–	–	2,67	3,06	105,4
HB9	C7-H(2) \cdots O	–	–	–	2,64	3,43	129,3
HB10	C6-H \cdots O	–	–	–	2,66	3,24	112,8
		ANTA _{адс}			ANTA _{адс} ^{+•}		
HB1	N-H(1) \cdots O(1)	2,10	3,05	154,5	–	–	–
HB2	N2 \cdots H-O	2,07	2,93	147,4	–	–	–
HB3	(N-)O(1) \cdots H-O	2,08	3,03	165,7	–	–	–
HB6	N1-H \cdots O	–	–	–	1,79	2,78	158,8
HB7	N-H(1) \cdots O(2)	–	–	–	1,83	2,84	167,5
HB8	N-H(2) \cdots O	–	–	–	2,35	2,77	103,8

Аналіз рис. 4.2 і табл. 4.6 показує, що відщеплення електрону суттєво впливає на орієнтацію нітросполуки відносно поверхні кварцу. Нітрогрупи, в основному, розташовуються подалі від поверхні, метокси, аміно і іміно групи – ближче.

Розраховані потенціал іонізації (IP), вільна енергія Гіббса окиснення ($\Delta G_{ox,gas}^0$) і потенціал окиснення (E_{ox}^0) для нітроароматичних сполук представлені в табл. 4.7.

Таблиця 4.7

M05/tzvp i SMD/PCM(Pauling)/M05/tzvp//M05/tzvp розраховані потенціал іонізації, вільна енергія Гіббса окиснення і потенціал окиснення для нітросполук

Сполука	IP, eB			ΔG_{ox}^0 , eB			E_{ox}^0 , eB	
	газ	адс	розч	газ	адс	розч	адс	розч
DNAN	9,10 (експ. 9,30) [359]	7,74	5,87	9,04	7,75	5,81	3,39	1,45
DNT	9,66	8,27	6,38	9,60	8,30	6,32	3,94	1,96
NTO	9,66	7,22	6,33	9,67	7,25	6,31	2,89	1,95
TNT	10,10 (експ. 10,59) [359]	8,62	6,47	10,07	8,61	6,50	4,25	2,14
ANTA	9,06	7,46	6,14	9,06	7,36	6,12	3,00	1,76

Спостережувані закономірності у зміні здатності до окиснення візуалізовано на рис. 4.3. Значна різниця між $\Delta\Delta G_{ox,solv}^0$ та $\Delta\Delta G_{ox,ads}^0$ (табл. 4.8) визначає положення ΔG_{ox}^0 , представлених на рис. 4.3. Ці відмінності можна визначити наступним чином:

$$\Delta\Delta G_{ox,solv}^0 = \Delta G_{solv}^0(O^{\cdot+}) - \Delta G_{solv}^0(R)$$

$$\Delta\Delta G_{ox,ads}^0 = \Delta G_{ads}^0(O^{\cdot+}) - \Delta G_{ads}^0(R)$$

Таблиця 4.8

Розраховані компоненти вільної енергії Гіббса (eB) у наближеннях M05/tzvp i SMD/PCM(Pauling)/M05/tzvp//M05/tzvp

Компонент	DNAN	DNT	NTO	TNT	ANTA
$\Delta\Delta G_{ox,solv}^0$	-3,23	-3,28	-3,36	-3,57	-2,94
$\Delta\Delta G_{ox,ads}^0$	-1,29	-1,30	-2,42	-1,46	-1,70

При аналізі результатів для здатності нітросполук до окиснення прогнозуються наступні закономірності:

$$TNT_{газ} < DNT_{газ} \approx NTO_{газ} < ANTA_{газ} \approx DNAN_{газ},$$

$$TNT_{адс} < DNT_{адс} < DNAN_{адс} < ANTA_{адс} < NTO_{адс},$$

$$TNT_{розч} < DNT_{розч} \approx NTO_{розч} < ANTA_{розч} < DNAN_{розч}.$$

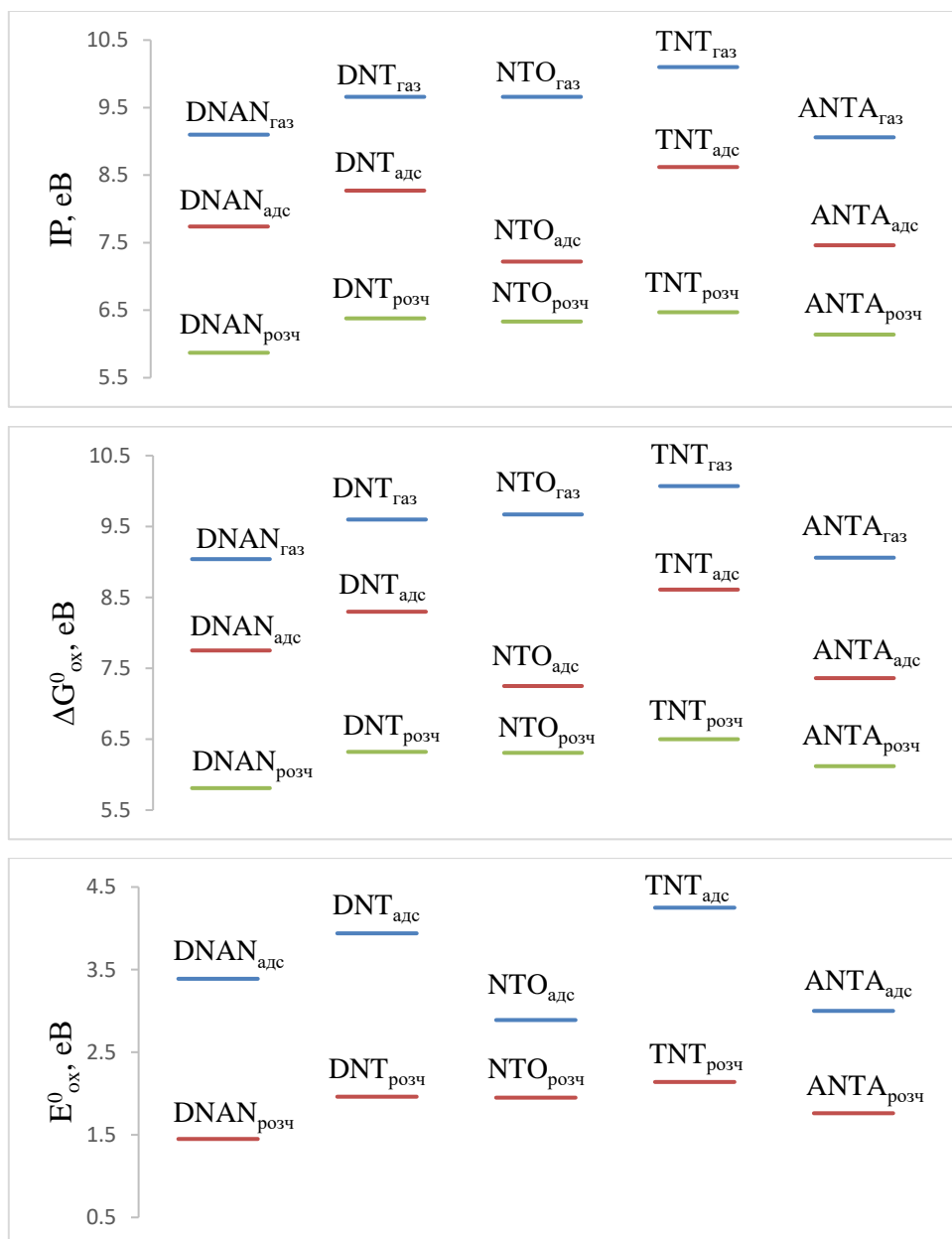


Рис. 4.3 M05/tzvp і SMD/PCM(Pauling)/M05/tzvp//M05/tzvp розраховані IP, ΔG^0_{ox} і ΔE^0_{ox} , eV

Значна різниця у значеннях ΔG^0_{ox} під час адсорбції та гідратації вказує на те, що окисно-відновні потенціали для цих двох середовищ також будуть істотно відрізнятися. При адсорбції на поверхні α -кварцу (001) окиснення відбуватиметься повільніше, порівняно з випадком, коли нітросполуки розчинені у воді.

4.2.2 Потенціал окиснення адсорбованих циклічних нітроамінів

Оптимізовані структури комплексів нітроамінів **RDX**, **HMX** та **CL-20**, адсорбованих на моделі поверхні α -кварцу (001), наведено на рис. 4.4 [273-277]. Енергії адсорбції та деформації зведені у табл. 4.9, тоді як довжини міжмолекулярних водневих зв'язків знаходяться у табл. 4.10-4.11.

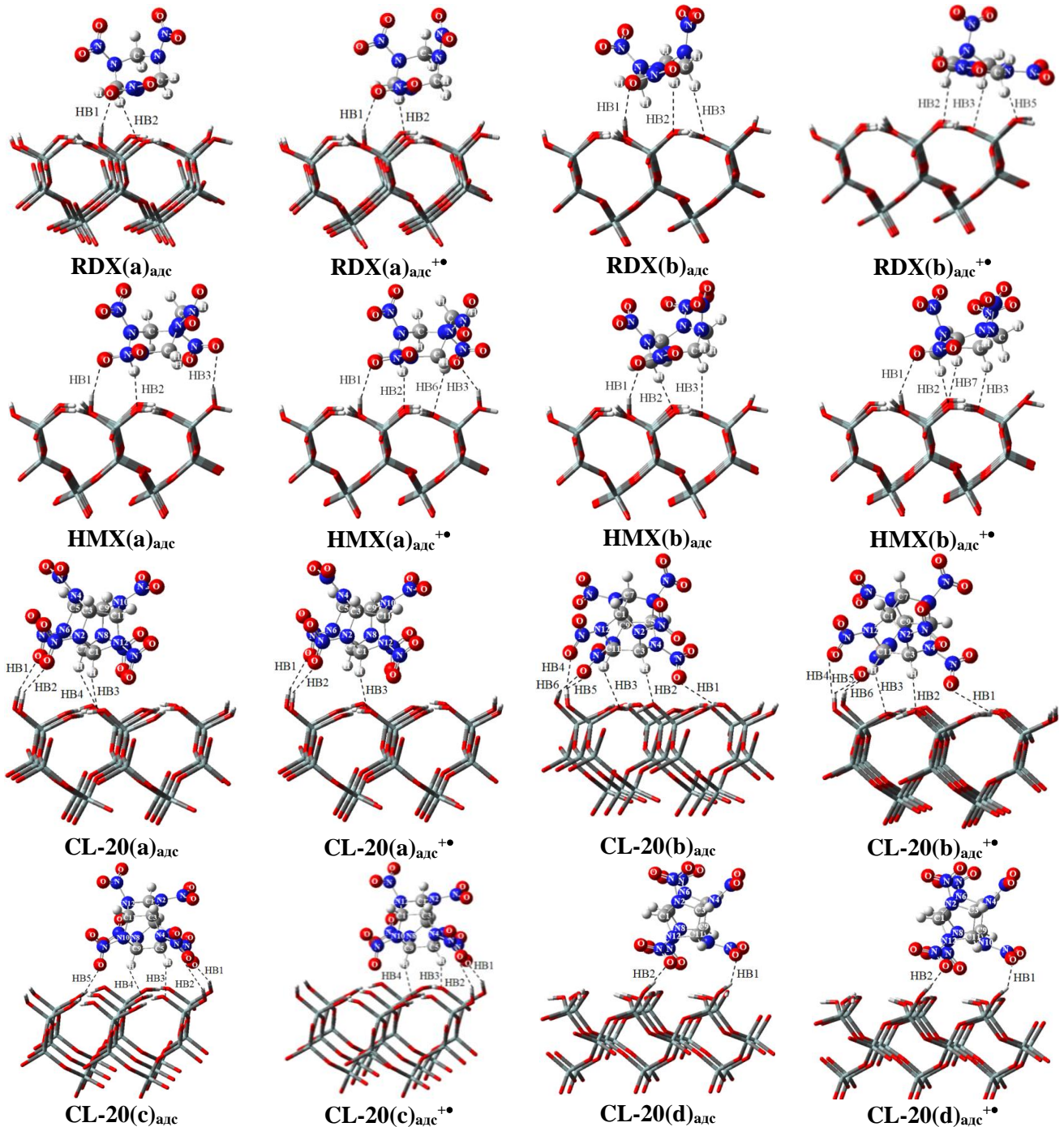


Рис. 4.4 Оптимізовані структури нітросполук **RDX**, **HMX** та **CL-20**, адсорбованих на моделі поверхні α -кварцу (001) та міжмолекулярні водневі зв'язки

Таблиця 4.9

Розраховані у наближенні M05/tzvp енергія адсорбції (ΔE_{ads}), енергії деформації поверхні кварцу ($E_{\text{def.}}(\text{S})$) і адсорбованих RDX ($E_{\text{def.}}(\text{RDX})$) і HMX ($E_{\text{def.}}(\text{HMX})$) для комплексів $\text{RDX}_{\text{адс}}$, $\text{HMX}_{\text{адс}}$, їх катіон-радикалів (ккал/моль)

Структура	ΔE_{ads}	$E_{\text{def.}}(\text{RDX})$	$E_{\text{def.}}(\text{S})$	Структура	ΔE_{ads}	$E_{\text{def.}}(\text{HMX})$	$E_{\text{def.}}(\text{S})$
RDX(a) _{адс}	-13,64	0,30	-0,53	HMX(a) _{адс}	-15,38	1,06	1,13
RDX(a) _{адс} ^{+•}	-29,94	5,35	-0,18	HMX(a) _{адс} ^{+•}	-27,75	9,77	0,65
RDX(b) _{адс}	-14,20	0,21	-0,81	HMX(b) _{адс}	-14,66	0,50	1,47
RDX(b) _{адс} ^{+•}	-41,43	-1,35	1,56	HMX(b) _{адс} ^{+•}	-29,14	4,86	2,78

Іонізація викликає збільшення енергії адсорбції (табл. 4.9). Це означає, що іонізовані нітроаміни сильніше зв'язуються з поверхнею кварцу, ніж нейтральні. Ефект віддачі електронів є незначним для енергії деформації нітроамінів та поверхні кварцу (табл. 4.9).

Таблиця 4.10

Розраховані у наближенні M05/tzvp геометричні характеристики водневих зв'язків адсорбат-адсорбент, включаючи відстані $\text{H}\cdots\text{Y}$, $\text{X}\cdots\text{Y}$ (Å) та кути $\text{X-H}\cdots\text{Y}$ (градуси) для адсорбованих $\text{RDX}_{\text{адс}}$, $\text{HMX}_{\text{адс}}$, їх катіон-радикалів

Зв'язок	Тип зв'язку	RDX(a) _{адс}			RDX(a) _{адс} ^{+•}		
		X...H	X...Y	XHY	X...H	X...Y	XHY
HB1	(N-)O...H-O	1,95	2,84	152,6	2,27	3,02	133,8
HB2	C-H...O	2,39	3,41	155,1	2,25	3,30	159,6
		RDX(b) _{адс}			RDX(b) _{адс} ^{+•}		
HB1	(N-)O...H-O	1,92	2,83	156,5	–	–	–
HB2	C-H...O	2,56	3,55	151,8	2,21	3,20	148,8
HB3	C-H...O	2,65	3,70	162,5	2,45	3,52	166,9
HB5	C-H...O	–	–	–	1,83	2,97	169,8
		HMX(a) _{адс}			HMX(a) _{адс} ^{+•}		
HB1	(N-)O...H-O	2,00	2,87	150,1	2,17	2,98	140,6
HB2	C-H...O	2,26	3,33	166,1	2,30	3,35	162,7
HB3	(N-)O...H-O	2,13	2,99	149,1	2,12	2,99	149,2
HB6	C-H...O	–	–	–	2,62	3,30	120,1
		HMX(b) _{адс}			HMX(b) _{адс} ^{+•}		
HB1	(N-)O...H-O	1,94	2,84	154,6	2,37	3,11	133,7
HB2	C-H...O	2,41	3,49	169,5	2,34	3,39	162,1
HB3	C-H...O	2,53	3,51	149,1	2,37	3,35	149,3
HB7	C-H...O	–	–	–	2,32	3,38	162,4

Аналіз даних, представлених на рис. 4.4, показує, що загальна орієнтація нітроамінів відносно поверхні кварцу незначно змінюється після відщеплення електрона. Іонізація також впливає на кількість та міцність водневих зв'язків. Нітрогрупи катіон-радикалів, як правило, розташовуються подалі від поверхні, довжина зв'язків (N-)O...H-O збільшується, їх сила зменшується (табл. 4.10-4.11). Натомість, Гідроген нітроамінів розміщується ближче до поверхні, і міцність C-H...O зв'язків збільшується.

Таблиця 4.11

Розраховані у наближенні M05/tzvp геометричні характеристики Н-зв'язків адсорбату-адсорбенту, включаючи відстані Н...У, Х...У (Å) та кути Х-Н...У (градуси) для адсорбованої CL-20, її катіон-радикалу

Зв'язок	Тип зв'язку	X...H	X...Y	XHY	X...H	X...Y	XHY
		CL-20(a)_{адс}			CL-20(a)_{адс}^{+•}		
НВ1	(N6N-)O(1)...H-O	2,18	3,09	158,0	2,18	3,06	152,8
НВ2	(N2N-)O...H-O	2,27	3,14	151,7	2,21	3,09	150,7
НВ3	C1-H...O	2,24	3,12	136,8	2,27	3,12	138,6
НВ4	C7-H...O	2,71	3,36	118,1	–	–	–
		CL-20(b)_{адс}			CL-20(b)_{адс}^{+•}		
НВ1	(N4N-)O...H-O	2,45	2,93	110,5	2,47	2,95	110,5
НВ2	C3-H...O	2,50	3,56	165,3	2,51	3,57	165,2
НВ3	C11-H...O	2,36	3,21	134,0	2,46	3,28	131,4
НВ4	(N12N-)O...H-O	2,30	3,00	129,0	2,41	3,02	121,1
НВ5	(N10N-)O...H-O(1)	2,52	3,21	129,8	2,49	3,21	132,0
НВ6	(N10N-)O...H-O(2)	2,53	3,44	157,3	2,53	3,43	156,6
		CL-20(c)_{адс}			CL-20(c)_{адс}^{+•}		
НВ1	(N6N-)O...H-O	2,18	3,10	159,7	2,09	3,01	160,2
НВ2	(N4N-)O...H-O	2,24	3,00	135,3	2,11	3,00	155,6
НВ3	C5-H...O	2,24	3,20	145,9	2,44	3,33	137,7
НВ4	C9-H...O	2,45	3,37	141,5	2,41	3,34	142,7
НВ5	(N10N-)O...H-O	2,64	3,26	122,5	–	–	–
		CL-20(d)_{адс}			CL-20(d)_{адс}^{+•}		
НВ1	(N10N-)O...H-O	2,22	3,01	139,5	2,02	2,93	157,2

Топологічний аналіз електронної густини у досліджуваних комплексах показує наявність ВСР між атомами Гідрогену груп СН та найближчими атомами Оксигену поверхні С-Н...О, та між атомами Оксигену нітрогрупи і найближчими атомами Гідрогену поверхні О...Н-О (табл. 4.12).

Таблиця 4.12

Топологічні параметри адсорбованих RDX, HMX, CL-20 та їх катіон-радикалів

Зв'язок	Тип зв'язку	$\rho, e \cdot \text{Å}^{-3}$	$\nabla^2\rho, e \cdot \text{Å}^{-5}$	H, au	E, ккал/моль	Зв'язок	Тип зв'язку	$\rho, e \cdot \text{Å}^{-3}$	$\nabla^2\rho, e \cdot \text{Å}^{-5}$	H, au	E, ккал/моль
RDX(a)_{алс}						RDX(a)_{алс}⁺*					
HB1	(N-)O...H-O	0,0216	0,0887	0,0023	-5,52	HB1	(N-)O...H-O	0,0180	0,0783	0,0029	-4,33
HB2	C-H...O	0,0108	0,0397	0,0020	-1,85	HB2	C-H...O	0,0119	0,0433	0,0021	-2,04
RDX(b)_{алс}						RDX(b)_{алс}⁺*					
HB1	(N-)O...H-O	0,0236	0,0932	0,0017	-6,21	HB2	C-H...O	0,0150	0,0587	0,0026	-2,95
HB2	C-H...O	0,0074	0,0271	0,0014	-1,22	HB3	C-H...O	0,0092	0,0338	0,0019	-1,48
HB3	C-H...O	0,0061	0,0214	0,0011	-0,97	HB5	C-H...O	0,0348	0,1022	-0,0014	-8,91
HMX(a)_{алс}						HMX(a)_{алс}⁺*					
HB1	(N-)O...H-O	0,0193	0,0813	0,0027	-4,71	HB1	(N-)O...H-O	0,0127	0,0586	0,0030	-2,70
HB2	C-H...O	0,0137	0,0512	0,0024	-2,51	HB2	C-H...O	0,0126	0,0477	0,0023	-2,29
HB3	(N-)O...H-O	0,0144	0,0639	0,0031	-3,11	HB3	(N-)O...H-O	0,0148	0,0646	0,0030	-3,17
						HB6	C-H...O	0,0074	0,0286	0,0015	-1,32
HMX(b)_{алс}						HMX(b)_{алс}⁺*					
HB1	(N-)O...H-O	0,0225	0,0900	0,0020	-5,80	HB1	(N-)O...H-O	0,0083	0,0388	0,0024	-1,57
HB2	C-H...O	0,0106	0,0374	0,0018	-1,79	HB2	C-H...O	0,0122	0,0441	0,0021	-2,16
HB3	C-H...O	0,0079	0,0015	0,0289	-1,35	HB3	C-H...O	0,0114	0,0429	0,0021	-2,04
						HB7	C-H...O	0,0119	0,0452	0,0023	-2,13
CL-20(a)_{алс}						CL-20(a)_{алс}⁺*					
HB1	(N6N-)O(1)...H-O	0,0107	0,0528	0,0030	-2,26	HB1	(N6N-)O(1)...H-O	0,0110	0,0542	0,0030	-2,35
HB2	(N2N-)O...H-O	0,0096	0,0443	0,0026	-1,85	HB2	(N2N-)O...H-O	0,0110	0,0507	0,0028	-2,20
HB3	C1-H...O	0,0144	0,0588	0,0027	-2,95	HB3	C1-H...O	0,0147	0,0601	0,0027	-3,04
HB4	C7-H...O	0,0058	0,0254	0,0014	-1,10	HB4	C7-H...O	0,0048	0,0174	0,0010	-0,75
CL-20(b)_{алс}						CL-20(b)_{алс}⁺*					
HB1	(N4N-)O...H-O	0,0085	0,0453	0,0028	-1,79	HB1	(N4N-)O...H-O	0,0082	0,0433	0,0027	-1,69
HB2	C3-H...O	0,0074	0,0290	0,0017	-1,19	HB2	C3-H...O	0,0073	0,0284	0,0017	-1,16
HB3	C11-H...O	0,0116	0,0450	0,0022	-2,13	HB3	C11-H...O	0,0095	0,0366	0,0019	-1,69
HB4	(N12N-)O...H-O	0,0093	0,0472	0,0028	-1,98	HB4	(N12N-)O...H-O	0,0077	0,0393	0,0024	-1,57
HB5	(N10N-)O...H-O(1)	0,0063	0,0290	0,0018	-1,16	HB5	(N10N-)O...H-O(1)	0,0066	0,0301	0,0018	-1,22
HB6	(N10N-)O...H-O(2)	0,0059	0,0233	0,0015	-0,91	HB6	(N10N-)O...H-O(2)	0,0060	0,0239	0,0015	-0,94
CL-20(c)_{алс}						CL-20(c)_{алс}⁺*					
HB1	(N6N-)O...H-O	0,0130	0,0553	0,0029	-2,54	HB1	(N6N-)O...H-O	0,0160	0,0679	0,0030	-3,48
HB2	(N4N-)O...H-O	0,0099	0,0506	0,0028	-2,16	HB2	(N4N-)O...H-O	0,0128	0,0636	0,0033	-2,92
HB3	C5-H...O	0,0144	0,0558	0,0025	-2,79	HB3	C5-H...O	0,0095	0,0366	0,0019	-1,66
HB4	C9-H...O	0,0093	0,0359	0,0019	-1,63	HB4	C9-H...O	0,0099	0,0389	0,0021	-1,76
HB5	(N10N-)O...H-O	0,0040	0,0205	0,0014	-0,72						
CL-20(d)_{алс}						CL-20(d)_{алс}⁺*					
HB1	(N10N-)O...H-O	0,0113	0,0538	0,0029	-2,45	HB1	(N10N-)O...H-O	0,0173	0,0773	0,0030	-4,17
HB2	(N12N-)O(1)...H-O	0,0078	0,0333	0,0021	-1,32	HB2	(N12N-)O(1)...H-O	0,0088	0,0383	0,0023	-1,54

Аналіз даних табл. 4.12 показує, що взаємодії між нітроамінами та поверхнею кварца мають низьку електронну густина ρ та позитивний лапласіан ($\nabla^2\rho>0$), що вказує на міжмолекулярні водневі зв'язки C-H \cdots O і (N-)O \cdots H-O як взаємодії із замкнутими оболонками [307], електронна густина яких сконцентрована у напрямку до ядра та зменшена у міжядерній області. Позитивне значення енергії електронної густини ($H>0$) вказує на нековалентні взаємодії. Енергія зв'язку взаємодій для катіон-радикалів нітросполук, обчислена за формулою Еспінози, коливається від $-0,75$ ккал/моль до $-8,91$ ккал/моль.

Розраховані потенціал іонізації, вільна енергія Гіббса окиснення та потенціал окиснення, які відображають здатність нітроамінів до окиснення, наведені у табл. 4.13 [273-277]. Близькі значення вільної енергії Гіббса окиснення та потенціалу іонізації свідчать про незначний внесок терміну ентропії $T\Delta S$ у вільну енергію Гіббса окисно-відновної трансформації. Аналіз табл. 4.13 показує, що окисно-відновні властивості залежать від конформації **RDX** і **HMX**.

Таблиця 4.13

Потенціал іонізації, вільна енергія Гіббса окиснення та потенціал окиснення RDX, HMX та CL-20, розраховані у наближеннях M05/tzvp і SMD/PCM(Pauling)/M05/tzvp//M05/tzvp

Тип	IP, eV			ΔG_{ox}^0 , eV			E_{ox}^0 , eV	
	газ	адс	розч	газ	адс	розч	адс	розч
RDX(a)	9,89	9,18	6,92	9,86	9,15	6,90	4,79	2,54
RDX(b)	9,95	8,77	6,87	9,94	8,80	6,92	4,44	2,56
HMX(a)	9,65	9,11	6,38	9,64	9,04	6,39	4,68	2,03
HMX(b)	9,76	9,13	6,70	9,74	9,13	6,73	4,77	2,37
CL-20(a)	9,30	8,73	4,94	9,30	8,63	4,99	4,27	0,63
CL-20(b)		8,95			8,84		4,48	
CL-20(c)		8,85			8,73		4,37	
CL-20(d)		8,80			8,71		4,35	

Вільна енергія Гіббса окиснення для адсорбованої та гідратованої форм відрізняються від вільної енергії Гіббса газової фази за рахунок внеску адсорбції та гідратації, які наведені в табл. 4.14. Розрахункові дані показують, що нітросполука у розчині має менше значення вільної енергії Гіббса окиснення, ніж адсорбована. Це означає, що розчинення нітросполук у воді більше полегшує окисно-відновну трансформацію нітроамінів, ніж адсорбція на кварці. Як результат, адсорбовані нітросполуки будуть більш стійкими до окисно-відновних перетворень, ніж розчинені у воді.

Таблиця 4.14

Компоненти вільної енергії Гіббса окиснення (eВ), розраховані у наближеннях M05/tzvp і SMD/PCM(Pauling)/M05/tzvp//M05/tzvp

Тип	$\Delta\Delta G_{ox,ads}^0$	$\Delta\Delta G_{ox,solv}^0$	Тип	$\Delta\Delta G_{ox,ads}^0$	$\Delta\Delta G_{ox,solv}^0$
RDX(a)	-0,71	-2,96	CL-20(a)	-0,67	-4,31
RDX(b)	-1,14	-3,02	CL-20(b)	-0,46	-4,31
HMX(a)	-0,60	-3,25	CL-20(c)	-0,57	-4,31
HMX(b)	-0,61	-3,01	CL-20(d)	-0,59	-4,31

Приєднання електрону більше зменшує газофазну вільну енергію Гіббса для адсорбованих **RDX** і **CL-20**, ніж відщеплення електрону (табл. 3.32 і 4.13). Аніон-радикали нітросполук сильніше зв'язуються з поверхнею кварцу, ніж відповідні катіон-радикали, що підтверджується обчисленими енергіями зв'язку (табл. 3.30, 3.31, 4.12). Вільна енергія Гіббса відщеплення електрону зменшується більше, ніж вільна енергія Гіббса приєднання електрону при переході від газової фази до розчиненої у воді нітросполуки. Наприклад, для **CL-20** відповідні значення становлять 4,3 eВ і 2,3 eВ.

Висновки до розділу 4

Проведено аналіз можливостей різних теоретичних наближень для коректного розрахунку потенціалу іонізації в газовій фазі і потенціалу окиснення у ацетонітрилі для азациклічних сполук. Згідно розрахунку потенціали іонізації в газовій фазі можуть бути теоретично обчислені з точністю 0,2 еВ у наближенні MPW1K/6-31+G(d). Порівняльний аналіз дозволив виявити, що найбільш точними для розрахунку потенціалу окиснення азациклічних сполук у ацетонітрилі є комбінації сольватаційної моделі SMD(UAHF) для молекули і моделей PCM(Bondi) і SMD(Bondi) для катіон-радикалу у поєднанні з функціоналом MPW1K і базисним набором 6-31+G(d), які забезпечують відтворення експериментальних значень з точністю 0,2 еВ і застосовані для теоретичного обчислення потенціалів окиснення ряду азациклічних нітросполук з відсутніми експериментальними даними E_{ox}^0 .

Показано, що адсорбція і розчинення у воді зменшують газофазні величини потенціалу іонізації і вільної енергії відщеплення електрону, що викликає збільшення активності сполук до окиснення порівняно з газовою фазою, причому розчинені у воді сполуки більш здатні до окиснення, ніж адсорбовані. Адсорбція може затримувати окисну трансформацію нітросполук у ґрунті, порівняно з водною фазою.

Основні наукові результати, наведені у Розділі 4, опубліковані у роботах автора [269, 271-274, 276, 277, 347-349].

РОЗДІЛ 5

ЛУЖНИЙ ГІДРОЛІЗ НІТРОАРОМАТИЧНИХ СПОЛУК І ЦИКЛІЧНИХ НІТРОАМІНІВ

У даному розділі наведено результати дослідження механізму і кінетики реакцій лужного гідролізу **TNT**, **DNT**, **DNAN**, **RDX**, **HMX**, **CL-20** [360-367], оскільки лужний гідроліз є одним з перспективних методів вилучення нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів з навколишнього середовища. Досліджено вплив рН середовища і температури на швидкість реакції. Особлива увага приділена порівняльному аналізу реакційної здатності ряду нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів.

5.1 Лужний гідроліз нітроароматичних сполук

Підрозділ 5.1 присвячено комплексному дослідженню механізму лужного гідролізу нітроароматичних сполук **TNT**, **DNT** і **DNAN**, який включає моделювання шляху реакції у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p), розрахунок УФ-спектрів інтермедіатів і продуктів, експериментальний моніторинг реакції за допомогою мас-спектрометра, розробку кінетичної моделі розв'язанням системи диференційних рівнянь з урахуванням всіх теоретично прогнозованих стадій реакції, моделювання кінетики розкладу реагентів і накопичення продуктів.

5.1.1 Лужний гідроліз TNT

Разом з біодеградацією та методами окиснення лужний гідроліз виявився перспективним методом видалення нітросполук із забруднених ґрунтів та природних вод [16, 19, 20, 22, 27, 35, 37]. Хоча лабораторні випробування продемонстрували ефективність цього підходу, мало відомо про власне механізм деградації, особливо з точки зору можливих стійких інтермедіатів, які можуть утворитися.

Застосування методів лужного гідролізу приводить до утворення водорозчинних невибухових продуктів. Крім того, продукти стають більш здатні до

біологічного розкладання по мірі протікання реакцій [16, 19, 20, 22, 27, 35, 37]. Незважаючи на наявність експериментальних даних, отриманих за допомогою ультрафіолетової спектроскопії [22, 27, 38-40], ЯМР-спектроскопії [22, 35, 41] і газової хроматографії [16, 20, 37, 38], експериментальні труднощі, такі як низька розчинність сполуки, короткоживучі інтермедіати та труднощі з виявленням інтермедіатів за високого рН, обмежували фізико-хімічну інформацію про лужний гідроліз **TNT** та інших нітросполук.

Існує ряд досліджень лужного гідролізу **TNT** у воді та сильно забруднених ґрунтах [16, 17, 19, 20, 22, 25, 37, 42]. Однак більшість із них розглядають лише розклад **TNT** і не ідентифікують кінцеві продукти та проміжні сполуки. Серед цих досліджень є декілька публікацій, які передбачають, що продукти на пізніх стадіях гідролізу **TNT** можуть включати продукти розриву ароматичного кільця (етаноат, метаноат, оксалат, нітрит), а також продукти полімеризації [35, 38].

Результати експериментів були також отримані для деградації нітросполук у неводних розчинах [33, 39, 40, 43]. Ці результати свідчать про те, що на реакційний шлях сильно впливає середовище, в якому відбувається реакція. Наприклад, повідомлено, що вихідним продуктом гідролізу **TNT** у етанолі, метанолі та розчині діоксан:вода (50:50, об./об.) є 2,4,6-тринітробензильний аніон [33]. Цей аніон має максимум поглинання близько 540 нм, тоді як у суміші діоксан:вода (10:90, об./об.) вихідний продукт гідролізу має іншу структуру, що визначено за максимумом поглинання близько 450 нм.

Ультрафіолетовий спектр для **TNT** показує, що **TNT** поглинає в ультрафіолетовому діапазоні [22, 37], утворюючи плече біля 254 нм. Спектр плоский у видимому діапазоні (400–700 нм), що відповідає безбарвній сполуці. Після додавання лугу у водний розчин **TNT** спочатку утворюється забарвлена у червоний колір сполука. Спектр цієї нової сполуки має максимум біля 450 нм і плече біля 260 нм. Забарвлена сполука розпадається (швидкість реакції коливається від 20 хв до декількох днів) в іншу менш забарвлену (блідо-помаранчеву) сполуку з погано розрізненим плечем біля 250 нм без чітко визначеної смуги поглинання. Ці висновки

авторами трактувалися як вказівка на те, що, принаймні, два різні продукти (з позначкою **X** і **P**) були утворені під час початкових етапів реакції [22]. Однак експериментальне підтвердження для інтермедіатів лужного гідролізу **TNT** у воді не було можливим через низьку розчинність **TNT** та через перешкоди, пов'язані з високим рН розчину. Після повторення експериментів у суміші ацетон-вода, автори змогли застосувати спектроскопічні методи для ідентифікації продукту **X** [22]. За даними ЯМР продукт **X** являє собою комплекс Мейзенгеймера.

Тоді як прямі експериментальні дослідження стикаються з технічними проблемами, пов'язаними з низькою розчинністю реагентів, при квантово-хімічному моделюванні обмежена розчинність не викликає особливих проблем. Тож нами змодельовано механізм гідролізу **TNT**, який включає структуру інтермедіатів та продуктів гідролізу на ранніх стадіях шляху реакції. Для проведення цього дослідження були обрані квантово-хімічні методи, здатні коректно розраховувати термодинамічні та кінетичні параметри, що зустрічаються в цих реакціях, а також моделювати електронні смуги поглинання та хімічні зсуви у спектрі ЯМР. Вибір наближення для розрахунку є важливим для точного відтворення механізму і кінетики реакцій. Відомо, що функціонал M06-2X прогнозує термодинамічні параметри хімічних реакцій у газовій фазі з високим ступенем точності (середня похибка – менше 2 ккал/моль) [265, 368]. Однак, оскільки здатність наближення M06-2X точно прогнозувати енергію сольватації раніше не вивчена, ми застосували це наближення до декількох малих молекул, використовуючи різні моделі сольватації, доступні в пакеті програм Gaussian 09. Результати представлені в табл. 5.1. Незважаючи на обмежену кількість експериментальних даних для порівняння, можна вибрати декілька моделей сольватації для прогнозування термодинаміки лужного гідролізу **TNT** практично з однаковим рівнем точності. Нами обрано модель сольватації SMD(Pauling) як найбільш вдалу для нашого дослідження, враховуючи її успішне застосування для прогнозування потенціалів відновлення нітросполук (розділ 3), що підтверджує обґрунтованість нашого вибору.

**Розраховані та експериментальні вільні енергії Гіббса сольватації (ккал/моль)
для нейтральних сполук та аніонів**

Модель сольватації	ОН ⁻	NO ₂ ⁻	H ₂ O	нітробензен	RMSE	MAE
PCM	-83,80	-65,43	-5,29	-5,38	11,60	7,77
PCM(UA0)	-80,26	-65,43	-6,08	-6,21	13,32	8,66
PCM(UAHF)	-122,89	-68,89	-12,33	-10,95	9,73	8,22
PCM(UAKS)	-122,89	-70,76	-12,33	-9,66	9,41	7,43
PCM(Pauling)	-97,30	-72,29	-8,96	-9,55	5,31	4,28
PCM(Bondi)	-93,03	-70,52	-8,35	-7,33	6,80	4,93
SMD	-97,26	-67,99	-9,17	-3,23	5,04	4,12
SMD(UA0)	-79,53	-61,36	-4,65	0,11	14,44	10,74
SMD(UAHF)	-122,14	-64,82	-10,91	-3,90	9,13	7,03
SMD(UAKS)	-122,14	-66,69	-10,91	-4,58	8,81	6,64
SMD(Pauling)	-96,57	-68,22	-7,53	-3,35	5,13	3,80
SMD(Bondi)	-92,29	-66,45	-6,93	-2,23	7,46	5,44
Експ. [368]	-106,0	-72,0	-6,3	-4,1		

5.1.1.1 Механізм реакції

Потрібно відмітити, що механізм лужного гідролізу **TNT** попередньо вивчено моделюванням взаємодії **TNT** з гідроксид-іоном для визначення основних напрямків шляху реакції (додаток Б). Після чого змодельовано взаємодію **TNT** з гідроксид-іоном, гідратованим трьома молекулами води, для урахування специфічної гідратації (рис.5.1-5.5). Енергії активації Гіббса, одержані за допомогою моделі з гідратованим гідроксид-іоном більші за величиною, ніж у випадку вільного гідроксид-іону. Далі будуть проаналізовані результати, одержані за другою моделлю (рис. 5.1-5.5).

Структура можливих інтермедіатів та продуктів для лужного гідролізу **TNT** разом із прогнозованими діаграмами зміни вільної енергії Гіббса представлена на рис. 5.1. Продукти заміщення нітрогрупи гідроксильною групою, комплекси Мейзенгеймера та комплекси Яновського позначаються, відповідно, **DS**, **MC** та **JC**.

Числа праворуч від **DS**, **MC** та **JS** вказують номери атомів Карбону, до яких приєднана гідроксильна або 2,4,6-тринітробензильна група. Літери «с» і «t» позначають, відповідно, цис- та транс-атаки, а літера «а» вказує на відщеплення протону від метильної групи. Для спрощення рисунку на діаграмах вільної енергії Гіббса гідратований гідроксид-іон позначений як OH^- (рис. 5.1-5.5).

Три шляхи для початкових стадій лужного гідролізу **TNT**, запропоновані експериментаторами [22], проілюстровані на рис. 5.1. Дані шляхи – це відщеплення протону від нітроароматичної сполуки (шлях А), приєднання гідроксид-іону з утворенням комплексів Мейзенгеймера (шлях В) та заміщення нітрогрупи гідроксильною (шлях С). Для чіткості слід зазначити, що шлях С насправді утворюватиме сіль фенолу.

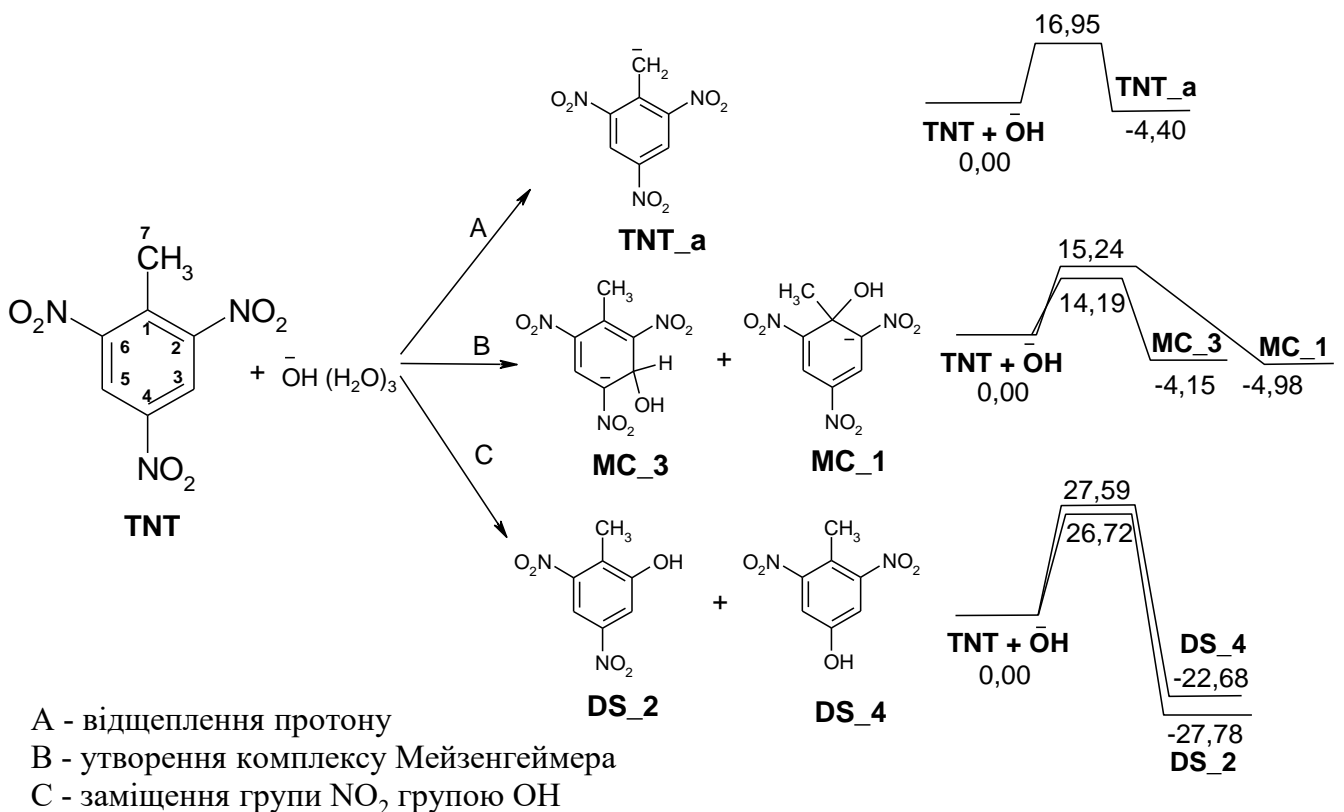


Рис. 5.1 Змодельовані у наближенні $\text{SMD}(\text{Pauling})/\text{M06-2X}/6-31+\text{G}(\text{d,p})$ початкові шляхи лужного гідролізу **TNT**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Відповідні діаграми вільної енергії Гіббса для шляхів А і В показують, що значення енергії активації Гіббса та екзотермічність цих двох шляхів є подібними, що передбачає приблизно рівну кінетичну та термодинамічну ймовірність відщеплення протону і утворення комплексів Мейзенгеймера (**МС_1**, **МС_3**). Наші дані також передбачають термодинамічне домінування шляху С, заміщення; однак, на рис. 5.1 видно, що цей шлях потребує значно більшої енергії активації Гіббса. Таким чином, ми робимо висновок, що більш кінетично сприятливі шляхи А і В, швидше за все, будуть домінувати на початку реакції, тоді як інтермедіати **DS** з'являться дещо пізніше.

Припускаючи, що продуктами першої стадії лужного гідролізу **TNT** є **МС_1**, **МС_3**, **TNT_a**, **DS_2** та **DS_4**, розглянуто кілька можливих шляхів подальшої хімічної трансформації. Наше моделювання базується на експериментальних даних [22], які включають надлишок лугу. Тому взаємодія між OH^- та аніонами **МС_1**, **МС_3** та **TNT_a** може привести до утворення двовалентних аніонів, як свідчать експериментальні дані ЯМР [41].

Можливі шляхи реакції взаємодії **МС_1** та **МС_3** з OH^- , показані на рис. 5.2, формально представляють ті ж типи хімічних реакцій, що постулювали для початкової взаємодії **TNT** з OH^- (рис. 5.1). Для цього другого набору реакцій ми прогнозуємо утворення комплексів Мейзенгеймера **МС_1&3t**, **МС_1&3c**, **МС_3&a**, **МС_3&5c** тощо. Взаємодія між атакуючим гідроксид-іоном та негативно зарядженими інтермедіатами **МС_1** та **МС_3** приводить до дещо більших вільних енергій Гіббса активації для всіх цих шляхів. Однак шляхи, показані на рис. 5.2 в середньому характеризуються схожою екзотермічністю, порівняно із зображеною на рис. 5.1.

На рис.5.3 показані реакційні шляхи та відповідні діаграми вільної енергії Гіббса для можливої трансформації **TNT_a**. Шляхи А і В передбачають подальшу взаємодію інтермедіату з надлишком гідроксид-іонів у процесі, подібному до описаного для **МС_1** та **МС_3**. Взаємодія між **TNT_a** та вихідним **TNT** може спричинити процес експериментально спостережуваної полімеризації (збільшення

молекулярної маси) [35]. Ми очікуємо, що ця взаємодія пов'язана з формуванням комплексів Яновського, як зображено на рис. 5.3, шляхом проходження шляхів С і D. Порівняно низькі вільні енергії Гіббса активації дозволяють припустити, що шляхи А і С є найбільш енергетично вигідними, що приводить до переважаючого утворення комплексів Мейзенгеймера і Яновського **MC_3&a**, **JC_3** та **JC_1**.

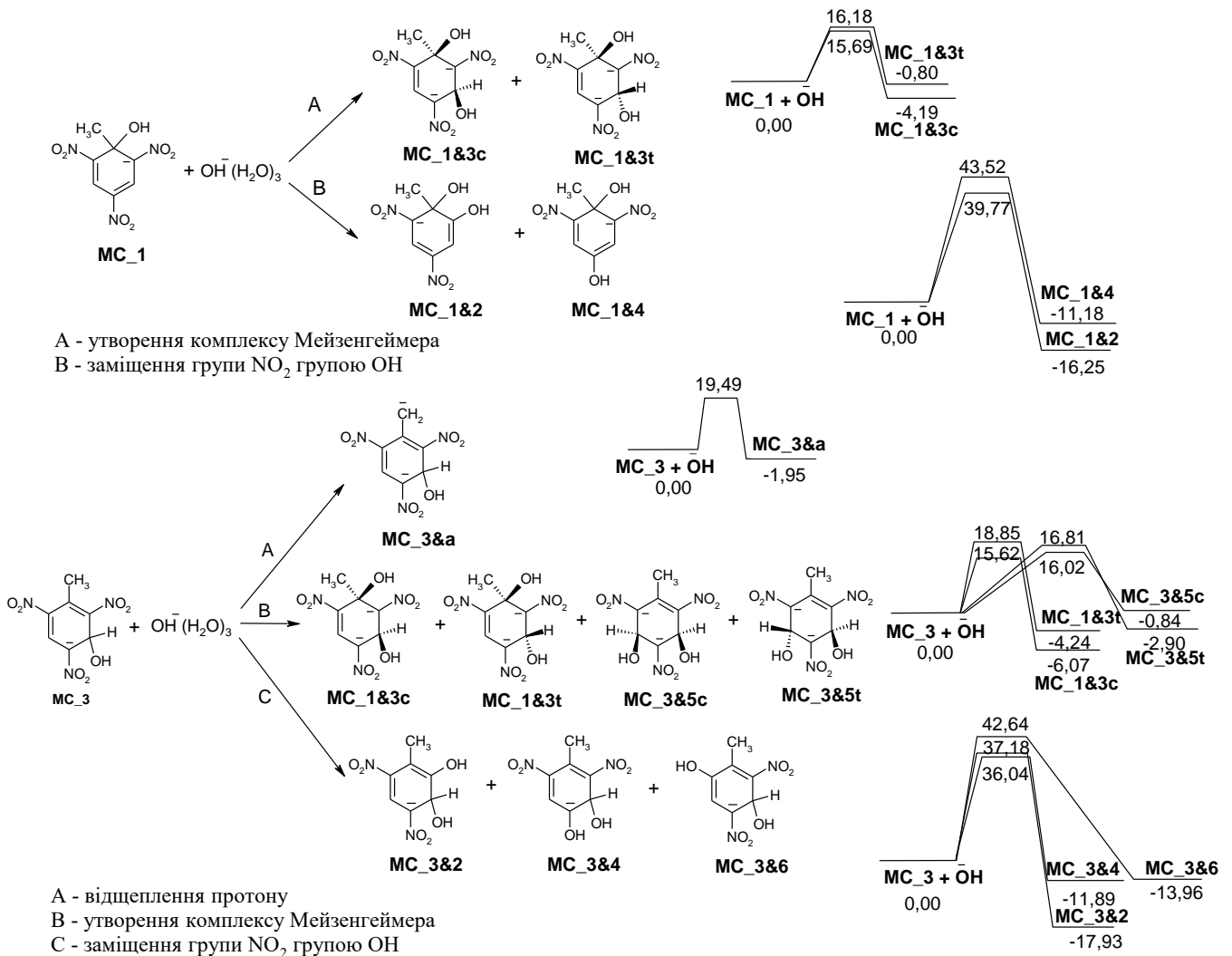


Рис. 5.2 Змодельовані у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) шляхи перетворень **MC_1** та **MC_3**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

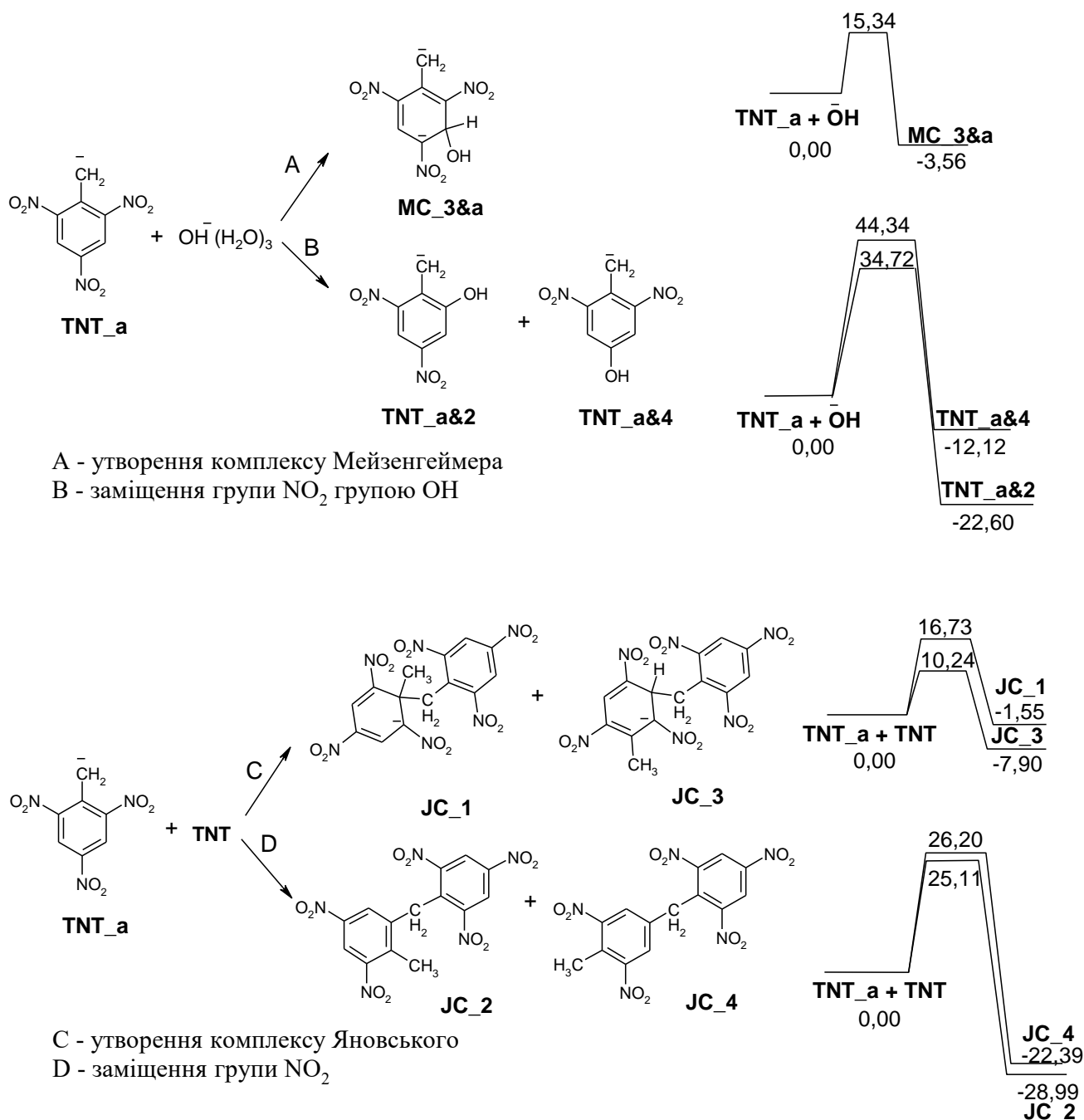


Рис. 5.3 Змодельовані у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) шляхи перетворення TNT_a, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Перетворення DS₂ і DS₄ прогнозується у напрямку заміни наступної нітрогрупи гідроксильною групою та у напрямку утворення сполук більшої молекулярної маси шляхом приєднання аніону TNT_a (рис.5.4).

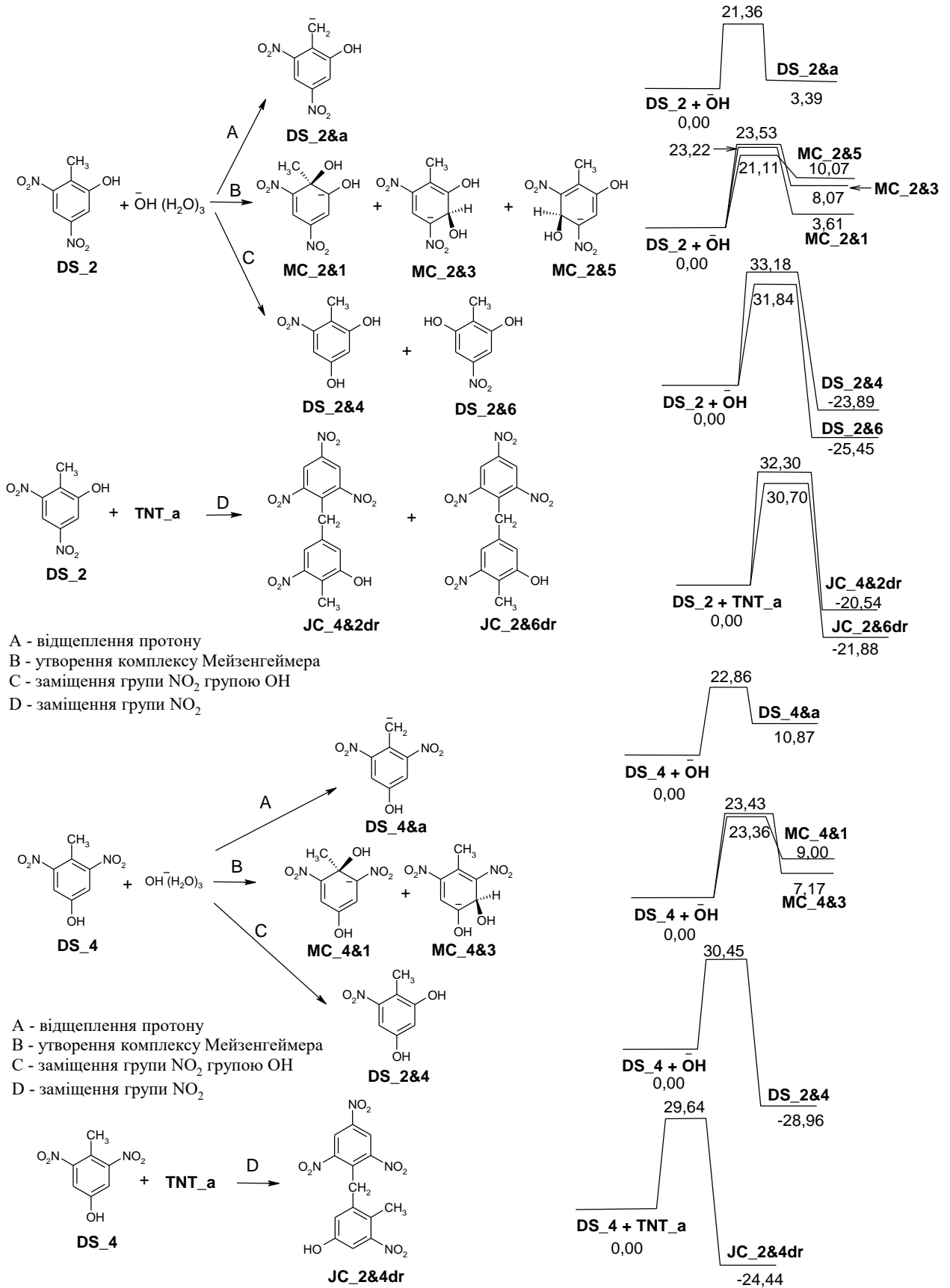


Рис. 5.4 Змодельовані у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) шляхи перетворень **DS₂** та **DS₄**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Моделювання подальших взаємодій OH^- з інтермедіатами наведено на рис. 5.5.

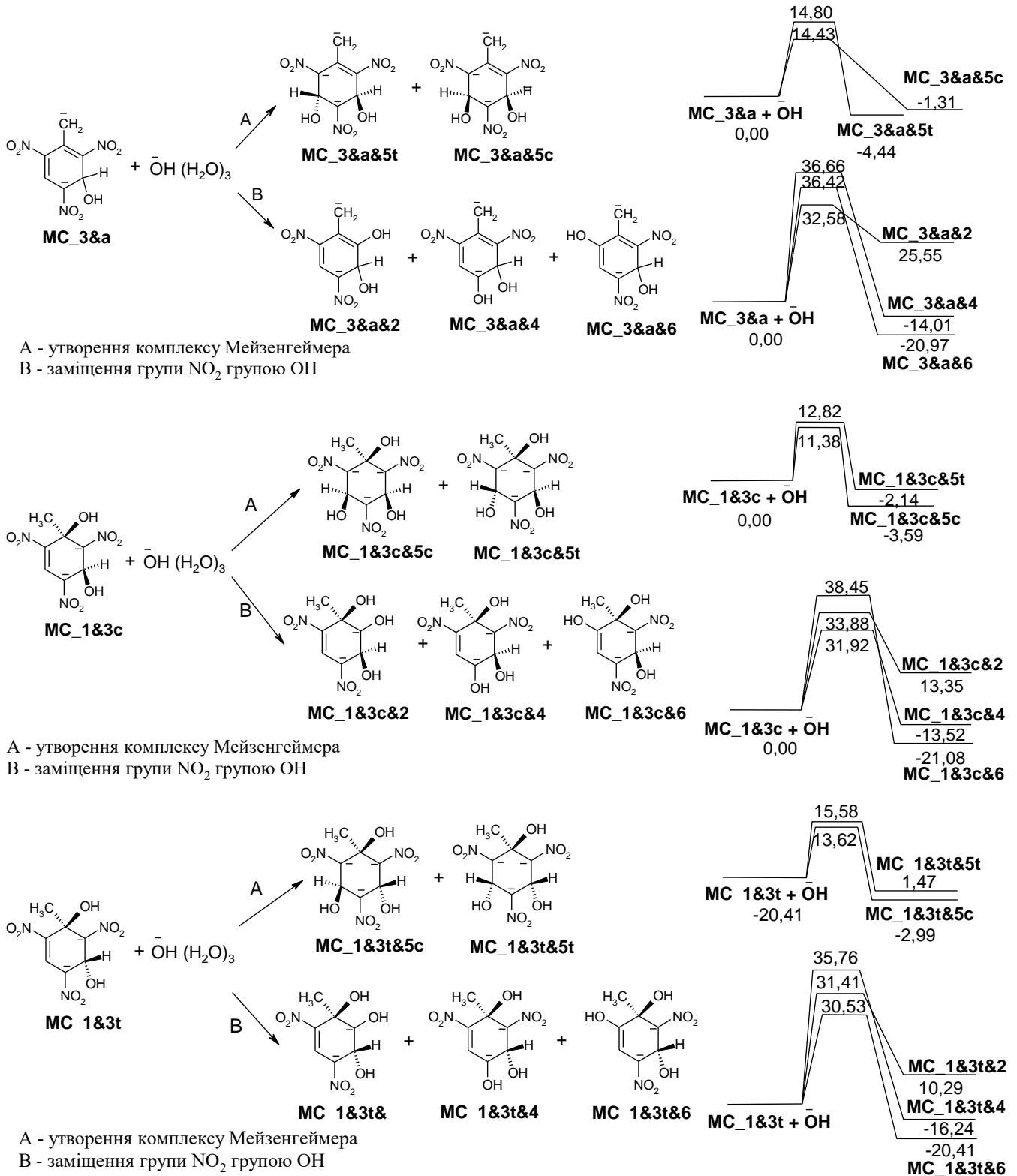
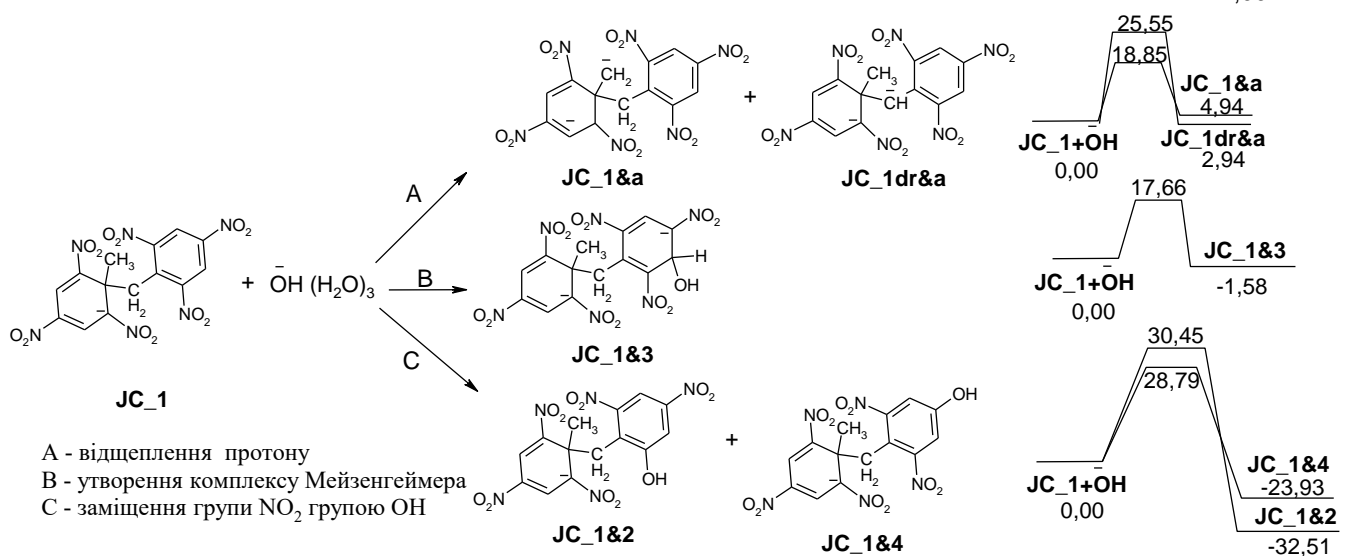
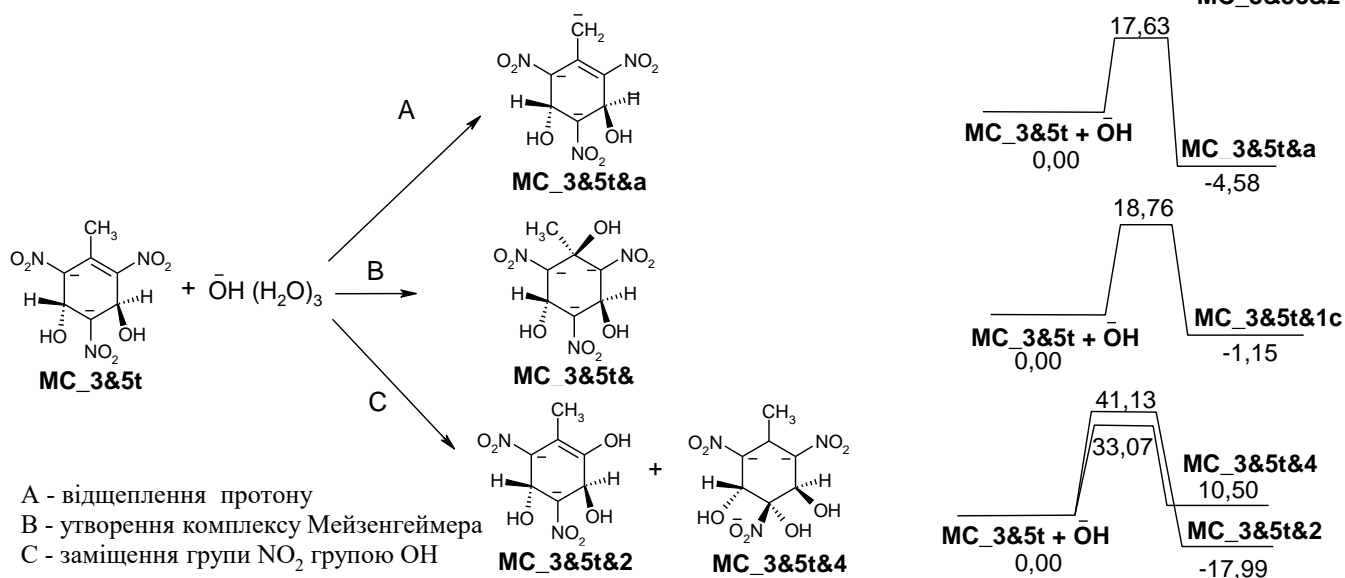
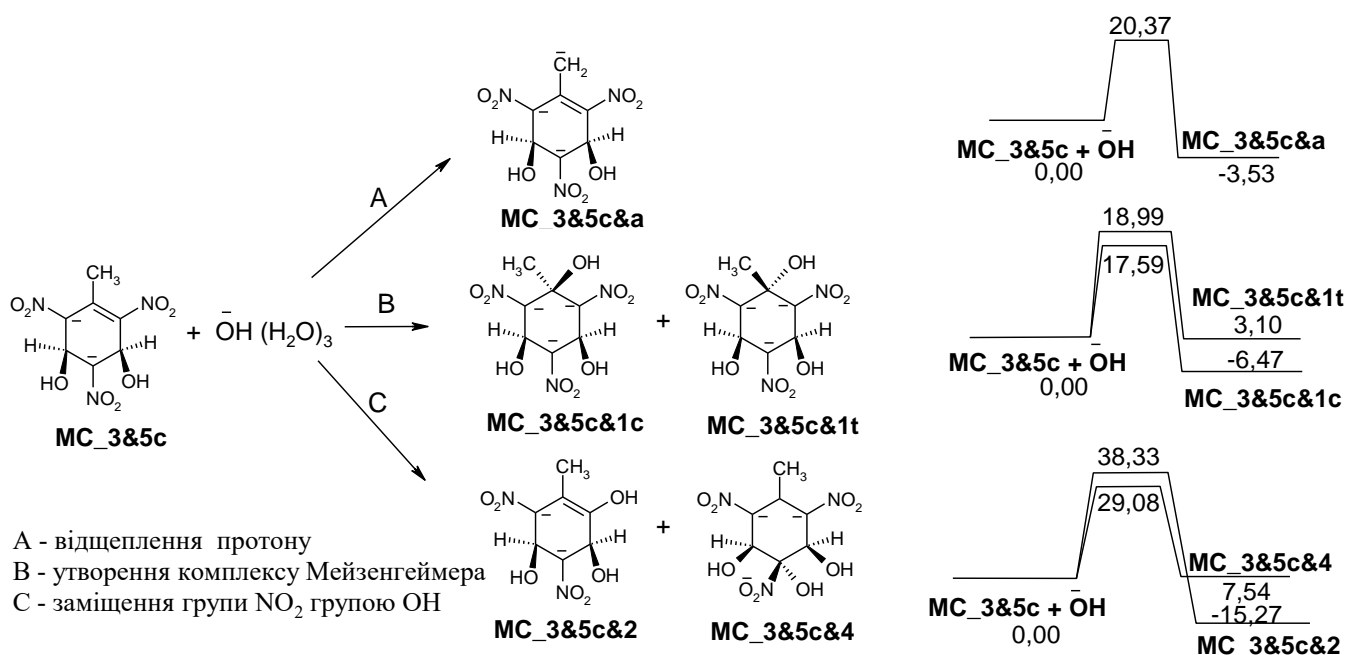
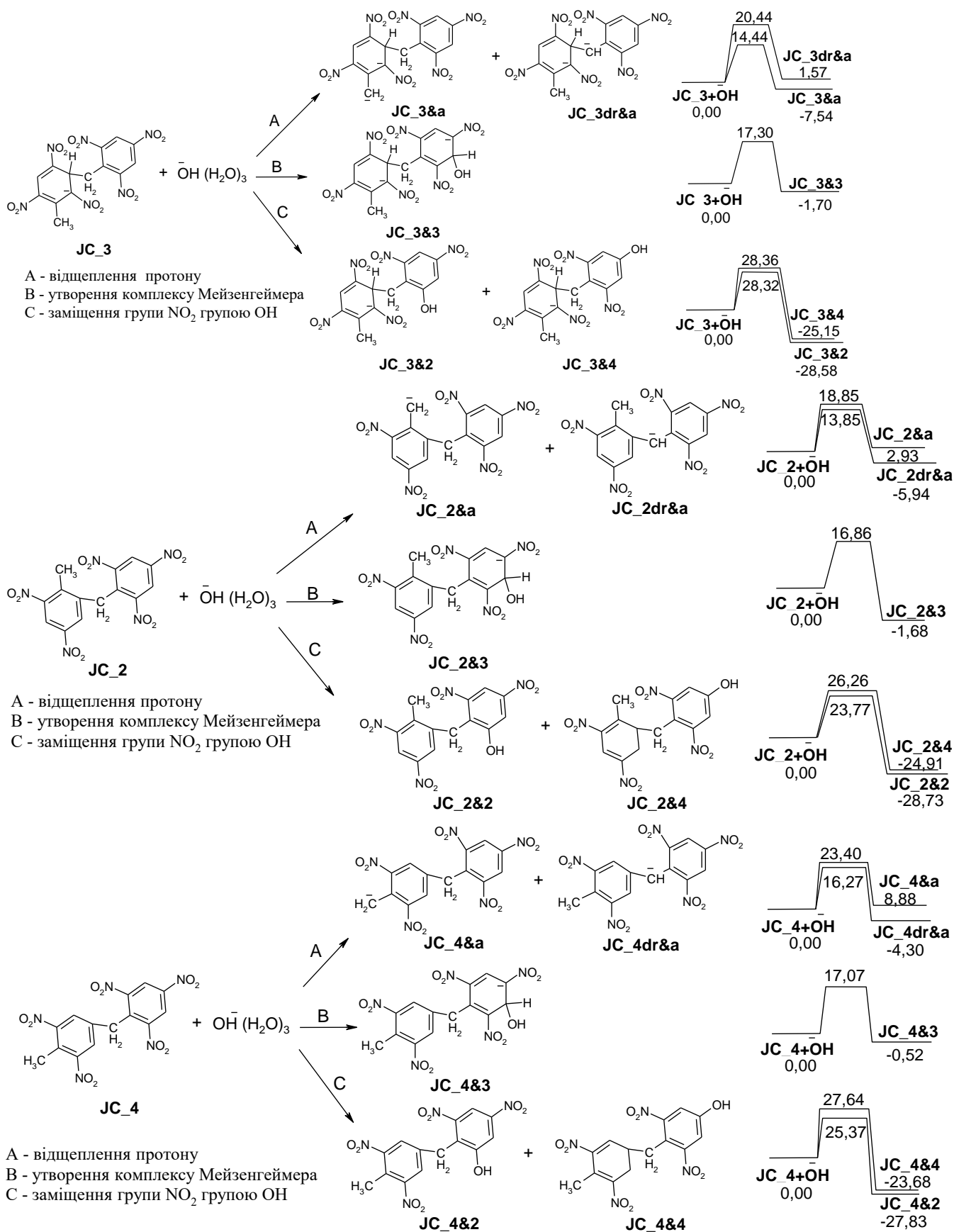


Рис. 5.5 Змодельовані у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) шляхи для подальших етапів лужного гідролізу TNT, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

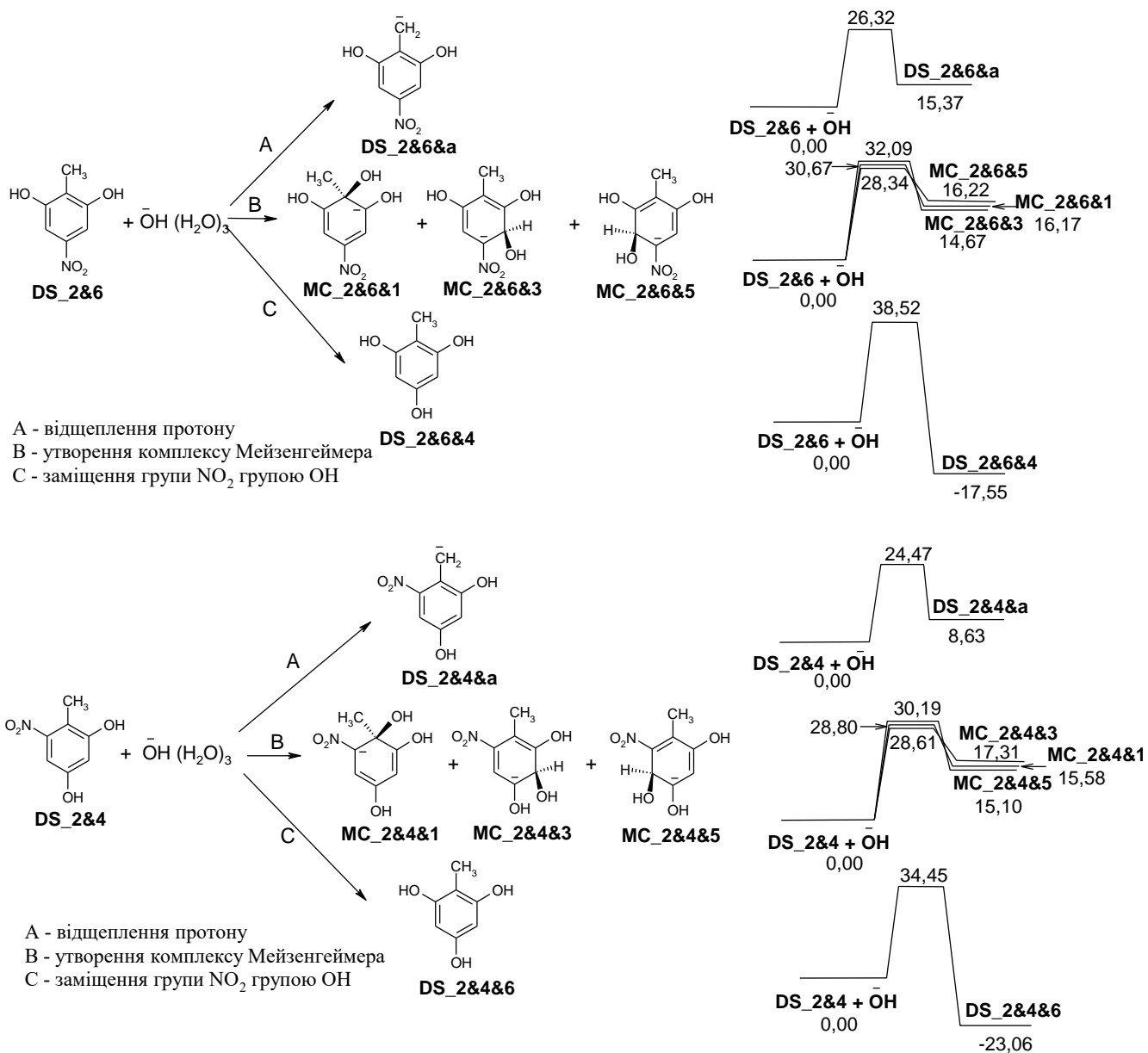
Продовження рис. 5.5



Продовження рис. 5.5



Продовження рис. 5.5



Важливо підкреслити, що види, зображені на рис. 5.1-5.5 – інтермедіати, а не кінцеві продукти реакції. Необхідні додаткові хімічні реакції для утворення експериментально спостережуваних кінцевих продуктів лужного гідролізу TNT з низькою молекулярною масою [16, 20, 38]. Подальша трансформація інтермедіатів JS_{3&3} та JS_{3&5} можлива за допомогою відщеплення протону від групи CH₃ з подальшим додаванням другої молекули TNT (додаток Б). Результатом є збільшення молекулярної маси інтермедіатів. Запропонований шлях утворення кінцевих продуктів з MC_{3&5t&a}, як найбільш стійкого аніону (R), що

утворюється на ранніх стадіях гідролізу, представлений на рис. 5.6. Перетворення комплексу **R** спрямовується на розкриття шестичленного циклу та наступний розрив зв'язку С-С з утворенням структур меншої молекулярної маси. Значення бар'єрів активації та вільних енергій Гіббса всіх етапів процесу наведено в табл. 5.2.

[1,3]-Зсув Гідрогену в початковому полінегативному комплексі **R** від гідроксильної групи біля атому Карбону С3 до атому С2 привів до утворення інтермедіату **INT1** (рис. 5.6). При цьому зв'язок С2-С3 стає довшим і легко розривається (енергетичний бар'єр 10,60 ккал/моль). [1,3]-Зсув Гідрогену є ендотермічною реакцією, тоді як розрив зв'язку С-С є екзотермічним. Інтермедіат **INT2** може приєднувати гідроксид-іон, утворюючи нестабільний інтермедіат **INT3**, який зазнає [1,3]-зсуву Гідрогену та подальшого розриву зв'язку С-С з утворенням **INT5** та виділенням метаноату. Приєднання гідроксид-іону та зсув Гідрогену є ендотермічними реакціями та мають енергетичні бар'єри, відповідно, 17,73 ккал/моль та 23,57 ккал/моль. Виділення метаноату – це безбар'єрний процес, який приводить до вивільнення більше 50 ккал/моль енергії. Таким чином, це незворотний крок.

[1,3]-Зсув Гідрогену в **INT5** протікає з утворенням нестійкого **INT6**, який легко зазнає розриву зв'язку С-С з утворенням **INT7** та **INT8**. Подальше перетворення **INT7**, що складається з приєднання гідроксид-іону, [1,3]-зсуву Гідрогену та відщеплення метаноату, приводить до **INT11**. Енергетична картина процесу **INT7**→**INT11** така ж, як і для перетворення **INT2**→**INT5**.

Завдяки приєднанню протону від молекули води **INT11** перетворюється на **INT13** через нестабільний **INT12**. Ці два процеси не мають відповідних перехідних станів. **INT13** на 0,8 ккал/моль стійкіший, ніж **INT11**. Далі **INT13** зазнає [1,3]-зсуву Гідрогену та розриву зв'язку С-С, що приводить до **INT15** та **INT8**. Використовуючи відому схему (приєднання гідроксид-іону, зсув Гідрогену та розрив зв'язку С-С) **INT15** перетворюється на **INT8** з виділенням етаноату. Розщеплення зв'язку С-С в **INT17** є екзотермічним процесом.

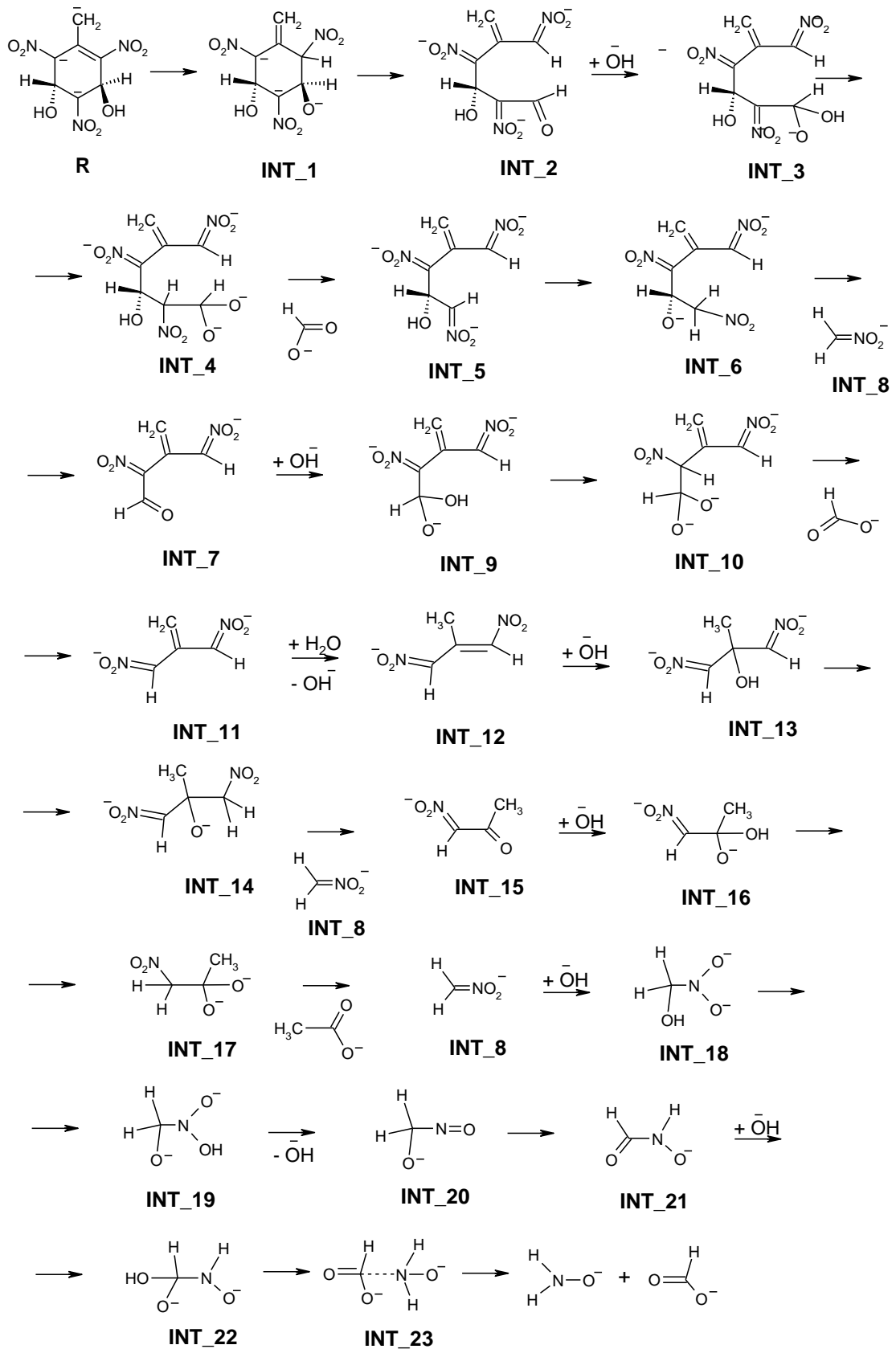
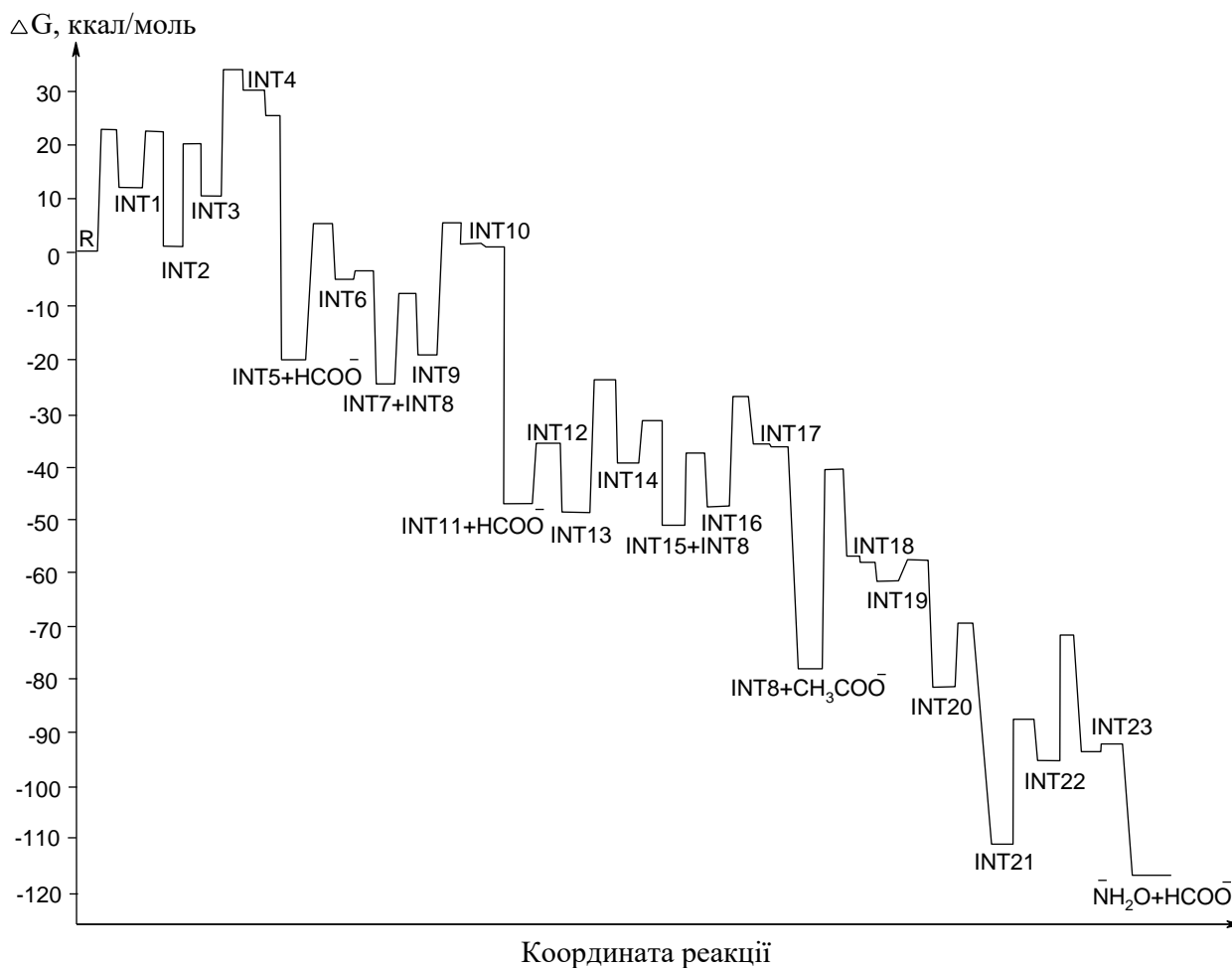


Рис. 5.6 Змодельований у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) шлях трансформації **MC_3&5t&a**, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса

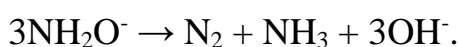


Структура **INT8** (нітрометанід) стабільна. Приєднання до нього гідроксид-іону потребує 33 ккал/моль енергії і є лімітуючою швидкістю стадією для всього досліджуваного процесу. Через два нестабільних інтермедіати (**INT18** та **INT19**) нітрометанід перетворюється на **INT20**, в якому перенесення протону приводить до утворення високостабільного **INT21**. Подальше приєднання гідроксид-іону, міграція протону від атому Карбону до атому Нітрогену та розрив зв'язку C-N приводять до метаноату та аніону гідроксиламіну. Як видно з рис. 5.6, досліджуваний процес, починаючи від складного інтермедіату **R** і закінчуючи гідроксиламінім аніоном та метаноатом, в цілому є екзотермічним (близько 120 ккал/моль). Це говорить про те, що розщеплення шестичленного циклу та подальший розрив зв'язку C-C із утворенням структур меншої молекулярної маси є незворотним процесом лужного гідролізу **TNT**.

**SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) розраховані енергії для розкладу аніону R
(ккал/моль)**

Реакція	$\Delta G_{\text{акт}}$	$\Delta G_{\text{реак}}$	Реакція	$\Delta G_{\text{акт}}$	$\Delta G_{\text{реак}}$
R → INT1	24,39	12,66	INT13 → INT14	24,73	11,12
INT1 → INT2	10,60	-11,31	INT14 → INT15 + INT8	5,51	-19,72
INT2 +OH ⁻ → INT3	17,73	9,66	INT15 +OH ⁻ → INT16	20,16	10,36
INT3 → INT4	23,57	19,75	INT16 → INT17	20,16	11,19
INT4 → INT5 +HCOO ⁻	-4,18	-50,56	INT17 → INT8 +CH ₃ COO ⁻	-0,47	-42,74
INT5 → INT6	25,02	15,86	INT8 +OH ⁻ → INT18	32,99	16,73
INT6 → INT7 + INT8	0,80	-20,55	INT18 → INT19	-0,90	-4,23
INT7 +OH ⁻ → INT9	16,81	5,68	INT19 → INT20 +OH ⁻	3,94	-19,58
INT9 → INT10	24,90	20,72	INT20 → INT21	11,32	-30,98
INT10 → INT11 +HCOO ⁻	-0,19	-49,54	INT21 +OH ⁻ → INT22	24,65	16,86
INT11 +H ₂ O→ INT12 +OH ⁻	-	11,49	INT22 → INT23	22,48	0,28
INT12 +OH ⁻ → INT13	-	-12,33	INT23 →NH ₂ O ⁻ +HCOO ⁻	1,13	-22,59

Аніон гідроксиламіну (NH₂O⁻) нестійкий в лужному розчині, а механізм його розкладу був досліджений раніше [369]. Загальна реакція для чотиристадійного механізму може бути записана як



Ентальпія реакції розрахована у наближенні B3P86/сс-pVDZ становить - 192 кДж/моль [369], тобто приблизно -45,89 ккал/моль. Таким чином, гідроксиламін легко перетворюється на азот, амоніак та гідроксид-іон за лужних умов.

На основі одержаних результатів та літературних даних можна зробити висновок, що кінцевими продуктами лужного гідролізу TNT через полінегативні іони є метаноат, етаноат, амоніак та азот. Ці продукти менш токсичні і менш енергетичні, ніж молекула TNT. Перші три сполуки експериментально спостерігали при лужному гідролізі TNT [24], що підтримує запропонований вище механізм.

Слід зазначити, що досліджений нами шлях – це один із декількох напрямків складного процесу гідролізу TNT.

5.1.1.2 Електронні та ЯМР-спектри TNT та інтермедіатів гідролізу TNT

Утворення інтермедіатів, передбачених на рис. 5.1-5.5, було додатково обґрунтовано порівнянням теоретичних і експериментальних електронних спектрів [22, 37]. Послідовність спектрів (рис. 5.7) відповідає найбільш вірогідним шляхам лужного гідролізу TNT, представленим на рис. 5.1-5.5. Відповідно до цих даних, TNT_a, MC₃ та MC₁ поглинають в області 450 нм. Вторинні інтермедіати, двовалентні аніони, MC_{3&a}, MC_{1&3c}, MC_{1&3t}, MC_{3&5c} та MC_{3&5t}, поглинають близько 450 нм і 250 нм. Тривалентні аніони поглинають лише близько 250 нм. Ця відповідність добре узгоджується з експериментально спостережуваними спектрами, що мають початкову широку смугу з максимумом при бл. 450 нм і плече при бл. 260 нм. Спостережена зміна кольору під час експерименту підтверджує прогнозування спектрів поглинання. Червоний колір реакційної суміші, що спостерігається на початку гідролізу TNT, забезпечується утворенням комплексів Мейзенгеймера. Ми припускаємо, що помаранчевий вигляд розчину може бути зумовлений наявністю невеликої кількості комплексів Яновського (JS). Поглинання продуктів із шляху С (заміщення нітрогрупи гідроксильною групою) в основному знаходиться в області 250-300 нм.

Оскільки експериментальні дані ЯМР також доступні [22, 41] для багатьох вихідних інтермедіатів, нам вдалося перевірити точність теоретично обчислених зсувів ЯМР ¹H у середовищах, які використовували в експерименті. У табл.5.3-5.4 показано, що теоретичний розрахунок передбачує структури у добрій відповідності з експериментом, включаючи надання доказів існування двовалентного аніону.

Обчислені шляхи вільної енергії Гіббса, електронні та ЯМР спектри вірогідних інтермедіатів підтверджують гіпотезу, що вихідними шляхами реакції лужного гідролізу TNT є відщеплення протону від метильної групи та утворення комплексів Мейзенгеймера. Подальша взаємодія між TNT_a та TNT може привести до утворення невеликої кількості комплексів Яновського. Існує невелика кінетична

перевага для шляхів, що ведуть до утворення комплексів Мейзенгеймера. Враховуючи експериментально спостережувану чутливість реакції до розчинника, TNT_a, MC_3, MC_1 та різні суміші цих трьох інтермедіатів є ймовірними кандидатами на продукт X (рис. 5.3). Однак існує менша визначеність щодо природи продукту P через багатоканальний характер подальших перетворень. Будь-які продукти, отримані внаслідок розпаду полінегативних заряджених іонів, є потенційними кандидатами для продукту P.

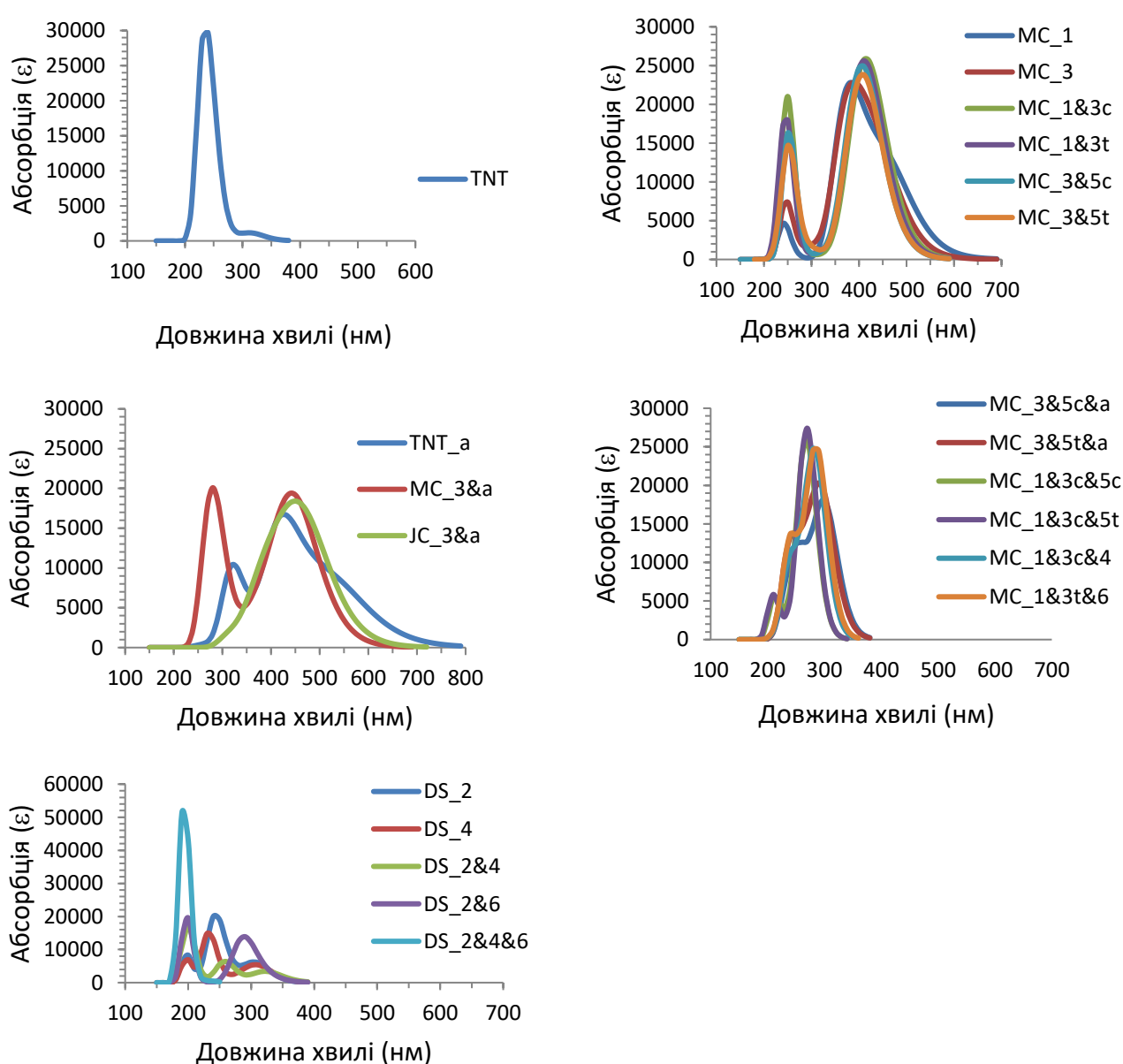


Рис. 5.7 Змодельовані електронні спектри інтермедіатів лужного гідролізу TNT у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p)

Таблиця 5.3

Розраховані та експериментальні [22] хімічні зсуви ЯМР ^1H (δ , м.ч.) TNT та X в ацетоні

Атомний номер	TNT _{розн.}	TNT _{експ.}	TNT _а розн.	МС_1 _{розн.}	МС_3 _{розн.}	X _{експ.}
H _{3,5}	9,52	9,01	9,30	8,88	8,01	8,99
H ₇	2,78	2,69	6,61	1,97	2,55	2,67
H (OH)				4,33	1,92	

Таблиця 5.4

Розраховані та експериментальні [41] хімічні зсуви ЯМР ^1H (δ , ppm) TNT та продуктів метанолізу TNT у диметилсульфоксиді

Атомний номер	TNT		МС_3		TNT_a		МС_3&a	
	розн.	експ.	розн.	експ.	розн.	експ.	розн.	експ.
H ₃	9,47	8,92	6,42	6,18	9,19	8,18	6,56	6,18
H ₅	9,47	8,92	9,12	8,45	9,19	8,18	9,26	8,45
H ₇	2,76		2,64		6,38	5,53	6,78 6,64	6,52 6,42
3H (OCH ₃)			3,77				3,15	

Спираючись на попередні результати, отримані нами для лужного гідролізу TNT, на рис.5.8 наведено діаграму найбільш сприятливих реакційних шляхів для початкових стадій реакції. Основними є приєднання гідроксид-іону з утворенням комплексу Мейзенгеймера, депротонування з подальшим утворенням комплексів Яновського, заміщення нітрогрупи на гідроксильну групу.

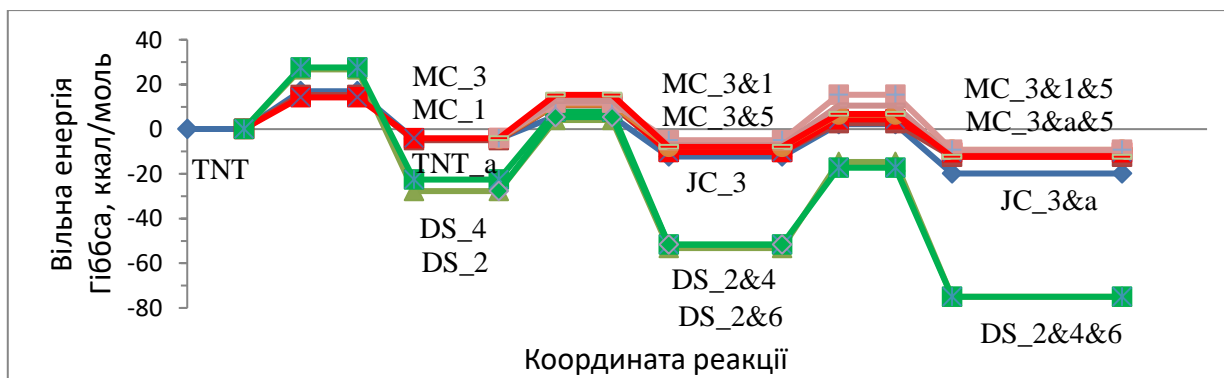


Рис. 5.8 Діаграма зміни вільної енергії Гіббса для найбільш енергетично сприятливих реакційних шляхів початкових стадій лужного гідролізу TNT, розрахована у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p)

5.1.1.3 Відповідність змодельованих інтермедіатів експериментальним LC/MS даним

Експериментальний LC/MS (рідинна хроматографія/мас-спектрометрія) аналіз лужного гідролізу TNT привів до виявлення декількох продуктів протягом перших 32 годин реакції. Експериментально спостережувані іони були віднесені до можливих структур та шляхів їх утворення на основі теоретичних розрахунків механізму реакції (рис. 5.9). Ці структури представляють найкращі інтерпретації експериментальних даних та розрахованих шляхів реакції.

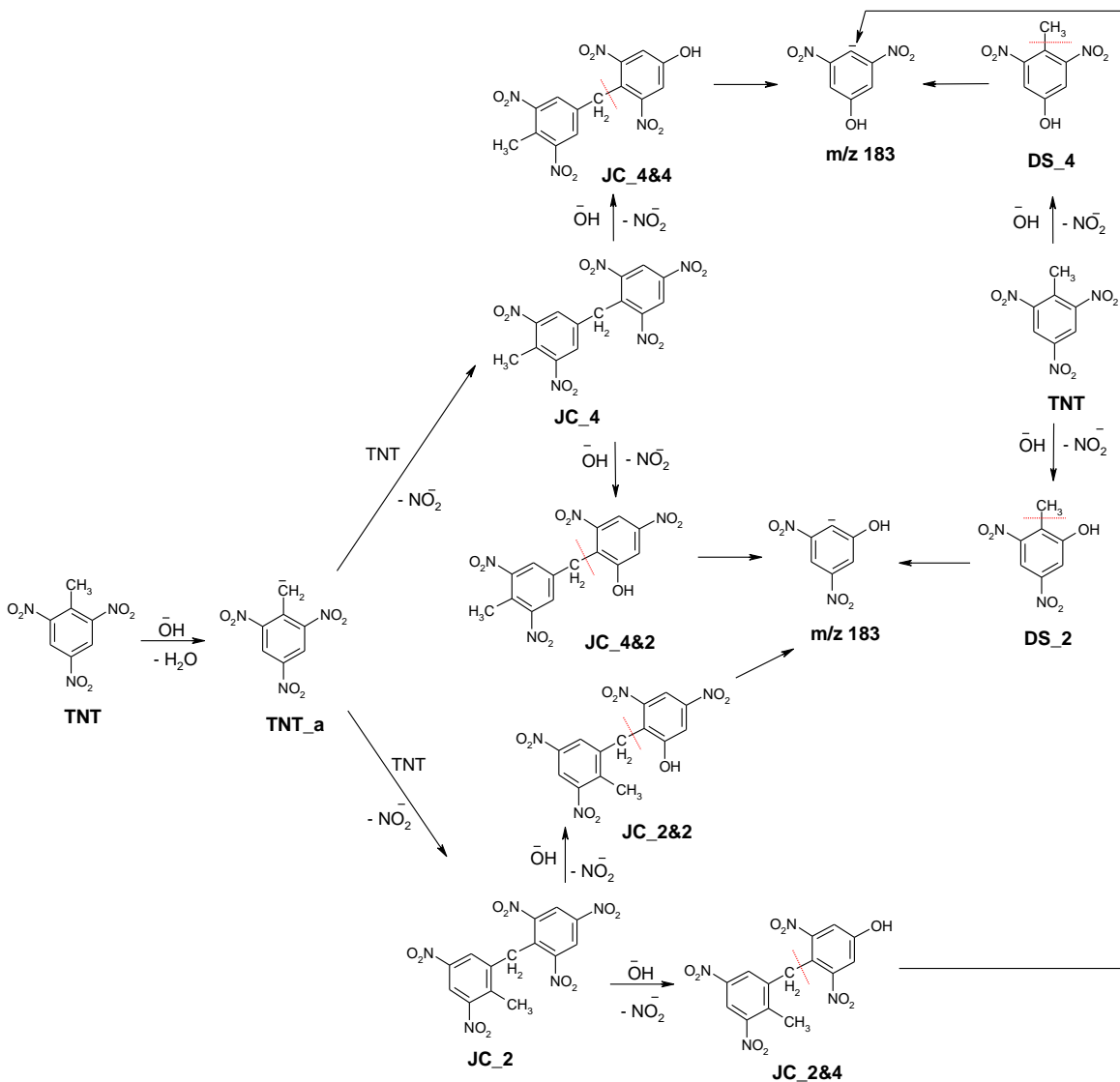
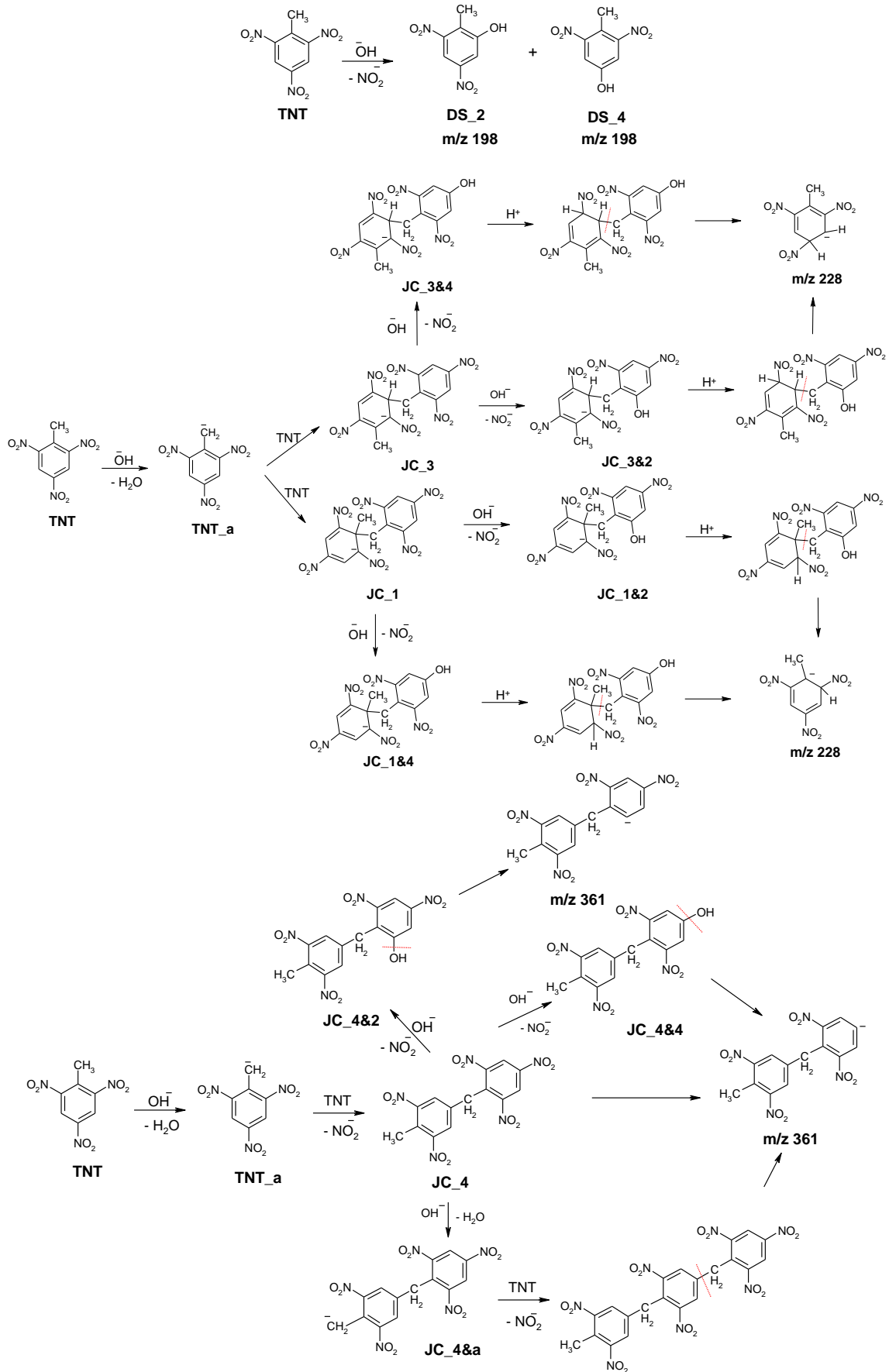
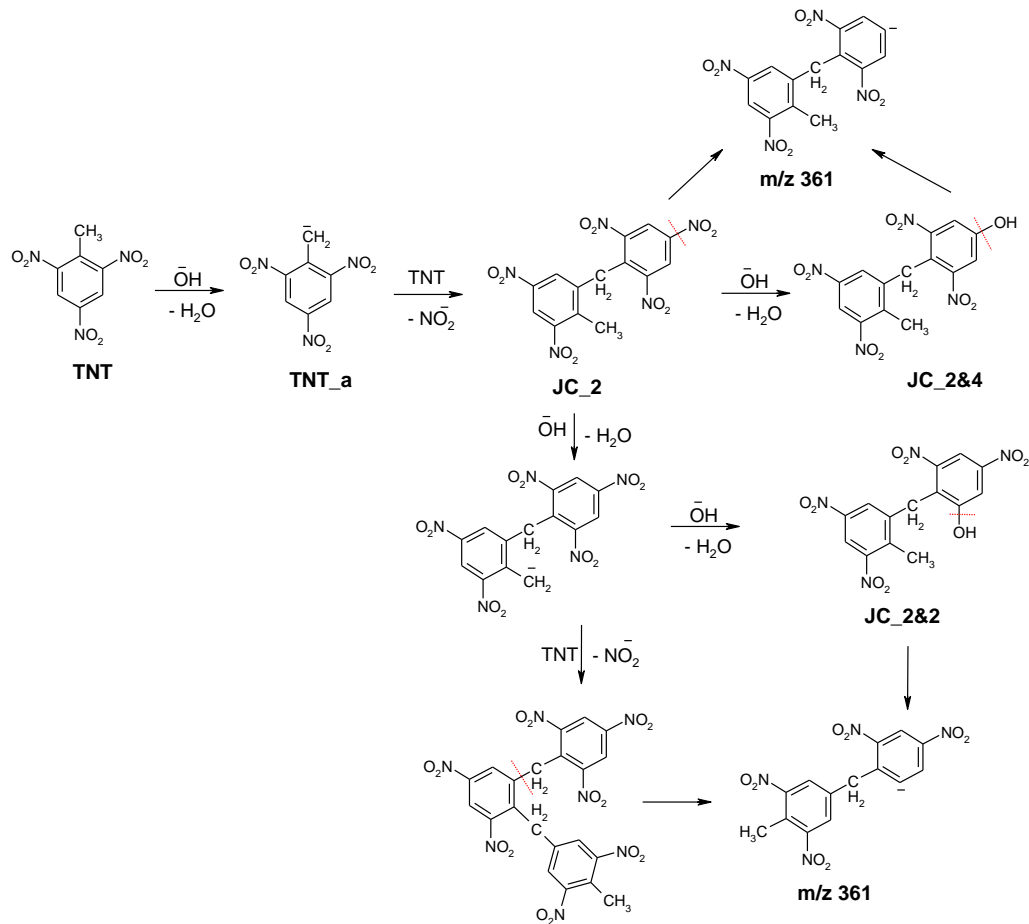


Рис. 5.9 Відповідність структур інтермедіатів лужного гідролізу TNT іонам, які спостерігаються експериментально у мас-спектрі



Продовження рис. 5.9



Як і було виявлено у роботах [16, 22-25], після додавання лугу безбарвний водний розчин **TNT** поступово набував червоного кольору. Інтенсивність забарвлення зростала в ході експерименту, але помітні зміни не спостерігалися протягом 5 год часу реакції. Відносну кількість **TNT** (m/z 227, RT (час утримання) 4,94 хв) контролювали протягом усього періоду реакції, використовуючи хімічну іонізацію за атмосферного тиску (APCI) (рис. 5.10). Через 3 год реакції за pH 13 кількість **TNT** зменшилась майже на 80%, і **TNT** більше не спостерігався у водному розчині після завершення експерименту (32 год). Перший зразок вимірювали через 5 хв після додавання лугу, при використанні APCI спостерігали один продукт гідролізу з m/z 198 (RT 0,98 хв). Гідроліз, ймовірно, можна віднести до заміщення нітрогрупи гідроксильною групою. Це підтверджується зменшенням часу утримання порівняно з **TNT**, що вказує на збільшення полярності. Мас-спектр сполуки (m/z 198) наведений на рис. 5.11.

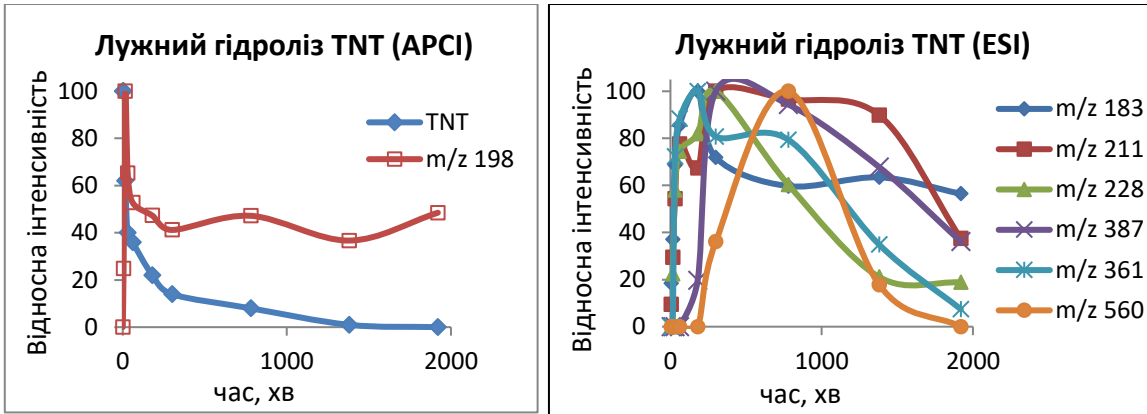


Рис. 5.10 Діаграми відсотка максимальної інтенсивності сигналу від часу для TNT та інтермедіатів лужного гідролізу TNT за pH 13 і температури 25°C

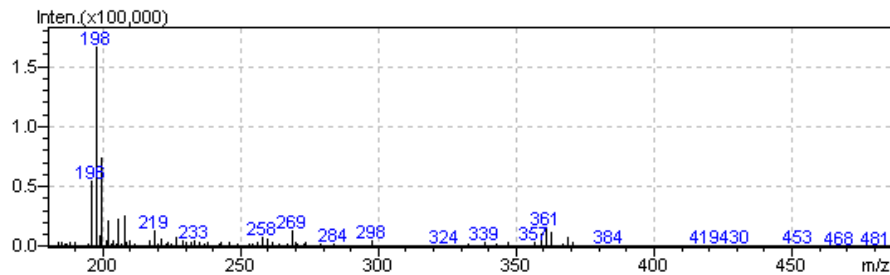


Рис. 5.11 Мас-спектр для продукту гідролізу TNT з m/z 198

Хоча сам TNT недостатньо ефективно іонізується електроспреєм (ESI), за допомогою ESI спостерігали шість вірогідних інтермедіатів гідролізу (m/z 211, 228, 367, 387, 361 та 560) (рис. 5.12). Усі шість іонів були розділені хроматографічно (m/z 211, RT 2,52 хв; m/z 228, RT 1,47 хв; m/z 361, RT 7,41 хв; m/z 367, RT 2,72 хв; m/z 387, RT 1,25 хв; і m/z 560, RT 3,12 хв). За винятком інтермедіату з m/z 361, всі іони інтермедіатів мають коротший час утримання, ніж TNT, що говорить про збільшення полярності, включаючи ймовірне приєднання гідроксид-іону або заміщення на гідроксильну групу у багатьох випадках. Всі шість іонів були відсутні у початковий момент часу (0 хв). Основним піком інтермедіату гідролізу з m/z 367 є фрагмент з m/z 183. Основним механізмом іонізації для ESI, що працює в режимі негативних іонів, є відщеплення Гідрогену, і за винятком інтермедіату гідролізу з m/z 367, молекулярний іон ймовірно, є базовим піком. Інтермедіати гідролізу з m/z

більшими, ніж TNT (тобто, іони з m/z 367, 387, 361 і 560), ймовірно, являють собою димери або муьтимери інтермедіатів гідролізу.

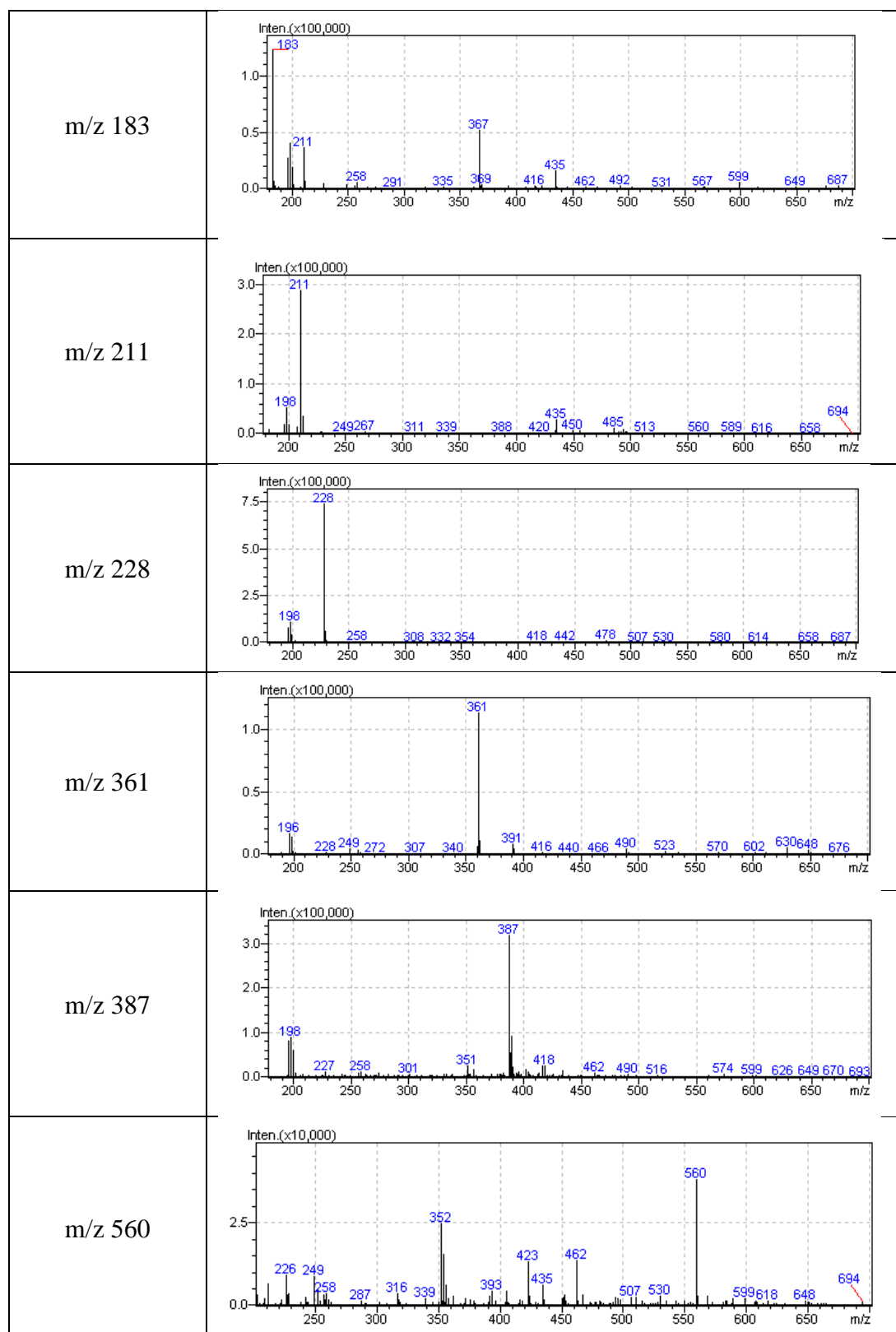


Рис. 5.12 Мас-спектри інтермедіатів гідролізу TNT з m/z 183, 211, 228, 361, 387,

5.1.1.4 Кінетична модель

Значення бар'єрів вільної енергії Гіббса, представлені на рис. 5.1-5.5, були перетворені на набір констант швидкості за рівнянням 2.1. Константи, в свою чергу, використовувались для прогнозування швидкості розпаду реагентів та швидкості накопичення продуктів та інтермедіатів. Для цього у програмі Mathcad 15 була вирішена система диференціальних рівнянь загальної форми 2.2. Початкові концентрації TNT та OH⁻ відповідали експериментальним даним (Додаток В). Для відповідності експериментально спостережуваної та обчисленої кінетики коефіцієнт масштабування 0,66 застосовували для зменшення всіх енергій активації, представлених на рис. 5.1-5.5. Система диференціальних рівнянь для процесу лужного гідролізу TNT наведена у Додатку Б (схема Б1, табл. Б1). Слід зазначити, що зміна концентрації реагентів та продуктів під час реакції перетворювалася на значення відносної інтенсивності. Це дозволило порівняти прогнозовані результати з експериментальними даними. Відносна інтенсивність розраховувалася як:

$$\text{відносна інтенсивність} = \frac{c_t}{c_{max}} 100\%$$

де c_{max} - максимальна спостережувана інтенсивність іонів основного піку (або концентрації сполуки) під час аналізу, c_t - інтенсивність іонів (або концентрація сполуки) у момент часу t .

Таким чином, є два типи кінетичних уявлень. Перший базується на експериментальних даних і не віднесений спеціально до структури інтермедіатів. Другий заснований на комп'ютерному обчисленні кінетичних рівнянь і відноситься до відповідних структур реагенту та інтермедіатів. Ми поєднали ці дані на одному графіку (рис. 5.13).

Інтермедіати заміщення нітрогрупи гідроксильною групою **DS_2** та **DS_4** (ММ=198) можуть утворювати іони з m/z 183 та 198 (рис. 5.13). Інтермедіати заміщення нітрогрупи гідроксильною групою та аніоном TNT (**JC_2&2**, **JC_2&4**, **JC_4&2**, **JC_4&4**, ММ=378) дають іони з m/z 183 (втрата 3,5-динітро-4-метилбензильного радикалу) та 361 (втрата гідроксид-радикалу). Фрагментація (втрата 2-гідрокси-4,6-динітробензильного радикалу) заміщених комплексів

Яновського **JC_1&2**, **JC_1&4**, **JC_3&2**, **JC_3&4** (MW=424) приводить до утворення іону з m/z 228.

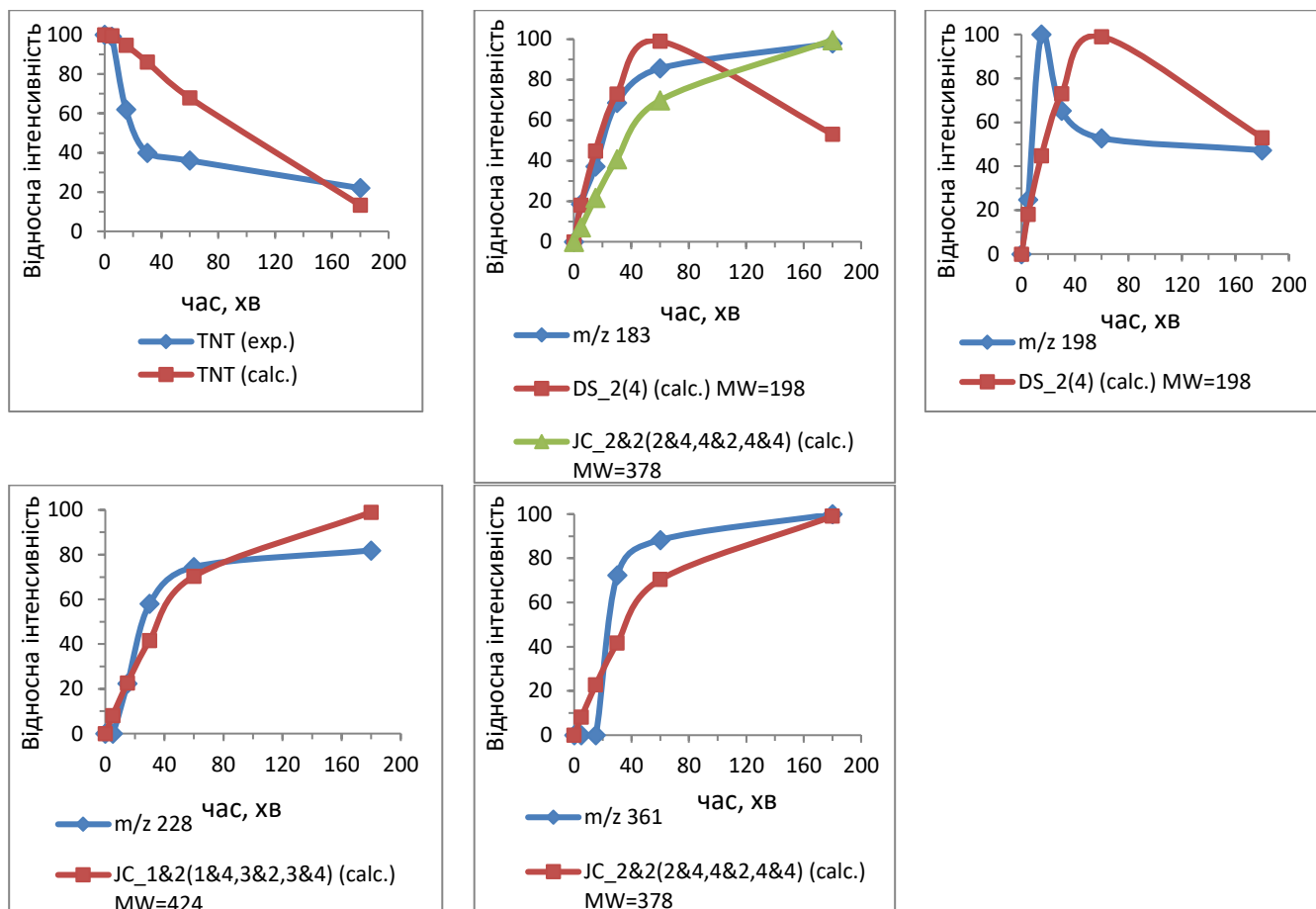


Рис. 5.13 Графік залежності відносної інтенсивності від часу для **TNT** та інтермедіатів лужного гідролізу **TNT**

Аналіз графіків експериментально спостережуваної та теоретично змодельованої кінетики (рис. 5.13) дозволяє зробити висновок, що відповідність між експериментальними та обчислювально прогнозованими даними в більшості випадків є хорошою. Наступний крок – перетворення відносних одиниць, що характеризують кінетику, у традиційні графіки, що зображують накопичення інтермедіатів, виражених як функція концентрації від часу. Ці кінетичні криві показані на рис. 5.14.

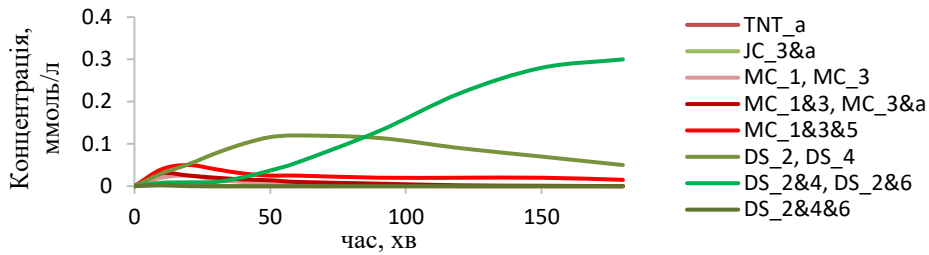


Рис. 5.14 Графік залежності концентрації від часу для найбільш стабільних інтермедіатів ранніх стадій лужного гідролізу TNT, змодельований за температури 25°C у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p)

5.1.2 Лужний гідроліз DNT

5.1.2.1 Механізм реакції

Змодельовані шляхи початкової трансформації DNT під час лужного гідролізу, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса наведено на рис.5.15-5.18. Для спрощення рисунку на діаграмах вільної енергії Гіббса гідратований гідроксид-іон позначений як OH⁻ (рис. 5.15-5.18).

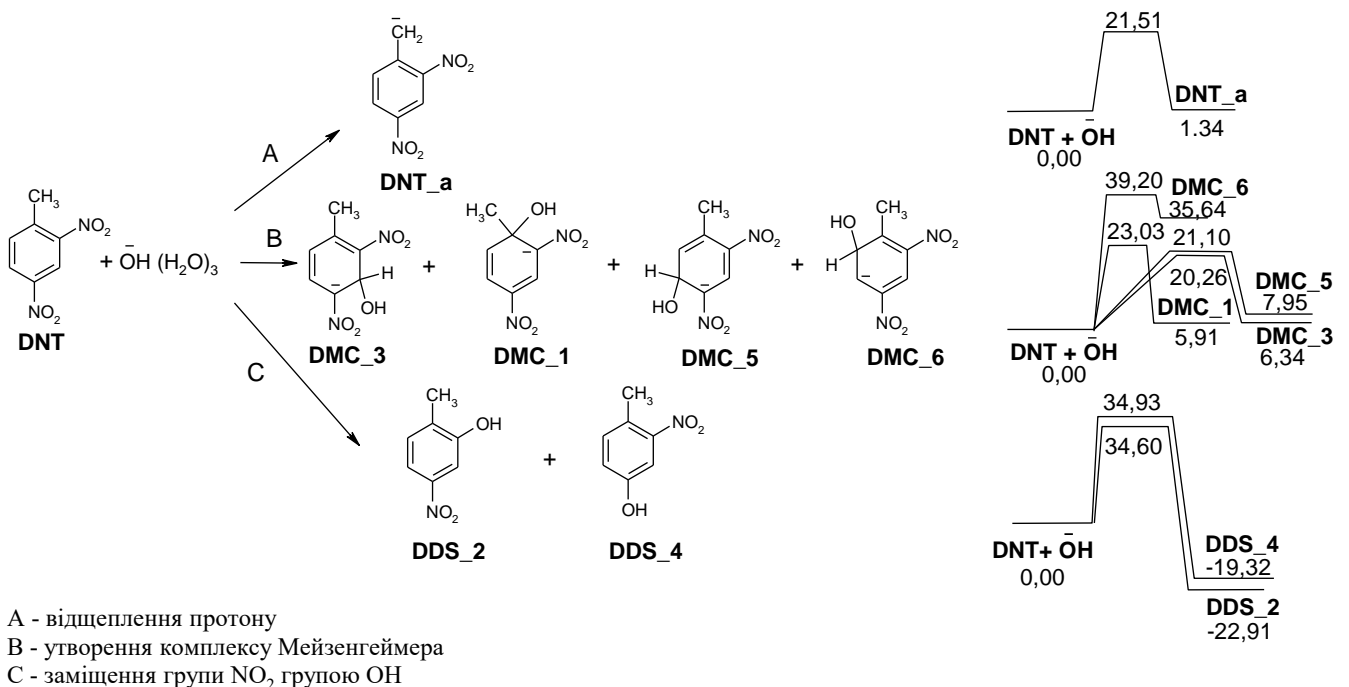


Рис. 5.15 Змодельовані у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) шляхи першої стадії лужного гідролізу DNT, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Аналіз реакційних шляхів (рис. 5.15-5.18) свідчить про те, що **DNT**, як і очікується, більш стійкий до лужного гідролізу, ніж **TNT**. На початку реакції може утворитися аніон **DNT** та комплекс Мейзенгеймера, проте їх утворення складніше, а їх концентрація менша, порівняно з аналогічними видами, визначеними для **TNT**. Взаємодія аніона **DNT_a** з нейтральним **DNT** приводить до комплексів Яновського і продуктів заміщення (**DJC_2** і **DJC_4**). Заміна нітрогрупи **DNT** на гідроксильну групу і подальша трансформація утворених інтермедіатів у бік заміщення другої нітрогрупи гідроксильною групою або аніоном **DNT_a** передбачається сприятливою.

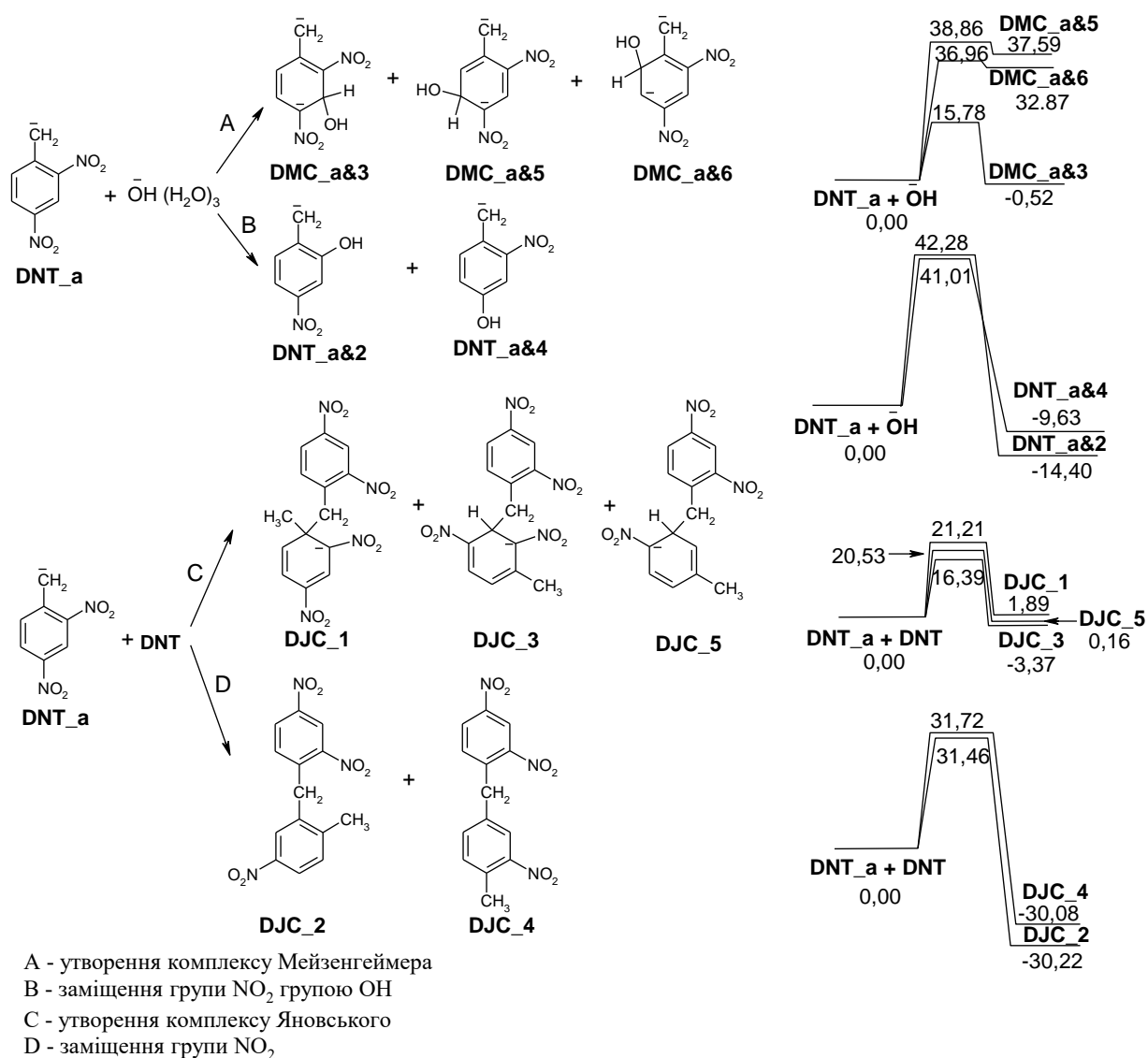


Рис. 5.16 Змодельовані у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) шляхи трансформації **DNT_a**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

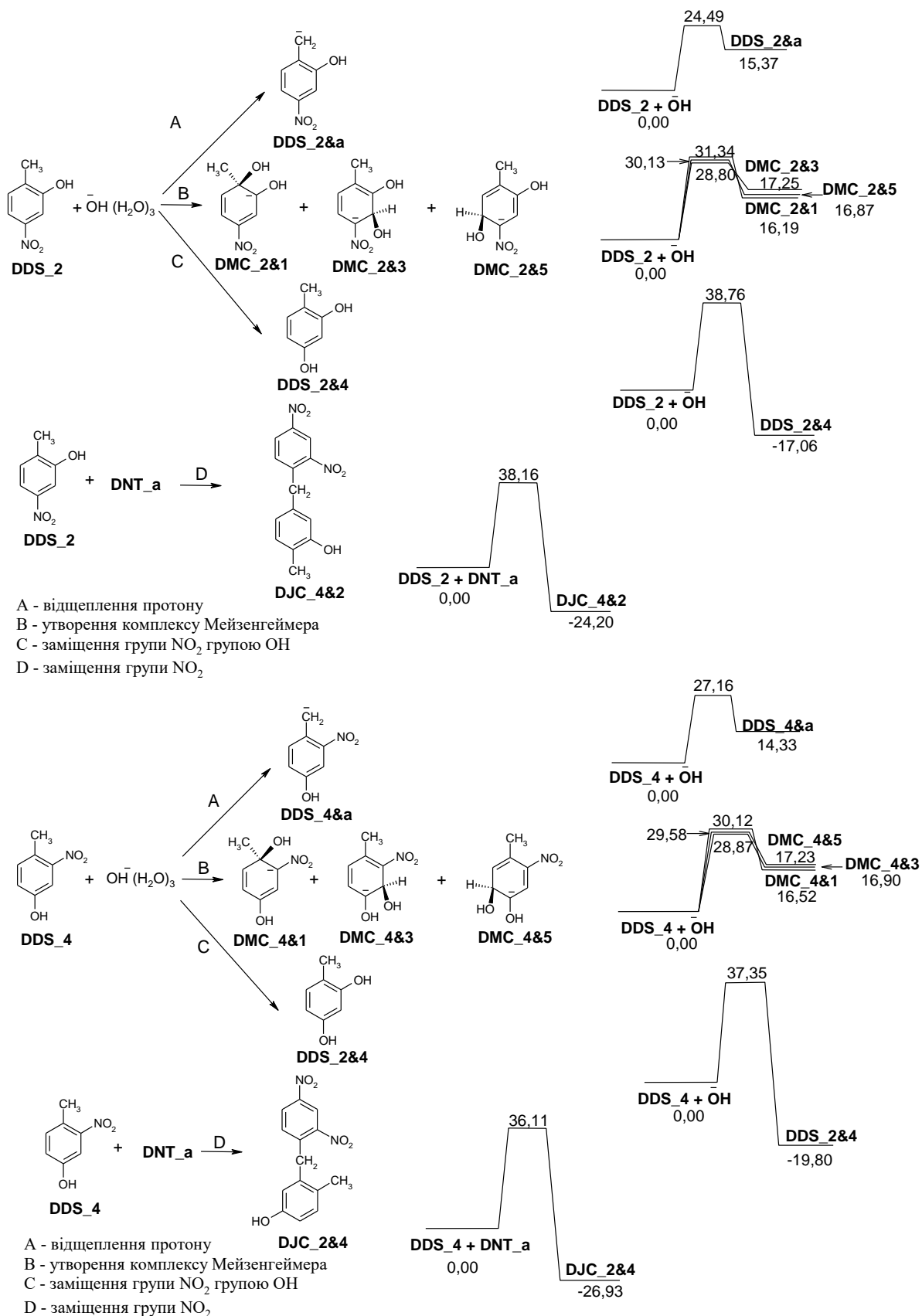


Рис. 5.17 Змодельовані у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) шляхи трансформації **DDS_2** і **DDS_4**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

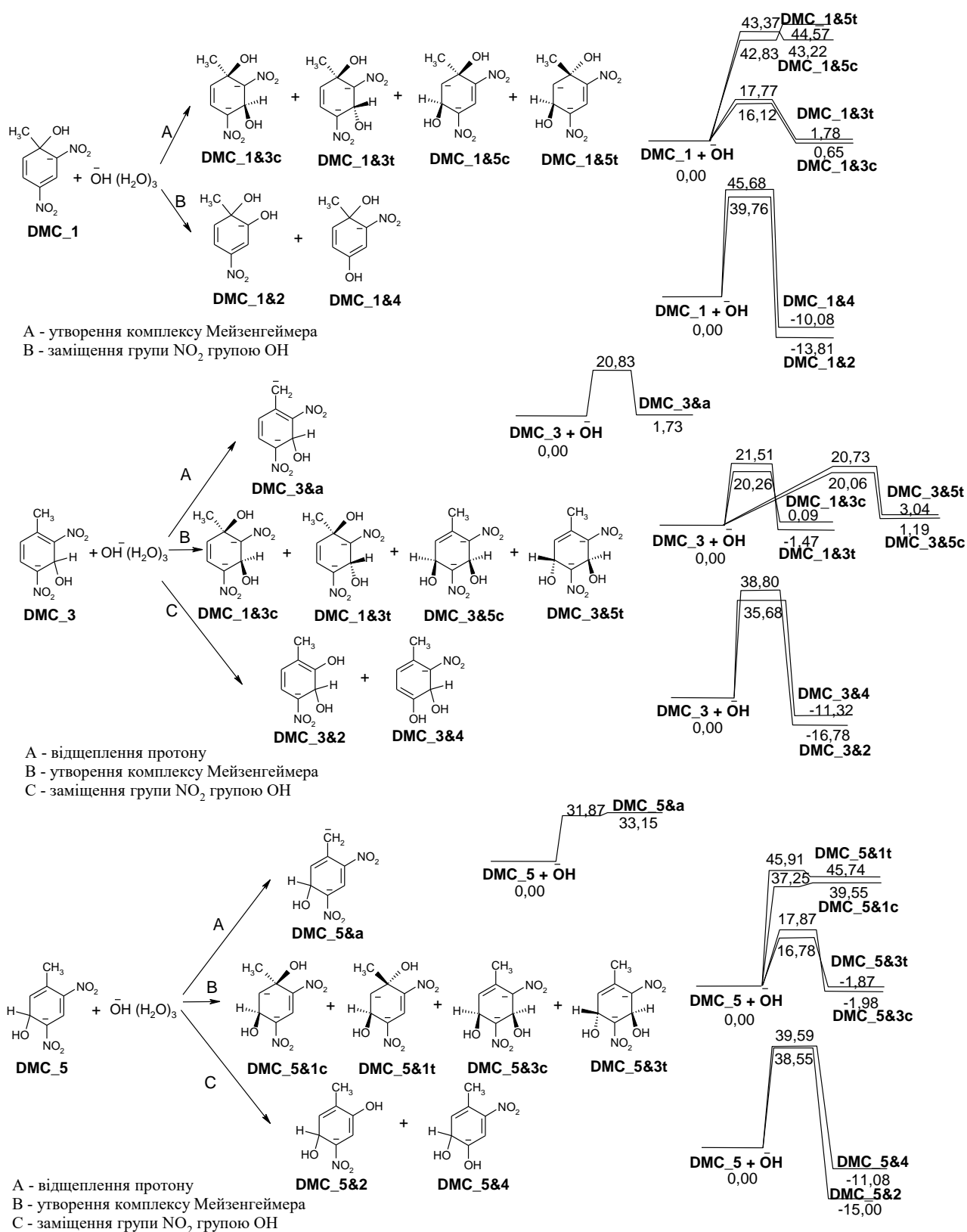


Рис. 5.18 Змодельовані у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) шляхи трансформації DMC_1, DMC_3 і DMC_5, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

5.1.2.2 Електронні спектри DNT та інтермедіатів гідролізу DNT

Аналіз електронних спектрів показує наявність двох смуг поглинання для комплексів Мейзенгеймера і Яновського (рис. 5.19). Інтермедіати, утворені заміщенням нітрогрупи гідроксильною групою, та інтермедіати наступних стадій процесу поглинають у більш короткохвильовій області спектру.

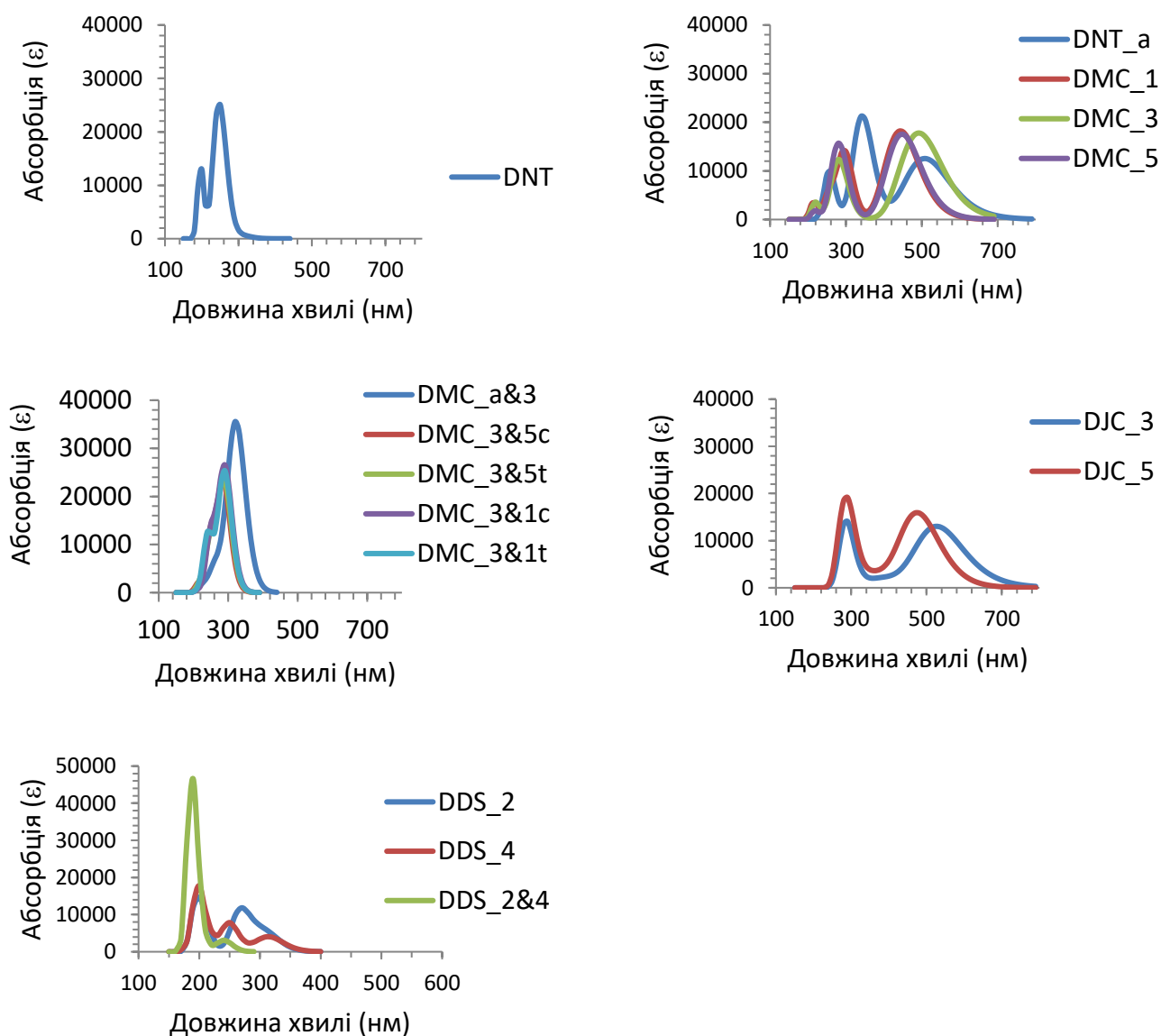


Рис. 5.19 Змодельовані у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) спектри DNT і деяких інтермедіатів лужного гідролізу DNT

Спостережена зміна кольору під час експериментального проведення реакції підтверджує змодельовані спектри поглинання. Червонувато-помаранчевий колір

відповідає появі комплексів Мейзенгеймера (**DMC_1**, **DMC_3**). Цегляно-червоний колір може бути забезпечений наявністю депротонованих **DNT_a** та комплексів Яновського, які поглинають в області 510-540 нм.

Спираючись на результати, одержані для лужного гідролізу **DNT**, на рис. 5.20 наведено діаграми для найбільш енергетично сприятливих реакційних шляхів.

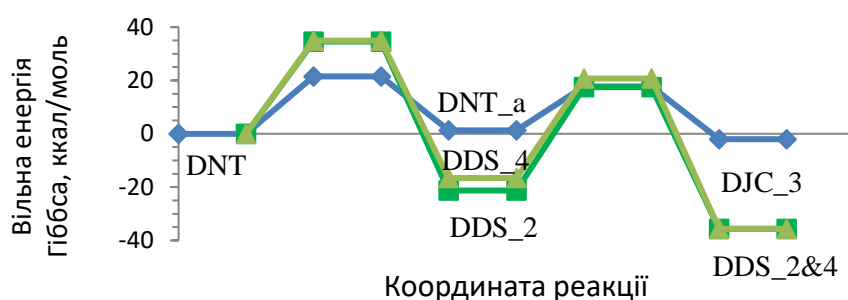


Рис. 5.20. Діаграма зміни вільної енергії Гіббса для найбільш енергетично сприятливих реакційних шляхів лужного гідролізу **DNT**, розрахована у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p)

5.1.2.3 Відповідність змодельованих інтермедіатів експериментальним LC/MS даним

Експериментальний LC/MS аналіз лужного гідролізу **DNT** привів до виявлення декількох продуктів протягом перших 95 годин реакції. Експериментально спостережувані іони були віднесені до можливих структур та шляхів їх утворення на основі теоретичних розрахунків механізму реакції (рис. 5.21). Ці структури представляють найкращі інтерпретації експериментальних даних та розрахованих шляхів реакції. Червонувато-помаранчевий колір у спочатку прозорому розчині з'явився протягом декількох хвилин після додавання луку до розчину **DNT**. На кінець експерименту колір зрештою став цегляно-червоним.

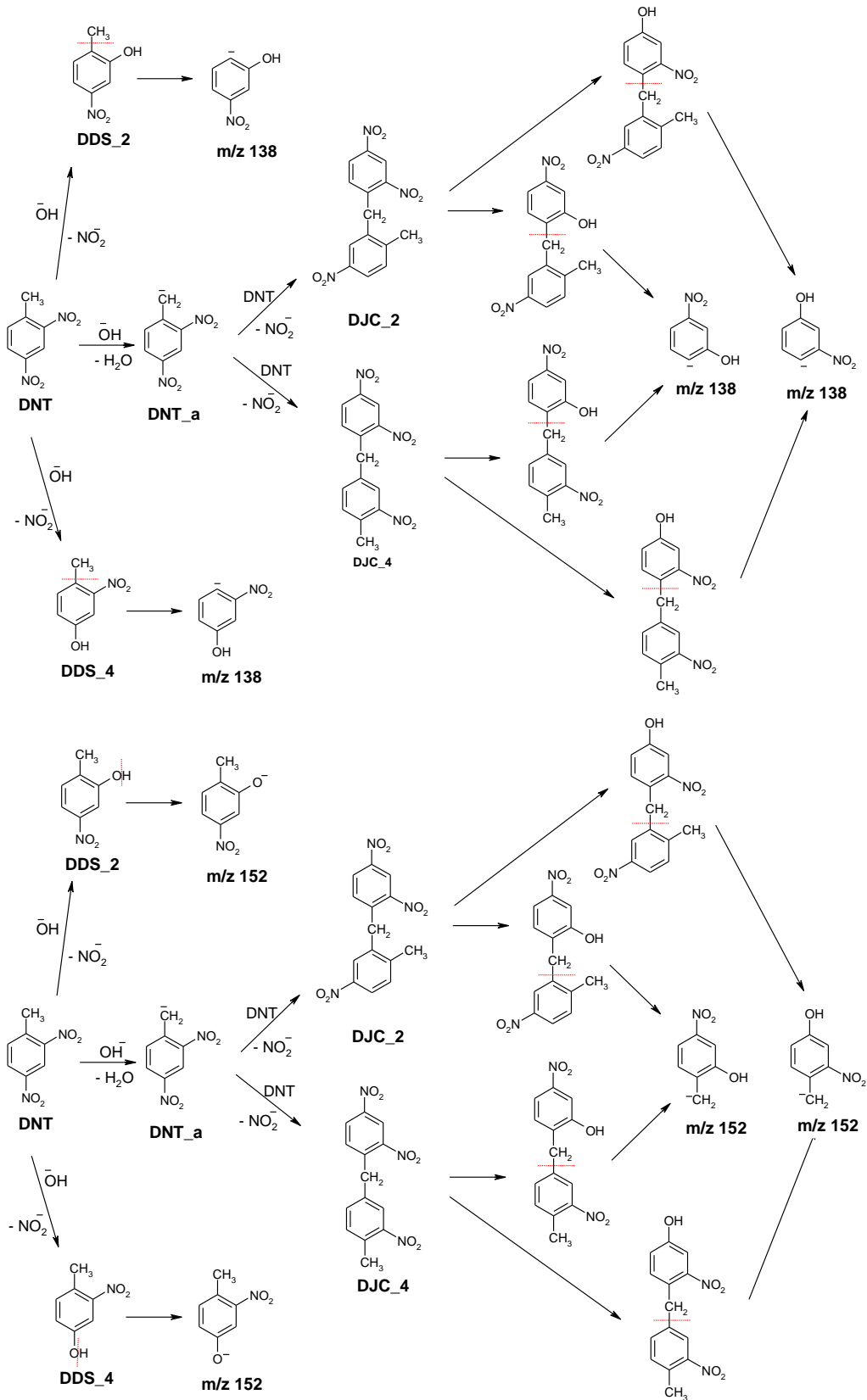
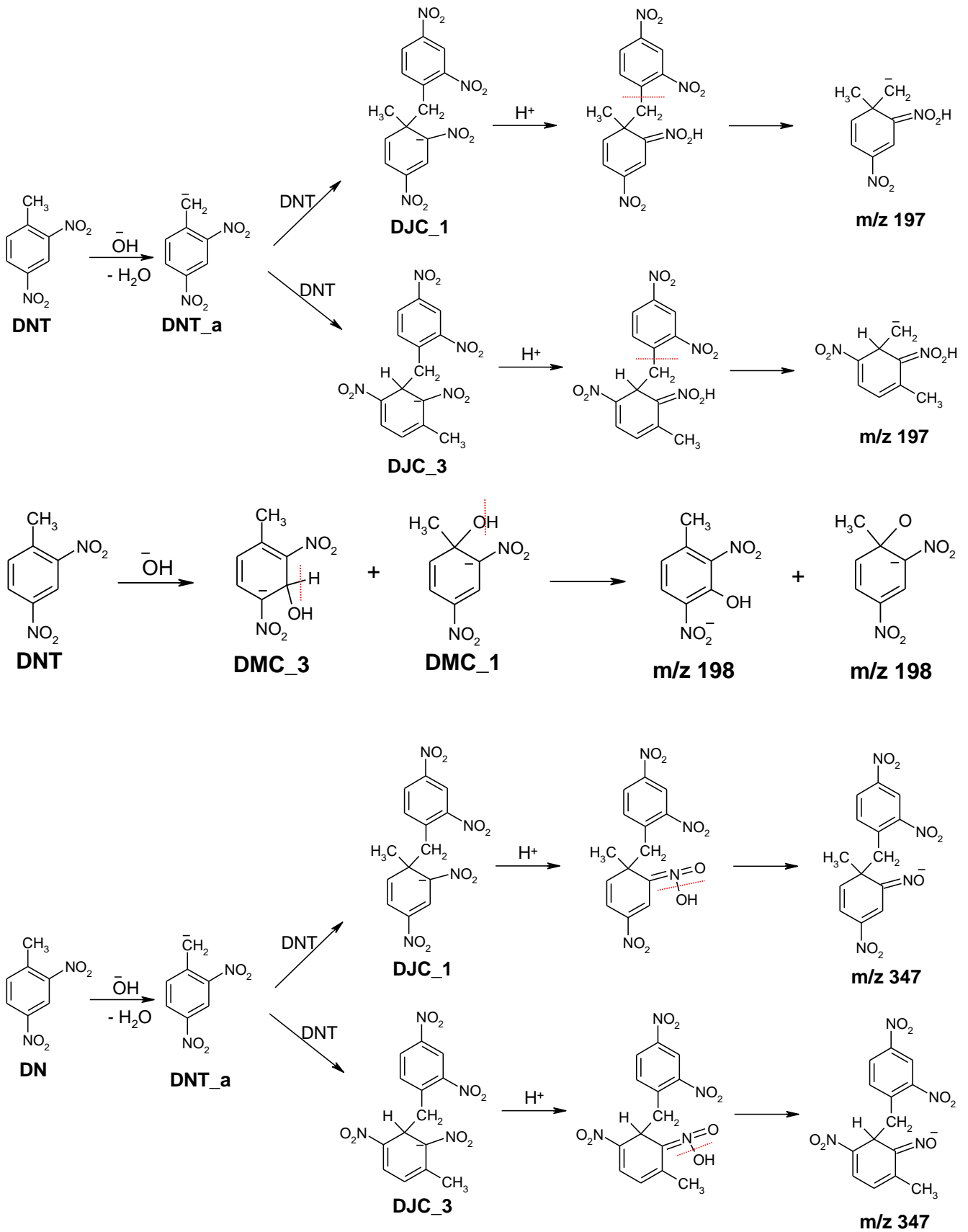
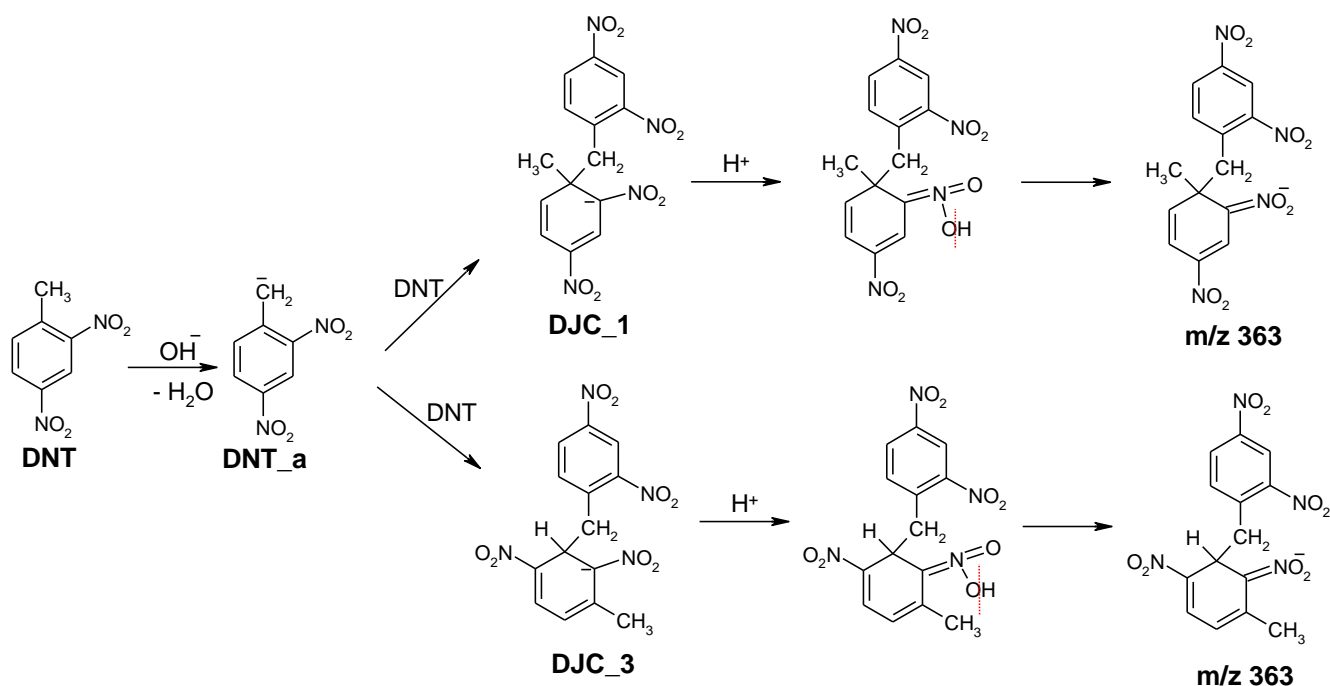


Рис. 5.21 Відповідність структур інтермедіатів лужного гідролізу **DNT** іонам, які спостерігаються експериментально

Продовження рис. 5.21



Продовження рис. 5.21



Велику кількість інтермедіатів гідролізу **DNT** (m/z 181, RT 4,46 хв) спостерігали з використанням обох АРСІ (m/z 138, RT 1,98 хв; 152, RT 3,81 хв; 196, RT 1,09 хв; 198, RT 1,56 хв; 347, RT 3,16 хв) та ESI (m/z 196, RT 1,12 хв; 197, RT 3,59 хв; 347, RT 3,14 хв; 363, RT 3,14 хв), включаючи деякі продукти із однаковим m/z (рис. 5.22). Починаючи з 10 хв за допомогою АРСІ спостерігали іон, що відповідає нітрофенолу (m/z 138). Більшість іонів продуктів гідролізу, особливо ті, що мають однакові m/z , як і **DNT**, спостерігалися у початковий період реакції із поступовим зменшенням кількості з перебігом реакції. Винятком з цього було спостереження присутності іонів з m/z 347 і 363, які вперше з'явилися через 10 год після початку реакції. При використанні ESI іони з m/z 347 і 363 мали однаковий час утримання. Можна зробити припущення, що іон з m/z 347, ймовірно, являє собою фрагмент іону з m/z 363, який, швидше за все, можна віднести до утворення димеру інтермедіатів гідролізу. Час утримання всіх спостережуваних іонів інтермедіатів скорочується відносно **DNT**, що говорить про збільшення полярності інтермедіатів гідролізу у порівнянні з **DNT**. Мас-спектри інтермедіатів гідролізу **DNT** наведені на рис. 5.23.

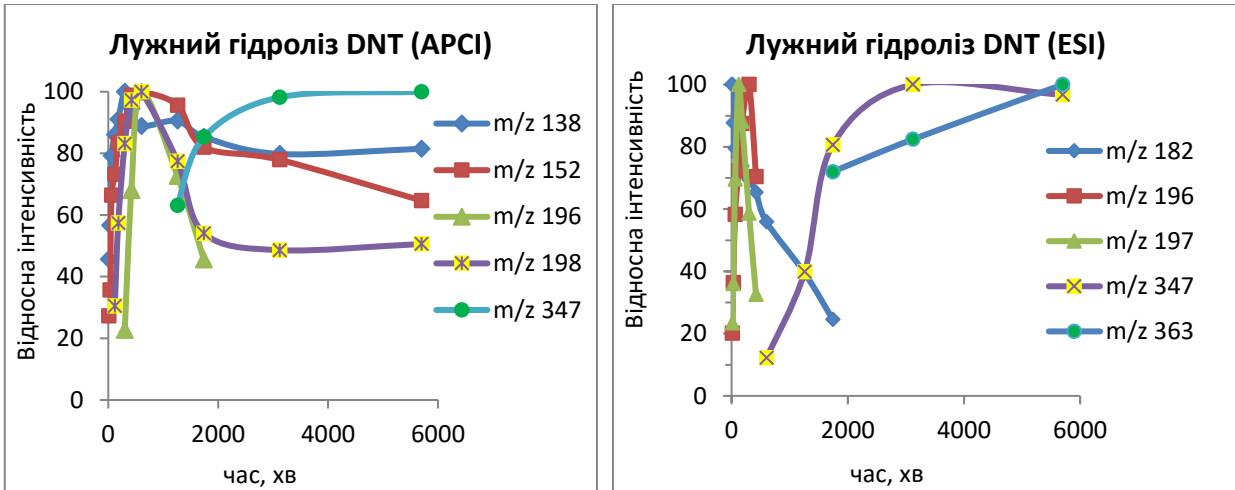


Рис. 5.22 Діаграми відсотка максимальної інтенсивності сигналу від часу для **DNT** та інтермедіатів лужного гідролізу **DNT** за pH 13 і температури 25°C

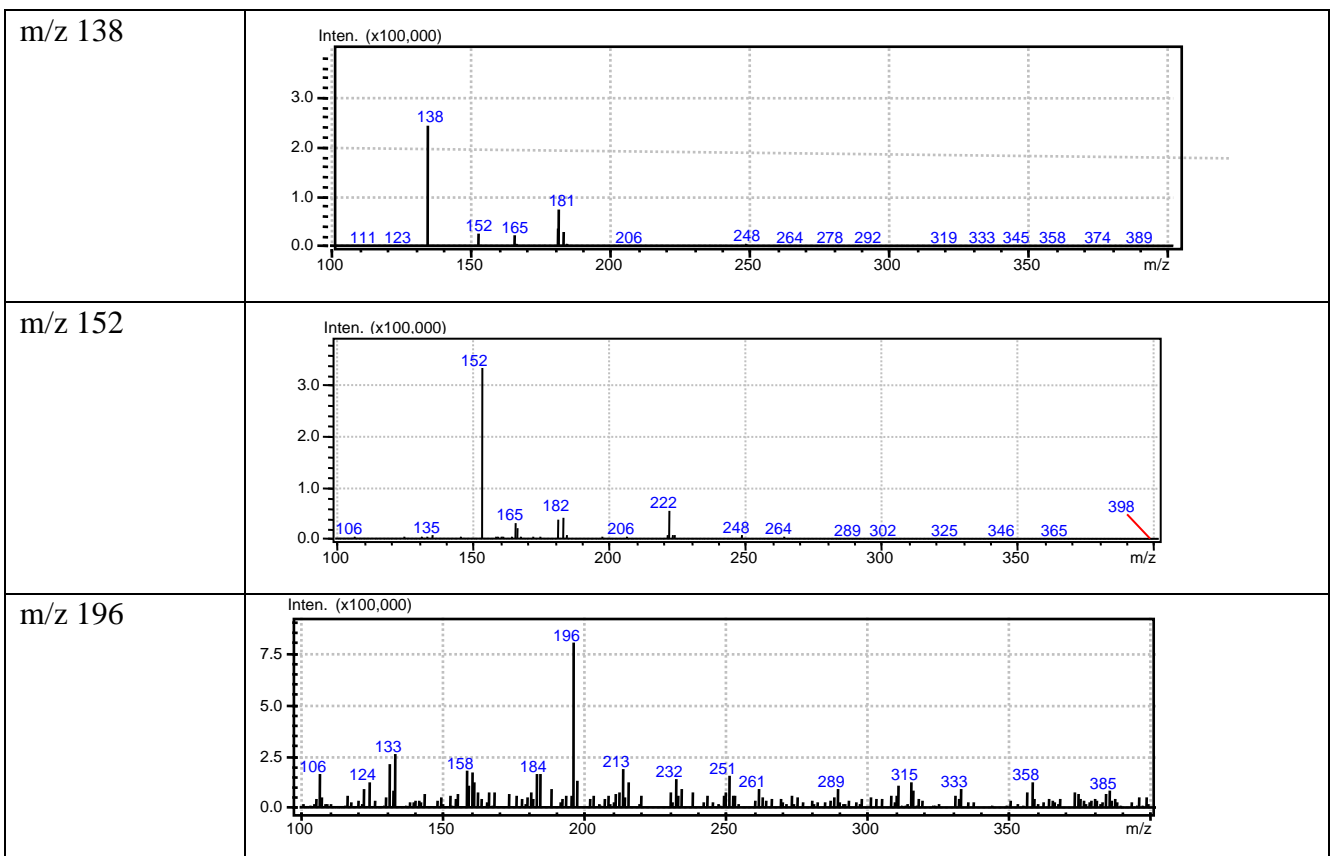
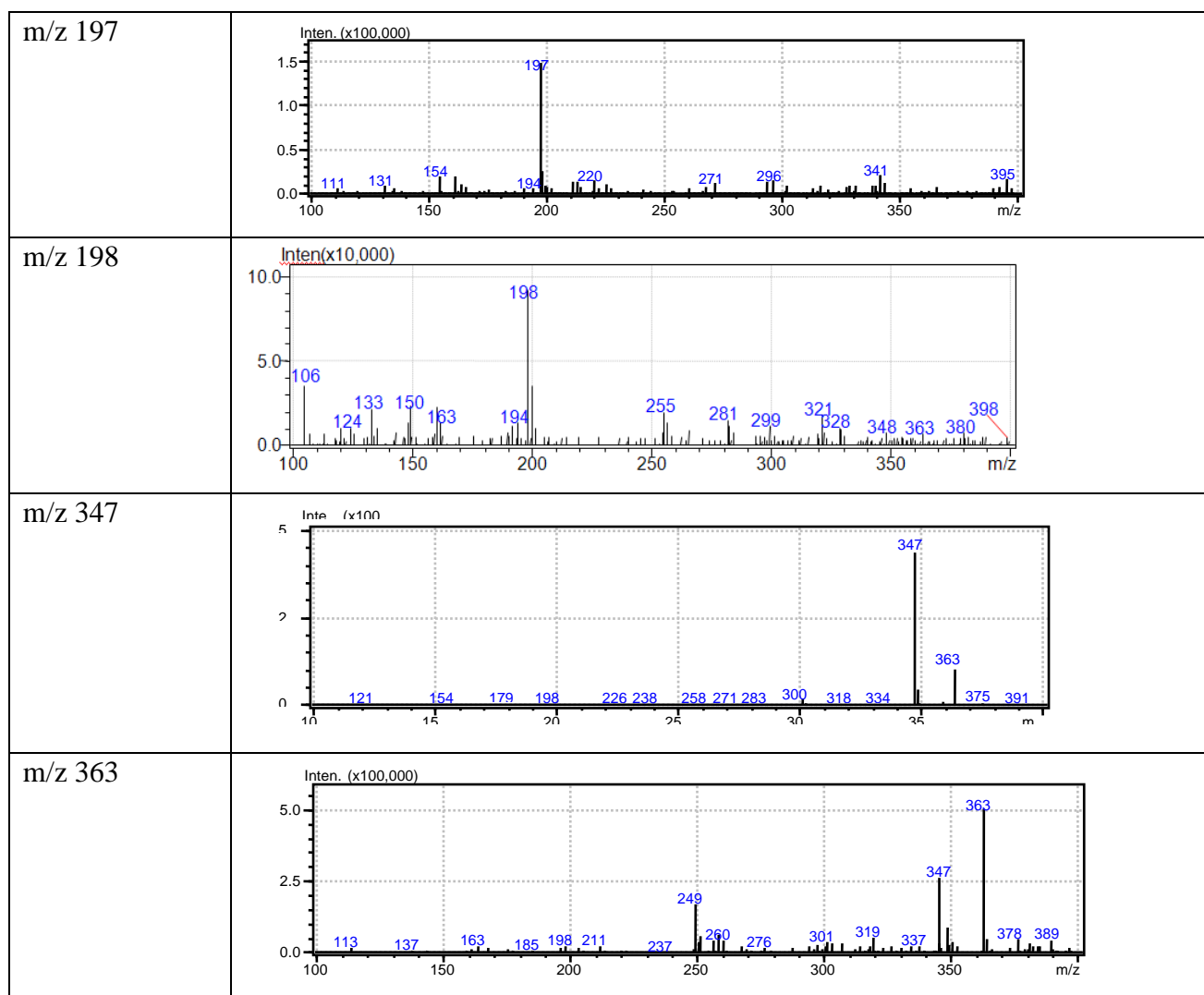


Рис. 5.23 Мас-спектри інтермедіатів гідролізу **DNT** з m/z 138, 152, 196, 197, 198, 347, 363

Продовження рис. 5.23



5.1.2.4 Кінетична модель

Величини бар'єрів вільної енергії Гіббса, представлені на рис. 5.15-5.18, були перетворені на набір констант швидкості, які, в свою чергу, використовувались для прогнозування швидкості розпаду реагентів та швидкості накопичення продуктів та інтермедіатів (див. п.п. 5.1.1.4). Для цього була створена і розв'язана система диференційних рівнянь (Додаток Б, схема Б2, табл. Б2). Початкові концентрації **DNT** та OH^- були обрані у відповідності з експериментальними даними (Додаток В). Для відповідності експериментально спостережуваної та обчисленої кінетики коефіцієнт масштабування 0,66 застосовували для зменшення всіх енергій активації, представлених на рис. 5.15-5.18. Два типи кінетичних уявлень (перший базується на

експериментальних даних, другий заснований на теоретичному обчисленні кінетичних рівнянь і відноситься до відповідних структур реагента та інтермедіатів) було поєднано на одному графіку (рис. 5.24).

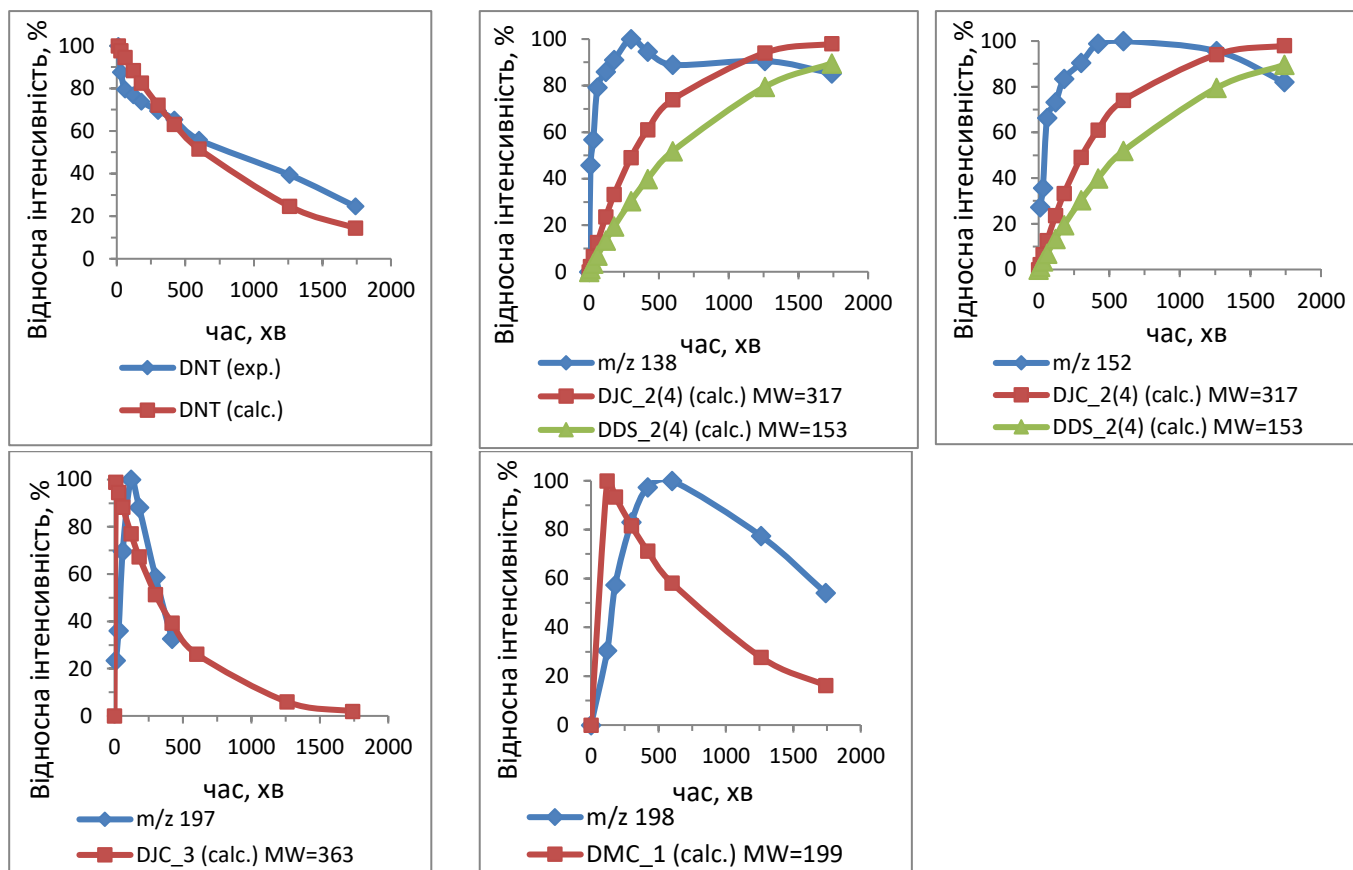


Рис. 5.24 Графік залежності відносної інтенсивності від часу для **DNT** та інтермедіатів лужного гідролізу **DNT**

Іон з m/z 138 одержується з інтермедіатів заміщення нітрогрупи аніоном **DNT_a** або гідроксильною групою (**DJC_2(4)**, $MM=317$ та **DDS_2(4)**, $MM=153$) шляхом відщеплення, відповідно, 3-нітро-6-метилбензильного радикалу та метильного радикала. Тоді як відщеплення 3-нітро-6-метилфенільного радикала від інтермедіата **DJC_2(4)** та депротонування **DDS_2(4)** приводять до іона з m/z 152. Комплекс Мейзенгеймера **DMC_1** ($MM=199$) може утворювати іон з m/z 198 відщепленням Гідрогену. Фрагментація комплексу Яновського **DJC_3** ($MM=363$) шляхом відщеплення 2,4-динітрофенільного радикала приводить до іона з m/z 197.

Аналіз графіків експериментально спостережуваної та розрахованої прогнозованої кінетики (рис. 5.24) дозволяє зробити висновок, що відповідність між експериментальними та обчислювально прогнозованими даними в більшості випадків є хорошою. Як вже було сказано раніше, ми отримали повний набір констант швидкості і кінетика, отримана з обчислювальних прогнозів, добре відповідає наявним експериментальним даним. Графіки, що зображують накопичення інтермедіатів, виражених як функція концентрації від часу показані на рис. 5.25.

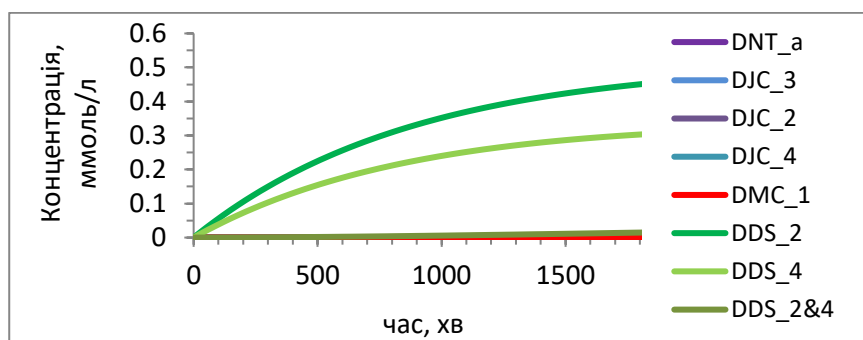


Рис. 5.25 Графік залежності концентрації від часу для найбільш стабільних інтермедіатів ранніх стадій лужного гідролізу **DNT**, змодельований за температури 25°C у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p)

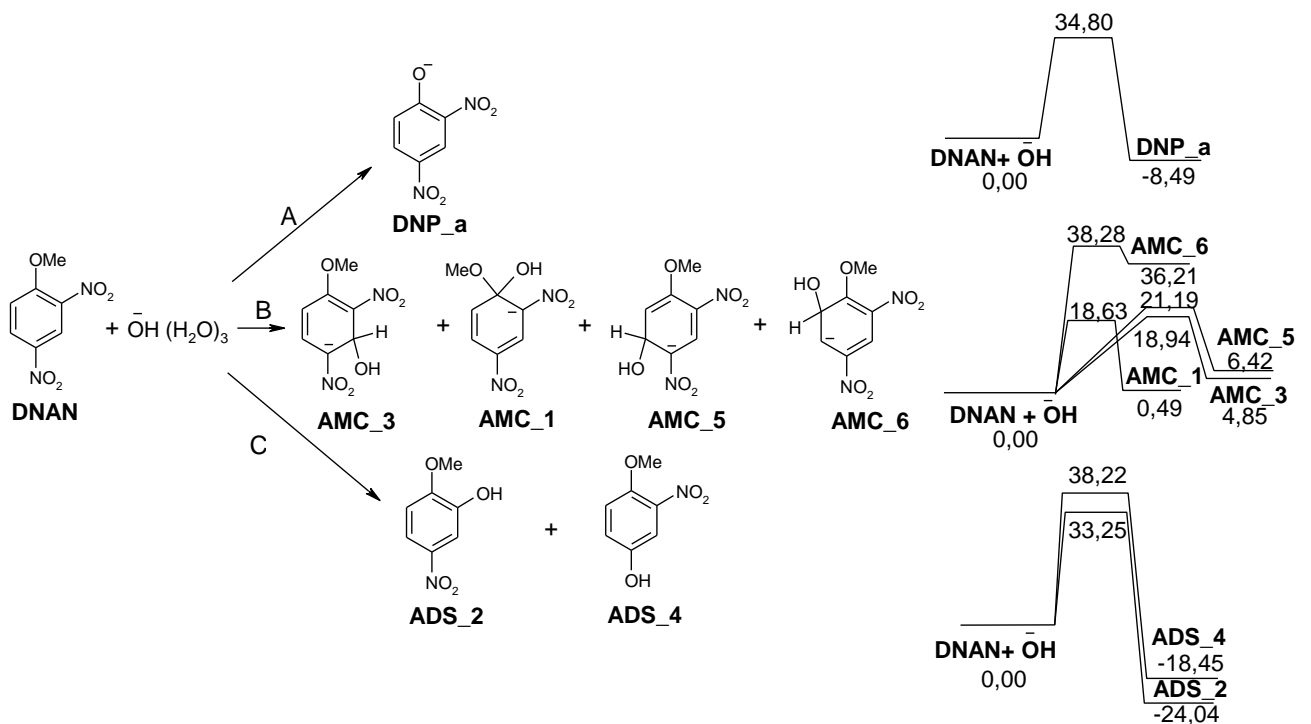
5.1.3 Лужний гідроліз DNAN

5.1.3.1 Механізм реакції

Передбачувані початкові шляхи, діаграми вільної енергії Гіббса для реакції взаємодії **DNAN** з іоном OH^- розміщено у додатку Б, результати для реакції взаємодії **DNAN** з гідратованим гідроксид-іоном наведено на рис.5.26-5.28. Для спрощення рисунку на діаграмах вільної енергії Гіббса гідратований гідроксид-іон позначений як OH^- (рис. 5.26-5.28).

Аналіз шляхів (рис. 5.26-5.28) показує, що **DNAN** більш стійкий до лужного гідролізу, ніж **TNT**. Прогнозується, що на початкових стадіях відбудеться

утворення комплексів Мейзенгеймера, 2,4-динітрофенолу та заміщення нітрогрупи гідроксильною групою. Заміщення нітрогрупи являє собою подальше перетворення для всіх інтермедіатів першої стадії. Комплекси Мейзенгеймера також можуть давати більш негативно заряджені інтермедіати. Комплекси Мейзенгеймера динітросполук переважно утворюються приєднанням гідроксид-аніону до атомів Карбону С1 і С3, ніж до атома С5. Приєднання гідроксид-аніону до атому Карбону С6 взагалі не відбувається.



- A - відщеплення групи CH_3
 B - утворення комплексу Мейзенгеймера
 C - заміщення групи NO_2 групою OH

Рис. 5.26 Змодельовані у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) шляхи першої стадії лужного гідролізу **DNAN**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

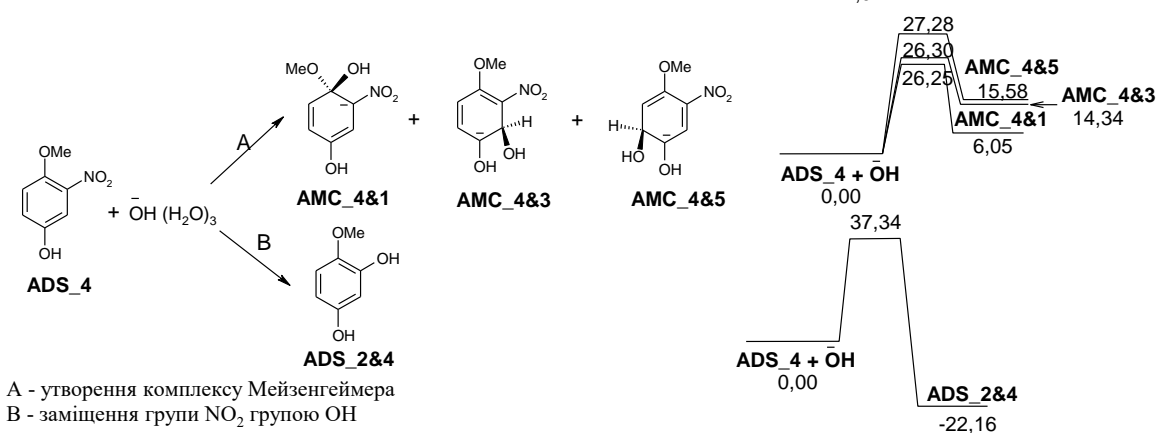
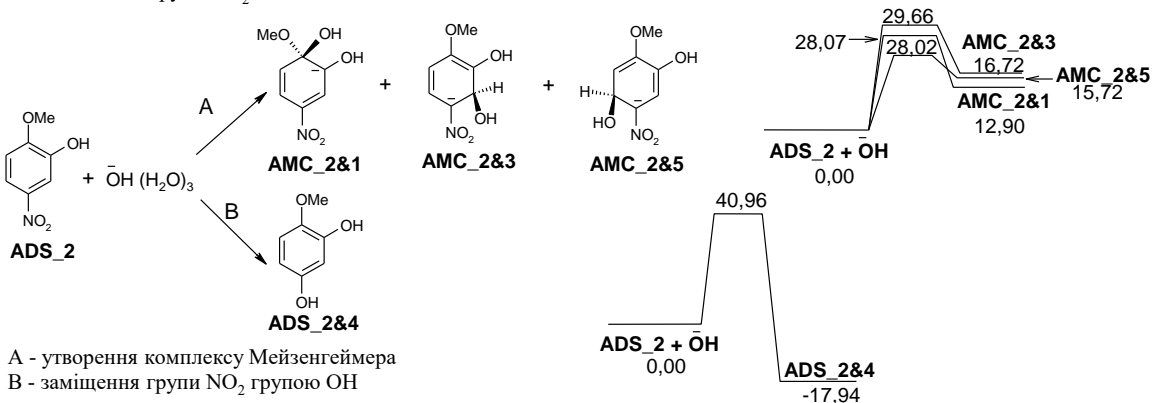
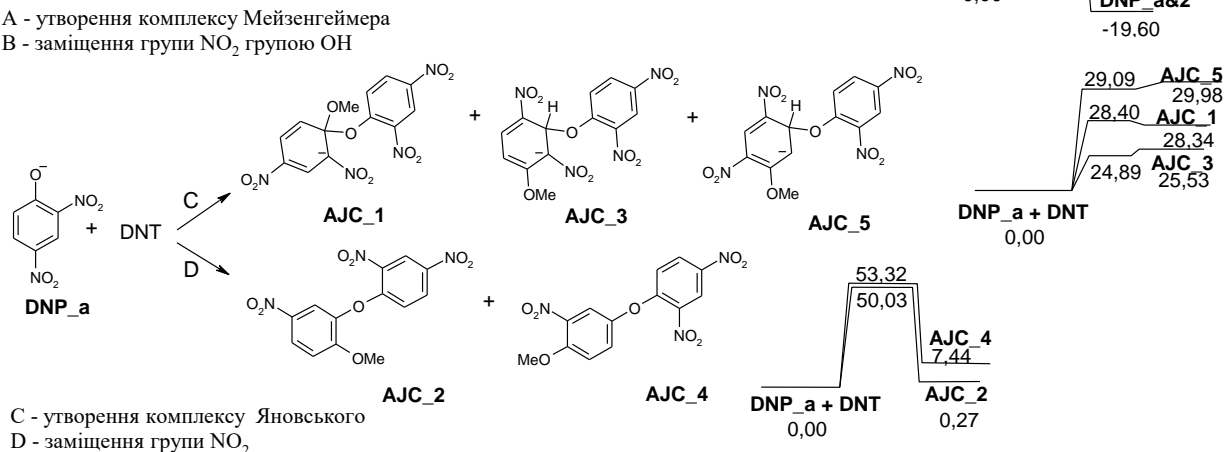
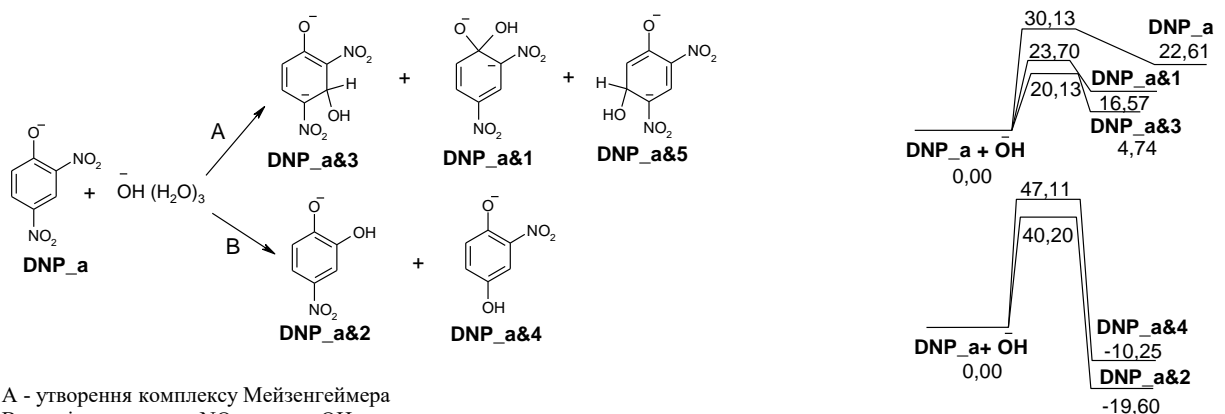


Рис. 5.27 Змодельовані у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) шляхи трансформації **DNP_a** і **ADS**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

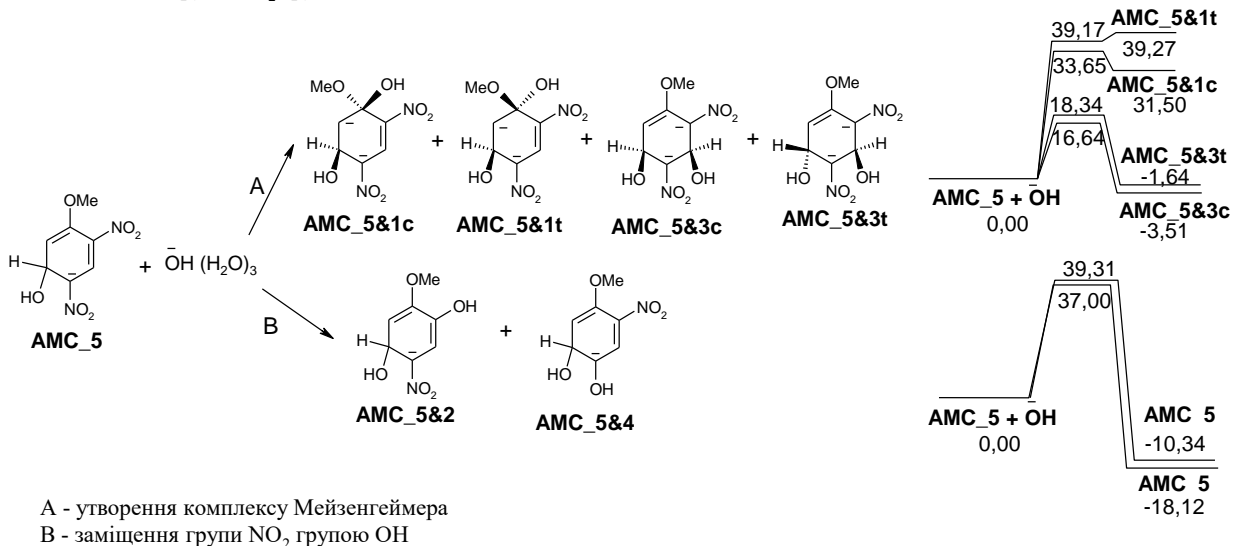
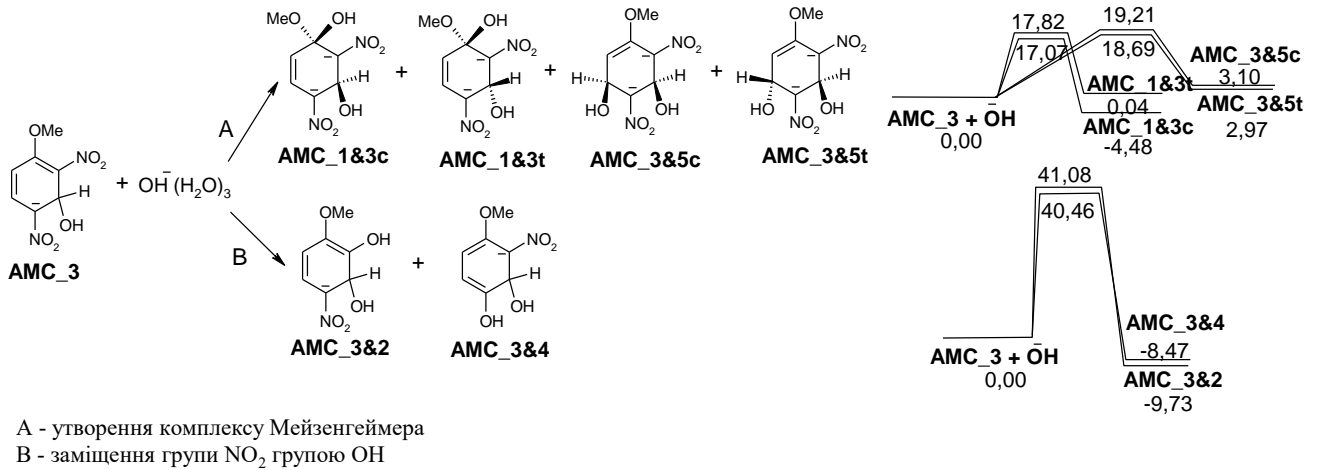
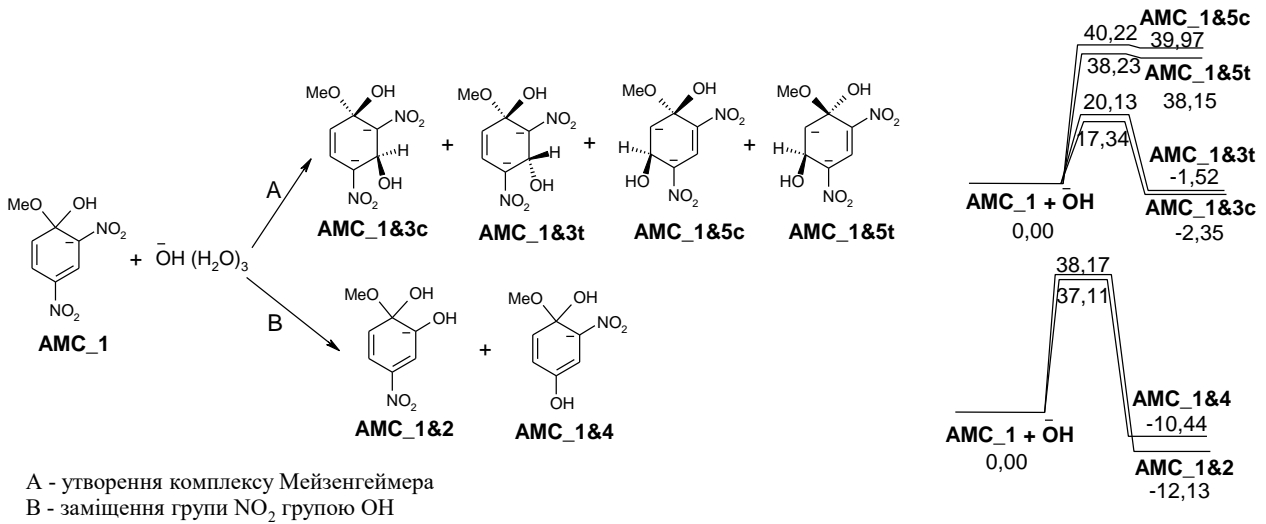


Рис. 5.28 Змодельовані у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) шляхи трансформації AMC, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

5.1.3.2 Електронні спектри DNAN та інтермедіатів гідролізу DNAN

Аналіз електронних спектрів показує наявність двох смуг поглинання для комплексів Мейзенгеймера, аніону **DNP_a**, інтермедіату заміщення нітрогрупи гідроксильною групою (рис. 5.29). Комплекси Мейзенгеймера мають найбільш довгохвильову смугу поглинання серед змодельованих інтермедіатів.

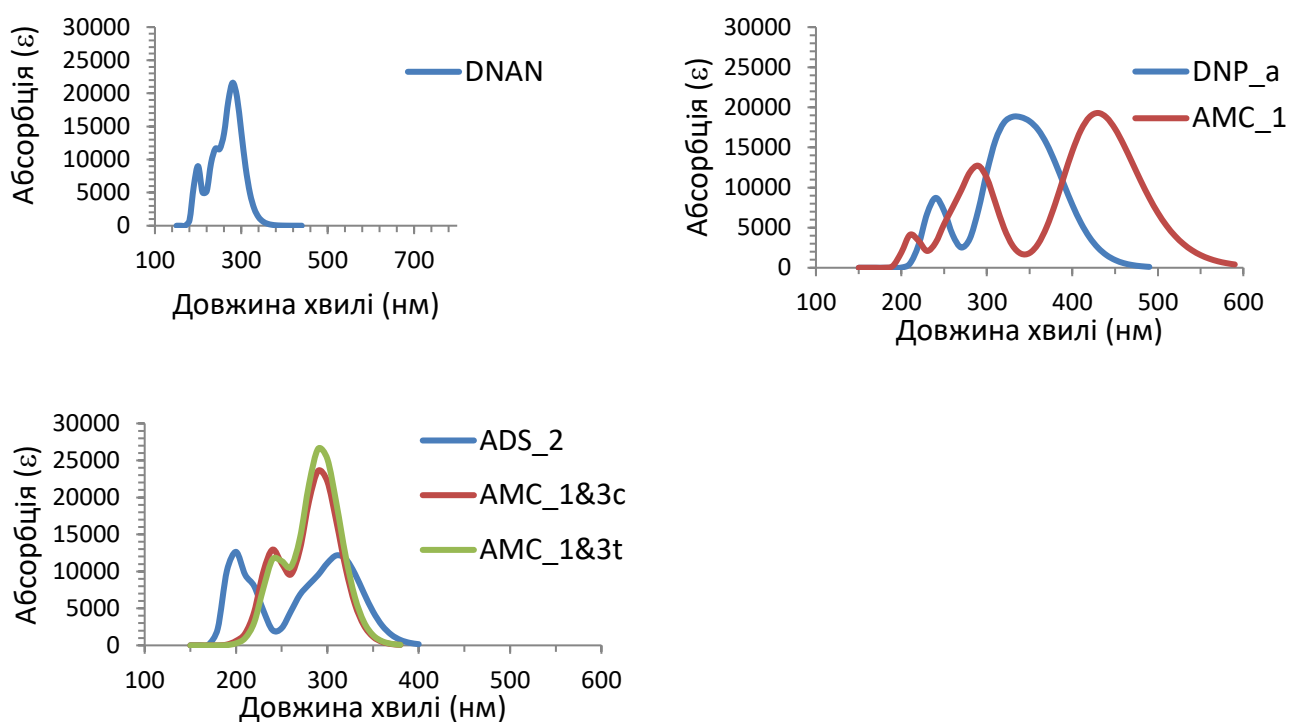


Рис. 5.29 Змодельовані спектри **DNAN** і деяких інтермедіатів лужного гідролізу **DNAN** у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p)

Експериментально спостережена зміна кольору підтверджує прогнозування спектрів поглинання. Поява зеленувато-жовтого кольору під час гідролізу **DNAN** може бути пояснена наявністю **DNP_a**, який поглинає в області близько 400 нм.

Спираючись на попередні результати, отримані нами для лужного гідролізу **DNAN**, на рис.5.30 наведено діаграму найбільш сприятливих реакційних шляхів.

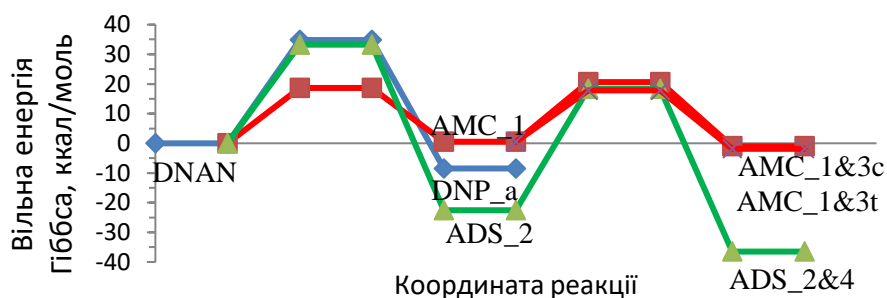


Рис. 5.30 Діаграма зміни вільної енергії Гіббса для найбільш сприятливих реакційних шляхів лужного гідролізу **DNAN**, розрахована у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p)

5.1.3.3 Відповідність змодельованих інтермедіатів експериментальним LC/MS даним

Експериментальний LC/MS аналіз лужного гідролізу **DNAN** привів до виявлення одного інтермедіата протягом перших 48 годин реакції. Експериментально спостережуваний іон був віднесений до можливої структури на основі теоретичних розрахунків механізму реакції (рис. 5.31).

Незабаром після початку експерименту з лужного гідролізу **DNAN** відбулася помітна зміна кольору з прозорого на зеленувато-жовтий. Інтенсивність кольору збільшувалася в міру продовження експерименту. Зразки для перших двох часових точок (15 та 30 хв) містили лише **DNAN** (m/z 198 RT 3,49 хв; рис. 5.32). Починаючи зі зразка, зібраного після 60 хв від початку гідролізу, спостерігали слідові кількості інтермедіату (m/z 183, RT 2,68 хв), який був хроматографічно відокремлений від **DNAN**. Відносна кількість цього продукту зростала в ході експерименту, тоді як кількість **DNAN** постійно зменшувалася.

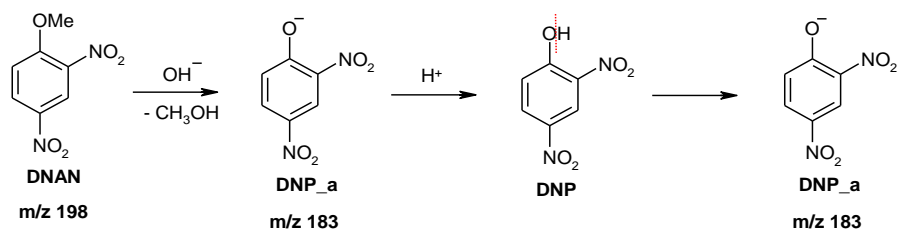


Рис. 5.31 Відповідність структури інтермедіата лужного гідролізу **DNAN** іону, який спостерігається експериментально

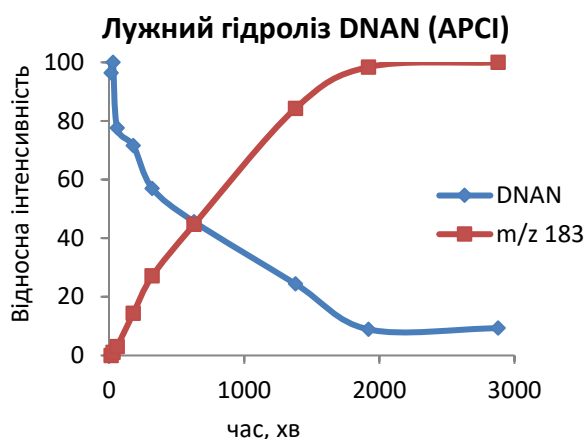


Рис. 5.32 Діаграма відсотка максимальної інтенсивності сигналу від часу для **DNAN** та інтермедіату лужного гідролізу **DNAN** за рН 13 і температури 25°C

5.1.3.4 Кінетична модель

Величини бар'єрів активації, представлені на рис. 5.26-5.28, були перетворені на набір констант швидкості, які, в свою чергу, використовувались для прогнозування швидкості розпаду реагенту та швидкості накопичення інтермедіатів (див. п.п. 5.1.1.4). Для цього була створена і розв'язана система диференціальних рівнянь (Додаток Б, схема Б3, табл. Б3). Початкові концентрації **DNAN** та OH^- були обрані у відповідності з експериментальними даними (Додаток В). Для відповідності експериментально спостережуваної та обчислювальної кінетики коефіцієнт масштабування 0,68 застосовували для зменшення всіх енергій активації, представлених на рис. 5.26-5.28. Два типи кінетичних уявлень (перший базується на експериментальних даних, другий заснований на теоретичному обчисленні кінетичних рівнянь, представлених на рис. 5.26-5.28, і відноситься до відповідних структур реагента та інтермедіата) було поєднано на одному графіку (рис. 5.33). Іон з m/z 183 відповідає інтермедіату реакції деметилювання (**DNP_a**, $\text{MM}=183$).

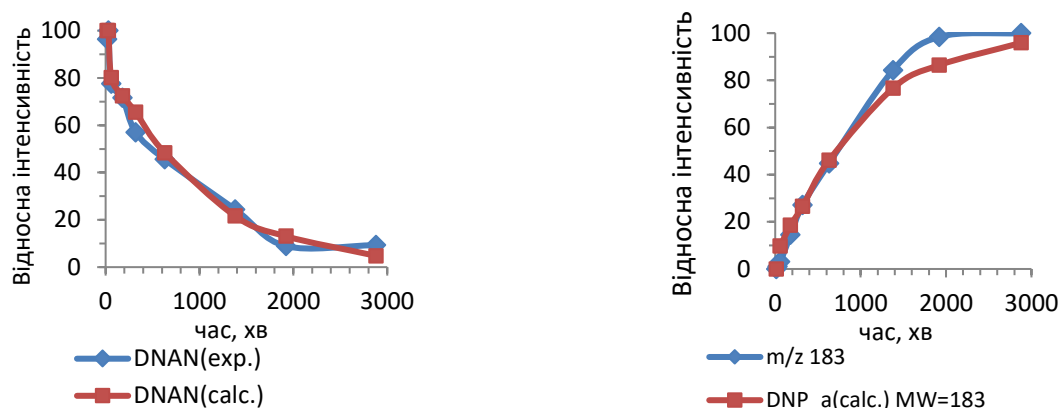


Рис. 5.33 Графік залежності відносної інтенсивності від часу для **DNAN** та інтермедіату лужного гідролізу **DNAN**

Аналіз графіків експериментально спостережуваної та розрахованої прогнозованої кінетики (рис. 5.33) дозволяє зробити висновок, що відповідність між експериментальними та обчислювально прогнозованими даними є хорошою. Графіки, що зображують накопичення інтермедіатів, виражених як функція концентрації від часу показані на рис. 5.34.

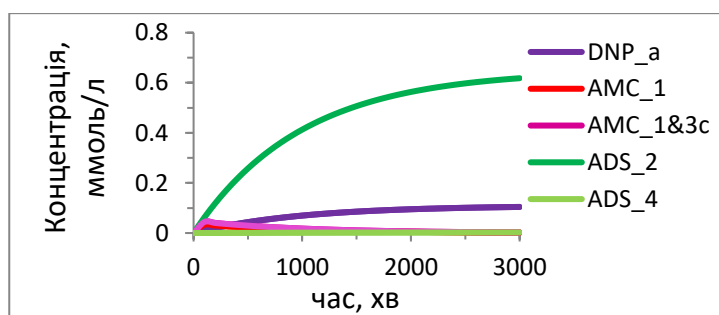


Рис. 5.34 Графік залежності концентрації від часу для найбільш стабільних інтермедіатів ранніх стадій лужного гідролізу **DNAN**, змодельований за температури 25°C у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p)

Підсумовуючи дослідження початкових стадій лужного гідролізу нітроароматичних сполук, можна сказати, що **DNT** і **DNAN** більш стійкі до лужного гідролізу, ніж **TNT**. Лужний гідроліз **DNT** має більш високі вільні енергії Гіббса

активації, ніж будь-який із шляхів лужного гідролізу **TNT**. **DNAN** не має термодинамічно можливого шляху для відщеплення Гідрогену від групи CH_3 .

Враховуючи донорно-акцепторну здатність замісників у бензеновому кільці в **TNT**, **DNT** і **DNAN**, зроблені вище висновки щодо відносної стійкості до гідролізу цих сполук є логічними. А саме, негативні індукційний та мезомерний ефекти трьох нітрогруп **TNT** відповідають за те, що **TNT** має швидший загальний коефіцієнт лужного гідролізу, ніж **DNT** та **DNAN**, у яких є лише дві нітрогрупи. Крім того, прогнозується, що швидкість реакції буде ще повільнішою для **DNAN** через позитивний мезомерний ефект замісника OCH_3 .

Найважливіші висновків цих досліджень:

(1) Розраховані енергетичні бар'єри першої стадії лужного гідролізу **TNT**, **DNT** та **DNAN** чітко свідчить про зменшення реакційної здатності у ряду: **TNT** > **DNT** \approx **DNAN**

(2) Процес лужного гідролізу **TNT** має наступні етапи:

- Швидкий розпад **TNT** за рахунок утворення комплексів Мейзенгеймера та депротонування групи CH_3 (інтермедіати **MC_1**, **MC_3**, **TNT_a**, **MC_1&3c** тощо).
- Утворення найбільш стійких сполук на початкових стадіях лужного гідролізу **TNT** - інтермедіатів заміщення нітрогрупи гідроксильною групою (**DS_2**, **DS_2&4** тощо).
- Інтермедіати заміщення нітрогрупи аніоном **TNT_a** (**JC_2**, **JC_4**) виникають у невеликій кількості та зазнають подальшого заміщення нітрогрупи гідроксильною групою з утворенням **JC_2&2**, **JC_2&4** тощо.

(3) Прогнозується, що в лужному гідролізі **DNT** буде задіяно менше багатостадійних реакцій порівняно з лужним гідролізом **TNT**. Гідроліз **DNT** на початкових стадіях приводить до утворення інтермедіатів заміщення нітрогрупи гідроксильною групою (**DDS_2**, **DDS_4**) та до невеликої кількості полімерних продуктів та комплексів Мейзенгеймера (**DJC_2**, **DMC_1**).

(4) Для лужного гідролізу **DNAN** найбільш репрезентативними інтермедіатами є продукти деметилування (**DNP_a**) та заміщення нітрогрупи гідроксильною (**ADS_2**, **ADS_4**). Комплекси Мейзенгеймера (**AMC_1**, **AMC_1&3c**) можуть виникати у невеликій кількості на початку реакції.

Слід зазначити, що наведені вище прогнози щодо лужного гідролізу **TNT**, **DNT** і **DNAN** стосуються конкретної концентрації, температури, рН тощо, які описані в розділі Матеріали та методи (Додаток В). Однак дане теоретичне моделювання лужного гідролізу **TNT** охоплює ключові особливості, відомі з експериментальних спостережень [16, 17, 19, 20, 22, 27, 35, 37] щодо утворення інтермедіатів та продуктів гідролізу **TNT**. Зокрема, за умов, що використовуються в цьому дослідженні, ми прогнозуємо появу полімерних продуктів у незначній кількості. Інтермедіати заміщення нітрогрупи гідроксильною групою утворюються для всіх трьох нітросполук. Це особливість, яка об'єднує реакційну здатність **TNT**, **DNT** і **DNAN** під час лужного гідролізу. Особливістю, що відрізняється для розглянутих сполук, є утворення інших інтермедіатів. Наприклад, комплекси Майзенгеймера дуже швидко утворюються і зникають на початку розкладання **TNT**. Для гідролізу **DNT** і **DNAN** комплекси Мейзенгеймера прогнозуються у невеликій кількості. Для **TNT** і **DNT** відбувається послідовне заміщення нітрогрупи гідроксильною групою, тоді як під час гідролізу **DNAN** утворюється лише продукт заміщення однієї нітрогрупи. На відміну від **DNAN**, сполуки **TNT** і **DNT** стійкі до деметилування. Одержані нами результати стосовно першої стадії лужного гідролізу **TNT** і **DNAN** підтверджено теоретичними розрахунками у наближенні COSMO/MP2/6-311++G-(2d,2p) [370], та експериментальним дослідженням методами газорідної хроматографії і ізотопного аналізу [44].

5.1.3.5 Фотоактивація лужного гідролізу

Фототрансформація є одним з методів безпечного видалення **DNAN** з навколишнього середовища, який активно досліджується [54, 66]. Експериментальні спостереження свідчать, що фототрансформація, викликана

сонячним світлом, може представляти важливий абіотичний шлях деградації у поверхневих водах. Швидкість фотоперетворення **DNAN** залежить від довжини хвилі джерела світла [66]. Фотолітичне перетворення **DNAN** під дією сонячного світла у воді відбувалося переважно за кінетикою розпаду псевдо-першого порядку із середнім періодом напіврозпаду ($t_{1/2}$) приблизно 0,7 д та енергією активації (E_a) 53 кДж/моль [66]. Фотоокиснення було домінуючим механізмом фототрансформації **DNAN**. Основними інтермедіатами та продуктами, виявленими під час фотолізу **DNAN** під дією сонячного та УФ світла, були нітрит-іон (NO_2^-), нітрат-іон (NO_3^-) та незначні кількості 2,4-динітрофенолята [66]. Слід зазначити, що концентрація нітрит-іону зростала в початковий період фототрансформації **DNAN** сонячним світлом (<1 д). Цей процес відбувався швидше, ніж зростання концентрації динітрофеноляту. Дані результати показали, що нітрит-іон є одним з основних інтермедіатів реакції. Результати LC-MS аналізу демонструють наявність метокси-нітрофенолів та наявність сполук, що містять групи COOH або C=O [66]. У більшості нуклеофільних ароматичних фотозаміщеннях реакція взаємодії з нуклеофілом протікає у збудженому триплетному стані [371]. Повідомлено про кілька досліджень фотолізу нітросполук у триплетному стані [372-375]. Аналогічно очікується, що УФ-опромінення **DNAN** приведе до фотозбудженого стану нітросполуки (триплету). Запропоновані шляхи фотохімічної трансформації **DNAN** включають реакції заміщення, що приводять до метоксинітрофенолів та 2,4-динітрофенолу з подальшим процесом розщеплення та декарбоксілювання [66]. Експериментальні дані вказують на ефективне розкладання **DNAN** під час фотоактивації. Для пояснення цього спостереження та отримання більш глибокого розуміння реакцій розкладу **DNAN** нами змодельовано механізм ранніх стадій лужного гідролізу **DNAN** під час фотоактивації.

Результати SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) квантово-хімічного моделювання механізму лужного гідролізу **DNAN** у його збудженому триплетному стані при фотоактивації наведені на рис. 5.35 [363].

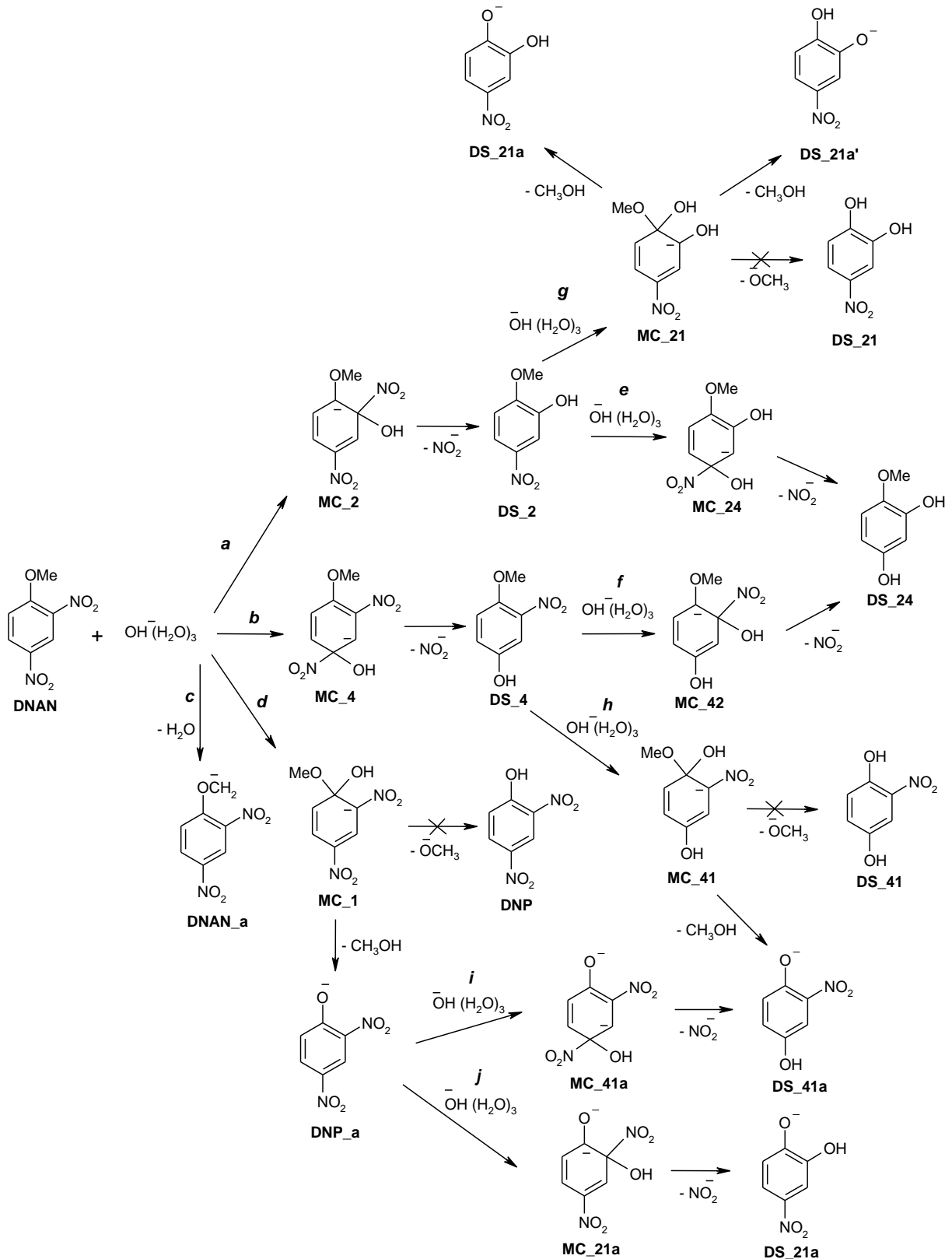
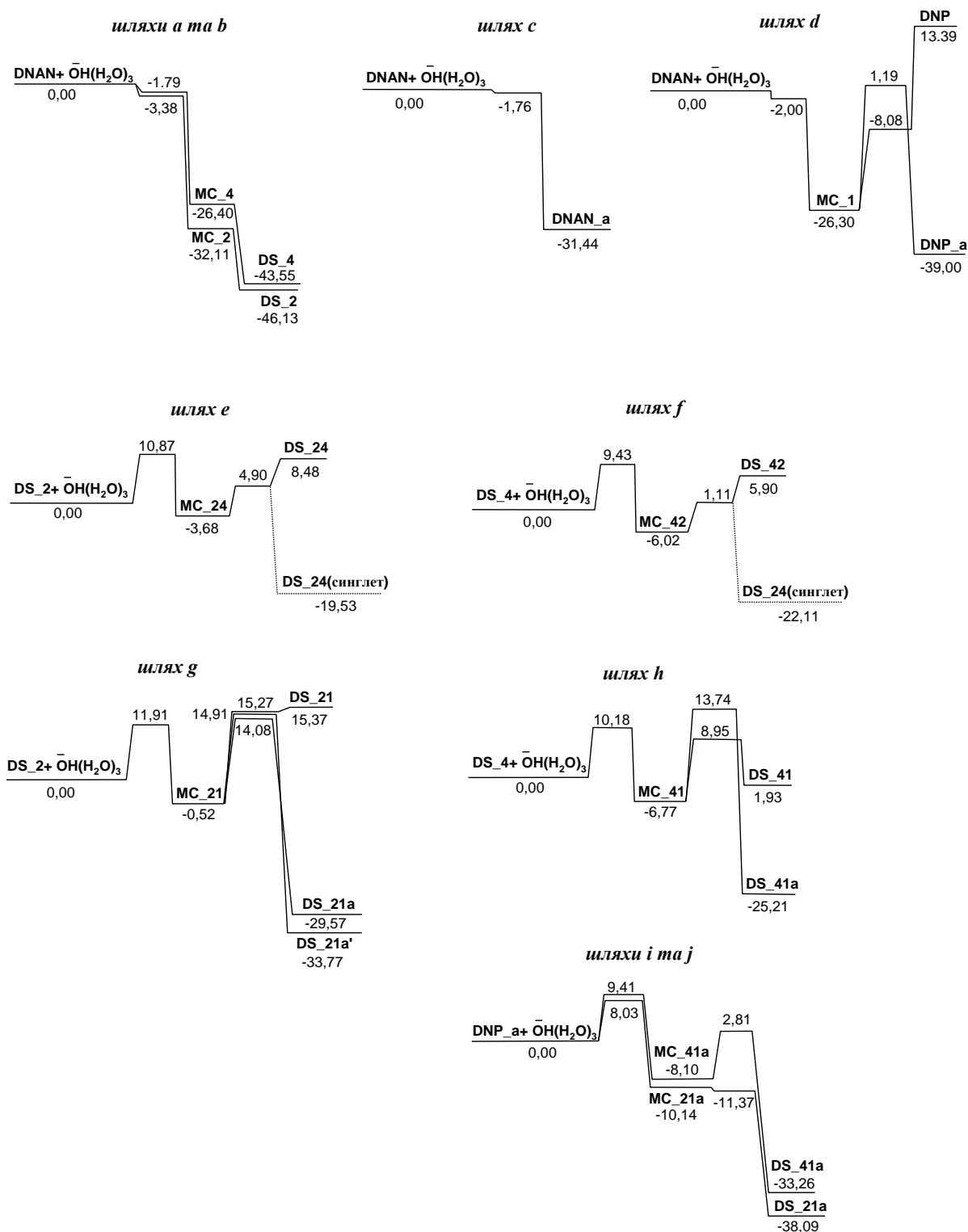


Рис. 5.35 Змодельовані у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) шляхи лужного гідролізу **DNAN** при фотоактивації, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Продовження рис. 5.35



Молекула **DNAN** має кілька реакційних центрів для початкової атаки гідроксид-іоном (рис. 5.35). Перший – це заміщення нітрогрупи гідроксильною групою у 2-му або 4-му положенні з утворенням стабільних 2-гідрокси-4-нітроанізола (**DS_2**) та/або 4-гідрокси-2-нітроанізола (**DS_4**), що характеризується

відсутністю бар'єру активації і проходить, відповідно, через інтермедіати **MC_2** та **MC_4** (шляхи a і b). Цей процес супроводжується вивільненням нітрит-іону, що експериментально підтверджено під час фотолітичного розкладу **DNAN** [12, 66]. Інший безбар'єрний напрямок реакції – депротонування метоксигрупи з утворенням **DNAN_a** (шлях c). Заміщення метоксигрупи гідроксильною групою з відщепленням метанолу потребує енергії активації більше 20 ккал/моль і відбувається в два етапи (шлях d). Приєднання ОН-групи до атому Карбону **DNAN** у положенні 1 з утворенням аніону **MC_1** є безбар'єрним. Подальше відщеплення аніону CH_3O^- є процесом, що привів би до дуже нестабільного 2,4-динітрофенолу (**DNP**). Натомість, протон із групи ОН переходить до OCH_3 , і утворення аніону 2,4-динітрофенолята (**DNP_a**) супроводжується відщепленням метанолу. Аніон (**DNP_a**) спостерігався експериментально, хоча розрахований енергетичний бар'єр досить високий (рис. 5.35).

Заміщення другої нітрогрупи на гідроксильну групу відбувається складніше, ніж заміщення першої нітрогрупи у **DNAN**. Причиною є наявність електродонорної ОН-групи в ароматичному ядрі замість електроноакцепторної нітрогрупи, що знижує здатність ароматичної системи до нуклеофільного заміщення. Приєднання гідроксид-іону до атому Карбону, який зв'язаний з нітрогрупою, приводить до утворення аніонів **MC_42** та **MC_24** і потребує невисокої енергії активації (шляхи e і f). Подальше відщеплення нітрит-іону від цих аніонів приводить до утворення 2,4-дигідроксианізола, який є дуже нестабільним у триплетному стані. Однак було виявлено, що синглетний стан для **DS_24** на 32 ккал/моль стабільніший, порівняно з **DS_2** та **DS_4**. Таким чином, передбачається утворення інтермедіату **DS_24** у синглетному стані.

Інший можливий спосіб перетворення **DS_2** і **DS_4** – це заміщення метоксигрупи гідроксигрупою (шляхи g і h). Цей процес відбувається у два етапи. Приєднання OH^- до **DS_2** та **DS_4** приводить, відповідно, до утворення аніонних інтермедіатів **MC_21** та **MC_41**. Відщеплення аніону CH_3O^- від цих інтермедіатів приводить до дуже нестабільних проміжних продуктів **DS_21** та **DS_41**, однак

відщеплення CH_3OH викликає утворення стабільних аніонних інтермедіатів. У випадку **MC_21** можливі два ізомери (**DS_21a** та **DS_21a'**).

Реакційний інтермедіат **DNP_a** може зазнати подальшої трансформації. Заміщення нітрогрупи в о- і р-положеннях гідроксильною групою приводить до аніонних інтермедіатів **DS_21a** та **DS_41a** (шляхи і та j). Це двоетапні процеси з невеликими енергіями активації.

Згідно з обчисленими даними, початкове розкладання **DNAN** у збудженому триплетному стані під дією гідроксид-іону відбувається без енергетичного бар'єру активації. Тому ми припускаємо, що швидкість розкладання **DNAN** залежить від швидкості трансформації стану синглет→триплет для **DNAN**, а кінетика процесу не може бути обчислена на основі лише вільних енергій Гіббса. Початкова фотодеградація відбувається заміщенням нітрогрупи та метоксигрупи гідроксильною групою (рис. 5.36). Основними шляхами лужного гідролізу **DNAN** при фотоактивації є утворення 2,4-дигідроксиметоксибензену (**DS_24**) з відщепленням нітрит-іону та депротонування **DNAN**. Утворення 2,4-динітрофеноляту (**DNP_a**) може розглядатися як побічна реакція. Це підтверджується літературними даними [66].

Порівняння обчислених даних для лужного гідролізу **DNAN** у основному синглетному стані (п.п. 5.1.3.1) та у збудженому триплетному стані (рис. 5.35) показує, що перехід **DNAN** із синглетного в триплетний стан суттєво впливає на реакційну здатність нітросполуки. Депротонування **DNAN** у основному синглетному стані не відбувається через нестабільність **DNAN_a** на додаток до необхідної дуже високої енергії активації. Запропонованими шляхами розкладання **DNAN** є утворення 2,4-динітрофенолу, що було експериментально підтверджено (п.п. 5.1.3.3), та продуктів заміщення нітрогрупи гідроксильною групою. Триплетний стан значно прискорює хімічне перетворення **DNAN**. Отже, лужний гідроліз за умов фотоактивації є перспективним методом видалення нітроароматичних сполук з навколишнього середовища.

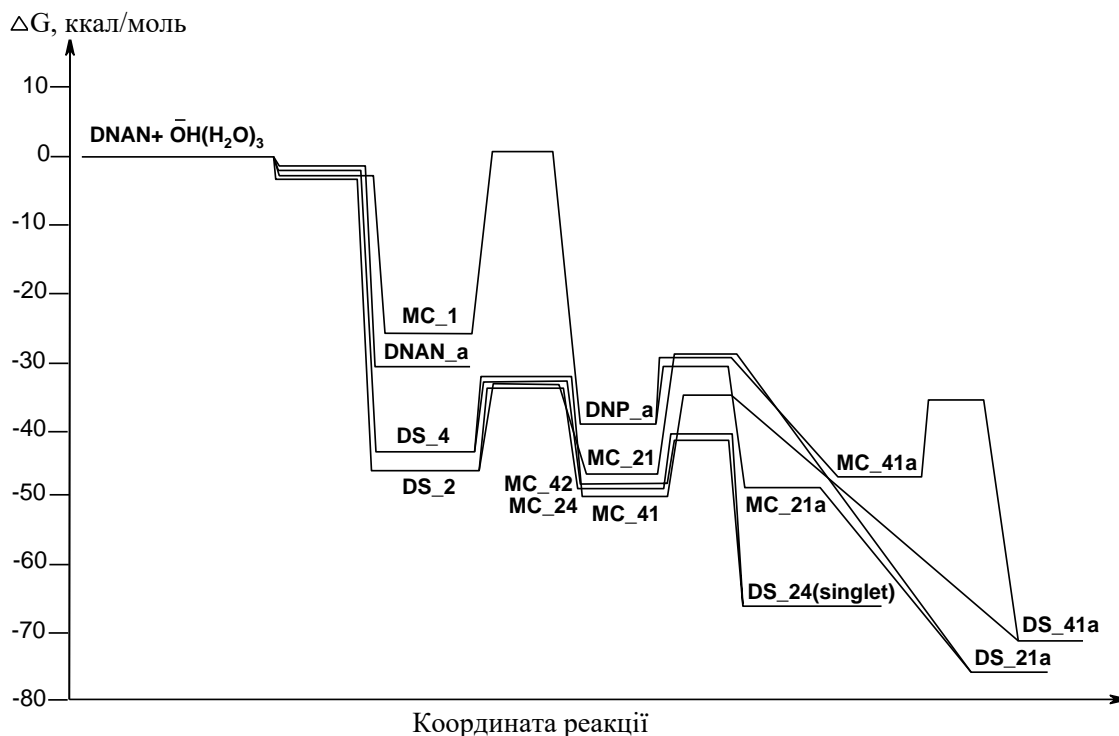


Рис. 5.36 Загальна діаграма вільної енергії Гіббса для основних шляхів лужного гідролізу **DNAN** при фотоактивації, розрахована у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p)

5.2 Лужний гідроліз циклічних нітроамінів

У підрозділі 5.2 наведено результати детального дослідження механізму лужного гідролізу циклічних нітроамінів **RDX**, **HMX** і **CL-20** у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p).

5.2.1 Лужний гідроліз **RDX**

5.2.1.1 Механізм реакції

RDX може легко мігрувати в підземні води, оскільки його розчинність у воді в інтервалі температур 2 – 34 °C коливається у межах 13,1 – 86,5 мг/л [376]. **RDX** стійкий до гідролізу у водному розчині за рН природних вод [377], проте в лужних умовах може відбуватися гідроліз. Наприклад, лужний гідроліз може грати активну роль у зменшенні концентрації **RDX** у прибережних морських водах [15, 192]. Встановлено, що лужний гідроліз є одним з ефективних методів для відновлення води та ґрунту, забруднених **RDX** [19, 181, 200]. Експериментально лужний гідроліз

був вивчений за різних температур та рН. Ефективність гідролізу продемонстрована у польових умовах шляхом застосування гідратованого вапна [193]. Кінетику лужного гідролізу **RDX** вивчали у водних розчинах [181, 182, 188, 189], у водному ацетоні [194], метанолі [206] та суспензіях ґрунту [183]. Показано, що реакція підпорядковується кінетиці другого порядку [181, 182, 188, 189]. **RDX** гідролізується за рН>10, утворюючи продукти, які включають нітрит, нітроген (I) оксид, амоніак, метаноат і метаналь [181, 182, 184, 188]. Склад і співвідношення продуктів залежали від рН, температури та часу реакції. Був запропонований реакційний шлях лужного гідролізу **RDX**, який наведено на рис. 5.37.

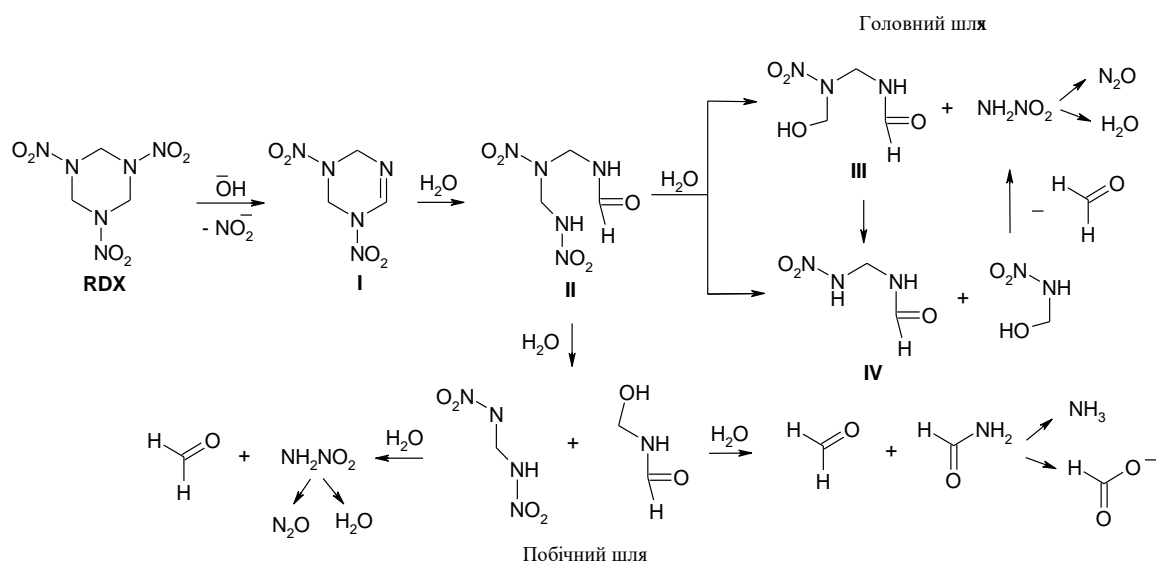


Рис. 5.37 Запропонований механізм лужного гідролізу **RDX** (за [188])

Згідно експериментальним даним, зникнення **RDX** під час гідролізу у воді за рН 10 супроводжується накопиченням 4-нітро-2,4-дізабутаналю (IV) – інтермедіату розкриття циклу [188], ранні інтермедіати 3,5-динітро-1,3,5-триазациклогекс-1-ен (I) та 4,6-динітро-2,4,6-триазагексаналь (II) були ідентифіковані, відповідно, як циклогексенівий інтермедіат після відщеплення нітрогрупи і як продукт гідролізу сполуки I [182, 188], ранній інтермедіат 5-гідрокси-4-нітро-2,4-дізапентаналь (III) був ідентифікований як продукт гідролізу сполуки II [188]. Узагальнюючи результати публікацій [181-184, 188, 189, 193, 194,

206], для досягнення кінцевих продуктів (рис. 5.37) необхідні багатоступінчасті хімічні перетворення. Незважаючи на кількість експериментально одержаної інформації, постадійний хімічний механізм лужного гідролізу **RDX** не визначений і був досліджений нами у наближенні РСМ(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p).

Добре відомо, що **RDX** може існувати в газовому стані в декількох формах: ААА, ААЕ, ЕЕА, твіст та човен [378-381]. Усі ці конформери були вихідними структурами для мінімізації енергії у водному розчині. Після завершення мінімізації човен перейшов у твіст-форму, а конформер ААЕ перетворився на ААА. Відносні вільні енергії Гіббса для стійких у водному розчині конформацій відображені на рис. 5.38. Згідно розрахунку, найбільш стійкою структурою у водному розчині є ААА, яка є найбільш стабільним конформером у газовій фазі, ацетонітрилі, диметилсульфоксиді, ацетоні та твердому стані β -**RDX** [379, 381]. Повідомлялося також, що конформери ААЕ та ААА найбільше задовільняють раманівським спектрам **RDX** в газовій фазі та в розчині ацетонітрилу [378]. Розрахункові значення вільних енергій Гіббса дозволяють припустити, що розрахункові константи рівноваги для перетворень ААА→ЕЕА та ААА→твіст знаходяться в діапазоні 10^{-3} – 10^{-4} . Це вказує на те, що заселеність конформерів ЕЕА та твіст незначна. Тому для дослідження механізму лужного гідролізу нітроаміну було обрано найбільш стабільний конформер ААА.

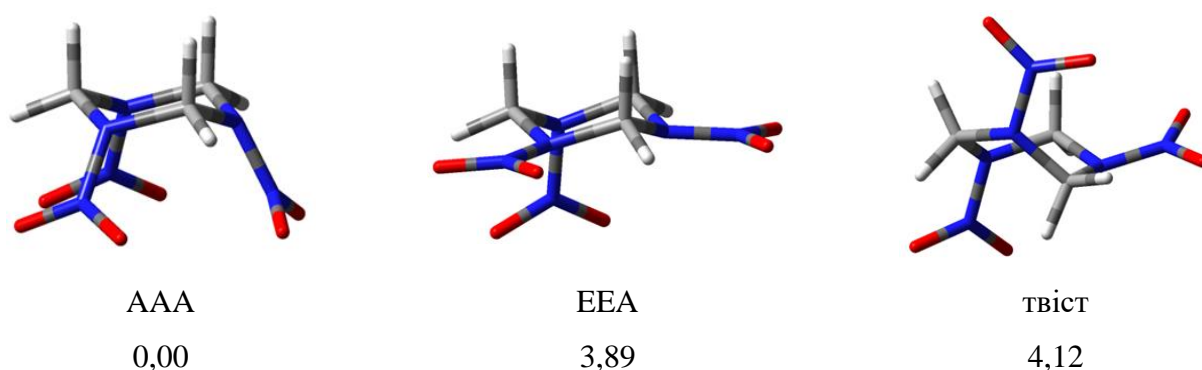


Рис. 5.38 Стабільні конформери **RDX** з розрахованими у наближенні РСМ(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) відносними енергіями Гіббса (у ккал/моль)

Як показано раніше [182, 188], гідроліз **RDX** починається з елімінування за механізмом E2, який складається з одночасного відщеплення протону і нітрит-іону від нітроаміну під впливом гідроксид-іону, що приводить до утворення подвійного зв'язку C=N. Результати обчислень показують, що початкове денітрування **RDX** відбувається у два послідовні етапи (рис. 5.39). Перший етап представляє нуклеофільну атаку гідроксид-іону на атом Гідрогену з утворенням нестійкого негативно зарядженого інтермедіата **INT1**. Другий етап включає легке видалення нітрит-іону та утворення дуже стійкого ненасиченого інтермедіата **INT2**. Цей процес супроводжується виділенням великої кількості енергії, що свідчить на користь його незворотності. Екзотермічність видалення нітритної кислоти з циклічних нітроамінів експериментально та теоретично підтверджено [195, 207, 215]. Наявність **INT2** на шляху розкладання **RDX** попередньо було визначено в кількох експериментальних дослідженнях [182, 188, 215].

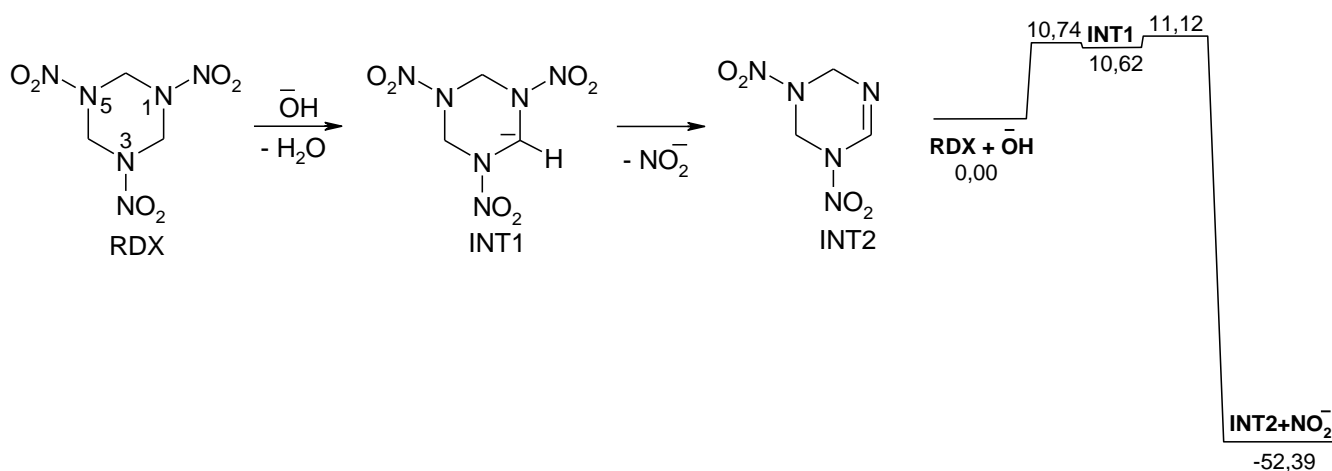


Рис. 5.39 Змодельований у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) початковий шлях лужного гідролізу **RDX**, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Подальше перетворення **INT2** відбувається з розкриттям шестичленного циклу, яке може бути ініційоване нуклеофільними атаками молекули води, а також гідроксид-іоном на атом Карбону подвійного зв'язку C=N. Розрахунки показують,

що для приєднання молекули води до зв'язку C=N потрібно втричі більше енергії порівняно з приєднанням гідроксид-іону (рис. 5.40). Велике значення вільної енергії активації (більше 50 ккал/моль) вказує на те, що приєднання води до **RDX** в межах цього шляху є малоімовірним. Про це говорять також експериментальні дані, які підтверджують, що гідролітичний розпад **RDX** відбувається за фотолітичних, ферментативних, лужних умов [188, 200, 215, 382].

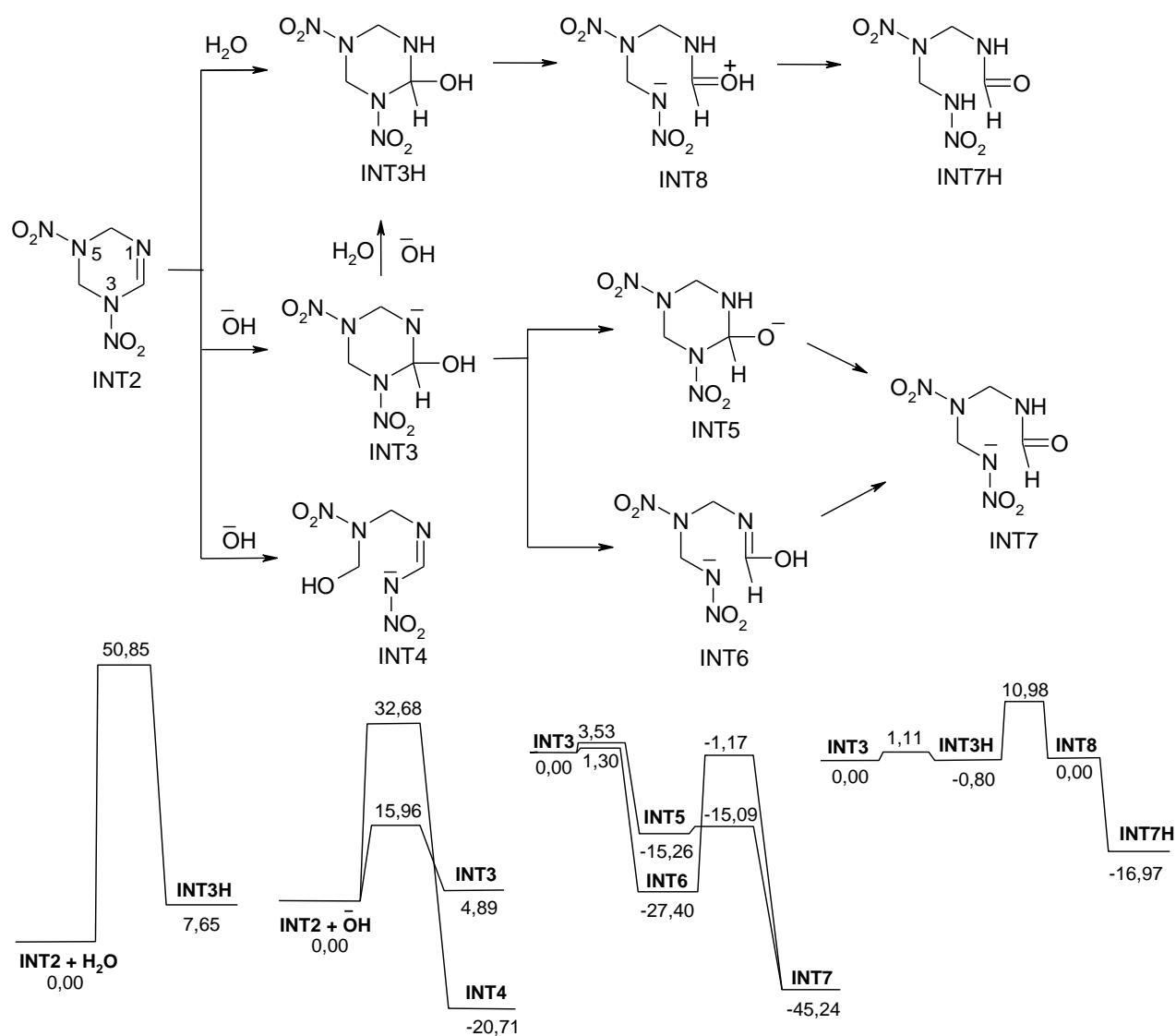


Рис. 5.40 Змодельовані у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шляхи лужного гідролізу **INT2**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Атака гідроксид-іону на атом Карбону C2 в **INT2** приводить до нестабільного інтермедіату **INT3** з негативним зарядом, локалізованим на атомі Нітрогену N1. Існують три можливі шляхи подальшої трансформації **INT3**, які характеризуються невеликими бар'єрами активації в діапазоні 1,11-3,53 ккал/моль. Однак ці шляхи приводять до інтермедіатів з різною стійкістю. Перенос протонів між атомами Оксигену і Нітрогену відбувається із залученням молекули води як каталізатора і приводить до утворення інтермедіату **INT5** з негативним зарядом, локалізованим на атомі Оксигену. Однак для прямого розриву зв'язку C2-N3 потрібно приблизно на 2 ккал/моль менше енергії активації, що приводить до більш стабільного інтермедіату з розкритим циклом **INT6**, порівняно з попереднім шляхом. Обидва інтермедіати далі перетворюються на **INT7**. Хоча процес розриву зв'язку C2-N3 дуже легкий для **INT5** (бар'єр активації дорівнює 0,17 ккал/моль), перенесення протону від атому Оксигену біля C2 до атому Нітрогену N1 потребує енергії активації 27,52 ккал/моль.

Ми припускаємо, що інтермедіат **INT3** може забрати протон з молекули води і перетворитися на незаряджений інтермедіат **INT3H**, який є дещо стабільнішим, ніж **INT3**. Подальше розщеплення зв'язку C2-N3 з бар'єром активації 11,78 ккал/моль може привести до інтермедіату **INT7H** через нестабільний **INT8**. Інтермедіат **INT7H** приблизно втричі менш стабільний, ніж **INT7**, тому, швидше за все, **INT3** перетворюється на більш стійкий **INT7**.

Гідроксид-іон може також брати участь у нуклеофільній атаці атому Карбону C4 і приводити до розщеплення циклу та утворення **INT4** за механізмом S_N2. Однак, енергія активації для цієї реакції становить 32,6 ккал/моль. Це вдвічі більше, ніж енергетичний бар'єр для атаки гідроксид-іону на атом Карбону C2, тому шлях, який веде до **INT4**, несприятливий через високий бар'єр активації.

На основі одержаних результатів можна зробити висновок, що найбільш енергетично сприятливим реакційним шляхом для розщеплення шестичленного циклу є ланцюг перетворення **INT2**→**INT3**→**INT5(INT6)**→**INT7** (рис. 5.40). Слід зазначити, що експериментально спостережуваний **INT7H** (4,6-динітро-2,4,6-

триазагексаналь) [188, 215] може утворюватися з **INT7** під час нейтралізації зразка реакційної суміші перед аналізом.

Інтермедіат з відкритим циклом **INT7** має кілька зв'язків, які потенційно можуть бути розірвані. Атака гідроксид-іону на атом Карбону C3 приводить до розщеплення зв'язків C3-N2 і C3-N4, а атака на атом Карбону C5 викликає розрив зв'язків C5-N4 і C5-N6. Імовірність таких процесів визначається бар'єрами активації та стабільністю утворених інтермедіатів. Як видно з рис. 5.41, розрив зв'язків C3-N2 і C5-N6 потребує дуже високої (більше 50 ккал/моль) енергії активації, а отже, є несприятливим. Пошук перехідного стану атаки гідроксид-іону на атом Карбону C5 з розривом зв'язку C5-N4 приводить до висновку, що зв'язок C5-N4 розривається без участі гідроксид-іону. Хоча обчислений реакційний бар'єр невисокий, утворені інтермедіати **INT13** та **INT14** менш стійкі, ніж **INT7**. Атака гідроксид-іону на атом Карбону C3, що приводить до розщеплення зв'язків C3-N4 та утворення двох стабільних інтермедіатів **INT11** та **INT12** за механізмом S_N2 , має високий бар'єр активації 39,22 ккал/моль, що вдвічі більше бар'єру, що відповідає розриву зв'язку C5-N4. Тому цей шлях також вважається несприятливим.

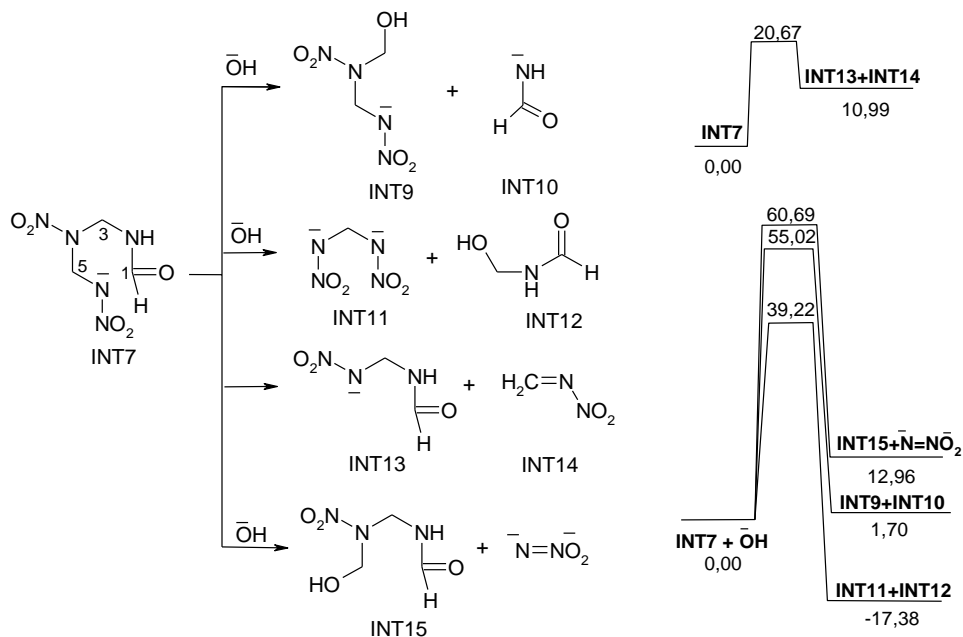


Рис. 5.41 Змодельовані у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шляхи перетворення інтермедіату **INT7** у лужному середовищі, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Під час пошуку найбільш сприятливого шляху розкладання **INT7** ми вивчили подальше перетворення **INT14** і виявили, що приєднання гідроксид-іону до **INT14** має невеликий активаційний бар'єр 7,73 ккал/моль і утворює дуже стійкий інтермедіат **INT16** (рис. 5.42). На основі цих даних можна зробити висновок, що в лужних умовах **INT7** розпадається, головним чином, на **INT13** та **INT16**. Також можуть утворюватись незначні кількості **INT11** та **INT12**. Обчислені результати підтверджують експериментальний висновок, що **INT13** (аніон **NDAB**) є головним інтермедіатом розкладання **INT7** [188, 215].

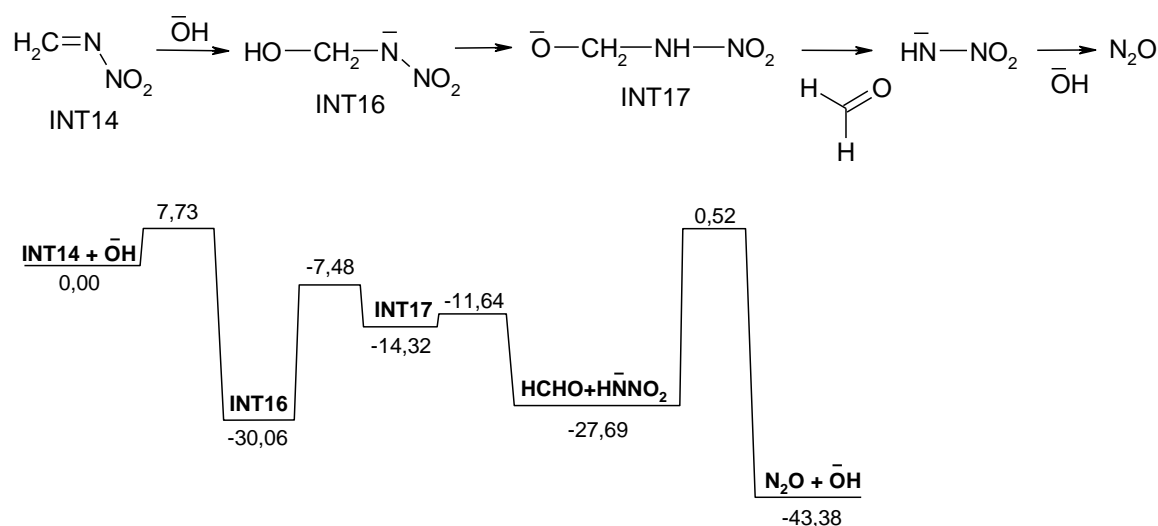


Рис. 5.42 Змодельований шлях лужного гідролізу інтермедіату **INT14**, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Перетворення **INT16** до кінцевих продуктів, якими є нітроген (I) оксид та метаналь, відбувається у три етапи, включаючи два перенесення протону між атомами Оксигену і Нітрогену та розрив зв'язку C-N (рис. 5.42). Перенесення протону потребує більше 20 ккал/моль енергії активації, тоді як зв'язок C-N легко розривається. Вцілому, розкладання **INT16** на кінцеві продукти є екзотермічним процесом. Експериментальні дані про розподіл продуктів лужного гідролізу **RDX** (0,972±0,056 моль NO₂⁻, 0,951±0,032 моль **NDAB**, 0,939±0,037 моль HCOH, 0,770±0,130 моль N₂O на 1 моль **RDX**) [188] відповідають теоретично розрахованим, що підтверджує змодельований механізм.

5.2.1.2 Електронні спектри RDX, інтермедіатів та продукту гідролізу RDX

Змодельовані електронні спектри для **RDX**, стабільних інтермедіатів та продукту демонструють відсутність поглинання у видимій області, що підтверджує повідомлені експериментальні дані про безбарвну реакційну суміш протягом усього процесу лужного гідролізу **RDX** (рис. 5.43) [38, 182].

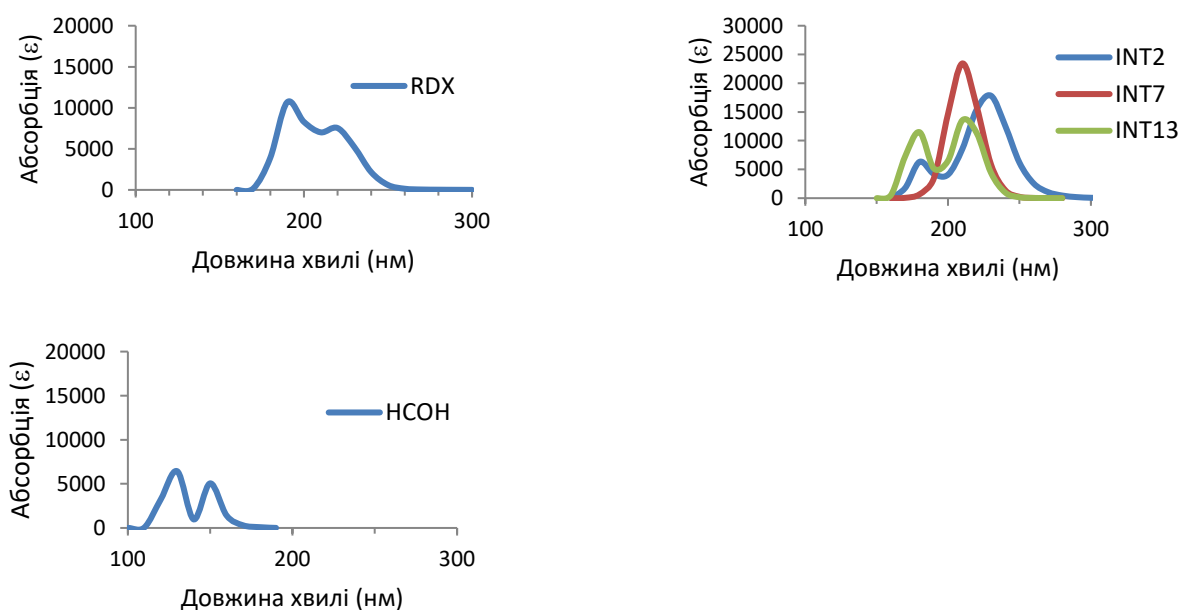


Рис. 5.43 PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) змодельовані електронні спектри реагенту, інтермедіатів та продукту лужного гідролізу **RDX**

Підсумовуючи, на рис. 5.44 представлений загальний профіль зміни вільної енергії Гіббса вздовж координати реакції, що починається від реагентів (**RDX** та гідроксид-іону) і закінчується продуктами. Початкова атака гідроксид-іону приводить до відщеплення протону та нітрит-іону від **RDX** та утворення подвійного зв'язку C=N у циклі. Приєднання гідроксид-іону до атому Карбону подвійного зв'язку ініціює утворення циклічного інтермедіату, який, в основному, розкладається на аніон **NDAB**, нітроген (I) оксид та метаналь. На основі одержаних результатів обчислень ми зробили висновок, що лужний гідроліз **RDX** є високоекзотермічним багатостадійним процесом. Однак швидке вивільнення теплової енергії запобігається наявністю кількох відносно високих бар'єрів активації.

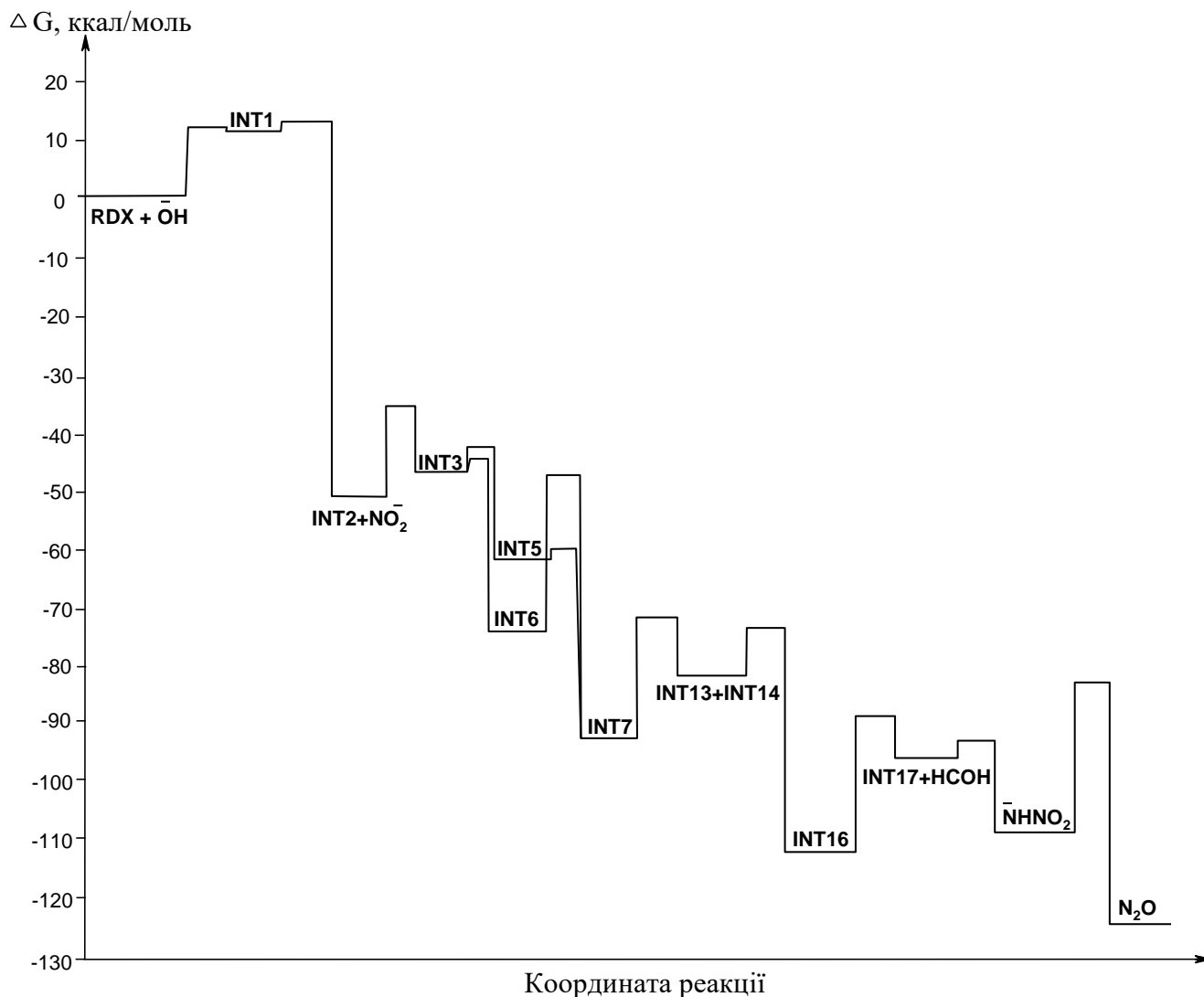


Рис. 5.44 Энергетична діаграма вільної енергії Гіббса для найбільш сприятливого шляху лужного гідролізу **RDX**, розрахована у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p)

5.2.1.3 Механізм реакції з гідратованим гідроксид-іоном

Щоб досягти більшої точності, основний механізм реакції був змодельований з гідроксид-іоном, гідратованим трьома молекулами води ($\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_3$) для врахування специфічної сольватації. Схема реакційного механізму та відповідна діаграма вільної енергії Гіббса показані на рис. 5.45.

Основними етапами реакції є депротонування **RDX** та елімінування нітрит-іону з утворенням **INT1**, відкриття циклу, що веде до **INT4**, розщеплення зв'язків з утворенням аніону **NDAB** (**INT7**), нітроген (I) оксиду та метанолу. Додаткове

утворення амонію та метаноату може розглядатися як побічний шлях розкладання **INT8**. Суттєвих відмінностей між результатами, одержаними з негідратованим і гідратованим гідроксид-іоном, не виявлено, за винятком збільшення енергії активації для етапів із гідратованим іоном. Розрахована вільна енергія активації для утворення **INT1** (21,16 ккал/моль) ближче до експериментально повідомленої (20,7 ккал/моль) [182], ніж у випадку моделі з негідратованим гідроксид-іоном (10,74 ккал/моль). Це вказує на необхідність включення специфічної гідратації гідроксид-іону для створення більш точної кінетичної моделі лужного гідролізу.

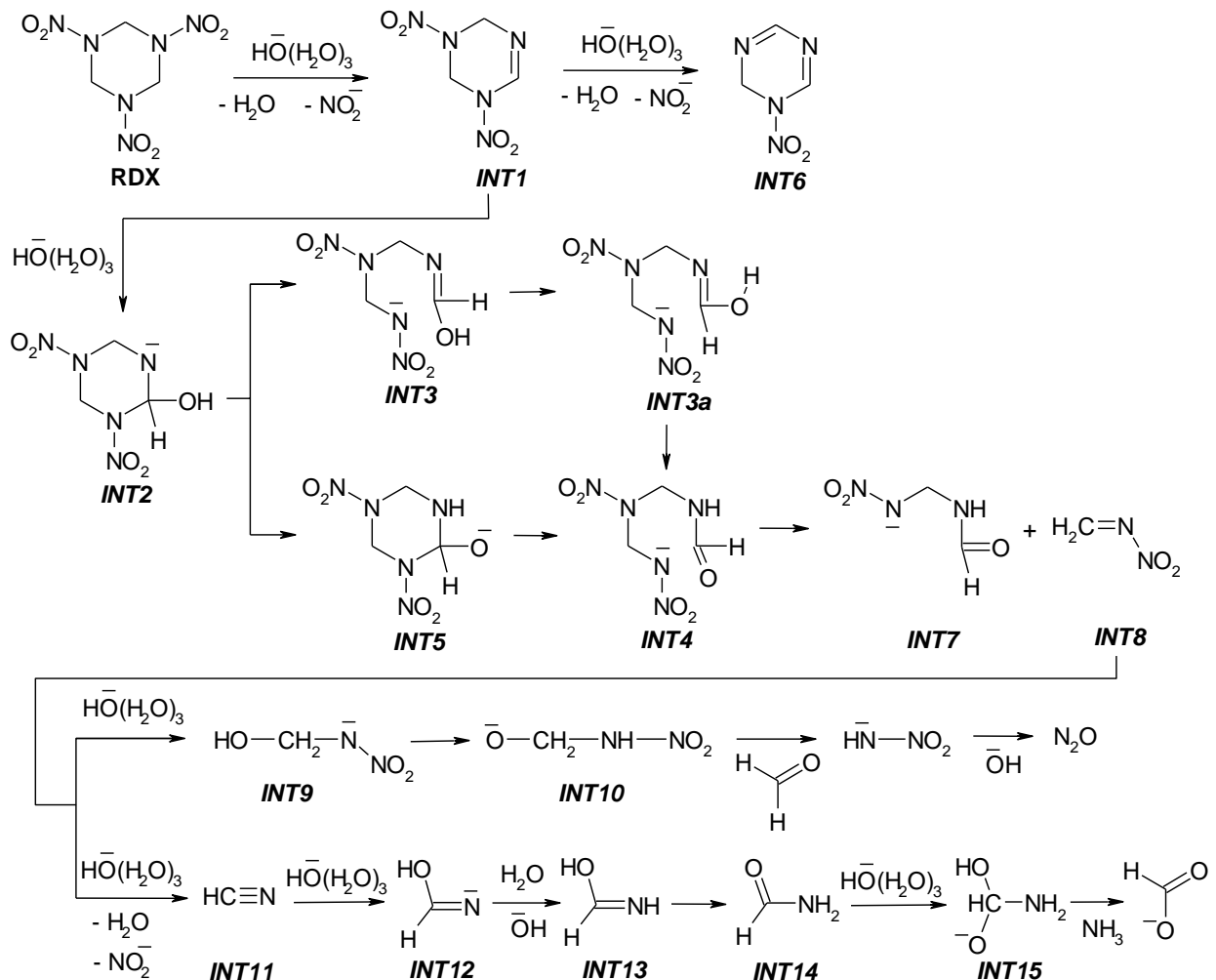
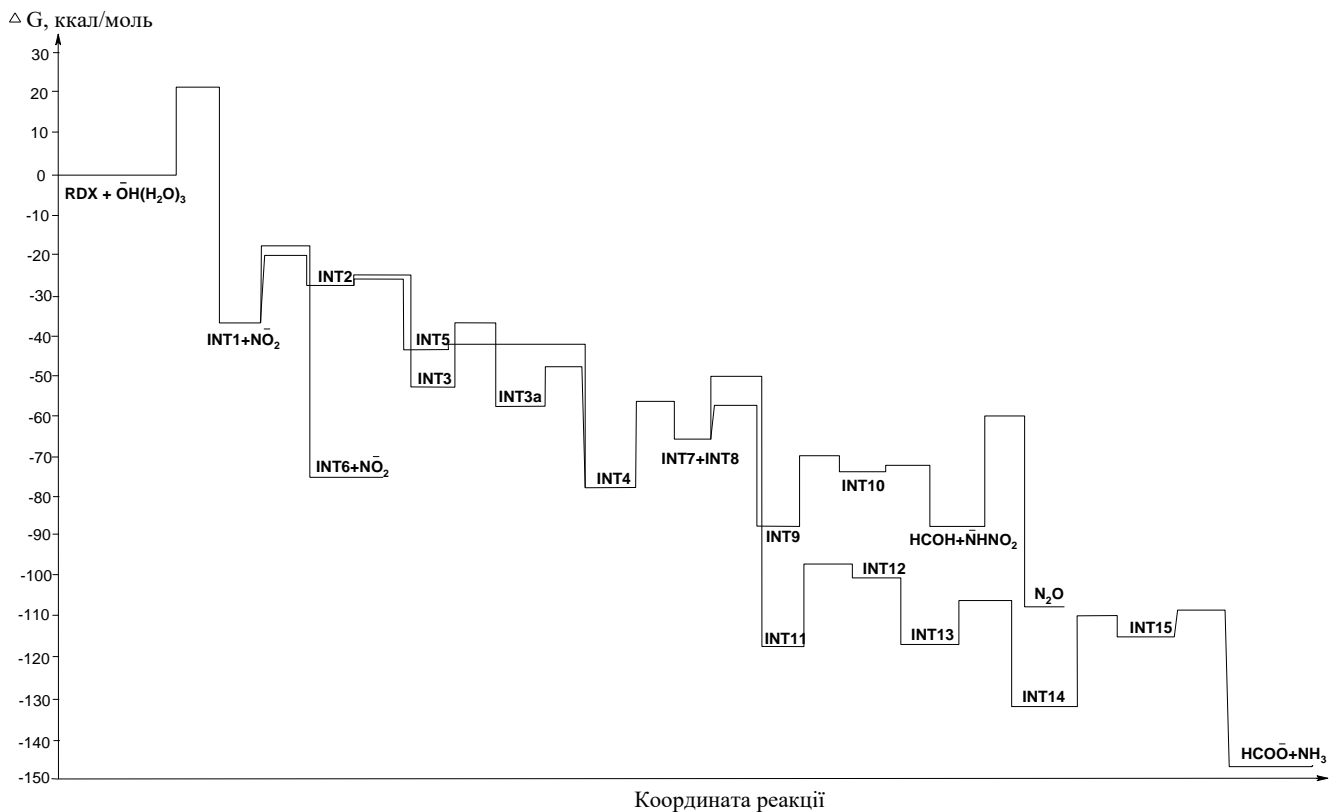


Рис. 5.45 Змодельований у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шлях лужного гідролізу **RDX**, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса, ккал/моль



5.2.1.4 Кінетична модель

Для опису кінетики всього процесу, показано на рис. 5.45, був одержаний повний набір констант швидкості, значення яких представлені в табл. 5.5. Кінетичні рівняння, які описують хімічний процес, показаний на рис. 5.45, наведені на схемі 5.1. Перші 400 год розкладання **RDX** в лужному середовищі за рН 10 були змодельовані і порівняні з даними кінетичного експерименту [188]. Застосування масштабуючого коефіцієнту 0,94 до вільної енергії Гіббса активації, дозволяє досягти експериментальної точності в константі швидкості псевдо-першого порядку на першому етапі лужного гідролізу **RDX**. Розраховане значення константи швидкості $5,78 \cdot 10^{-3} \text{ год}^{-1}$ було близьким до експериментально визначеного $7,21 \cdot 10^{-3} \text{ год}^{-1}$ [188].

**PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) розраховані вільні енергії Гіббса
активації (ккал/моль) і константи швидкості (хв^{-1} , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{хв}^{-1}$) для
кінетичної моделі лужного гідролізу **RDX****

Реакція	ΔG	$k_{\text{масш}}$		Реакція	ΔG	$k_{\text{масш}}$	
$\text{RDX} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^- \rightarrow \text{INT1} + \text{NO}_2^-$	21,16	k_1	$9,62 \cdot 10^{-1}$	$\text{INT8} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^- \rightarrow \text{INT9}$	8,19	k_{10}	$8,41 \cdot 10^8$
$\text{INT1} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{RDX} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^-$	61,52	k_{-1}	$1,44 \cdot 10^{-28}$	$\text{INT9} \rightarrow \text{INT8} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^-$	29,93	k_{-10}	$8,65 \cdot 10^{-7}$
$\text{INT1} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^- \rightarrow \text{INT2}$	16,76	k_2	$1,04 \cdot 10^3$	$\text{INT9} \rightarrow \text{INT10}$	17,36	k_{11}	$4,01 \cdot 10^2$
$\text{INT2} \rightarrow \text{INT1} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^-$	7,49	k_{-2}	$2,56 \cdot 10^9$	$\text{INT10} \rightarrow \text{INT9}$	4,40	k_{-11}	$3,45 \cdot 10^{11}$
$\text{INT2} \rightarrow \text{INT3}$	2,29	k_3	$9,83 \cdot 10^{12}$	$\text{INT10} \rightarrow \text{HCOH} + \text{NHNO}_2^-$	2,68	k_{12}	$5,29 \cdot 10^{12}$
$\text{INT3} \rightarrow \text{INT2}$	26,99	k_{-3}	$9,20 \cdot 10^{-5}$	$\text{HCOH} + \text{NHNO}_2^- \rightarrow \text{INT10}$	14,16	k_{-12}	$6,44 \cdot 10^4$
$\text{INT3} \rightarrow \text{INT3a}$	15,63	k_4	$6,25 \cdot 10^3$	$\text{NHNO}_2^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^-$	25,37	k_{13}	$1,20 \cdot 10^{-3}$
$\text{INT3a} \rightarrow \text{INT3}$	20,69	k_{-4}	2,03	$\text{N}_2\text{O} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^- \rightarrow \text{NHNO}_2^-$	47,33	k_{-13}	$8,74 \cdot 10^{-19}$
$\text{INT3a} \rightarrow \text{INT4}$	10,47	k_5	$2,25 \cdot 10^7$	$\text{INT8} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^- \rightarrow \text{INT11} + \text{NO}_2^-$	14,35	k_{14}	$4,77 \cdot 10^4$
$\text{INT4} \rightarrow \text{INT3a}$	30,92	k_{-5}	$1,80 \cdot 10^{-7}$	$\text{INT11} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{INT8} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^-$	67,75	k_{-14}	$7,31 \cdot 10^{-33}$
$\text{INT2} \rightarrow \text{INT5}$	1,65	k_6	$2,71 \cdot 10^{13}$	$\text{INT11} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^- \rightarrow \text{INT13}$	19,35	k_{15}	$1,70 \cdot 10^1$
$\text{INT5} \rightarrow \text{INT2}$	16,86	k_{-6}	$8,86 \cdot 10^2$	$\text{INT13} \rightarrow \text{INT11} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^-$	19,97	k_{-15}	6,36
$\text{INT5} \rightarrow \text{INT4}$	0,17	k_7	$2,84 \cdot 10^{14}$	$\text{INT13} \rightarrow \text{INT14}$	11,05	k_{16}	$8,98 \cdot 10^6$
$\text{INT4} \rightarrow \text{INT5}$	30,15	k_{-7}	$6,10 \cdot 10^{-7}$	$\text{INT14} \rightarrow \text{INT13}$	26,17	k_{-16}	$3,38 \cdot 10^{-4}$
$\text{INT1} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^- \rightarrow \text{INT6} + \text{NO}_2^-$	18,92	k_8	$3,37 \cdot 10^1$	$\text{INT14} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^- \rightarrow \text{INT15}$	22,05	k_{17}	$2,34 \cdot 10^{-1}$
$\text{INT6} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{INT1} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^-$	59,64	k_{-8}	$2,85 \cdot 10^{-27}$	$\text{INT15} \rightarrow \text{INT14} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^-$	4,59	k_{-17}	$2,55 \cdot 10^{11}$
$\text{INT4} \rightarrow \text{INT7} + \text{INT8}$	21,07	k_9	1,11	$\text{INT15} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{NH}_3$	6,65	k_{18}	$9,70 \cdot 10^9$
$\text{INT7} + \text{INT8} \rightarrow \text{INT4}$	8,20	k_{-9}	$8,28 \cdot 10^8$	$\text{HCOO}^- + \text{NH}_3 \rightarrow \text{INT15}$	40,81	k_{-18}	$2,73 \cdot 10^{-14}$

Розв'язання системи диференційних рівнянь (схема 5.1) привело до створення кінетичних графіків, які були порівняні з доступними експериментальними даними [188] (рис. 5.46). Змодельована кінетика деградації **RDX** в лужних умовах за температури 303 К показана на рис. Г1 (додаток Г). Можна побачити хорошу відповідність між експериментальними та теоретично обчисленими даними. Найбільше відхилення спостерігається для нітроген (I) оксиду – можливо, через невраховані побічні процеси. Концентрації інтермедіатів незначні через їх швидку трансформацію в інші сполуки. Утворення амоніаку та метаноату виявилось несприятливим шляхом розкладання **INT8**. Проте слід зазначити, що експериментально повідомлені побічні продукти HCOO^- ($0,070 \pm 0,005$ моль на 1 моль **RDX**) та NH_4^+ ($0,075 \pm 0,032$ моль на 1 моль **RDX**) [188] можуть бути віднесені до часткового подальшого розкладання **INT7** в лужних умовах.

Схема 5.1 Система диференційних рівнянь для кінетичної моделі лужного гідролізу **RDX**

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}x_0(t) &= -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) \cdot x_3(t) \\ \frac{d}{dt}x_1(t) &= -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) \cdot x_3(t) - k_2 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) + k_{-2} \cdot x_4(t) - k_8 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) + k_{-8} \cdot x_9(t) \cdot x_3(t) - k_{10} \\ &\quad \cdot x_{11}(t) \cdot x_1(t) + k_{-10} \cdot x_{12}(t) - k_{14} \cdot x_{11}(t) \cdot x_1(t) + k_{-14} \cdot x_{17}(t) \cdot x_3(t) - k_{15} \cdot x_{17}(t) \cdot x_1(t) + k_{-15} \\ &\quad \cdot x_{18}(t) - k_{17} \cdot x_{19}(t) \cdot x_1(t) - k_{-17} \cdot x_{20}(t) \\ \frac{d}{dt}x_2(t) &= k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-1} \cdot x_2(t) \cdot x_3(t) - k_2 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) + k_{-2} \cdot x_4(t) - k_8 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) + k_{-8} \cdot x_9(t) \cdot x_3(t) \\ \frac{d}{dt}x_3(t) &= k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-1} \cdot x_2(t) \cdot x_3(t) + k_8 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) - k_{-8} \cdot x_9(t) \cdot x_3(t) + k_{14} \cdot x_{11}(t) \cdot x_1(t) - k_{-14} \cdot x_{17}(t) \\ &\quad \cdot x_3(t) \\ \frac{d}{dt}x_4(t) &= k_2 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) - k_{-2} \cdot x_4(t) - k_3 \cdot x_4(t) + k_{-3} \cdot x_5(t) - k_6 \cdot x_4(t) + k_{-6} \cdot x_7(t) \\ \frac{d}{dt}x_5(t) &= k_3 \cdot x_4(t) - k_{-3} \cdot x_5(t) - k_4 \cdot x_5(t) + k_{-4} \cdot x_6(t) \\ \frac{d}{dt}x_6(t) &= k_4 \cdot x_5(t) - k_{-4} \cdot x_6(t) - k_5 \cdot x_6(t) + k_{-5} \cdot x_8(t) \\ \frac{d}{dt}x_7(t) &= k_6 \cdot x_4(t) - k_{-6} \cdot x_7(t) - k_7 \cdot x_7(t) + k_{-7} \cdot x_8(t) \\ \frac{d}{dt}x_8(t) &= k_5 \cdot x_6(t) - k_{-5} \cdot x_8(t) + k_7 \cdot x_7(t) - k_{-7} \cdot x_8(t) - k_9 \cdot x_8(t) + k_{-9} \cdot x_{10}(t) \cdot x_{11}(t) \\ \frac{d}{dt}x_9(t) &= k_8 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) - k_{-8} \cdot x_9(t) \cdot x_3(t) \quad \frac{d}{dt}x_{10}(t) = k_9 \cdot x_8(t) - k_{-9} \cdot x_{10}(t) \cdot x_{11}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{11}(t) &= k_9 \cdot x_8(t) - k_{-9} \cdot x_{10}(t) \cdot x_{11}(t) - k_{10} \cdot x_{11}(t) \cdot x_1(t) + k_{-10} \cdot x_{12}(t) - k_{14} \cdot x_{11}(t) \cdot x_1(t) + k_{-14} \cdot x_{17}(t) \cdot x_3(t) \\ \frac{d}{dt}x_{12}(t) &= k_{10} \cdot x_{11}(t) \cdot x_1(t) - k_{-10} \cdot x_{12}(t) - k_{11} \cdot x_{12}(t) + k_{-11} \cdot x_{13}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{13}(t) &= k_{11} \cdot x_{12}(t) - k_{-11} \cdot x_{13}(t) - k_{12} \cdot x_{13}(t) + k_{-12} \cdot x_{14}(t) \cdot x_{15}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{14}(t) &= k_{12} \cdot x_{13}(t) - k_{-12} \cdot x_{14}(t) \cdot x_{15}(t) - k_{13} \cdot x_{14}(t) + k_{-13} \cdot x_{16}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{15}(t) &= k_{12} \cdot x_{13}(t) - k_{-12} \cdot x_{14}(t) \cdot x_{15}(t) \quad \frac{d}{dt}x_{16}(t) = k_{13} \cdot x_{14}(t) + k_{-13} \cdot x_{16}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{17}(t) &= k_{14} \cdot x_{11}(t) \cdot x_1(t) - k_{-14} \cdot x_{17}(t) \cdot x_3(t) - k_{15} \cdot x_{17}(t) \cdot x_1(t) + k_{-15} \cdot x_{18}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{18}(t) &= k_{15} \cdot x_{17}(t) \cdot x_1(t) - k_{-15} \cdot x_{18}(t) - k_{16} \cdot x_{18}(t) + k_{-16} \cdot x_{19}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{19}(t) &= k_{16} \cdot x_{18}(t) - k_{-16} \cdot x_{19}(t) - k_{17} \cdot x_{19}(t) \cdot x_1(t) + k_{-17} \cdot x_{20}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{20}(t) &= k_{17} \cdot x_{19}(t) \cdot x_1(t) - k_{-17} \cdot x_{20}(t) - k_{18} \cdot x_{20}(t) + k_{-18} \cdot x_{21}(t) \cdot x_{22}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{21}(t) &= k_{18} \cdot x_{20}(t) - k_{-18} \cdot x_{21}(t) \cdot x_{22}(t) \quad \frac{d}{dt}x_{22}(t) = k_{18} \cdot x_{20}(t) - k_{-18} \cdot x_{21}(t) \cdot x_{22}(t) \end{aligned}$$

x	структура	x	структура	x	структура	x	структура
x ₀	RDX	x ₆	INT3a	x ₁₂	INT9	x ₁₈	INT13
x ₁	OH(H ₂ O) ₃	x ₇	INT5	x ₁₃	INT10	x ₁₉	INT14
x ₂	INT1	x ₈	INT4	x ₁₄	NHNO ₂ ⁻	x ₂₀	INT15
x ₃	NO ₂ ⁻	x ₉	INT6	x ₁₅	HCOH	x ₂₁	HCOO ⁻
x ₄	INT2	x ₁₀	INT7	x ₁₆	N ₂ O	x ₂₂	NH ₃
x ₅	INT3	x ₁₁	INT8	x ₁₇	INT11		

Час напіввиведення для **RDX** за рН 10 обчислено приблизно 110 год (експериментальний період напіввиведення - 80 год) [188]. Для 99% розкладання **RDX** (рис. 5.47) за температури 25°C необхідний період близько 32 днів. Цей процес відбувається дуже повільно, проте швидкість деградації **RDX** за температури 293-313 К (рис. 5.48) показує, що підвищення температури на 10°C привело до

підвищення константи швидкості в 1,9 рази. Вплив рН на швидкість гідролізу **RDX** є більш значущим і відповідає рівнянню реакції другого порядку (рис. 5.49). Наприклад, розрахований час напіввиведення для **RDX** за рН 11, рН 12 та рН 13 складає, відповідно, близько 11 год, 54 хв та 6 хв.

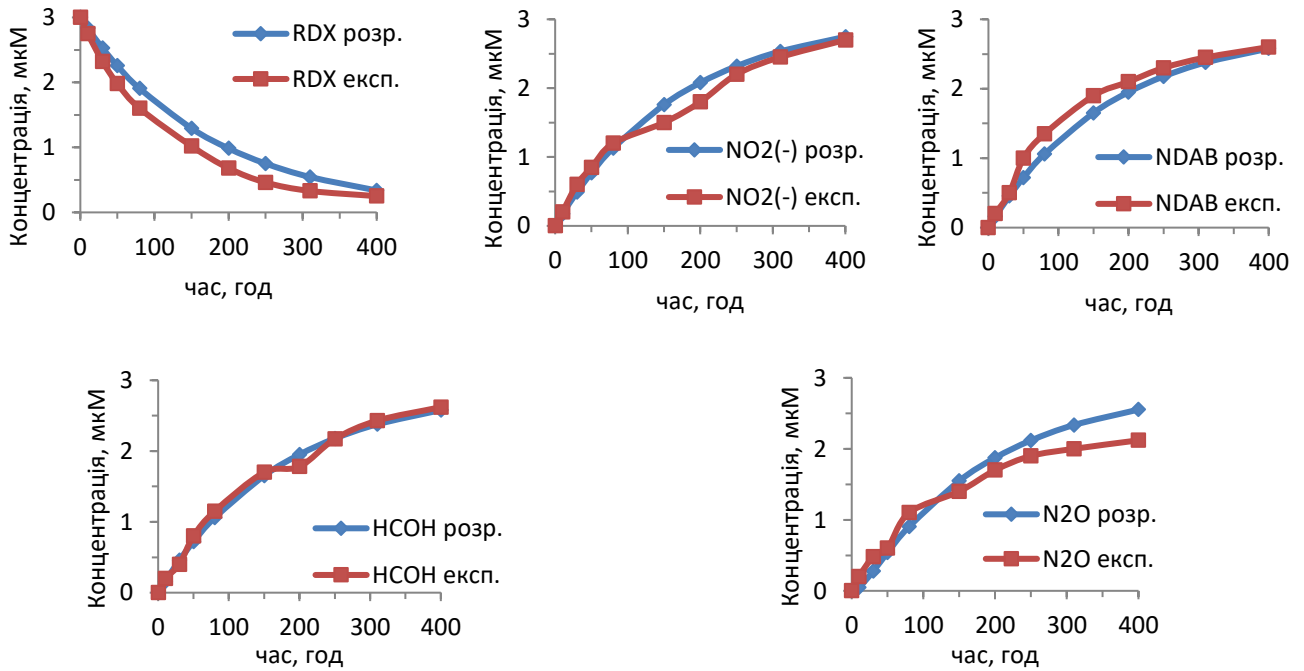


Рис. 5.46 Графіки зміни концентрації з часом для **RDX** та продуктів його лужного гідролізу, змодельовані за температури 298 К і рН 10 у наближенні РСМ(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) та експериментальні дані [188]

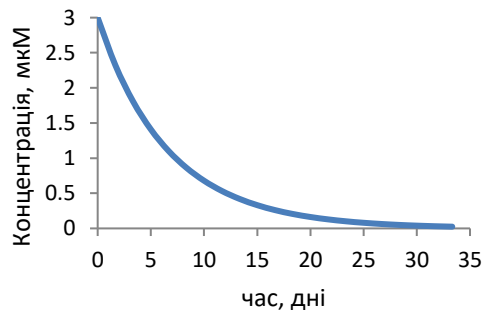


Рис. 5.47 Графік зміни концентрації з часом для лужного гідролізу **RDX**, змодельований у наближенні РСМ(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) за температури 298 К і рН 10

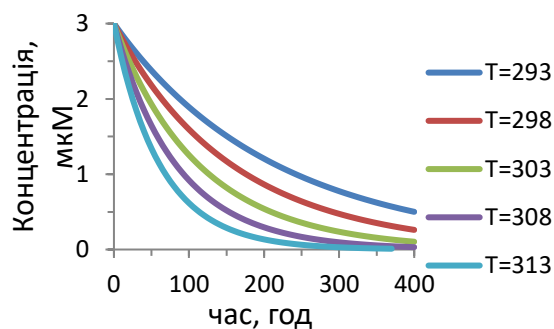


Рис. 5.48 Графік зміни концентрації з часом для лужного гідролізу **RDX**, змодельований у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) за рН 10 і різних температур

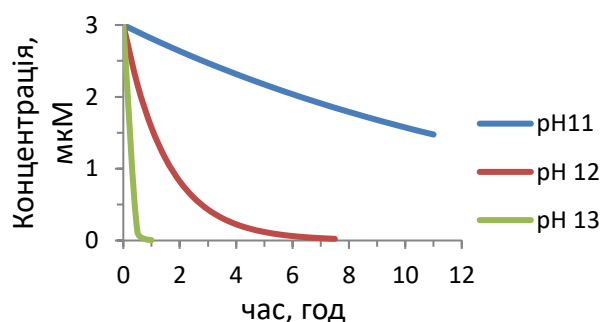


Рис. 5.49 Графік зміни концентрації з часом для лужного гідролізу **RDX**, змодельований у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) за температури 298 К і різних рН

5.2.2 Лужний гідроліз **НМХ**

5.2.2.1 Механізм реакції

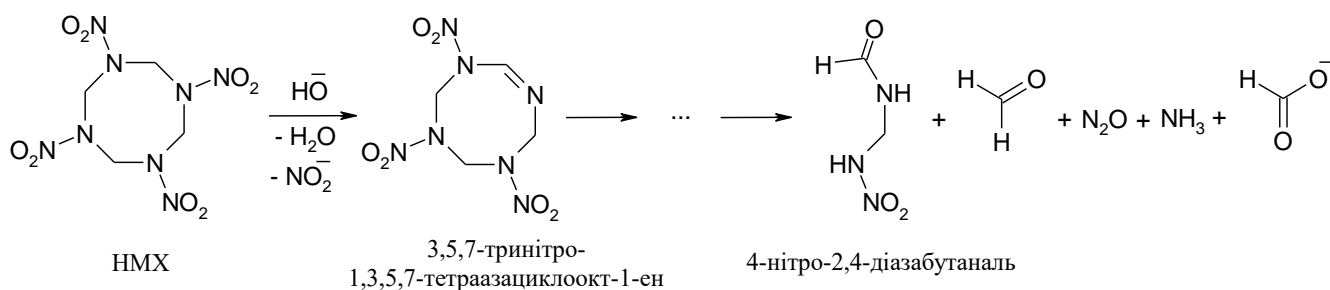
Лужний гідроліз (за $\text{pH} \geq 10$) – один з найбільш перспективних методів для деградації **НМХ**, оскільки його легко здійснити та контролювати, і цей процес перетворює **НМХ** на органічні та неорганічні солі, розчинні органічні сполуки та нітроген (I) оксид [180, 181, 184, 188, 192, 195, 198, 199, 201]. Лужний гідроліз **НМХ** є екзотермічним. Теплота реакції лужного гідролізу сполуки **НМХ**, розчиненої в DMSO за кімнатної температури, обчислена за допомогою диференціальної скануючої калориметрії, виявилася приблизно 2,3 кДж/г (162,72 ккал/моль) [195]. Результати дослідження кінетики лужного гідролізу **НМХ** і температурної

залежності констант швидкості наведено у ряді робіт [180, 181, 184, 188, 192, 195, 198, 199, 201]. Експериментальні дані свідчать, що розкладання **НМХ** є багатостадійним хімічним процесом, який на своїх початкових етапах дотримується рівняння швидкості другого порядку [180, 181, 184, 201]. Зростання швидкості гідролізу **НМХ** спостерігалось у етилгексадецилдиметиламмоній броміді [184]. Ефективність лужного гідролізу може бути підвищена збільшенням температури реакції. Повідомлені константи швидкості другого порядку за різних температур охоплюють широкий інтервал від $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$ за 25°C [184] до $0,47 \text{ M}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$ за 50°C [181]. Енергія активації реакції другого порядку була визначена $26,74 \text{ ккал/моль}$ у воді [201] та 25 ккал/моль у водному ацетоні [180]. Вільна енергія активації гідролізу **НМХ** визначена $22,3 \text{ ккал/моль}$ [184]. Було запропоновано, що початковий швидкість-лімітуючий етап гідролізу **НМХ**, імовірно, відбувався за механізмом елімінування E2 з утворенням 3,5,7-тринітро-1,3,5,7-тетраазациклоокт-1-ену (схема 5.2), але підтвердження існування цього інтермедіату не було продемонстровано [184]. Під час лужного гідролізу **НМХ** у деіонізованій воді та абіотичній деградації у прибережних водах були отримані подібні продукти (НСОН , NO_2^- , **NDAB**). За високої температури ($105\text{-}155^\circ\text{C}$) та $1,5 \text{ M NaOH}$ продуктами реакції гідролізу були NO_2^- , HCOO^- , NO_3^- , CH_3COO^- , N_2 , N_2O та NH_3 [199]. Гідроліз **НМХ** за $\text{pH } 10$ і 30°C приводить до утворення продуктів NO_2^- , N_2O , НСНО та **NDAB** у кількості, відповідно, 1, 1,48, 1,82 та 0,859 моль-екв [188]. Наявність таких продуктів, як NH_3 та HCOO^- , не було підтверджено протягом перших 5% реакції (тобто 21 день). Однак обидві сполуки були виявлені після гідролізу **НМХ** за $\text{pH } 12$ (схема 5.2) [188]. Ці результати дозволяють припустити, що механізм гідролізу **НМХ** складається з початкового денітрування з подальшим розщепленням циклу та спонтанним розкладанням до кінцевих продуктів.

Незважаючи на обмежені дані про кінетику лужного гідролізу **НМХ** [180, 181, 184, 188, 192, 195, 198, 199, 201], немає переконливої відповіді, чому початковий етап денітрування настільки повільний. Ми застосували розроблений метод для аналізу багатостадійних хімічних реакцій (розділ 2), який дозволяє врахувати усі

проміжні етапи, що проходять між розкладанням реагентів та формуванням продуктів, включаючи швидкість-лімітуючі стадії. Метод дозволяє одержати кінетичні рівняння для загального процесу та всіх хімічних етапів, що теоретично прогнозовані як можливі, передбачити швидкості розпаду реагентів та накопичення продуктів за умов, які вивчаються (або ще не вивчені) експериментально, наприклад, за різної концентрації, рН, температури. Такі прогнози забезпечують дані, необхідні для повного розуміння процесу гідролізу **HMX**.

Схема 5.2 Запропонований шлях лужного гідролізу **HMX** [188]



HMX має кілька конформерів [383-386]. Конформаційний аналіз структур **HMX** шляхом повної оптимізації у наближенні РСМ(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) привів до п'яти стабільних конформерів **HMX** (рис. 5.50). Константи рівноваги для ізомеризацій **HMX**(I)→**HMX**(II), **HMX**(I)→**HMX**(III), **HMX**(I)→**HMX**(IV) і **HMX**(I)→**HMX**(V), обчислені за допомогою стандартної формули $K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$, дорівнюють, відповідно, $1,19 \cdot 10^{-2}$, $5,89 \cdot 10^{-3}$, $4,42 \cdot 10^{-3}$ і $1,78 \cdot 10^{-3}$. Невеликі значення констант рівноваги свідчать про незначну заселеність конформерів **HMX**(II)-**HMX**(V). Тому для дослідження механізму лужного гідролізу нітроаміну було обрано лише найбільш стабільний конформер **HMX**(I). Слід зазначити, що **HMX**(I) являє собою поліморфну структуру α -**HMX** [383, 387], яка існує в розчині DMF [388] і спостерігається в кристалічній структурі комплексів, утворених між **HMX** і DMF, і між **HMX** і N-метил-2-пірролідіноном [389, 390].

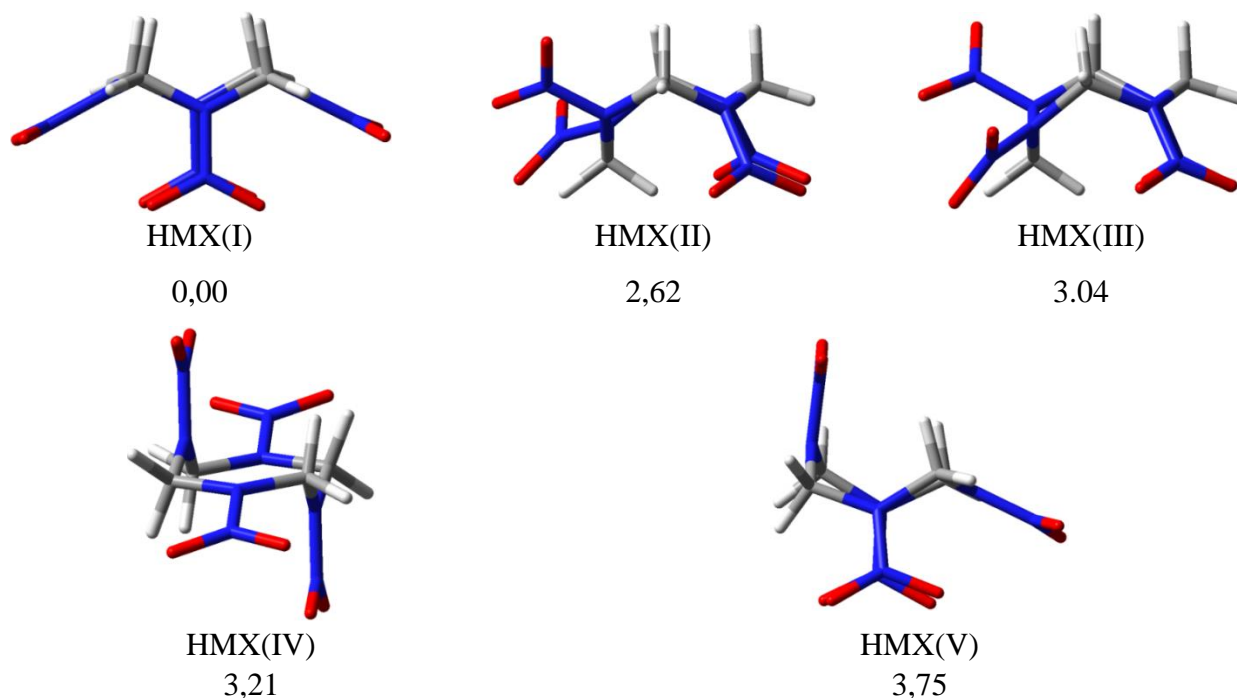


Рис. 5.50 Стабільні конформери **HMX** з розрахованими відносними енергіями Гіббса в ккал/моль

Окремі стадії шляху реакції гідролізу **HMX**, змодельованого у наближенні РСМ(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p), наведено на рис. 5.51-5.56. Моделювання першого етапу гідролізу **HMX** показало, що початкова атака гідратованого гідроксид-іону привела до відщеплення протону від молекули **HMX** і утворення дуже нестабільного карбаніону **INT1a** (рис. 5.51). Карбаніон легко втрачає нітрит-іон і перетворюється на більш стійкий 3,5,7-тринітро-1,3,5,7-тетраазациклоокт-1-ен (**INT1**). Ці два послідовні процеси можуть розглядатися як один крок з бар'єром активації 24,00 ккал/моль, оскільки перехідний стан для відщеплення протону є нижчим (на поверхні вільної енергії Гіббса), ніж **INT1a**. Розрахована вільна енергія активації Гіббса для першого етапу гідролізу **HMX** була на 1,7 ккал/моль більшою, ніж визначена експериментально (22,3 ккал/моль) [184]. Похибка (приблизно 8%), ймовірно, виникає через недостатнє врахування ефектів специфічної сольватації. Очікується, що використання більшої кількості явних молекул води для опису структури перехідного стану зменшить бар'єр активації.

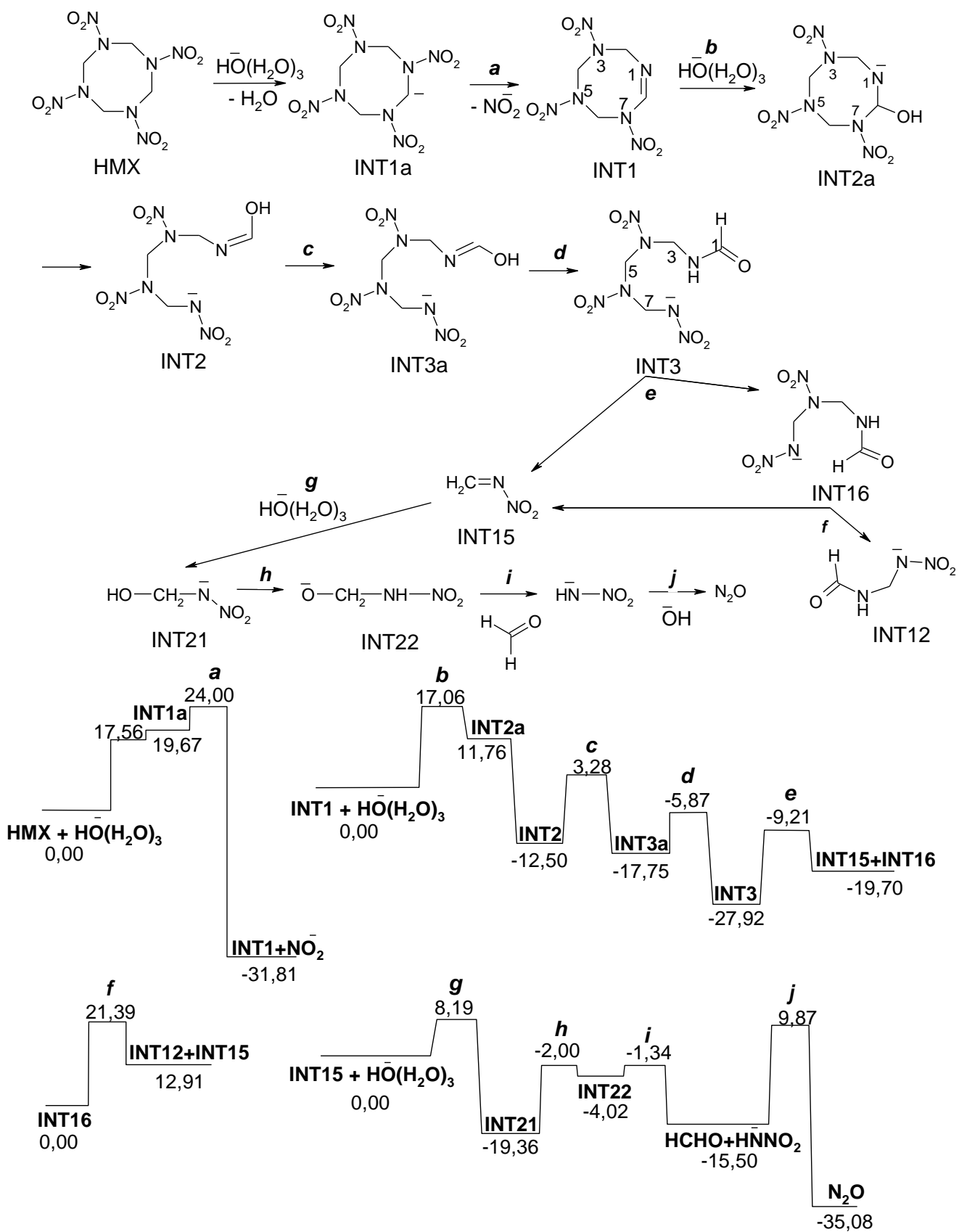


Рис. 5.51 Змодельований у наближенні РСМ(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шлях лужного гідролізу **HMX**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Теоретично обчислена у наближенні B3LYP/6-311++G(d,p) вільна енергія Гіббса першої стадії дорівнює -49,9 ккал/моль [207]. Різниця між повідомленим та розрахованим нами значеннями можуть бути обумовлені застосуванням різних теоретичних підходів, а також використанням різних поліморфів **НМХ**.

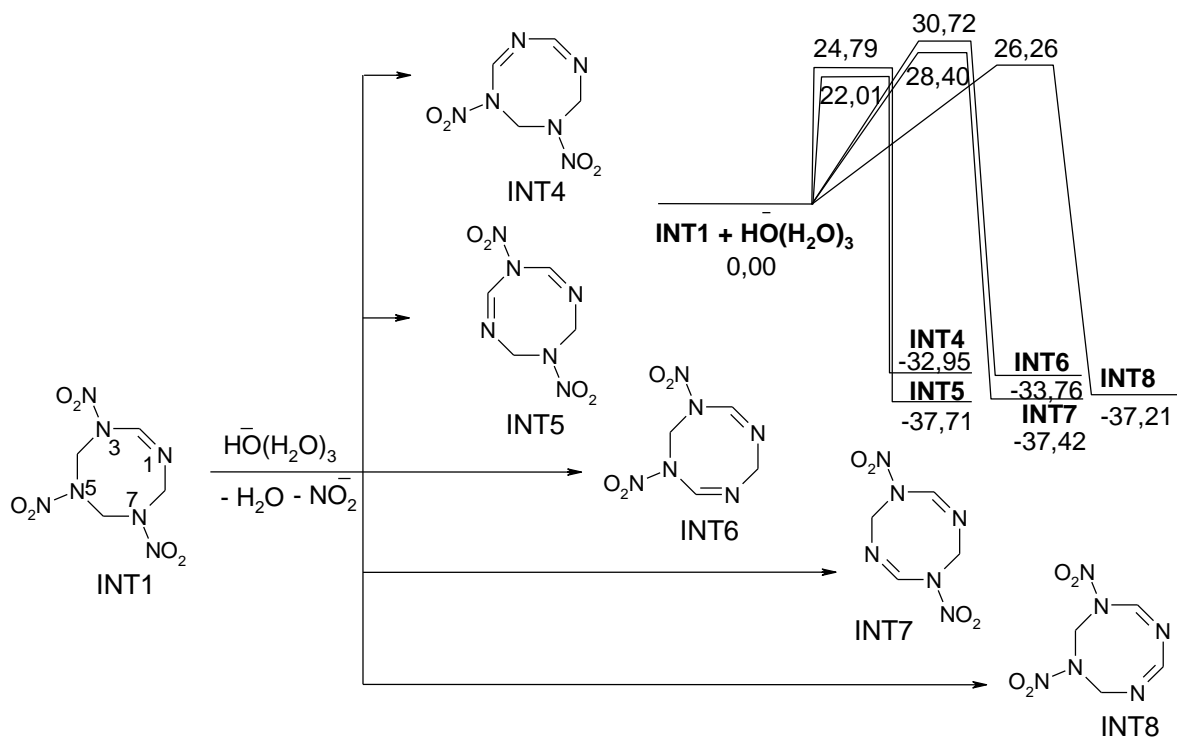


Рис. 5.52 Змодельовані у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шляхи лужного гідролізу **INT1**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Утворений на першій стадії гідролізу **INT1** містить подвійний зв'язок $\text{C}=\text{N}$, який може служити реакційним місцем для подальшої атаки гідроксид-іону. Інтермедіат **INT1** також має протони в положеннях 4, 6, 8 зі зниженою електронною густиною, які можуть бути мішенями для нуклеофільної атаки гідроксид-іону з подальшим відщепленням нітрит-іону. Вивчивши обидва потенційні етапи, ми виявили, що приєднання гідроксид-іону до подвійного зв'язку з подальшим відкриттям циклу (рис. 5.51) є більш енергетично сприятливим, ніж реакція елімінування (рис. 5.52). Розрив зв'язку C8-N7 в **INT2a** відбувається без енергетичного бар'єру і приводить до інтермедіату **INT2**, на відміну від розриву

зв'язку C8-N1, що приводить до нестабільного інтермедіату. Інтермедіат з розкритим циклом **INT2** проходить цис-транс-ізомеризацію (**INT2**→**INT3a**), яка необхідна для подальшої амід-імідної таутомеризації (**INT3a**→**INT3**), що приводить до більш стійкого інтермедіату **INT3**. Трансформація **INT1**→**INT3** супроводжується вивільненням 27,92 ккал/моль енергії. Реакція елімінування, що приводить до інтермедіату **INT4** з двома кон'югованими подвійними зв'язками у циклі, характеризується на 5 ккал/моль більшою енергією активації, ніж реакція приєднання, і може розглядатися як побічна (рис. 5.52).

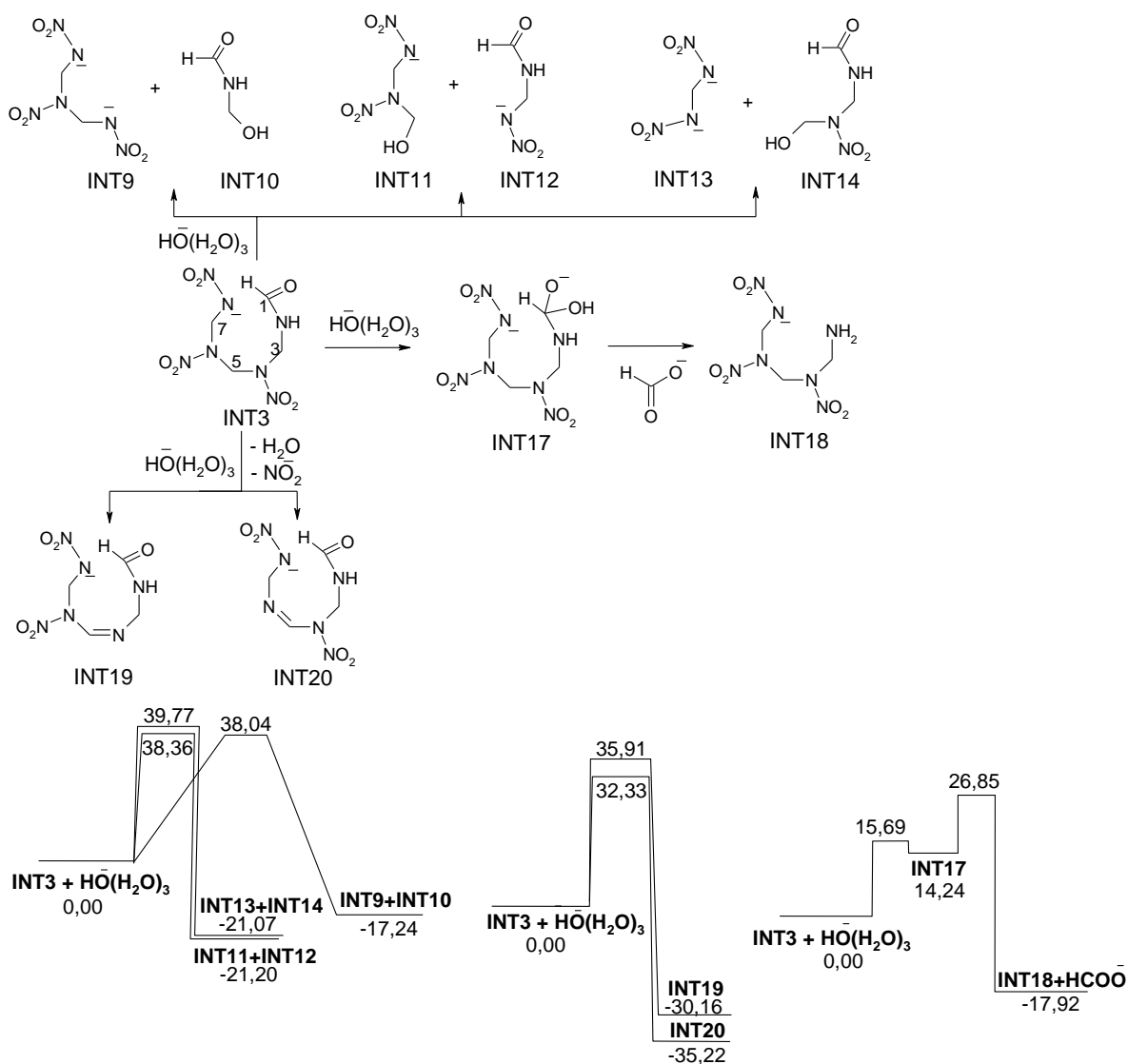


Рис. 5.53 Змодельовані у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шляхи лужного гідролізу **INT3**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Подальше розкладання **INT3** в лужних умовах може слідувати різним схемам: розрив зв'язку C-N, відщеплення протону і нітрит-іону та приєднання гідроксид-іону до карбонільної групи C=O (рис. 5.53). Нуклеофільна атака гідроксид-іону на атоми Карбону C3, C5, C7 може привести до розриву зв'язку C-N за механізмом S_N2. Високі значення відповідних бар'єрів активації (більше 35 ккал/моль) роблять ці реакції малоімовірними. Однак зв'язок C7-N6 може розірватися без участі гідроксид-іону і привести до утворення інтермедіатів **INT15** та **INT16**. Цей процес має вільну енергію активації Гіббса 18,71 ккал/моль (рис. 5.51). Хоча утворені інтермедіати **INT15** та **INT16** менш стабільні, ніж **INT3**, подальше легке перетворення **INT15** дозволяє протікати даному процесу.

Найбільш рухливі протони в **INT3** розташовані біля атома Карбону C5. Депротонування під дією гідроксид-іону з подальшим відщепленням нітрит-іону від карбаніону є несприятливим шляхом через високі бар'єри активації – понад 30 ккал/моль. Приєднання гідроксид-іону до карбонільного зв'язку C=O з подальшим вивільненням метаноату може бути побічною реакцією розкладання **INT3**.

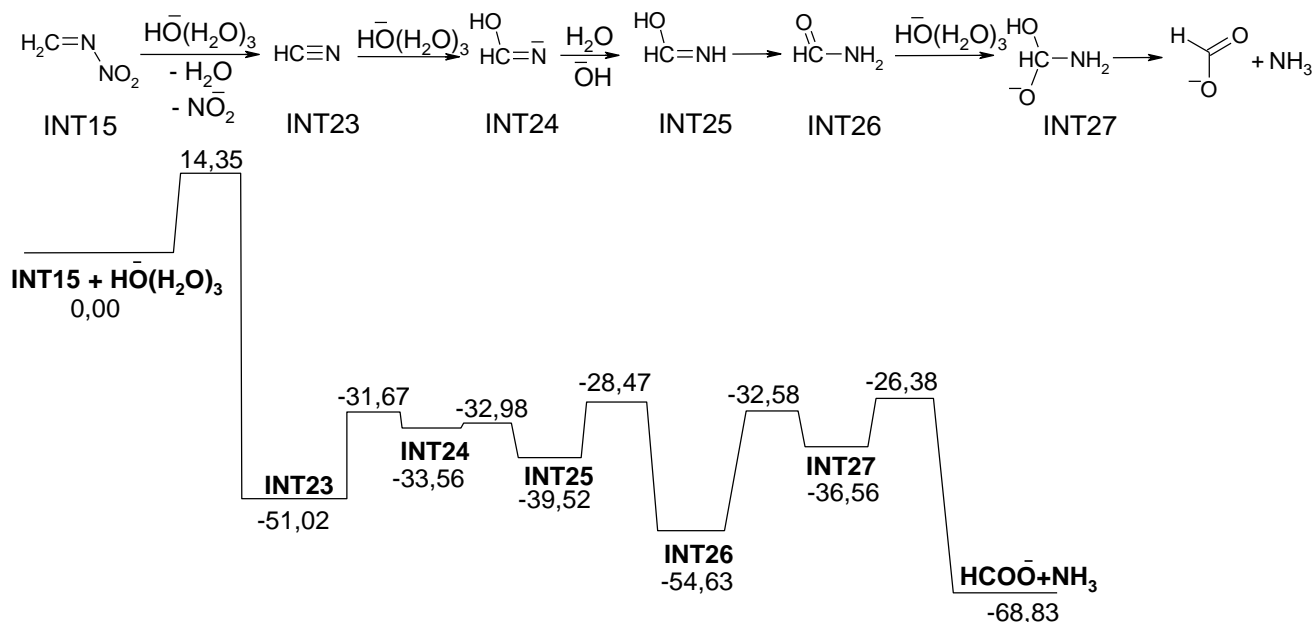


Рис. 5.54 Змодельовані у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шляхи лужного гідролізу **INT15**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Після утворення інтермедіат **INT15** зазнає швидкої трансформації за участю гідроксид-іону. Цей процес складається з приєднання гідроксид-іону до подвійного зв'язку C=N, перенесення протону між атомами Нітрогену і Оксигену, відщеплення метанолу і остаточне розкладання іону нітроаміну на нітроген (I) оксид та гідроксид-іон (рис. 5.51). Другий можливий шлях трансформації **INT15** починається з відщеплення протону та нітрит-іону з утворенням гідроген ціаніду, який перетворюється на метаноат та амоніак шляхом послідовного приєднання гідроксиду-іону і протону та розщеплення зв'язку C-N (рис. 5.54). Обидва шляхи є високоекзотермічними. Перший енергетично сприятливий, а другий приводить до більш стабільних продуктів. Різниця у енергіях активації між двома шляхами (6 ккал/моль) дозволяє прогнозувати, що перший шлях є домінуючим (рис. 5.51). Другий шлях може розглядатися як можлива побічна реакція (рис. 5.54).

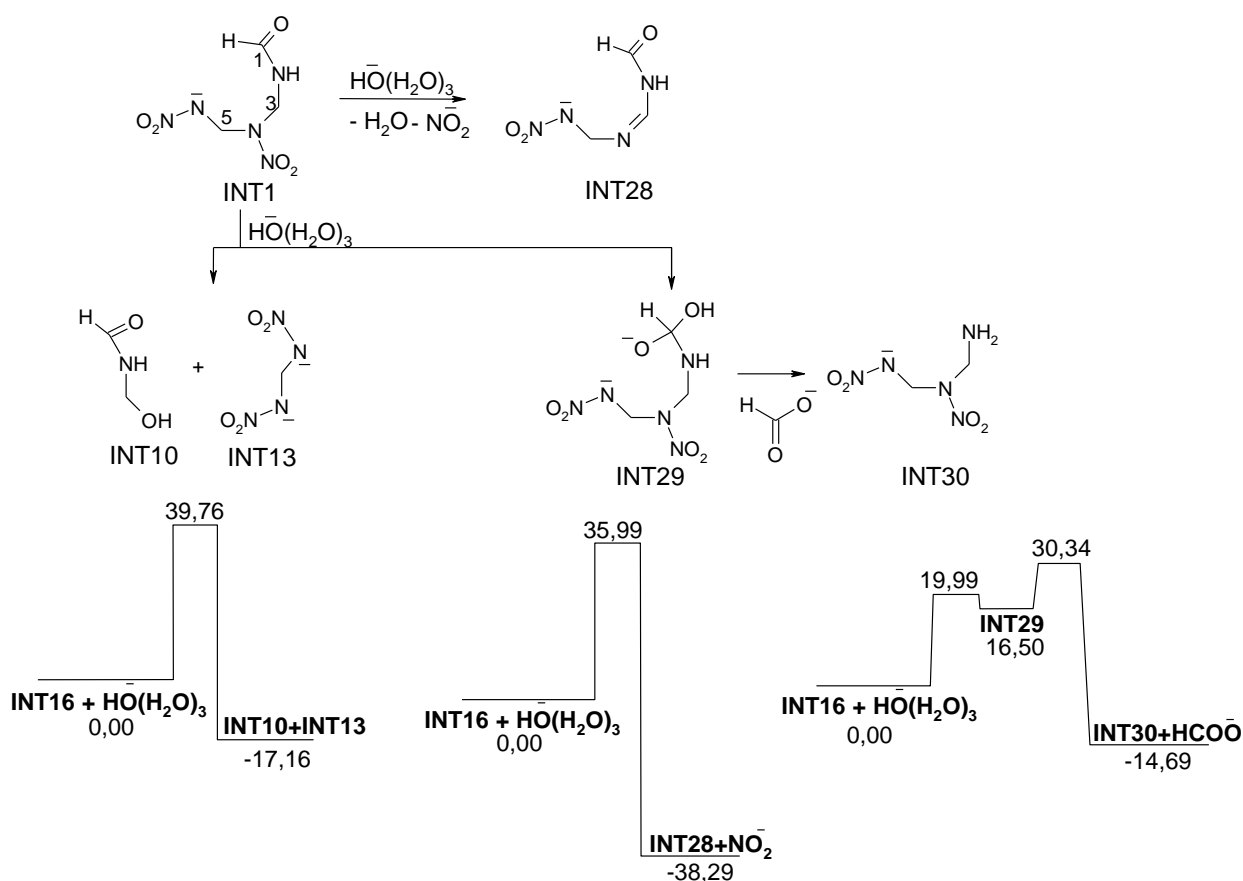


Рис 5.55 Змодельовані у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шляхи лужного гідролізу **INT16**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Перетворення, запропоновані для **INT3**, можуть розглядатися і для інтермедіату **INT16** через подібність структури. Це процеси розриву зв'язку C-N, відщеплення протону і нітрит-іону, та приєднання гідроксид-іону до карбонільної групи C=O (рис. 5.55). Як видно з рис. 5.51 і 5.55, розклад **INT16** на інтермедіати **INT12** та **INT15** є найбільш сприятливим шляхом, що веде до експериментально спостережуваних аніону **NDAB** (**INT12**), метаналу, нітроген (I) оксиду, метаноату та амоніаку як продуктів розкладання **INT15** (рис. 5.51).

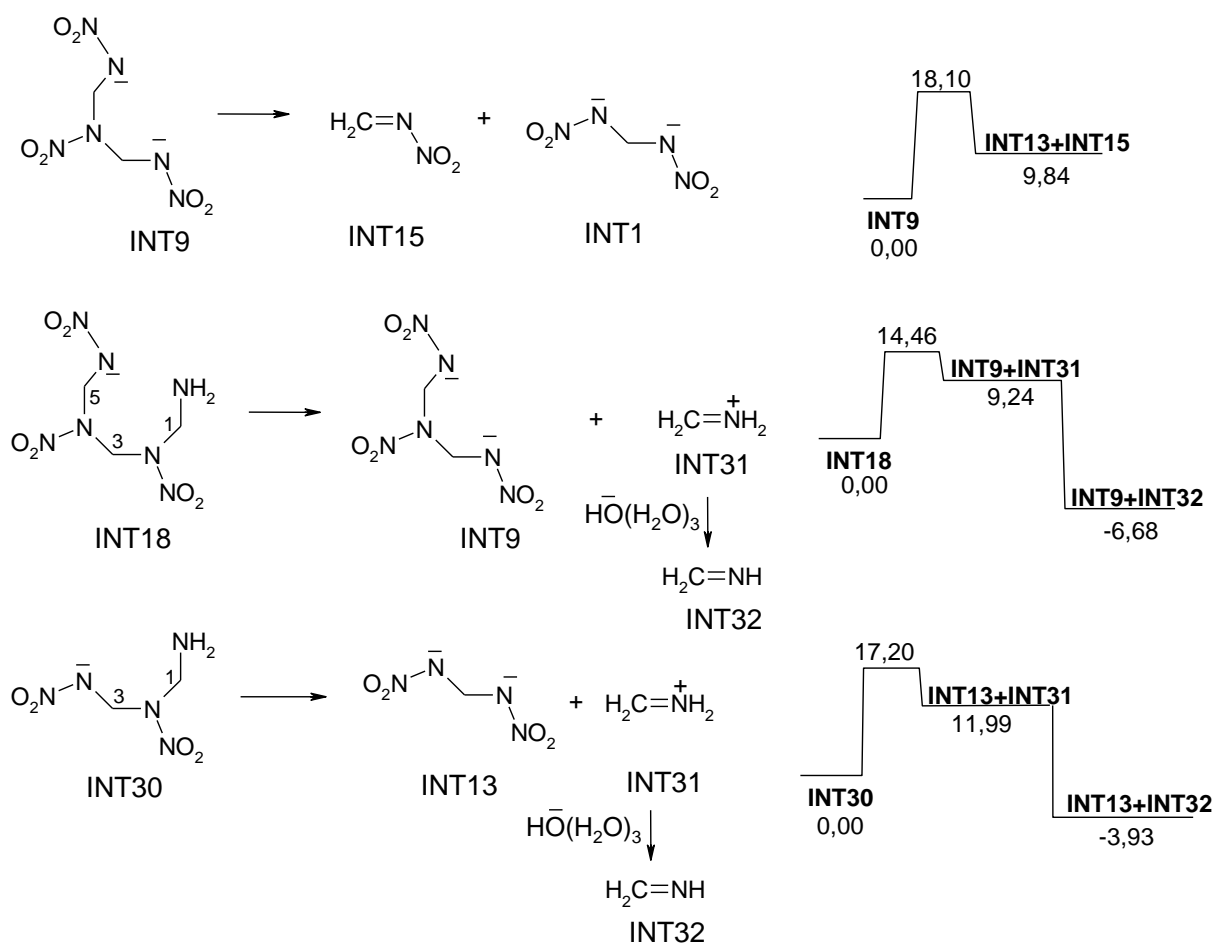


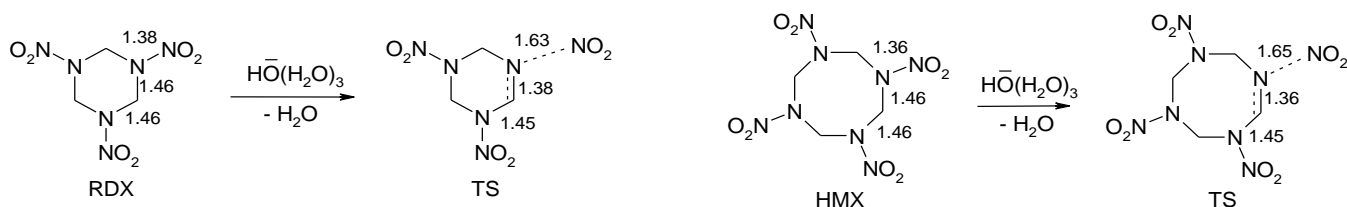
Рис. 5.56 Змодельовані у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шляхи розкладання **INT9**, **INT18** та **INT30** в лужному середовищі, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Можливим шляхом, який може розглядатися як побічна реакція, є приєднання гідроксид-іону до **INT16**, що приводить до утворення нестабільного інтермедіату **INT29**, який легко трансформується в **INT30** шляхом вивільнення метаноату.

Подальший розклад **INT30** наведено на рис. 5.56. Слід підкреслити, що в лужних умовах більшість інтермедіатів, показаних на рис. 5.51, існують в аніонних формах. Ці аніонні форми виявляються більш стійкими, ніж відповідні нейтральні молекули.

На основі обчислених реакційних шляхів розкладання **HMX** за умов лужного гідролізу діаграма вільної енергії Гіббса для найбільш сприятливого реакційного шляху представлена на рис. 5.51. Одержані результати свідчать про те, що лужний гідроліз **HMX** являє собою високоекзотермічний багатостадійний процес, що приводить до таких продуктів, як нітрит, аніон **NDAB**, метаналь, нітроген (I) оксид, метаноат та амоніак. Теоретично змодельовані основні продукти гідролізу добре відповідають сполукам, які спостерігалися експериментально [188]. Початкова стадія денітрування виявилася швидкість-лімітуючою. Оскільки зв'язок N-NO₂ стерично не екранований у **HMX**, ми припускаємо, що повільна швидкість розщеплення зв'язку N-NO₂ пояснюється його високою стабільністю. Експериментальні дані показують, що гідроліз **HMX** на порядок повільніше гідролізу **RDX** [188]. Наші розрахунки підтверджують, що **HMX** має більш міцний зв'язок N-NO₂, ніж **RDX** (схема 5.3). Довжина зв'язків у перехідному стані (TS) змінюється більш різко, порівняно з початковим нітроаміном, у випадку **HMX**, ніж для **RDX**. Збільшення довжини зв'язку N-NO₂ становить 0,25 Å та 0,29 Å, тоді як зменшення довжини зв'язку C-N становить 0,08 Å і 0,10 Å, відповідно, для **RDX** і **HMX**.

Схема 5.3 Порівняння **RDX** і **HMX**



Аналіз зв'язку N-N в **RDX** і **HMX**

Сполука	Електронна густина, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	Лапласіан електронної густини, $e \cdot \text{Å}^{-5}$	Густина енергії, au	Енергія гомолітичного розщеплення зв'язку, ккал/моль
RDX	0,3525	0,1581	-0,3370	55,81
HMX	0,3661	0,1708	-0,3607	57,08

5.2.2.2 Кінетична модель

Згідно з нашим дослідженням, багатостадійний процес гідролізу **HMX** може бути представлений діаграмою вільної енергії Гіббса (рис. 5.51). Для розрахунку кінетики початкову концентрацію **HMX** та OH^- було обрано відповідно $3,72 \cdot 10^{-6}$ та $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л у відповідності з експериментальними даними [188]. Як і очікувалося, використовуване в роботі обчислювальне наближення, орієнтоване на точне відтворення термодинаміки та кінетики, виявляється досить точним у розрахунці параметрів, що описують процес лужного гідролізу **HMX**. Підтвердженням є близькі значення обчисленого та експериментально виміряного значень енергії активації, які дорівнюють, відповідно, 24 ккал/моль та 22,3 ккал/моль. Масштабування теоретично розрахованих енергій активації приводить до практично однакових теоретичних і експериментальних даних. Під час процедури масштабування знайдено значення коефіцієнта, рівного 0,93, який було застосовано до енергій активації. Розрахункові значення констант швидкості наведені в табл. 5.6. Кінетичні диференціальні рівняння наведені на схемі 5.4. Змодельована кінетика деградації **HMX** в лужних умовах за температури 303 К показана на рис. Г2 (додаток Г).

Порівняння теоретично змодельованих кінетичних графіків з доступними експериментальними даними [188] представлено на рис. 5.57. Найбільші відхилення спостерігаються для нітроген (I) оксиду та метанолу, можливо через невраховані побічні процеси. На рис. 5.53 показано декілька інтермедіатів (**INT9**, **INT11**, **INT13**), які вважаються потенційними попередниками **MEDINA** ($\text{O}_2\text{NNHCH}_2\text{NHNO}_2$). Як відомо, **MEDINA** піддається спонтанному розкладанню у воді до N_2O та HCHO [196, 216]. Ми вважаємо, що відсутність **MEDINA** як потенційного продукту **HMX** на реакційному шляху (рис. 5.51) сприяла цьому відхиленню. Однак, узгодження теоретичних і експериментальних даних можна вважати достатнім. Слід зазначити, що всі інтермедіати з реакційного шляху, представленому на рис. 5.51, були включені в кінетичні розрахунки (табл. 5.6). Одержані результати показують, що їх концентрація незначна, оскільки вони зазнають подальшої трансформації, як тільки

утворюються. Тому лише кінетичні графіки для **HMX** та продуктів лужного гідролізу **HMX** показані на рис. 5.57.

Одержані дані підтверджують, що утворення більше 1 моль N_2O на 1 моль **HMX** (рис. 5.51), а також незначна концентрація $HCOO^-$ та NH_3 (рис. 5.54, 5.56) вказують на те, що основним шляхом розкладання **INT16** є розщеплення з утворенням **INT15** та **INT12** (рис. 5.51). Трансформація **INT15** в основному приводить до утворення метаналю та нітроген (I) оксида (рис. 5.51).

Схема 5.4 Система диференційних рівнянь для кінетичної моделі лужного гідролізу **HMX**

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}x_0(t) &= -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) \cdot x_3(t) \\ \frac{d}{dt}x_1(t) &= -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) \cdot x_3(t) - k_2 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) + k_{-2} \cdot x_4(t) - k_6 \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) + k_{-6} \cdot x_9(t) \\ \frac{d}{dt}x_2(t) &= k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-1} \cdot x_2(t) \cdot x_3(t) - k_2 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) + k_{-2} \cdot x_4(t) \\ \frac{d}{dt}x_3(t) &= k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-1} \cdot x_2(t) \cdot x_3(t) \quad \frac{d}{dt}x_4(t) = k_2 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) - k_{-2} \cdot x_4(t) - k_3 \cdot x_4(t) + k_{-3} \cdot x_5(t) \\ \frac{d}{dt}x_5(t) &= k_3 \cdot x_4(t) - k_{-3} \cdot x_5(t) - k_4 \cdot x_5(t) + k_{-4} \cdot x_6(t) \\ \frac{d}{dt}x_6(t) &= k_4 \cdot x_5(t) - k_{-4} \cdot x_6(t) - k_5 \cdot x_6(t) + k_{-5} \cdot x_7(t) \cdot x_8(t) \\ \frac{d}{dt}x_7(t) &= k_5 \cdot x_6(t) - k_{-5} \cdot x_7(t) \cdot x_8(t) - k_6 \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) + k_{-6} \cdot x_9(t) + k_{10} \cdot x_8(t) - k_{-10} \cdot x_7(t) \cdot x_{10}(t) \\ \frac{d}{dt}x_8(t) &= k_5 \cdot x_6(t) - k_{-5} \cdot x_8(t) \cdot x_7(t) - k_{10} \cdot x_8(t) + k_{-10} \cdot x_{10}(t) \cdot x_7(t) \\ \frac{d}{dt}x_9(t) &= k_6 \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) - k_{-6} \cdot x_9(t) - k_7 \cdot x_9(t) + k_{-7} \cdot x_{11}(t) \quad \frac{d}{dt}x_{10}(t) = k_{10} \cdot x_8(t) - k_{-10} \cdot x_{10}(t) \cdot x_7(t) \\ \frac{d}{dt}x_{11}(t) &= k_7 \cdot x_9(t) - k_{-7} \cdot x_{11}(t) - k_8 \cdot x_{11}(t) + k_{-8} \cdot x_{12}(t) \cdot x_{13}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{12}(t) &= k_8 \cdot x_{11}(t) - k_{-8} \cdot x_{12}(t) \cdot x_{13}(t) - k_9 \cdot x_{12}(t) + k_{-9} \cdot x_{14}(t) \cdot x_1(t) \\ \frac{d}{dt}x_{13}(t) &= k_8 \cdot x_{11}(t) - k_{-8} \cdot x_{12}(t) \cdot x_{13}(t) \quad \frac{d}{dt}x_{14}(t) = k_9 \cdot x_{12}(t) - k_{-9} \cdot x_{14}(t) \cdot x_1(t) \end{aligned}$$

x	структура	x	структура	x	структура
x ₀	HMX	x ₅	INT3a	x ₁₀	INT12
x ₁	OH(H ₂ O) ₃ ⁻	x ₆	INT3	x ₁₁	INT22
x ₂	INT1	x ₇	INT15	x ₁₂	NHNO ₂ ⁻
x ₃	NO ₂ ⁻	x ₈	INT16	x ₁₃	HCOH
x ₄	INT2	x ₉	INT21	x ₁₄	N ₂ O

PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) розраховані вільні енергії Гіббса активації (ккал/моль) і константи швидкості (хв^{-1} , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{хв}^{-1}$) для кінетичної моделі лужного гідролізу **HMX**

Реакція	$\Delta G_{\text{акт.}}$	$k_{\text{масш}}$	
$\text{HMX} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^- \rightarrow \text{INT1} + \text{NO}_2^-$	24,00	k_1	$1,59 \cdot 10^{-2}$
$\text{INT1} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{HMX} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^-$	58,19	k_{-1}	$7,61 \cdot 10^{-26}$
$\text{INT1} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^- \rightarrow \text{INT2}$	17,06	k_2	$8,61 \cdot 10^2$
$\text{INT2} \rightarrow \text{INT1} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^-$	31,93	k_{-2}	$6,20 \cdot 10^{-8}$
$\text{INT2} \rightarrow \text{INT3a}$	15,78	k_3	$6,43 \cdot 10^3$
$\text{INT3a} \rightarrow \text{INT2}$	21,03	k_{-3}	1,69
$\text{INT3a} \rightarrow \text{INT3}$	11,88	k_4	$2,94 \cdot 10^6$
$\text{INT3} \rightarrow \text{INT3a}$	24,43	k_{-4}	$8,09 \cdot 10^{-3}$
$\text{INT3} \rightarrow \text{INT15} + \text{INT16}$	18,71	k_5	$6,45 \cdot 10^1$
$\text{INT15} + \text{INT16} \rightarrow \text{INT3}$	10,49	k_{-5}	$2,61 \cdot 10^7$
$\text{INT15} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^- \rightarrow \text{INT21}$	8,19	k_6	$9,66 \cdot 10^8$
$\text{INT21} \rightarrow \text{INT15} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^-$	29,93	k_{-6}	$1,43 \cdot 10^{-6}$
$\text{INT21} \rightarrow \text{INT22}$	17,36	k_7	$5,37 \cdot 10^2$
$\text{INT22} \rightarrow \text{INT21}$	4,40	k_{-7}	$3,72 \cdot 10^{11}$
$\text{INT22} \rightarrow \text{HCOH} + \text{NHNO}_2^-$	2,68	k_8	$5,54 \cdot 10^{12}$
$\text{HCOH} + \text{NHNO}_2^- \rightarrow \text{INT22}$	14,16	k_{-8}	$8,18 \cdot 10^4$
$\text{NHNO}_2^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^-$	25,37	k_9	$1,85 \cdot 10^{-3}$
$\text{N}_2\text{O} + \text{HO}(\text{H}_2\text{O})_3^- \rightarrow \text{NHNO}_2^-$	47,33	k_{-9}	$1,94 \cdot 10^{-18}$
$\text{INT16} \rightarrow \text{INT15} + \text{INT12}$	21,39	k_{10}	$9,59 \cdot 10^{-1}$
$\text{INT15} + \text{INT12} \rightarrow \text{INT16}$	8,48	k_{-10}	$6,13 \cdot 10^8$

Добре узгодження між теоретично обчисленою та експериментальною кінетикою спонукала нас передбачити залежність розпаду **HMX** від рН та температури. Розрахована швидкість деградації **HMX** за температури 293-313 К (рис. 5.58) показує, що підвищення температури на 10°C привело до збільшення константи швидкості реакції в 2,1 рази. Однак ці дані отримані в межах точності, передбаченої програмою Gaussian 09, оскільки модель неявного розчинника PCM не включає температурну залежність вільної енергії сольватації [263]. Вплив рН на швидкість гідролізу **HMX** є більш значущим (рис. 5.58).

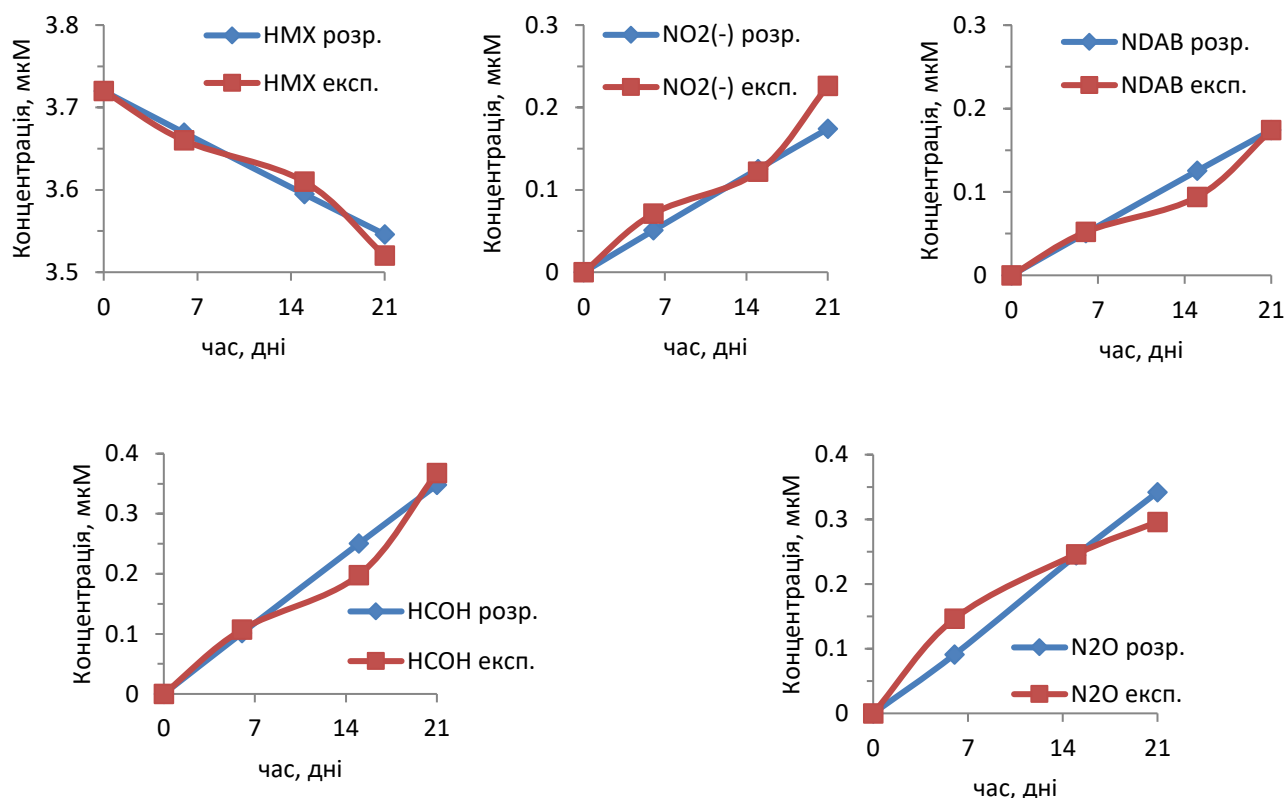


Рис. 5.57 Графіки залежності концентрації від часу для **HMX** та продуктів лужного гідролізу **HMX**, змодельовані за температури 298 К і рН 10 у наближенні РСМ(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) та експериментальні дані [188]

Розраховані дані свідчать про те, що очікується зменшення часу 99%-ного розкладання **HMX** від 30 років за рН 9,5 до 2 днів за рН 13. Аналогічну тенденцію можна очікувати у зміні періоду напівперетворення **HMX**. Очікується, що цей параметр зменшиться від 3,8 року за рН 9,5 до 0,3 дня за рН 13. Рис. 5.59 показує, що за різного рН розкладання 1 моль **HMX** супроводжується утворенням приблизно по 1 моль аніону **NDAB** і нітрит-іону і приблизно по 2 моль метанолу та нітроген (I) оксиду.

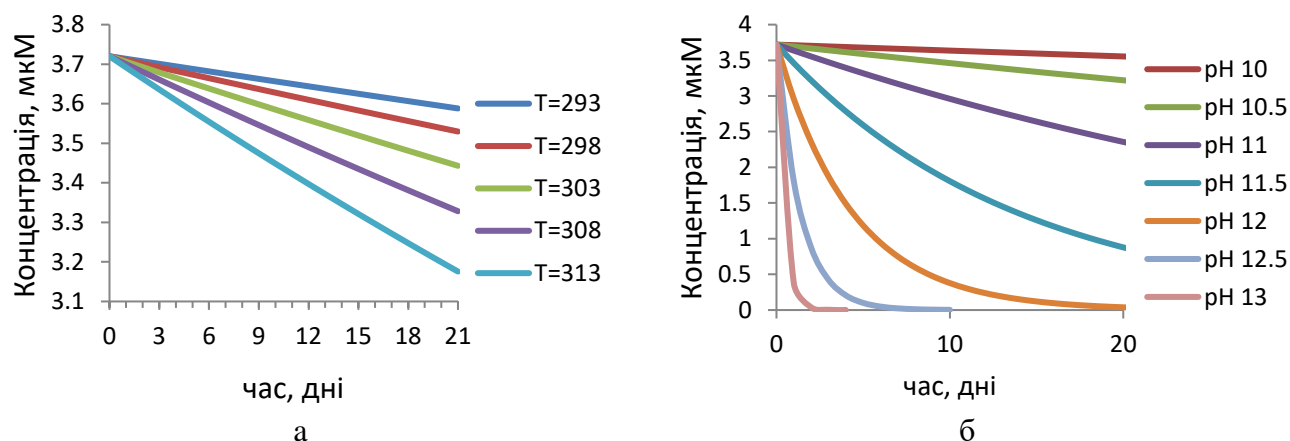


Рис. 5.58 Графіки зміни концентрації з часом для **HMX** під час лужного гідролізу, змодельовані за pH 10 і різних температурах (а) та за температури 298 К і різного pH (б) у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p)

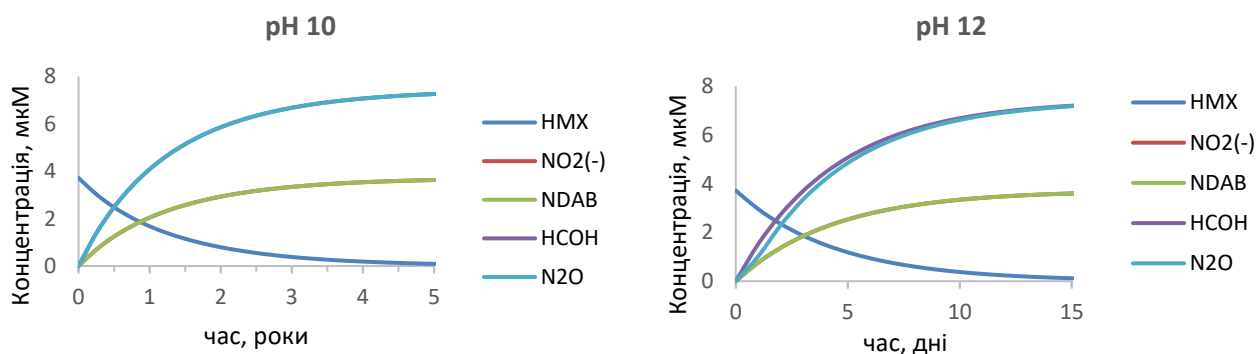


Рис. 5.59 Графіки зміни концентрації з часом для розкладання **HMX** та утворення продуктів під час лужного гідролізу **HMX**, змодельовані за температури 298 К та різного pH у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p)

5.2.2.3 Механізм реакції лужного гідролізу NDAB

Аніон **NDAB** (**NDAB_a**) є стабільним продуктом ранніх стадій лужного гідролізу **RDX** та **HMX**, що підтверджується експериментально [188]. Крім того, **NDAB** є одним із продуктів біотичного розпаду нітроамінів [223, 391]. Сполука добре розчинна у воді і стабільна у розчинах за нейтрального pH. Лужні умови сприяють її розкладанню, однак механізм такого процесу ще не вивчений. Нами змодельовано кілька можливих схем перетворення **NDAB_a**, які зображено на рис. 5.60.

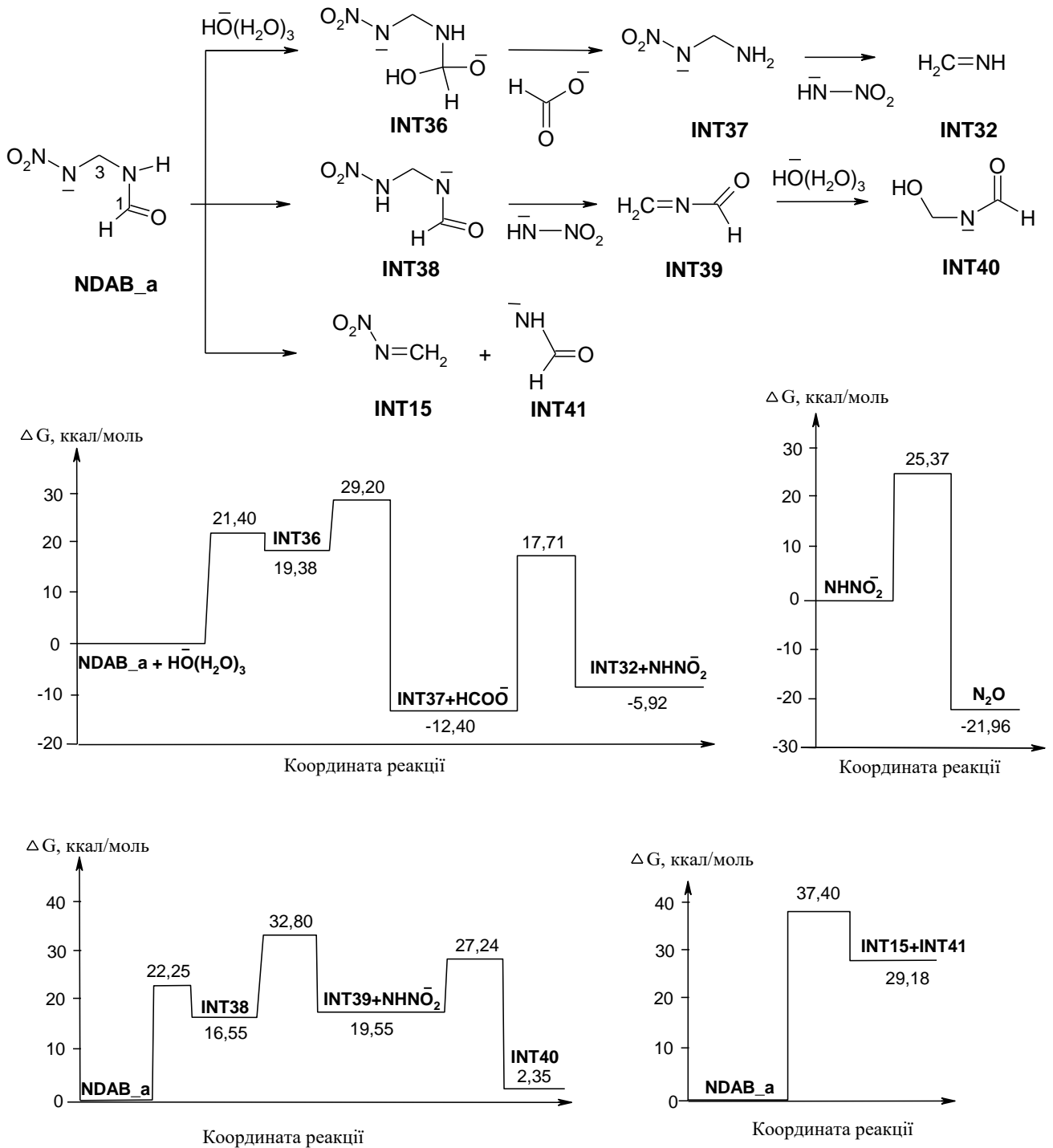


Рис. 5.60 Змодельовані у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шляхи лужного гідролізу **NDAB_a**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса

Приєднання гідроксид-іону до карбонільного атому Карбону потребує енергії активації 21,40 ккал/моль і приводить до нестабільного інтермедіату **INT36**, який легко втрачає метаноат, утворюючи **INT37** (рис. 5.60). Перенесення протону між

двома атомами Нітрогену в **INT37** сприяє розриву зв'язку C-N з утворенням **INT32** та аніону нітроаміну (NHNO_2^-). Цей етап є ендотермічним, тоді як подальший розклад NHNO_2^- з вивільненням нітроген (I) оксиду виявився високоекзотермічним. Тому очікується, що шлях розкладу **NDAB_a** в лужних умовах через утворення **INT32** відбувається. Гідроліз **INT32** з бар'єром активації 23,08 ккал/моль, каталізований гідроксид-іоном приводить до метанолу та амоніаку (рис. 5.61).

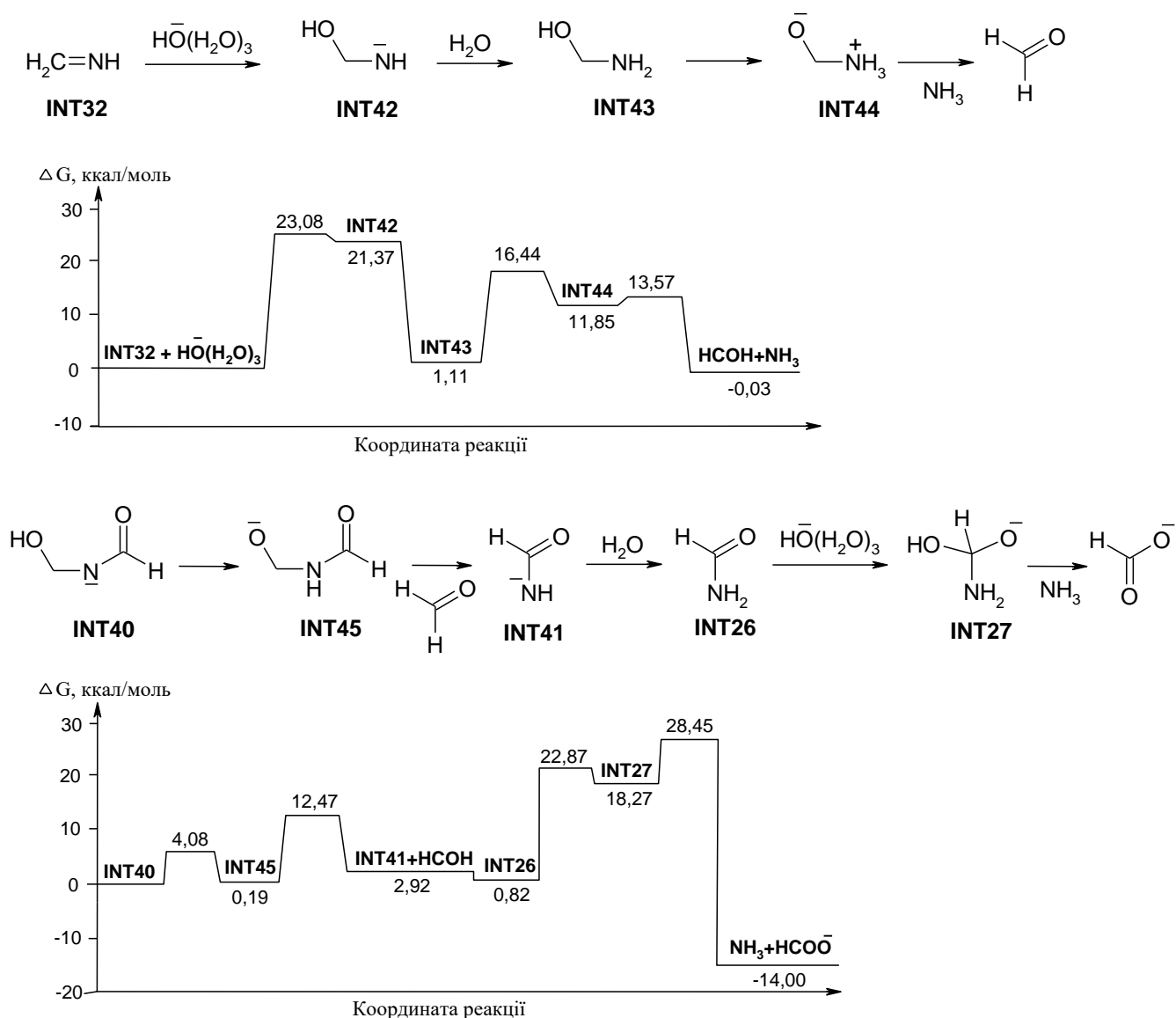


Рис. 5.61 Змодельований у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шлях розкладання **INT32** і **INT40** в лужних умовах, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса

Відщеплення NHNO_2^- може також відбуватися безпосередньо з **NDAB_a** після попереднього перенесення протону між двома атомами Нітрогену, каталізованого молекулою води, з бар'єром активації 22,25 ккал/моль (рис. 5.60). Розрив зв'язку C3-N4 приводить до утворення **INT39**, який легко приєднує гідроксид-іон, перетворюючись у **INT40**. Перенесення протону в **INT40** між атомами Оксигену і Нітрогену сприяє відщепленню метаналю (рис. 5.61). Подальший гідроліз амиду приводить до утворення метаноату та амоніаку. Цей шлях розкладання **NDAB_a** є екзотермічним і може також мати місце. Оскільки прямий розрив зв'язку C3-N2 в **NDAB_a** вимагає значної енергії активації та приводить до нестабільних інтермедіатів **INT16** та **INT41**, цей шлях не видається сприятливим.

На основі розрахованих результатів ми зробили висновок, що розкладання **NDAB_a** в лужних умовах може бути реалізовано двома шляхами, що проходять через формування **INT32** та **INT40**. Обидва шляхи є екзотермічними і приводять до утворення таких продуктів, як нітроген (I) оксид, метаналь, метаноат та амоніак у еквімолярній кількості. Теоретично прогнозовані продукти відповідають наявним експериментальним даним. Експериментально спостерігалось утворення метаноату та амоніаку під час зникнення **NDAB** в лужних умовах [188], тоді як N_2O , NH_3 та HCOOH були зареєстровані як продукти біотрансформації **NDAB** [223, 391].

Одержані діаграми вільної енергії Гіббса (рис. 5.60 і 5.61) були використані для обчислення констант швидкості (табл. 5.7). Створена система диференціальних рівнянь (схема 5.5) була розв'язана, а отримані кінетичні графіки представлені на рис. 5.62. Ми передбачаємо, що розкладання 1 моль **NDAB_a** приводить до утворення 1 моль нітроген (I) оксиду, 1 моль метаналю, 1 моль метаноату та 1 моль амоніаку. Однак ми утримуємось від прогнозування періоду часу, необхідного для розкладання **NDAB_a** через відсутність експериментальних даних, необхідних для масштабування рівняння.

Схема 5.5 Система диференційних рівнянь для кінетичної моделі лужного гідролізу NDAB_a

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}x_0(t) &= -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) - k_4 \cdot x_0(t) + k_{-4} \cdot x_7(t) \\ \frac{d}{dt}x_1(t) &= -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) \cdot x_3(t) - k_6 \cdot x_8(t) \cdot x_1(t) + k_{-6} \cdot x_9(t) - k_{12} \cdot x_{15}(t) \cdot x_1(t) + k_{-12} \cdot x_{16}(t) \\ \frac{d}{dt}x_2(t) &= k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-1} \cdot x_2(t) - k_2 \cdot x_2(t) + k_{-2} \cdot x_3(t) \cdot x_4(t) \\ \frac{d}{dt}x_3(t) &= k_2 \cdot x_2(t) - k_{-2} \cdot x_3(t) \cdot x_4(t) - k_3 \cdot x_3(t) + k_{-3} \cdot x_5(t) \cdot x_6(t) \\ \frac{d}{dt}x_4(t) &= k_2 \cdot x_2(t) - k_{-2} \cdot x_3(t) \cdot x_4(t) + k_{13} \cdot x_{16}(t) - k_{-13} \cdot x_4(t) \cdot x_{13}(t) \\ \frac{d}{dt}x_5(t) &= k_3 \cdot x_3(t) - k_{-3} \cdot x_5(t) \cdot x_6(t) - k_7 \cdot x_5(t) \cdot x_1(t) + k_{-7} \cdot x_{10}(t) \\ \frac{d}{dt}x_6(t) &= k_3 \cdot x_3(t) - k_{-3} \cdot x_5(t) \cdot x_6(t) + k_5 \cdot x_7(t) - k_{-5} \cdot x_6(t) \cdot x_8(t) - k_{14} \cdot x_6(t) + k_{-14} \cdot x_{17}(t) \\ \frac{d}{dt}x_7(t) &= k_4 \cdot x_0(t) - k_{-4} \cdot x_7(t) - k_5 \cdot x_7(t) + k_{-5} \cdot x_6(t) \cdot x_8(t) \\ \frac{d}{dt}x_8(t) &= k_5 \cdot x_7(t) - k_{-5} \cdot x_6(t) \cdot x_8(t) - k_6 \cdot x_8(t) \cdot x_1(t) + k_{-6} \cdot x_9(t) \\ \frac{d}{dt}x_9(t) &= k_6 \cdot x_8(t) \cdot x_1(t) - k_{-6} \cdot x_9(t) - k_{10} \cdot x_9(t) + k_{-10} \cdot x_{14}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{10}(t) &= k_7 \cdot x_5(t) \cdot x_1(t) - k_{-7} \cdot x_{10}(t) - k_8 \cdot x_{10}(t) + k_{-8} \cdot x_{11}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{11}(t) &= k_8 \cdot x_{10}(t) - k_{-8} \cdot x_{11}(t) - k_9 \cdot x_{11}(t) + k_{-9} \cdot x_{12}(t) \cdot x_{13}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{12}(t) &= k_9 \cdot x_{11}(t) - k_{-9} \cdot x_{12}(t) \cdot x_{13}(t) + k_{11} \cdot x_{14}(t) - k_{-11} \cdot x_{12}(t) \cdot x_{15}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{13}(t) &= k_9 \cdot x_{11}(t) - k_{-9} \cdot x_{12}(t) \cdot x_{13}(t) + k_{13} \cdot x_{16}(t) - k_{-13} \cdot x_{13}(t) \cdot x_4(t) \\ \frac{d}{dt}x_{14}(t) &= k_{10} \cdot x_9(t) - k_{-10} \cdot x_{14}(t) - k_{11} \cdot x_{14}(t) + k_{-11} \cdot x_{12}(t) \cdot x_{15}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{15}(t) &= k_{11} \cdot x_{14}(t) - k_{-11} \cdot x_{12}(t) \cdot x_{15}(t) - k_{12} \cdot x_{15}(t) \cdot x_1(t) + k_{-12} \cdot x_{16}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{16}(t) &= k_{12} \cdot x_{15}(t) \cdot x_1(t) - k_{-12} \cdot x_{16}(t) - k_{13} \cdot x_{16}(t) + k_{-13} \cdot x_{13}(t) \cdot x_4(t) \\ \frac{d}{dt}x_{17}(t) &= k_{14} \cdot x_6(t) - k_{-14} \cdot x_{17}(t) \end{aligned}$$

x	структура	x	структура	x	структура	x	структура
x ₀	NDAB_a	x ₅	INT32	x ₁₀	INT43	x ₁₅	INT26
x ₁	OH(H ₂ O) ₃	x ₆	NHNO ₂ ⁻	x ₁₁	INT44	x ₁₆	INT27
x ₂	INT36	x ₇	INT38	x ₁₂	HCOH	x ₁₇	N ₂ O
x ₃	INT37	x ₈	INT39	x ₁₃	NH ₃		
x ₄	HCOO ⁻	x ₉	INT40	x ₁₄	INT45		

Таблиця 5.7

PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) розраховані вільні енергії Гіббса активації (ккал/моль) та константи швидкості (хв^{-1} , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{хв}^{-1}$) для кінетичної моделі лужного гідролізу NDAB_a

Реакція	ΔG	k		Реакція	ΔG	k	
NDAB_a + HO(H ₂ O) ₃ ⁻ → INT36	21,40	k_1	$7,52 \cdot 10^{-2}$	INT43 → INT44	15,33	k_8	$2,13 \cdot 10^3$
INT36 → NDAB_a + HO(H ₂ O) ₃ ⁻	2,02	k_{-1}	$1,23 \cdot 10^{13}$	INT44 → INT43	4,59	k_{-8}	$1,60 \cdot 10^{11}$
INT36 → INT37 + HCOO ⁻	9,82	k_2	$2,34 \cdot 10^7$	INT44 → HCOH + NH ₃	1,72	k_9	$2,04 \cdot 10^{13}$
INT37 + HCOO ⁻ → INT36	43,49	k_{-2}	$4,73 \cdot 10^{-18}$	HCOH + NH ₃ → INT44	11,71	k_{-9}	$9,61 \cdot 10^5$
INT37 → INT32 + NHNO ₂ ⁻	30,11	k_3	$3,08 \cdot 10^{-8}$	INT40 → INT45	4,08	k_{10}	$3,79 \cdot 10^{11}$
INT32 + NHNO ₂ ⁻ → INT37	23,63	k_{-3}	$1,74 \cdot 10^{-3}$	INT45 → INT40	3,89	k_{-10}	$5,23 \cdot 10^{11}$
NDAB_a → INT38	22,25	k_4	$1,79 \cdot 10^{-2}$	INT45 → INT26 + HCOH	12,28	k_{11}	$3,67 \cdot 10^5$
INT38 → NDAB_a	5,70	k_{-4}	$2,46 \cdot 10^{10}$	INT26 + HCOH → INT45	9,56	k_{-11}	$1,06 \cdot 10^4$
INT38 → INT39 + NHNO ₂ ⁻	16,25	k_5	$4,50 \cdot 10^2$	INT26 + HO(H ₂ O) ₃ ⁻ → INT27	22,05	k_{12}	$2,51 \cdot 10^{-2}$
INT39 + NHNO ₂ ⁻ → INT38	13,25	k_{-5}	$7,13 \cdot 10^4$	INT27 → INT26 + HO(H ₂ O) ₃ ⁻	4,60	k_{-12}	$1,58 \cdot 10^{11}$
INT39 + HO(H ₂ O) ₃ ⁻ → INT40	7,69	k_6	$8,54 \cdot 10^8$	INT27 → HCOO ⁻ + NH ₃	10,18	k_{13}	$1,27 \cdot 10^7$
INT40 → INT39 + HO(H ₂ O) ₃ ⁻	24,89	k_{-6}	$2,07 \cdot 10^{-4}$	HCOO ⁻ + NH ₃ → INT27	42,45	k_{-13}	$2,74 \cdot 10^{-17}$
INT32 → INT43	23,04	k_7	$4,71 \cdot 10^{-3}$	NHNO ₂ ⁻ → N ₂ O + HO(H ₂ O) ₃ ⁻	25,37	k_{14}	$9,21 \cdot 10^{-5}$
INT43 → INT32	23,81	k_{-7}	$1,28 \cdot 10^{-3}$	N ₂ O + HO(H ₂ O) ₃ ⁻ → NHNO ₂ ⁻	47,33	k_{-14}	$7,22 \cdot 10^{-21}$

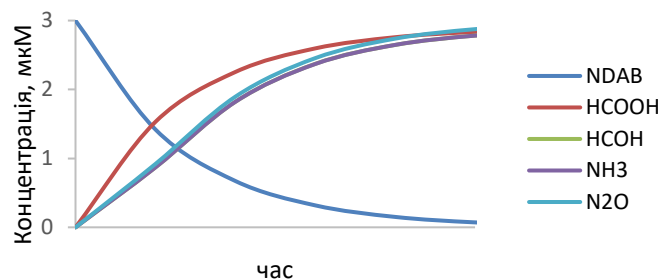


Рис. 5.62 Графік зміни концентрації з часом для лужного гідролізу NDAB_a, змодельований у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p)

5.2.3 Лужний гідроліз CL-20

Експериментальні дослідження деградації CL-20 у водних середовищах [185-188, 191, 392] показали, що лужний гідроліз CL-20 відповідає кінетичному рівнянню другого порядку. Використовуючи концентрацію луку у великому надлишку порівняно з CL-20, можна прирівняти весь процес до кінетики псевдопершого порядку. Швидкість гомогенного гідролізу виявилася вищою за швидкість гетерогенного. Період напівперетворення залежав від концентрації луку,

концентрації нітросполуки і температури, і знаходився в межах від 18 с до 87 хв [186, 188, 191]. Гідроліз **CL-20** відбувався з більшою швидкістю (константа швидкості $1,09 \cdot 10^{-2}$ год⁻¹), ніж спостерігали для **RDX** ($k 7,21 \cdot 10^{-3}$ год⁻¹) або **HMX** ($k 1 \cdot 10^{-4}$ год⁻¹) [188], що пояснюється сильною стеричною напруженістю поліциклічної системи нітроаміну, яка робить **CL-20** більш сприйнятливим до нуклеофільної атаки. Експериментально встановлені енергії активації дорівнюють 62,79 кДж/моль за рН 10 [187], 47,7 кДж/моль за рН 13,5 [185]. Запропоновано, що розкладання **CL-20** відбувається шляхом початкового денітрування з виділенням 1,91 моль-екв NO_2^- за рН 10 і утворенням кінцевих продуктів N_2O (0.91 моль-екв), NH_3 (0.793 моль-екв) та HCOO^- (0.493 моль-екв) [188]. Виявлено ще два продукти гідролізу: гліоксаль (CHOCHO) і продукт розщеплення циклу (m/z 156 Da), який був попередньо ідентифікований як $\text{CH}_2=\text{N}-\text{C}(=\text{N}-\text{NO}_2)-\text{CH}=\text{N}-\text{CHO}$ або його ізомер $(\text{O}_2\text{N})\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{CO}-\text{CH}=\text{NH}$ [392]. Теоретичне моделювання лужного гідролізу **CL-20** є необхідним для встановлення механізму реакції і визначення численних інтермедіатів та кінцевих продуктів, ідентифікація яких ще не проведена.

Механізм основних шляхів реакції лужного гідролізу **CL-20** був змодельований нами у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) і наведений з відповідними енергіями Гібса на рис. 5.63 і у табл. 5.8. Загальна діаграма зміни енергії Гібса впродовж реакції показана на рис. 5.64.

Початковими етапами гідролізу є депротонування і виділення нітрит-іону з утворенням **INT2**, що узгоджуються із запропонованими експериментаторами [185, 186, 188]. **INT2** легко приєднує гідроксид-аніон до атому Карбону подвійного зв'язку $\text{C}=\text{N}$ і перетворюється на стабільний аніон **INT3**. Існують два енергетично найбільш вірогідні шляхи трансформації **INT3**: (1) перенесення протону між атомами Оксигену і Нітрогену з наступним розщепленням зв'язку $\text{C}-\text{N}$, що веде до розкриття циклу, (2) розрив зв'язку $\text{C}-\text{N}$ з розкриттям циклу і наступним перенесенням протону. Обидва шляхи ведуть до утворення **INT6**. Аналіз енергетики даних процесів дозволяє вибрати за головний перший шлях (табл. 5.8).

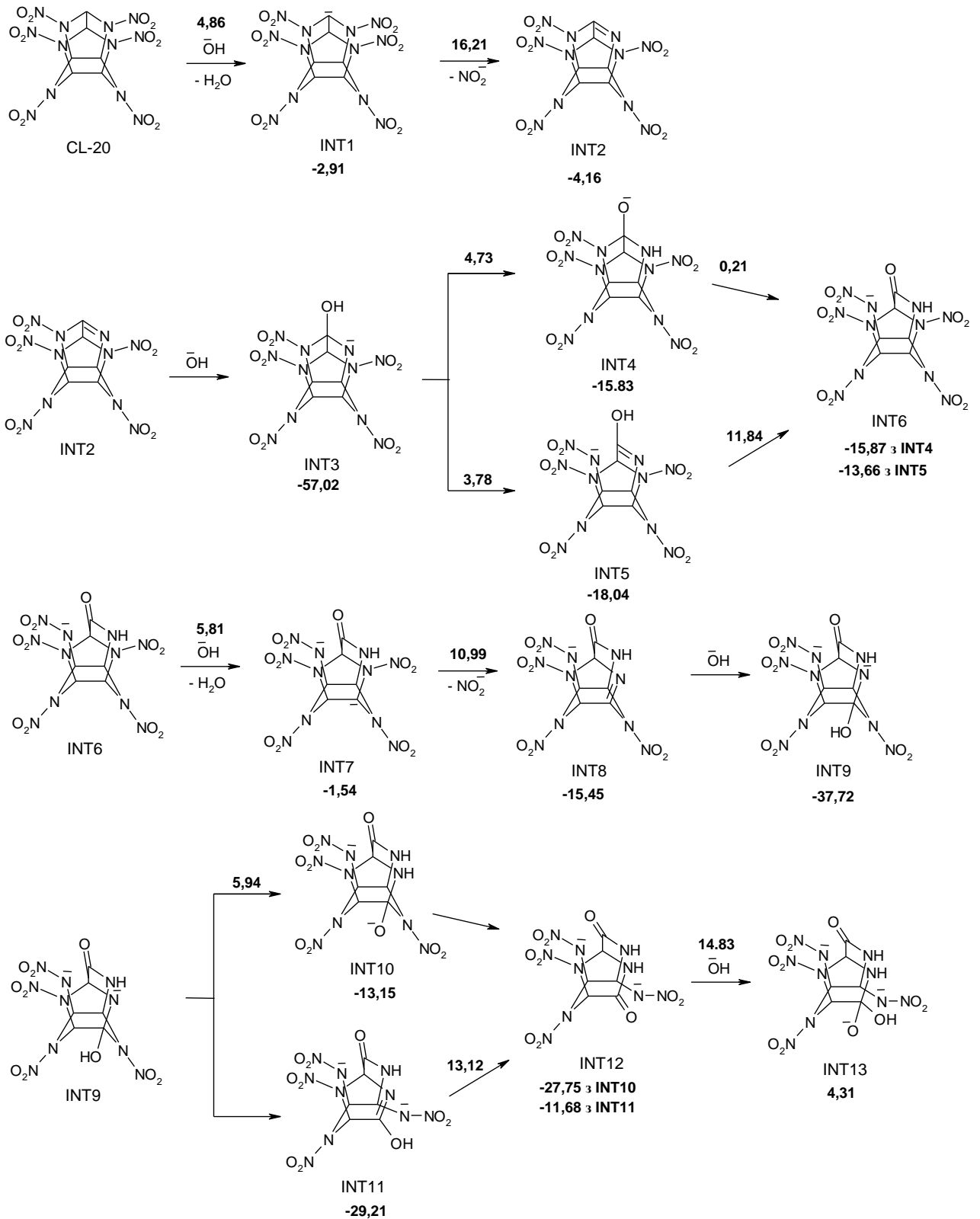
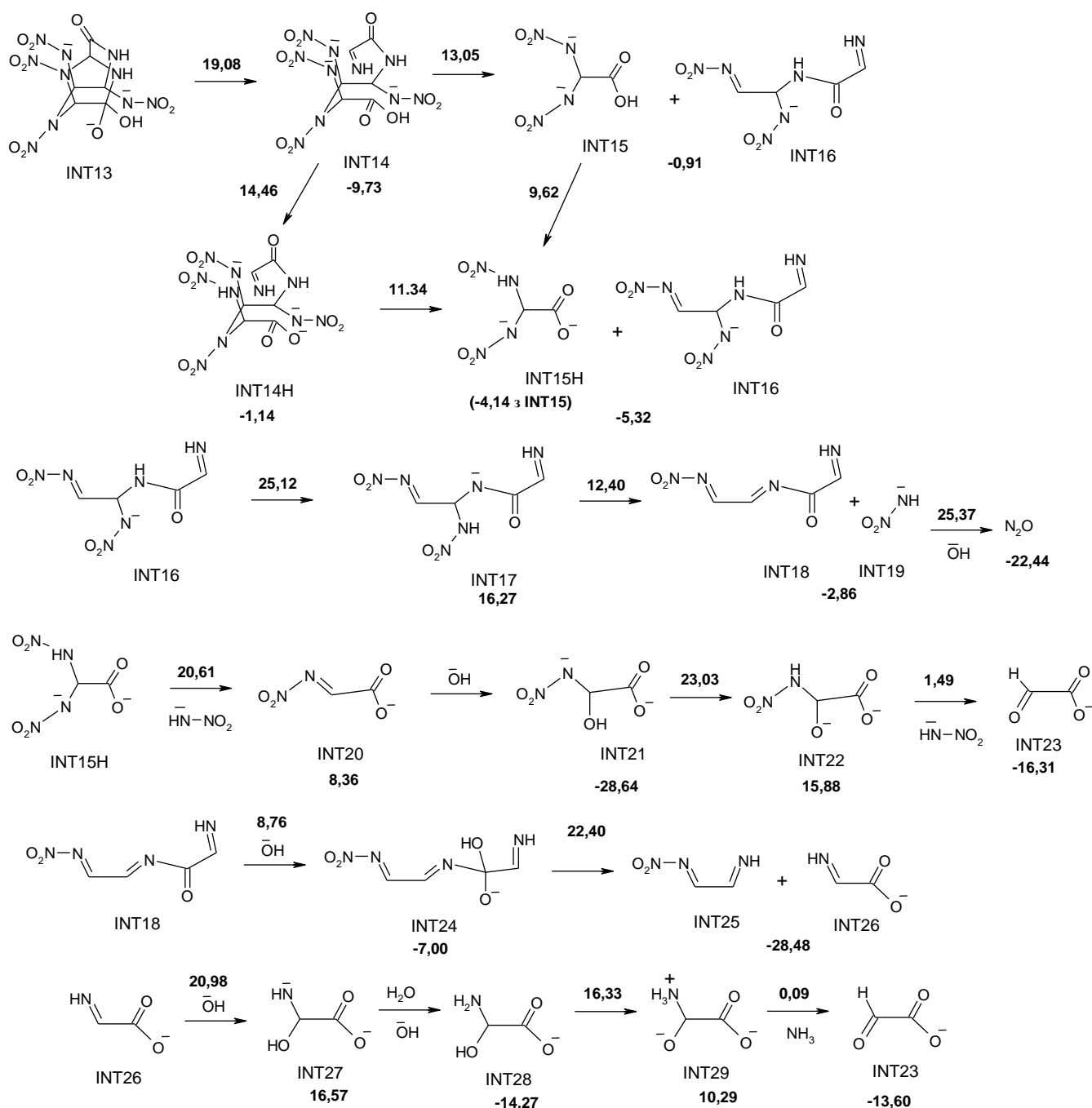


Рис. 5.63 Змодельований у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шлях лужного гідролізу **CL-20**, вільні енергії Гіббса у ккал/моль

Продовження рис. 5.63



Утворений **INT6** піддається депротонуванню під дією гідроксид-аніону і наступному виділенню нітрит-іону, що приводить до **INT8**. Даний напрямок задовільняє експериментальним спостереженням, які свідчать про виділення 2 моль-екв нітриту з 1 моль-екв **CL-20** [185, 186, 188]. Інтермедіат **INT8** трансформується у **INT9** шляхом безбар'єрного приєднання гідроксид-іону до

атому Карбону подвійного зв'язку C=N. Інтермедіат **INT9**, у свою чергу, легко перегрупується у **INT11** шляхом розриву зв'язку C-N. Перенесення протону у останньому від атому Оксигену до атому Нітрогену приводить до **INT12**. Утворення **INT12** з **INT9** через **INT10** є менш енергетично вигідним (табл. 5.8).

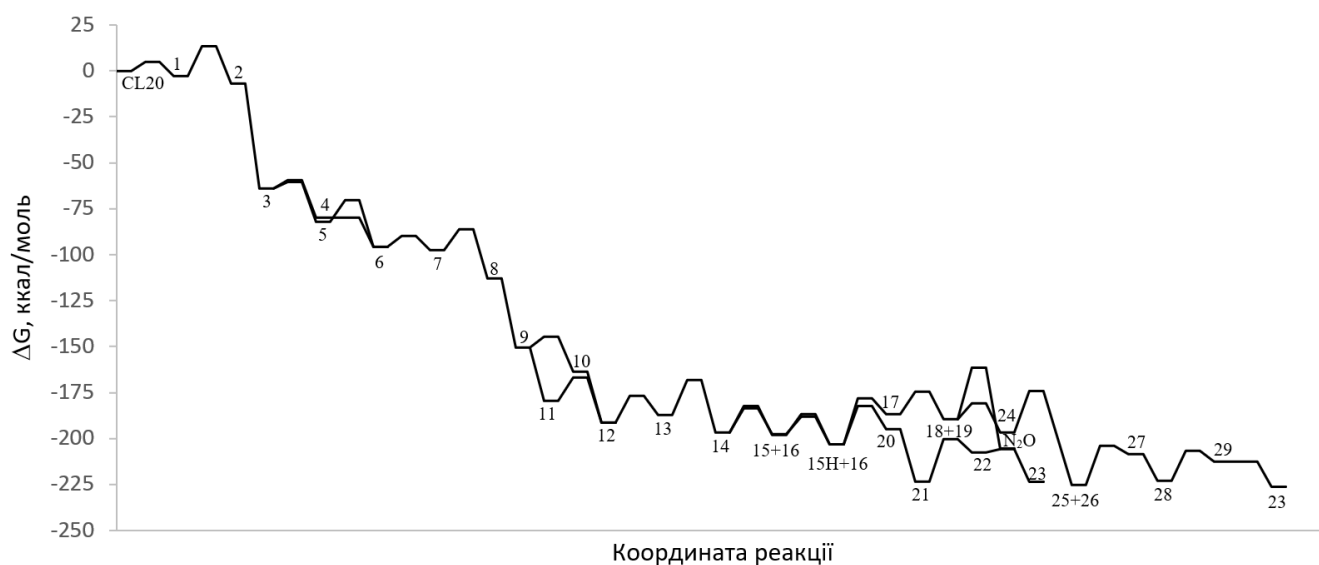


Рис. 5.64 Загальна діаграма вільної енергії Гіббса для лужного гідролізу **CL-20**, розрахована у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p)

Приєднання гідроксид-іону до атому Карбону подвійного зв'язку C=O у інтермедіаті **INT12** приводить до утворення трьохзарядного аніону **INT13**. В останньому відбувається розрив двох зв'язків C-N з розкриттям циклів. Утворений шляхом перенесення протону між просторово наближеними атомами Оксигену і Нітрогену інтермедіат **INT14** може перетворитися на трохи стабільніший **INT14H**. Але основний шлях трансформації **INT14** – це розщеплення зв'язку C-N з утворенням двох інтермедіатів **INT15** і **INT16**, оскільки дане перетворення більш енергетично вигідне (вільна енергія Гібса активації на 1,4 ккал/моль менша), ніж процес утворення **INT14H**. Інтермедіат **INT15** легко перетворюється на більш стабільний **INT15H** шляхом перенесення протону між атомами Оксигену і Нітрогену (рис. 5.63).

**PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) розраховані відносні вільні енергії
Гіббса (ккал/моль) для лужного гідролізу CL-20**

Реакція	$\Delta G_{\text{акт.}}$	$\Delta G_{\text{реак.}}$	Реакція	$\Delta G_{\text{акт.}}$	$\Delta G_{\text{реак.}}$
CL-20+HO⁻→INT1+H₂O	4,86	-2,91	INT14→INT14H	14,46	-1,14
INT1→INT2+NO₂⁻	16,21	-4,16	INT14H→INT15H+INT16	11,34	-5,32
INT2+HO⁻→INT3	-	-57,02	INT15→INT15H	9,62	-4,14
INT3→INT4	4,73	-15,83	INT16→INT17	25,12	16,27
INT3→INT5	3,78	-18,04	INT17→INT18+INT19	12,40	-2,86
INT4→INT6	0,21	-15,87	INT19→N₂O+HO⁻	28,21	-15,69
INT5→INT6	11,84	-13,66	INT15H→INT20+INT19	20,61	8,36
INT6+HO⁻→INT7+H₂O	5,81	-1,57	INT20+HO⁻→INT21	-	-28,64
INT7→INT8+NO₂⁻	10,99	-15,45	INT21→INT22	23,03	15,88
INT8+HO⁻→INT9	-	-37,72	INT22→INT23+INT19	1,49	-16,31
INT9→INT10⁻	5,94	-13,15	INT18+HO⁻→INT24	8,76	-7,00
INT9→INT11	-	-29,21	INT24→INT25+INT26	22,40	-28,48
INT10→INT12	-	-27,75	INT26+HO⁻→INT27	20,98	16,57
INT11→INT12	13,12	-11,68	INT27+H₂O→INT28+HO⁻	-	-14,27
INT12+HO⁻→INT13	14,83	4,31	INT28→INT29	16,33	10,29
INT13→INT14	19,08	-9,73	INT29→INT30+NH₃	0,09	-13,60
INT14→INT15+INT16	13,05	-0,91			

Подальша трансформація **INT16** відбувається шляхом перенесення протону між двома атомами Нітрогену з наступним відщепленням аніону NHNO_2^- , який розкладається з утворенням нітроген (I) оксиду. Дана трансформація повільна із-за досить високих бар'єрів активації. Утворений **INT18** є експериментально підтвердженим інтермедіатом лужного гідролізу **CL-20** [392].

Один із можливих шляхів трансформації **INT15H** – розрив зв'язку C-N з вивільненням аніону NHNO_2^- і утворенням **INT20**, який підлягає подальшим процесам приєднання гідроксид-іону, переносу протону між атомами Оксигену і Нітрогену, відщеплення NHNO_2^- , що приводить до аніону оксоетанової кислоти

(**INT23**). Інтермедіат **INT23** може також утворитися з **INT18** у кілька стадій (рис. 5.63), на останній з яких відбувається виділення амоніаку, що також був експериментально визначений як продукт лужного гідролізу **CL-20** [188, 392]. Передбачається, що інтермедіат **INT23** зазнаватиме подальших перетворень з розривом зв'язку С-С і утворенням кінцевих продуктів, одним з яких буде іон метанової кислоти, який виявлений експериментально [188].

Аналіз діаграми на рис. 5.64 дозволяє визначити процес гідролізу **CL-20** високоекзотермічним. Розраховані стадії гідролізу дають інформацію про можливий механізм процесу, який підтверджується утворенням сполук **INT18**, нітрит-іону, нітроген (I) оксиду, амоніаку, виявлених експериментальними методами [188].

Висновки до розділу 5

1. Експериментальні та теоретичні методи були використані для аналізу багатостадійних хімічних реакцій лужного гідролізу нітроароматичних сполук **TNT**, **DNT** та **DNAN**. Дослідження виявило загальні риси та відмінності в хімічній поведінці цих сполук. Аналіз прогнозованих шляхів включає моделювання реакцій, електронних спектрів, експериментальний моніторинг реакцій за допомогою методів LC/MS, розроблення кінетичної моделі шляхом побудови і розв'язання системи диференціальних рівнянь та отримання теоретично прогнозованої кінетики розкладу реагентів та накопичення інтермедіатів і продуктів. Одержані результати свідчать про те, що **DNT** і **DNAN** більш стійкі до лужного гідролізу, ніж **TNT**. Розраховані бар'єри активації перших стадій лужного гідролізу **TNT**, **DNT** і **DNAN** показують наступну реакційну здатність нітросполук: $\text{TNT} > \text{DNT} \approx \text{DNAN}$. Заміщення нітрогрупи гідроксильною групою є найбільш сприятливим шляхом перетворення для всіх розглянутих сполук, що веде до утворення термодинамічних продуктів. Утворення комплексів Мейзенгеймера приводить до кінетичних інтермедіатів першої стадії гідролізу нітросполук. Комплекси Яновського, які є попередниками сполук з великою молекулярною масою, можуть утворитися в

невеликій кількості під час гідролізу **TNT** та **DNT**. Деметилування 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.

2. Моделювання механізму лужного гідролізу нітроамінів **RDX**, **HMX** і **CL-20** свідчить, що даний процес є високоекзотермічним і багатостадійним, початковими стадіями якого є денітрування з наступним приєднанням гідроксид-іону 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 N-NO₂ зв'язків. Теоретично досліджено вплив температури (в діапазоні 293-313 К) та рН (у межах 10 – 13) на кінетику процесу гідролізу **HMX** і **RDX**. Показано, що зростання рН приводить до більш суттєвого збільшення швидкості гідролізу нітроамінів, ніж підвищення температури.

Основні наукові результати, наведені у Розділі 5, опубліковані у роботах автора [360-367].

РОЗДІЛ 6

ПРОЦЕСИ ОКИСНЕННЯ НІТРОСПОЛУК

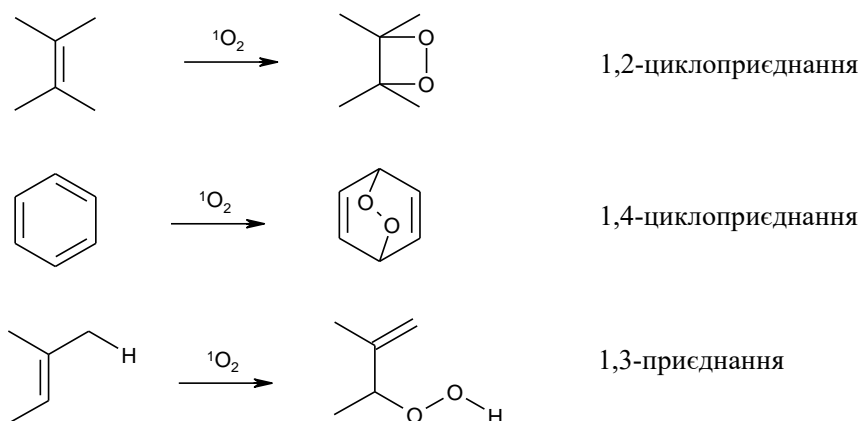
Окиснення – один із перспективних методів очищення ґрунтів та вод, забруднених нітросполуками [64, 76, 78, 80, 83, 84, 393-397]. Існує група реагентів з високою здатністю до окиснення органічних речовин. Цільне місце в ній належить сполукам Оксигену, які здатні генерувати сильні окисники, такі як гідроксид-радикал ($E_{ox}^0 = 2,80$ eV), атомарний кисень ($E_{ox}^0 = 2,42$ eV), озон ($E_{ox}^0 = 2,07$ eV) тощо [398]. У даному розділі наведені результати квантово-хімічного дослідження окиснення нітросполук синглетним киснем і гідроксид-радикалом, як потенційних методів вилучення даних забруднювачів з навколишнього середовища [399-402].

6.1 Роль синглетного кисню у деградації нітросполук

Добре відомо, що основний стан молекули кисню є триплетним. Але сонячне випромінювання, що досягає Землі, генерує перехід кисню у синглетний стан, який є дуже реакційноздатним. Тому синглетний кисень може привести до деградації нітросполук у водному середовищі. Згідно з експериментальними даними, синглетний кисень з квантовим виходом від 1 до 3% виявлено у природній воді, що містить високий вміст гумінових речовин [403]. Приєднання синглетного кисню до ненасичених та ароматичних сполук експериментально зафіксовано та передбачає утворення органічних пероксидів та гідропероксидів і відіграє важливу роль у процесах деградації [404-408]. Існує кілька типів реакцій кисню з ненасиченими органічними сполуками (схема 6.1). 1,2-Циклоприєднання відбувається до ізольованого подвійного зв'язку C=C, внаслідок чого утворюються 1,2-пероксиди [407]. 1,4-Циклоприєднання або [4+2]-циклоприєднання типово для системи, що містить щонайменше два спряжені подвійні зв'язки і приводить до утворення 1,4-пероксидів [404-406]. 1,3-Приєднання спостерігається для сполук, в яких подвійний зв'язок з'єднаний з гідрогеновмісною групою, внаслідок чого утворюються алільні

гідропероксида [408]. Домінуюча реакція залежить від електронних та структурних факторів.

Схема 6.1 Типи реакції кисню з ненасиченими органічними сполуками



Час життя синглетного кисню (4 мкс) робить експериментальне дослідження реакції між нітроароматичними сполуками і синглетним киснем складним завданням. Тому квантово-хімічне дослідження механізму реакції окисної трансформації сполук розчиненим синглетним киснем є ефективним підходом, який було реалізовано на прикладі **DNAN** і **NTO**. Оскільки дані сполуки є ненасиченими синглетний кисень може сприяти їх фотоокисненню за природних умов. Нами досліджено різні шляхи реакції **DNAN** і **NTO** з синглетним киснем для оцінки можливості їх окиснення у водному розчині [399]. Розрахунки виконано за допомогою програми Gaussian 09 у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) [263].

6.1.1 Деградація **DNAN** під дією синглетного кисню

Можливі напрямки реакції **DNAN** з $^1\text{O}_2$ представлені на рис. 6.1 [399]. Син-приєднання синглетного кисню може слідувати за узгодженим механізмом реакції Дільса-Альдера, як це було виявлено для ряду ароматичних вуглеводнів, таких як бензен та похідні нафталіну [404-407]. Реакції циклоприєднання $^1\text{O}_2$ до **DNAN** генерують пероксида **DNAN_INT1**, **DNAN_INT2** та **DNAN_INT3** (рис. 6.1).

Приєднання кисню у 1,4-положення з утворенням **DNAN_INT1** має найменший енергетичний бар'єр (20,8 ккал/моль), однак даний інтермедіат менш стійкий, ніж реагенти. Найбільш стабільний інтермедіат першого етапу реакції циклоприєднання **DNAN_INT3** утворюється в результаті приєднання кисню у 3,6-положення. Іншим напрямком для першої стадії деградації **DNAN** була б атака синглетного кисню на атом Карбону у положеннях 2, 4 і 6 **DNAN** з утворенням, відповідно, цвітер-іонів **DNAN_INT4**, **DNAN_INT5** і **DNAN_INT6**. Цей шлях має більш високі енергетичні бар'єри, ніж утворення пероксидів і приводить до нестабільних інтермедіатів; однак їх можна легко перетворити на стабільні. Інтермедіат **DNAN_INT4** може бути перетворений на пероксиди **DNAN_INT7** та **DNAN_INT8**. Інтермедіат **DNAN_INT5** приводить до утворення **DNAN_INT9**, тоді як **DNAN_INT6** утворює гідропероксид **DNAN_INT10**. Одержані результати показують, що найбільш сприятливою для енергетики реакцією першої стадії є [4+2]-циклізація, тому у подальшому було розглянуто лише перетворення **DNAN_INT1**, **DNAN_INT2** та **DNAN_INT3**.

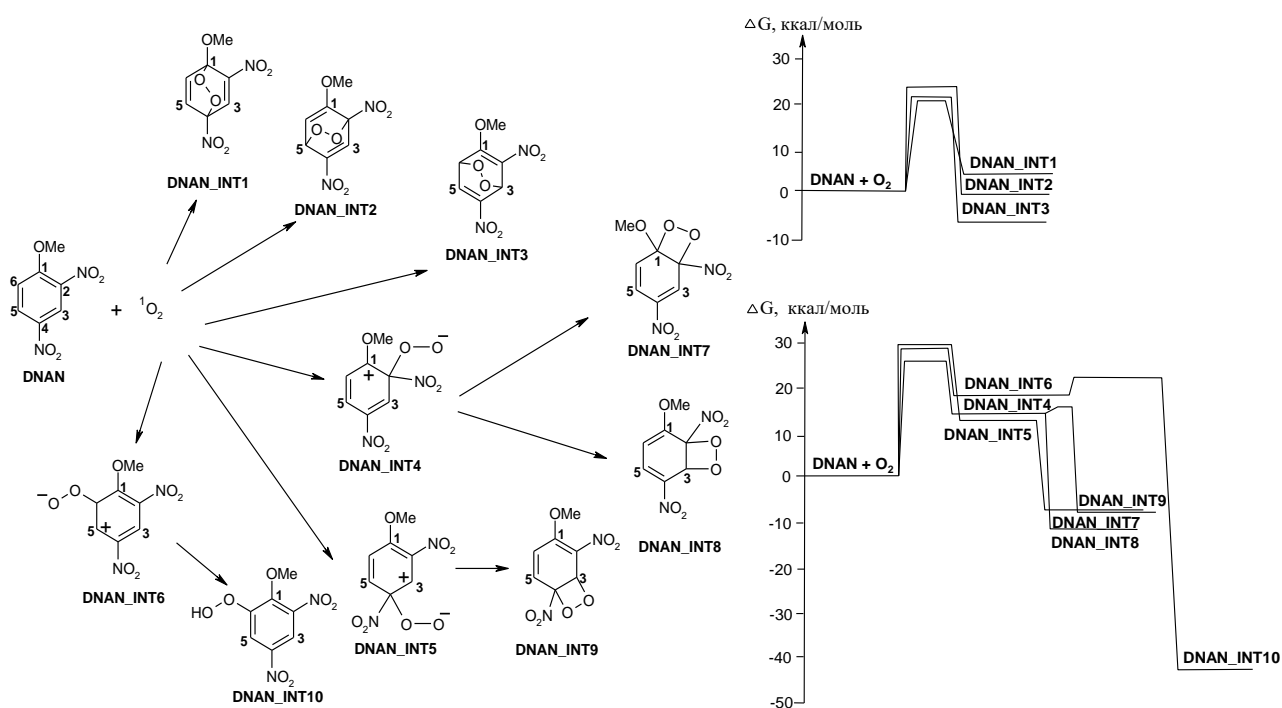


Рис. 6.1 Змодельовані у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шляхи для реакції **DNAN** з синглетним киснем разом із відповідними діаграмами вільної енергії Гіббса (у ккал/моль)

Зв'язок O-O у пероксиді **DNAN_INT1** розщеплюється з утворенням бірадикалу **DNAN_INT11**, який на 8,40 ккал/моль менш стійкий, ніж пероксид (рис. 6.2). Для подальшої внутрішньомолекулярної циклізації у **DNAN_INT11** є чотири різні шляхи для утворення епоксиду. Найбільш енергетично сприятливий шлях веде до **DNAN_INT14** без енергетичного бар'єру і частково до **DNAN_INT13** з енергетичним бар'єром 1,88 ккал/моль. Утворення другого епоксидного циклу відбувається без бар'єру, що дає син-діепоксиди **DNAN_INT16** та **DNAN_INT17**.

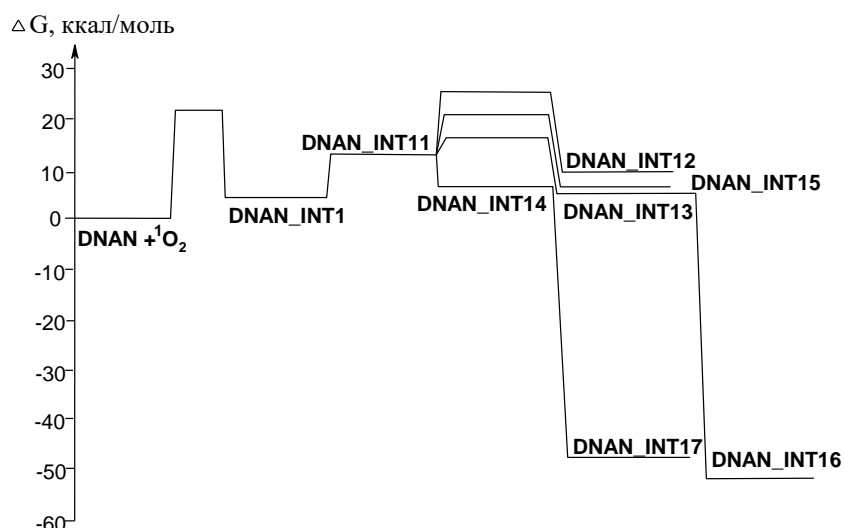
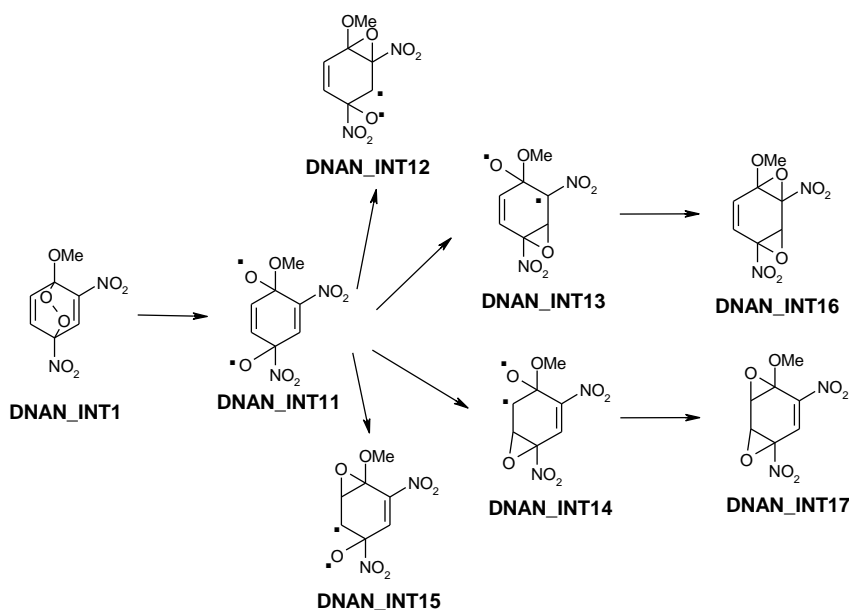


Рис. 6.2 Змодельовані у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шляхи деградації **DNAN_INT1**, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Спроба розщеплення зв'язку O-O у **DNAN_INT2** привела до відщеплення нітрит-радикалу з утворенням радикалу **DNAN_INT18**, який на 22,20 ккал/моль більш стійкий, ніж **DNAN_INT2** (рис. 6.3). Подальший перехід атома Гідрогену від **DNAN_INT18** до нітрит-радикалу приводить до утворення високостабільного **DNAN_INT19** (2-нітро-5-метокси-1,4-бензохінону).

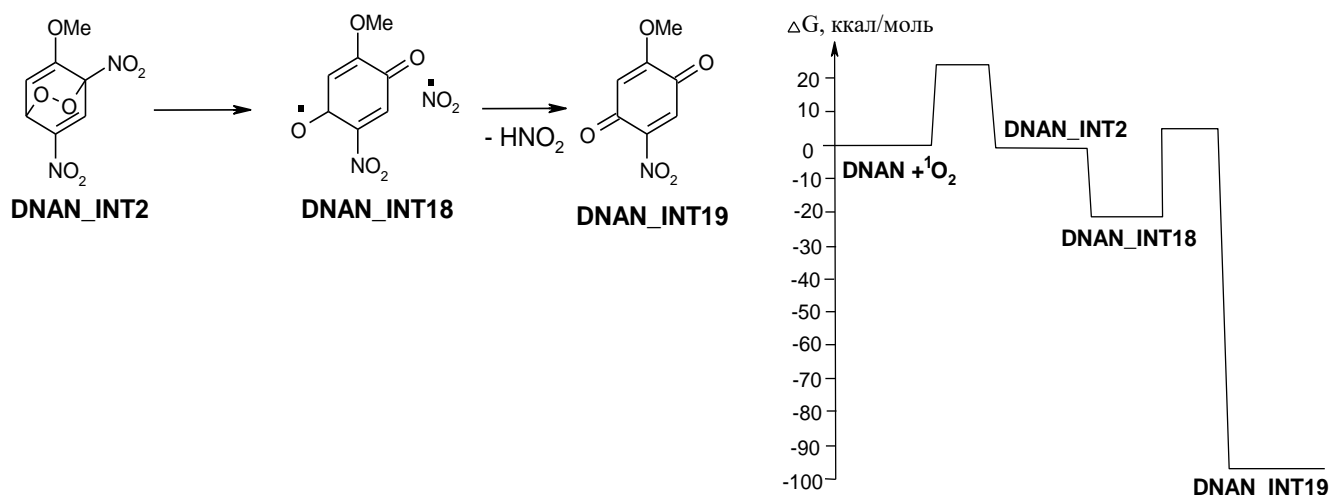


Рис. 6.3 Змодельований у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шлях деградації **DNAN_INT2**, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Розщеплення зв'язку O-O у пероксиді **DNAN_INT3** може дати бірадикал **DNAN_INT20**, який на 14,08 ккал/моль менш стійкий, ніж пероксид (рис. 6.4). Перетворення бірадикалу **DNAN_INT20** можливо двома шляхами: один веде до епоксиду, а другий – до кетону. Зсув Гідрогену з утворенням кетонів бірадикалів **DNAN_INT25** та **DNAN_INT26** вимагає більшої енергії активації, однак приводить до більш стійких інтермедіатів, ніж утворення епоксиду. Незважаючи на меншу стійкість епоксидних бірадикалів **DNAN_INT21** – **DNAN_INT24**, вони легко перетворюються на наступні інтермедіати без енергетичних бар'єрів.

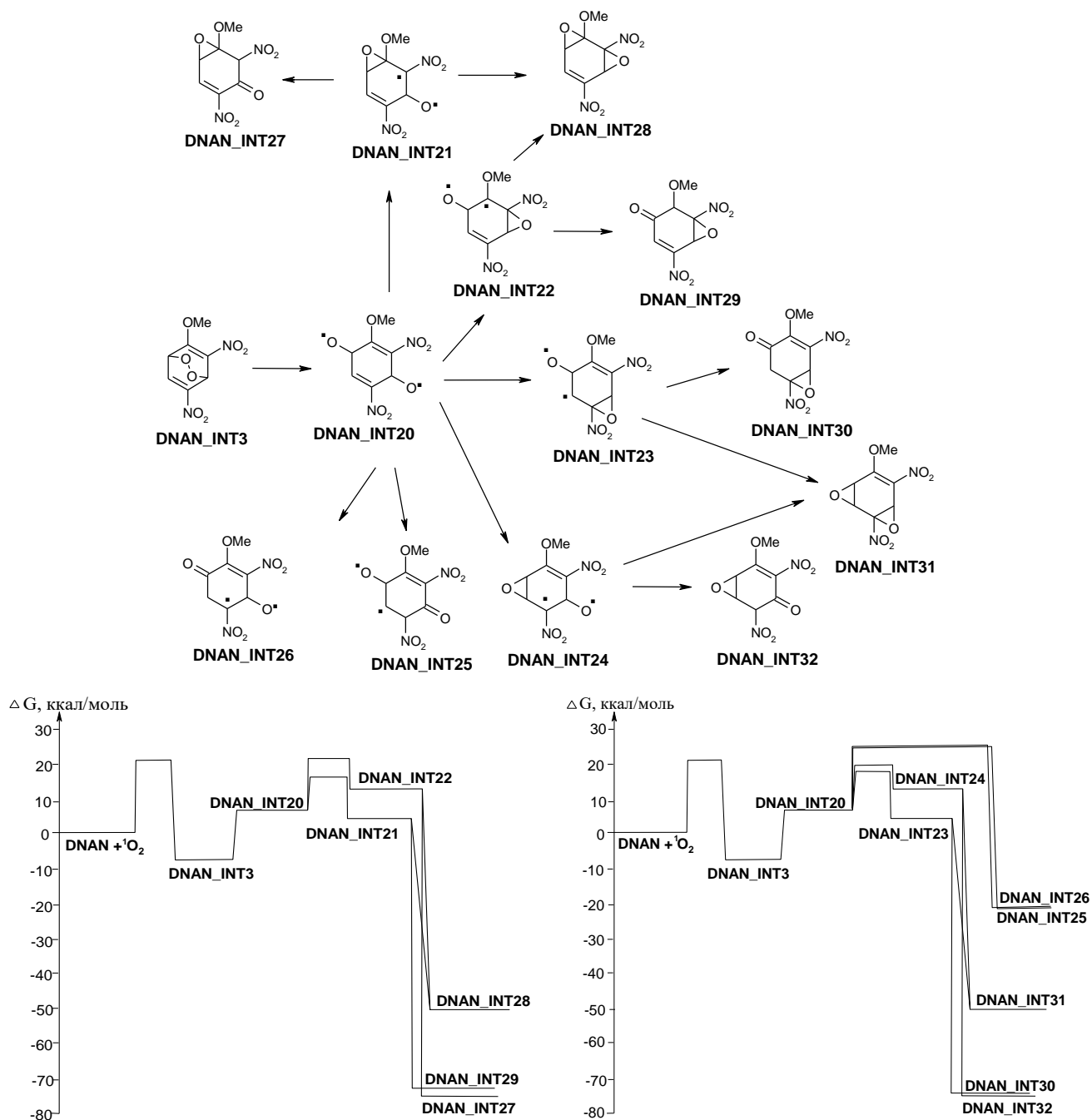


Рис. 6.4 Змодельовані у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шляхи деградації **DNAN_INT3**, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса

Існує два шляхи трансформації бірадикалів **DNAN_INT21** – **DNAN_INT24**: до епоксикетонів **DNAN_INT27**, **DNAN_INT29**, **DNAN_INT30**, **DNAN_INT32** та до діепоксидів **DNAN_INT28**, **DNAN_INT31**. Обидва типи цих інтермедіатів, як відомо, утворюються експериментально з ненасичених біциклічних ендопероксидів із співвідношенням продуктів, яке чутливе до природи замісників [409]. Розрахунки

показують, що епоксикетони на 25 ккал/моль більш стійкі, ніж дієпоксиди, а найбільш енергетично сприятливий шлях – це утворення **DNAN_INT29**.

Згідно з нашим дослідженням, багатоступінчаста реакція **DNAN** з $^1\text{O}_2$ може бути представлена діаграмами вільної енергії Гіббса (рис. 6.1-6.4), які були використані для обчислення констант швидкості (табл. 6.1).

Таблиця 6.1

PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) розраховані відносні вільні енергії Гіббса активації (ккал/моль) та константи швидкості (хв^{-1} , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{хв}^{-1}$) для кінетичної моделі реакції **DNAN з синглетним киснем**

Реакція	$\Delta G_{\text{акт.}}$	k		$k_{\text{маси}}$
DNAN+$^1\text{O}_2$→DNAN_INT1	20,84	k_1	$1,94\cdot 10^{-1}$	$1,51\cdot 10^4$
DNAN_INT1→DNAN+$^1\text{O}_2$	16,57	k_{-1}	$2,62\cdot 10^2$	$2,03\cdot 10^6$
DNAN+$^1\text{O}_2$→DNAN_INT18	24,06	k_2	$8,42\cdot 10^{-4}$	$3,73\cdot 10^2$
DNAN_INT18→DNAN+$^1\text{O}_2$	46,44	k_{-2}	$3,25\cdot 10^{-20}$	$2,57\cdot 10^{-9}$
DNAN+$^1\text{O}_2$→DNAN_INT3	21,46	k_3	$6,79\cdot 10^{-2}$	$7,39\cdot 10^3$
DNAN_INT3→DNAN+$^1\text{O}_2$	28,51	k_{-3}	$4,59\cdot 10^{-7}$	2,25
DNAN+$^1\text{O}_2$→DNAN_INT8	26,34	k_4	$1,79\cdot 10^{-5}$	$2,72\cdot 10^1$
DNAN_INT8→DNAN+$^1\text{O}_2$	37,11	k_{-4}	$2,26\cdot 10^{-13}$	$1,16\cdot 10^{-4}$
DNAN_INT1→DNAN_INT17	8,40	k_5	$2,57\cdot 10^8$	$2,41\cdot 10^{10}$
DNAN_INT17→DNAN_INT1	52,20	k_{-5}	$1,94\cdot 10^{-24}$	$3,45\cdot 10^{-12}$
DNAN_INT1→DNAN_INT16	10,28	k_6	$1,08\cdot 10^7$	$2,78\cdot 10^9$
DNAN_INT16→DNAN_INT1	57,99	k_{-6}	$1,10\cdot 10^{-28}$	$4,47\cdot 10^{-15}$
DNAN_INT18→DNAN_INT19	26,86	k_7	$7,44\cdot 10^{-6}$	$1,50\cdot 10^1$
DNAN_INT19→DNAN_INT18	102,43	k_{-7}	$2,80\cdot 10^{-61}$	$3,07\cdot 10^{-37}$
DNAN_INT3→DNAN_INT27	28,05	k_8	$9,97\cdot 10^{-7}$	3,82
DNAN_INT27→DNAN_INT3	82,07	k_{-8}	$2,40\cdot 10^{-46}$	$4,38\cdot 10^{-27}$
DNAN_INT3→DNAN_INT29	23,53	k_9	$2,06\cdot 10^{-3}$	$6,86\cdot 10^2$
DNAN_INT29→DNAN_INT3	88,47	k_{-9}	$4,85\cdot 10^{-51}$	$2,81\cdot 10^{-30}$
DNAN_INT3→DNAN_INT30	25,12	k_{10}	$1,41\cdot 10^{-4}$	$1,10\cdot 10^2$
DNAN_INT30→DNAN_INT3	93,82	k_{-10}	$5,78\cdot 10^{-55}$	$6,04\cdot 10^{-33}$
DNAN_INT3→DNAN_INT32	26,86	k_{11}	$7,44\cdot 10^{-6}$	$1,50\cdot 10$
DNAN_INT32→DNAN_INT3	96,40	k_{-11}	$7,41\cdot 10^{-57}$	$3,12\cdot 10^{-34}$

Кінетичні рівняння реакції розкладу **DNAN** під дією синглетного кисню наведено на схемі 6.2. Подальший розв'язок рівнянь привів до побудови кінетичних графіків для процесу (рис. 6.5). Початкова концентрація нітросполук та кисню була обрана як $1\cdot 10^{-5}$ моль/л, оскільки у воді концентрація кисню при врівноваженні з

повітрям становить приблизно $3 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ за температури 20°C [403]. Експериментальні дані щодо деградації **DNAN** у водному розчині, спричиненій синглетним киснем, які потрібні для створення придатних параметрів для надійного прогнозування кінетики деградації цих сполук, відсутні. Тому у даному дослідженні використано масштабуючий коефіцієнт рівний 0,68, який було успішно застосовано для лужного гідролізу **DNAN** (підрозділ 5.1). Ми очікуємо, що такий параметр масштабування забезпечить надійний якісний прогноз для синглетної деградації **DNAN**.

Схема 6.2 Система диференціальних рівнянь для кінетичної моделі реакції **DNAN**

з синглетним киснем

$$\frac{d}{dt}x_0(t) = -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) - k_2 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-2} \cdot x_3(t) - k_3 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-3} \cdot x_4(t) - k_4 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-4} \cdot x_5(t)$$

$$\frac{d}{dt}x_1(t) = -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) - k_2 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-2} \cdot x_3(t) - k_3 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-3} \cdot x_4(t) - k_4 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-4} \cdot x_5(t)$$

$$\frac{d}{dt}x_2(t) = k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-1} \cdot x_2(t) - k_5 \cdot x_2(t) + k_{-5} \cdot x_6(t) - k_6 \cdot x_2(t) + k_{-6} \cdot x_7(t)$$

$$\frac{d}{dt}x_3(t) = k_2 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-2} \cdot x_3(t) + k_7 \cdot x_3(t) - k_{-7} \cdot x_8(t)$$

$$\frac{d}{dt}x_4(t) = k_3 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-3} \cdot x_4(t) - k_8 \cdot x_4(t) + k_{-8} \cdot x_9(t) - k_9 \cdot x_4(t) + k_{-9} \cdot x_{10}(t) - k_{10} \cdot x_4(t) + k_{-10} \cdot x_{11}(t) - k_{11} \cdot x_4(t) + k_{-11} \cdot x_{12}(t)$$

$$\frac{d}{dt}x_5(t) = k_4 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-4} \cdot x_5(t)$$

$$\frac{d}{dt}x_6(t) = k_5 \cdot x_2(t) - k_{-5} \cdot x_6(t)$$

$$\frac{d}{dt}x_7(t) = k_6 \cdot x_2(t) - k_{-6} \cdot x_7(t)$$

$$\frac{d}{dt}x_8(t) = k_7 \cdot x_3(t) - k_{-7} \cdot x_8(t)$$

$$\frac{d}{dt}x_9(t) = k_8 \cdot x_4(t) - k_{-8} \cdot x_9(t)$$

$$\frac{d}{dt}x_{10}(t) = k_9 \cdot x_4(t) - k_{-9} \cdot x_{10}(t)$$

$$\frac{d}{dt}x_{11}(t) = k_{10} \cdot x_4(t) - k_{-10} \cdot x_{11}(t)$$

$$\frac{d}{dt}x_{12}(t) = k_{11} \cdot x_4(t) - k_{-11} \cdot x_{12}(t)$$

x	структура	x	структура	x	структура	x	структура
x ₀	DNAN	x ₄	DNAN_INT3	x ₇	DNAN_INT16	x ₁₀	DNAN_INT29
x ₁	¹ O ₂	x ₅	DNAN_INT8	x ₈	DNAN_INT19	x ₁₁	DNAN_INT30
x ₂	DNAN_INT1	x ₆	DNAN_INT17	x ₉	DNAN_INT27	x ₁₂	DNAN_INT32
x ₃	DNAN_INT18						

Квантово-хімічний розрахунок дозволяє припустити, що основними інтермедіатами початкових стадій реакції **DNAN** з синглетним киснем будуть діепоксид **DNAN_INT17** та епоксикетон **DNAN_INT29** у співвідношенні 3: 1 (рис. 6.5). Крім того, очікується також, що орієнтовний час напіврозкладу **DNAN** під дією синглетного кисню за модельних умов складе близько 5 хв. Використовуючи диференційні рівняння (схема 6.2) можна розрахувати кінетичну поведінку **DNAN** та інтермедіатів початкових стадій реакції **DNAN** з синглетним киснем для різних концентрацій нітросполуки та кисню.

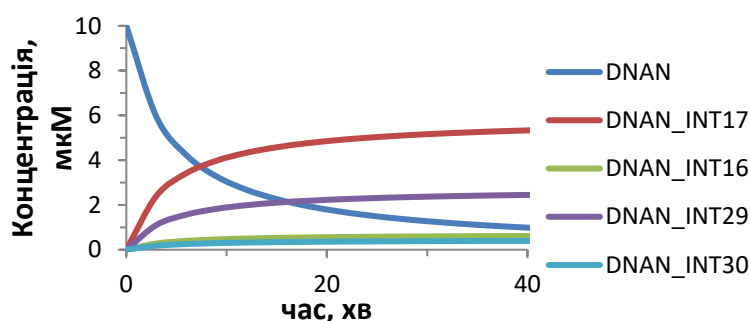


Рис. 6.5 Графік залежності концентрації від часу для **DNAN** та інтермедіатів початкових стадій реакції **DNAN** з синглетним киснем, змодельовані у наближенні РСМ(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p)

6.1.2 Деградація **НТО** під дією синглетного кисню

Початкові стадії взаємодії синглетного кисню з **НТО** змодельовано як для нейтральної, так і для депротонованої форми нітросполуки, оскільки у воді **НТО** існує як у молекулярній, так і в аніонній формі [399]. Розрахунки проводили для аніона **НТОа**, депротонованого у положенні N4, який на 5,48 ккал/моль більш стійкий, ніж аніон **НТОа**, депротонований у положенні N2. Схеми для різних шляхів початкових стадій реакції синглетного кисню з **НТО** та його аніоном представлені на рис. 6.6-6.7 разом із відповідними діаграмами вільної енергії Гіббса.

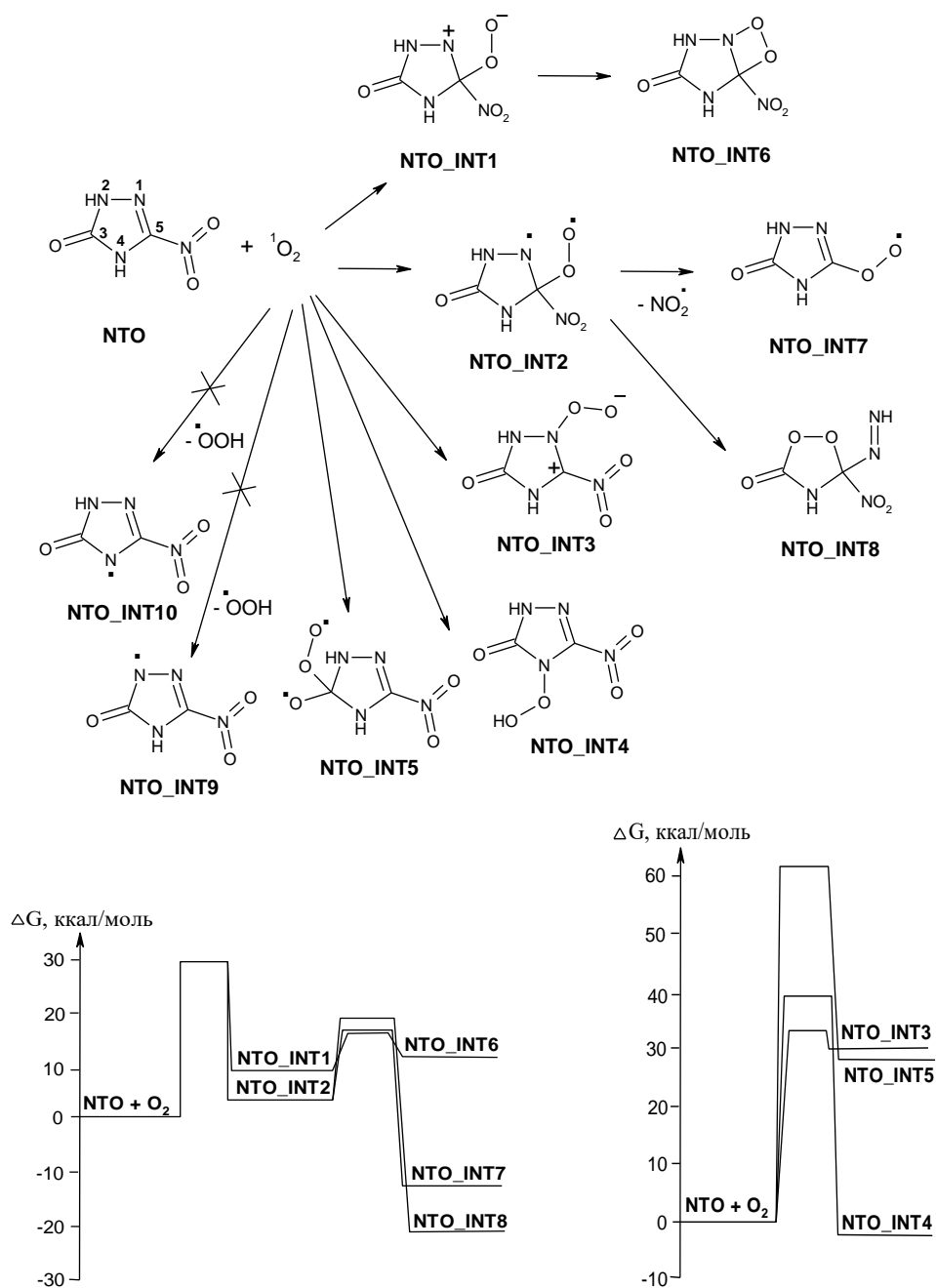


Рис. 6.6 Змодельовані у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шляхи початкових стадій реакції **NTO** з синглетним киснем, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Приєднання кисню до атому Карбона подвійного зв'язку $\text{C}=\text{N}$ **NTO** потребує великої енергії активації 29,47 ккал/моль і може приводити до утворення двох нестабільних інтермедіатів: цвітер-іону **NTO_INT1** і бірадикалу **NTO_INT2** (рис. 6.6). Подальше перетворення **NTO_INT2** відбувається легко і приводить до

стабільного радикалу **NTO_INT7**, який утворюється після елімінування нітрит-радикалу. Крім того, **NTO_INT2** також може перетворитися на нейтральний інтермедіат **NTO_INT8** шляхом внутрішньомолекулярного перегрупування.

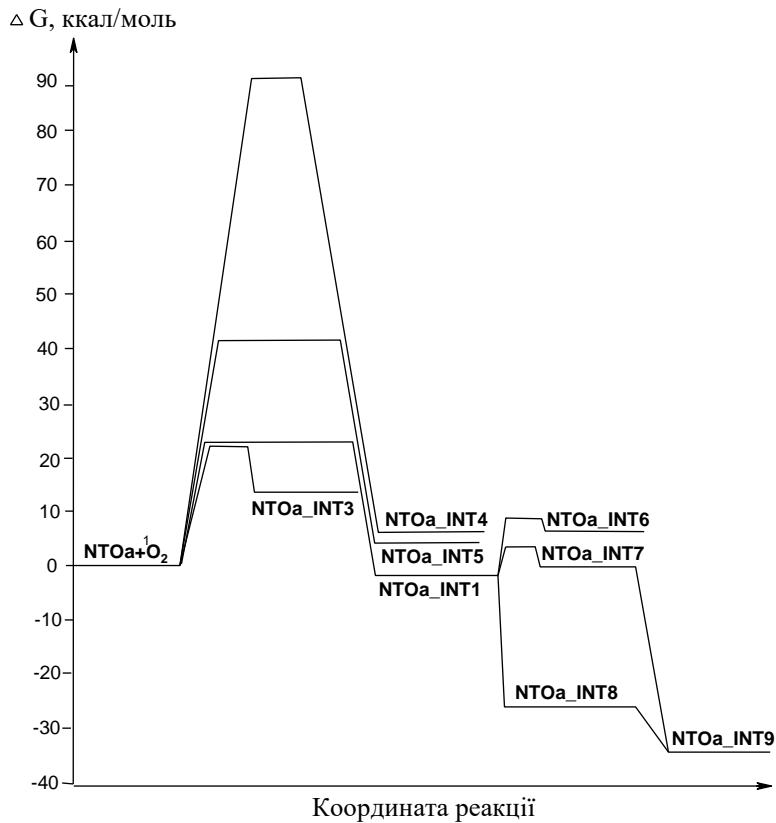
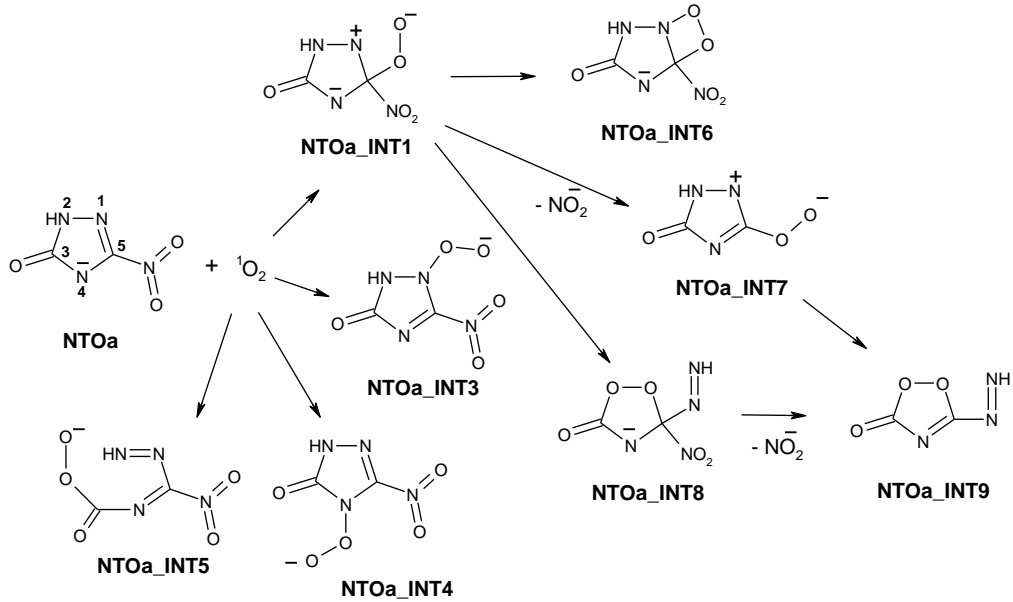


Рис. 6.7 Змодельовані у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шляхи початкових стадій реакції аніону **NTOa** з синглетним киснем разом із відповідною діаграмою вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Інші шляхи, такі як приєднання кисню до атому Нітрогена подвійного зв'язку $C=N$, до атому Карбона подвійного зв'язку $C=O$ з утворенням, відповідно, інтермедіатів **NTO_INT3** та **NTO_INT5**, потребують більших енергій активації, ніж приєднання кисню до атому Карбона подвійного зв'язку $C=N$, і не відбуваються (рис. 6.6). Спроба відщепити Гідроген від **NTO** з утворенням **NTO_INT9** та **NTO_INT10** привела до вихідних реагентів.

Взаємодія синглетного кисню з аніоном **NTOa**, початкові стадії якої наведено на рис. 6.7, вимагає меншої енергії активації порівняно з нейтральною сполукою **NTO** (рис. 6.6). Атака кисню на атом Карбону C5 приводить до інтермедіату **NTOa_INT1**, який більш стійкий, ніж аніон **NTOa**. Подальше перетворення **NTOa_INT1** може відбуватися різними шляхами: утворення продукту 1,2-приєднання **NTOa_INT6**, відщеплення нітрит-іону з утворенням **NTOa_INT7** та утворення **NTOa_INT8** внаслідок атаки атому Оксигена на карбонільний атом C3 з одночасним розщепленням зв'язку N2-C3. Останній шлях є найбільш енергетично сприятливим, оскільки відбувається без енергетичного бар'єру і приводить до стабільного інтермедіату. Відщеплення нітрит-іону від **NTOa_INT8** приводить до утворення **NTOa_INT9**.

Атака кисню на атоми N4 та C3 аніону **NTOa** потребують великих енергій активації, і тому такі реакції не будуть відбуватися за стандартних умов (рис. 6.7). Приєднання кисню до атома N1 **NTOa** має нижчий бар'єр активації, однак це приводить до нестабільного інтермедіату **NTOa_INT3**. Отже, найбільш енергетично сприятливим процесом розкладання аніону **NTOa** буде утворення інтермедіату **NTOa_INT9**.

Діаграми вільної енергії Гіббса (рис. 6.6-6.7) використано для обчислення констант швидкості реакції (табл. 6.2). Розроблені системи диференціальних рівнянь (схема 6.3) розв'язані, і одержані кінетичні графіки представлені на рис. 6.8. Як і у випадку **DNAN** (п. 6.1.1), використано масштабуючий коефіцієнт рівний 0,68.

PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) розраховані вільні енергії Гіббса активації (ккал/моль) та константи швидкості (хв⁻¹, л·моль⁻¹·хв⁻¹) для кінетичної моделі реакції NTO і аніона NTOa з синглетним киснем

Реакція	$\Delta G_{\text{акт.}}$	k		$k_{\text{маси}}$
$\text{NTO} + {}^1\text{O}_2 \rightarrow \text{NTO_INT2}$	29,47	k_1	$9,07 \cdot 10^{-8}$	$7,48 \cdot 10^{-1}$
$\text{NTO_INT2} \rightarrow \text{NTO} + {}^1\text{O}_2$	24,82	k_{-1}	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$1,56 \cdot 10^2$
$\text{NTO_INT2} \rightarrow \text{NTO_INT8}$	14,58	k_2	$7,55 \cdot 10^3$	$1,99 \cdot 10^7$
$\text{NTO_INT8} \rightarrow \text{NTO_INT2}$	42,53	k_{-2}	$2,39 \cdot 10^{-17}$	$2,29 \cdot 10^{-7}$
$\text{NTO_INT2} \rightarrow \text{NTO_INT7} + \text{NO}_2^\bullet$	12,30	k_3	$3,55 \cdot 10^5$	$2,73 \cdot 10^8$
$\text{NTO_INT7} + \text{NO}_2^\bullet \rightarrow \text{NTO_INT2}$	28,76	k_{-3}	$3,01 \cdot 10^{-7}$	1,69
$\text{NTOa} + {}^1\text{O}_2 \rightarrow \text{NTOa_INT9} + \text{NO}_2^-$	23,03	k_1	$4,79 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^3$
$\text{NTOa_INT9} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NTOa} + {}^1\text{O}_2$	57,66	k_{-1}	$1,92 \cdot 10^{-28}$	$6,53 \cdot 10^{-15}$

Передбачається, що на початку реакції буде утворюватися **NTO_INT7** (кінетичний контроль). У той час як **NTO_INT8** є термодинамічним інтермедіатом із більш повільною швидкістю утворення. Аніон **NTOa** є більш реакційноздатним у порівнянні з нейтральною формою і перетворюється у процесі реакції на **NTOa_INT9** (рис. 6.8).

Схема 6.3 Система диференційних рівнянь для кінетичної моделі реакції **NTO** з синглетним киснем

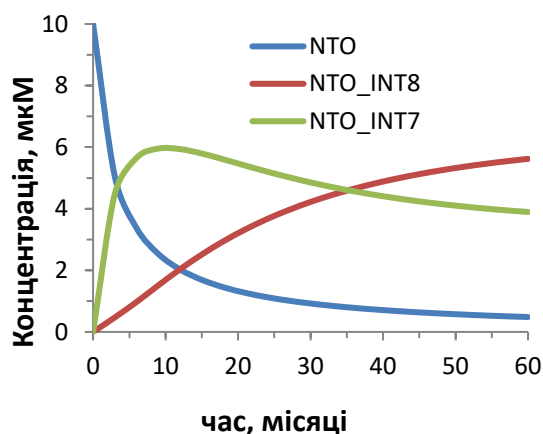
$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}x_0(t) &= -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) \\ \frac{d}{dt}x_1(t) &= -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) \\ \frac{d}{dt}x_2(t) &= k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-1} \cdot x_2(t) - k_2 \cdot x_2(t) + k_{-2} \cdot x_3(t) - k_3 \cdot x_2(t) + k_{-3} \cdot x_4(t) \cdot x_5(t) \\ \frac{d}{dt}x_3(t) &= k_2 \cdot x_2(t) - k_{-2} \cdot x_3(t) \\ \frac{d}{dt}x_4(t) &= k_3 \cdot x_2(t) - k_{-3} \cdot x_4(t) \cdot x_5(t) \\ \frac{d}{dt}x_5(t) &= k_3 \cdot x_2(t) - k_{-3} \cdot x_4(t) \cdot x_5(t) \end{aligned}$$

x	структура	x	структура	x	структура
x ₀	NTO	x ₂	NTO_INT2	x ₄	NTO_INT7
x ₁	¹O₂	x ₃	NTO_INT3	x ₅	NO₂[•]

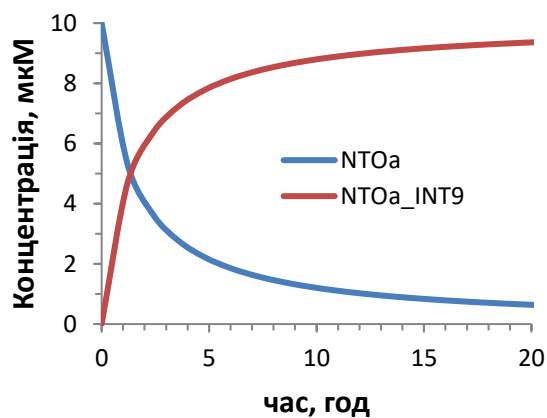
Схема 6.4 Система диференційних рівнянь для кінетичної моделі реакції аніона **НТОа** з синглетним киснем

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}x_0(t) &= -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) \cdot x_3(t) \\ \frac{d}{dt}x_1(t) &= -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) \cdot x_3(t) \\ \frac{d}{dt}x_2(t) &= k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-1} \cdot x_2(t) \cdot x_3(t) \\ \frac{d}{dt}x_3(t) &= k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-1} \cdot x_2(t) \cdot x_3(t)\end{aligned}$$

x	структура	x	структура	x	структура	x	структура
x ₀	НТОа	x ₁	¹O₂	x ₂	НТО_INT9	x ₃	NO₂⁻



а



б

Рис. 6.8 Графіки залежності концентрації реагенту і інтермедіатів від часу для початкових стадій реакції **НТО** (а) і аніона **НТОа** (б) з синглетним киснем, змодельовані у наближенні РСМ(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p)

На основі розрахунків виявлено, що реакція **НТО** з синглетним киснем навряд чи відбудеться у водному розчині через високу енергію активації. Тому очікується, що така реакція є дуже повільним процесом. Як видно з графіків, представлених на рис. 6.5 і 6.8, швидкість розкладання **НТО** буде на кілька порядків меншою порівняно зі швидкістю розкладання **DNAN**. На відміну від нейтральної форми **НТО**, його аніон **НТОа** є більш реакційноздатним щодо деградації, спричиненої синглетним киснем (рис. 6.8б). Орієнтовний період напіввиведення під дією

синглетного кисня за модельних умов складе 3 місяці для **НТО** та 1,5 год для аніону **НТОа**. Використовуючи диференційні рівняння (схеми 6.3-6.4) можна розрахувати кінетичну поведінку **НТО**, **НТОа** та інтермедіатів початкових стадій реакції для різних концентрацій нітросполуки та кисню.

6.2 Окиснення нітросполук гідроксид-радикалом

Ряд процесів окиснення пов'язані з утворенням радикалів, наприклад, гідроксид-радикалу (**ОН[•]**), який є сильним окисником і може спричинити швидке розкладання органічної сполуки. У даному підрозділі наведено результати розрахунку механізмів окиснення нітросполук **DNT**, **НТО**, **DNAN** і **RDX** гідроксид-радикалом [400-402].

6.2.1 Окиснення DNT

Існує ряд публікацій з дослідження застосування реактива Фентона ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$), як одного із найпоширеніших у методах окиснення нітросполук, для видалення **DNT** з водних розчинів, а також забрудненого ґрунту [64, 76, 78, 80, 83, 84, 393-397]. Встановлено, що реактив Фентона генерує гідроксид-радикал, який спричинює окиснення органічної сполуки. Деградація **DNT** відповідає кінетиці реакцій першого порядку [78, 83, 84]. Основними запропонованими продуктами для початкових стадій деградації **DNT** були 2,4-динітробензальдегід, 2,4-динітробензойна кислота, 1,3-динітробензен, 3-нітрофенол, 2,4-динітрофенол [64, 83, 84, 395]. Але механізм даного процесу та хімічна природа можливих інтермедіатів, які зустрічаються в процесі окиснення, не встановлено, що і стало метою квантово-хімічного дослідження, яке виконано у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) (рис. 6.9) [400]. Змодельовані шляхи окиснення **DNT** гідроксид-радикалом і відповідна діаграма вільної енергії Гіббса наведені на рис. 6.9. Вільні енергії Гіббса активації та вільні енергії Гіббса реакцій зібрані у табл. 6.3.

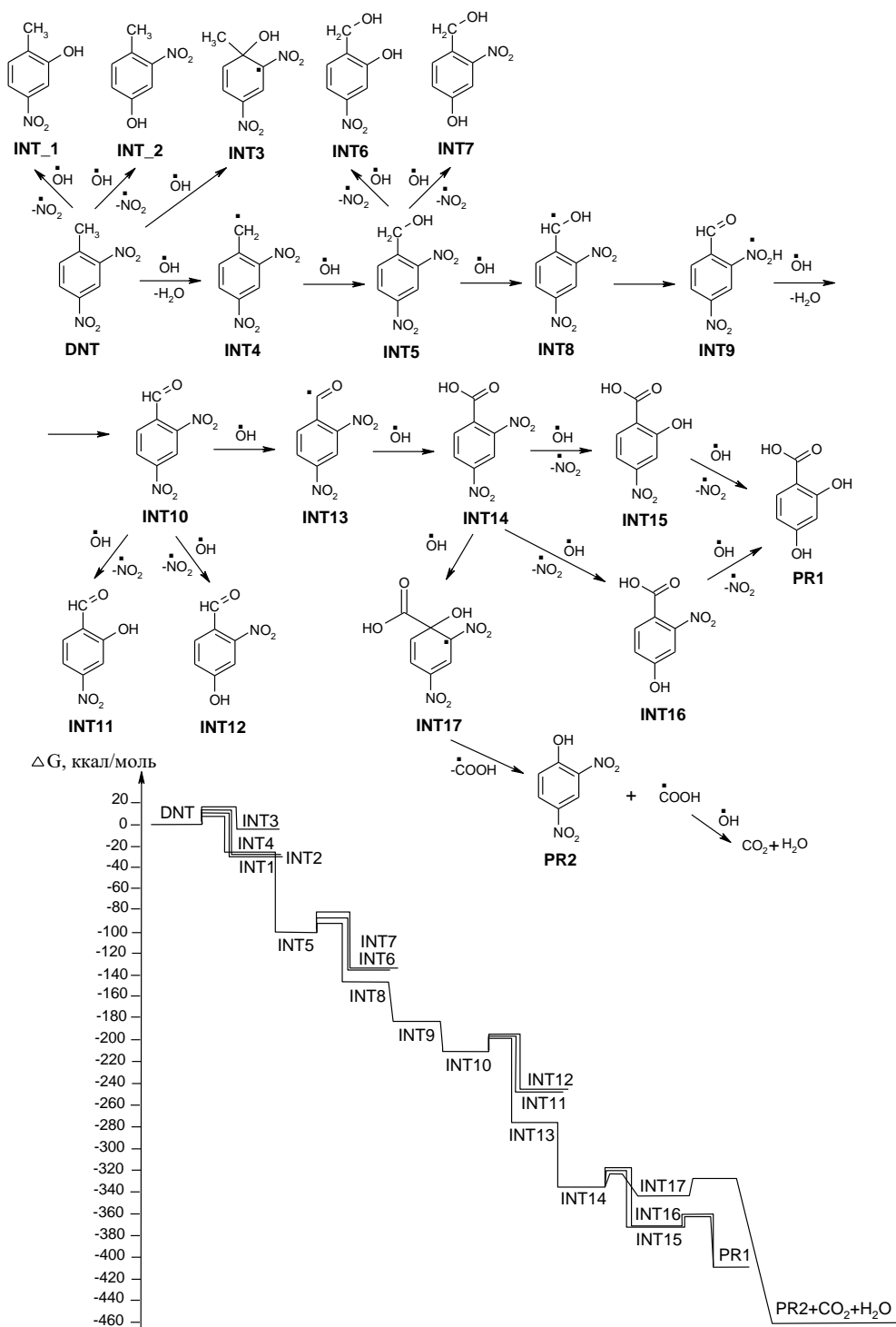


Рис. 6.9 Змодельовані у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) шляхи окиснення **DNT** гідроксид-радикалом, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса

Напрямами першої стадії взаємодії **DNT** з гідроксид-радикалом є заміщення нітрогрупи, приєднання гідроксид-радикалу до атому C1 та відщеплення атому Гідрогену від метильної групи **DNT** (рис. 6.9). Усі напрямки першої стадії

екзотермічні. Перший шлях веде до інтермедіатів **INT1** та **INT2**, другий приводить до утворення **INT3**. Третій, що веде до **INT4**, є найбільш кінетично сприятливим шляхом (табл. 6.3). Тому ми прогнозуємо, що на першій стадії окиснення **DNT** буде відбуватися по метильній групі. Далі **INT4** легко приєднує гідроксид-радикал без енергетичного бар'єру та утворює 2,4-динітробензиловий спирт (**INT5**). Аналіз можливих перетворень **INT5** показує, що відщеплення Гідрогену, яке приводить до утворення **INT8**, є домінуючим шляхом порівняно із заміщенням нітрогрупи. Інтермедіат **INT8** легко перетворюється на більш стійкий **INT9**. Відщеплення атому Гідрогену від **INT9** проходить без енергетичного бар'єру і приводить до утворення 2,4-динітробензальдегіду (**INT10**).

Таблиця 6.3

Розраховані у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) вільні енергії Гіббса активації та вільні енергії Гіббса реакції для окиснення DNT гідроксид-радикалом

Реакція	$\Delta G_{\text{акт.}}$, ккал/моль	$\Delta G_{\text{реак.}}$, ккал/моль
DNT+OH\cdot→INT1+NO$_2$$\cdot$	12,90	-36,14
DNT+OH\cdot→INT2+NO$_2$$\cdot$	13,06	-32,07
DNT+OH\cdot→INT3	13,82	-12,91
DNT+OH\cdot→INT4+H$_2$O	8,85	-29,27
INT4+OH\cdot→INT5	-	-71,20
INT5+OH\cdot→INT6+NO$_2$$\cdot$	14,00	-37,13
INT5+OH\cdot→INT7+NO$_2$$\cdot$	13,62	-34,43
INT5+OH\cdot→INT8	8,71	-38,31
INT8→INT9	-	-8,21
INT9+OH\cdot→INT10	-	-63,93
INT10+OH\cdot→INT11+NO$_2$$\cdot$	13,67	-41,71
INT10+OH\cdot→INT12+NO$_2$$\cdot$	14,42	-38,35
INT10+OH\cdot→INT13	8,82	-66,37
INT13+OH\cdot→INT14	-	-59,84
INT14+OH\cdot→INT15+NO$_2$$\cdot$	13,88	-39,19
INT14+OH\cdot→INT16+NO$_2$$\cdot$	13,99	-36,23
INT15+OH\cdot→PR1+NO$_2$$\cdot$	14,12	-36,27
INT16+OH\cdot→PR1+NO$_2$$\cdot$	12,68	-39,23
INT14+OH\cdot→INT17	13,66	-14,37
INT17→PR2+CO$_2$+H$_2$O	20,73	-108,33

Відщеплення Гідрогену від альдегідної групи є найбільш енергетично сприятливою трансформацією **INT10**. Цей шлях має приблизно на 5 ккал/моль меншу енергію активації, ніж заміщення нітрогрупи гідроксильною групою. Утворений **INT13** приєднує гідроксид-радикал і перетворюється на більш стійку 2,4-динітробензойну кислоту (**INT14**). Далі відбувається заміщення нітрогрупи в **INT14** гідроксильною групою. Утворення 2-гідрокси-4-нітробензойної кислоти (**INT15**) та 4-гідрокси-2-нітробензойної кислоти (**INT16**) мають близькі значення енергій активації і реакції, тому ці процеси можуть відбуватися одночасно. Заміна другої нітрогрупи гідроксид-радикалом приводить до утворення 2,4-дигідроксибензойної кислоти (**PR1**). Приєднання гідроксид-радикалу до атому Карбону C1 **INT14** приводить до утворення **INT17**. Останній перетворюється на 2,4-динітрофенол (**PR2**) шляхом відщеплення карбоксільного радикалу, який легко піддається розкладанню до карбон (IV) оксиду, втрачаючи Гідроген при взаємодії з гідроксид-радикалом.

Процес трансформації **DNT**, зображений на рис.6.9, є високоекзотермічним. Прогнозується вивільнення приблизно 460 ккал/моль енергії. Швидкість-лімітуючий етап – це утворення 2,4-динітрофенолу. На основі обчислених даних найбільш сприятливий шлях реакції може бути описаний наступним чином. По-перше, відбувається заміна Гідрогенів метильної групи. Процес складається з послідовного відщеплення Гідрогену від метильної групи та приєднання гідроксид-радикалу. Найбільш стабільними інтермедіатами є 2,4-динітробензиловий спирт, 2,4-динітробензальдегід, 2,4-динітробензойна кислота. Як тільки метильна група перетворюється на карбоксільну групу, починається заміна нітрогрупи гідроксильною. Послідовна заміна двох нітрогруп гідроксильними приводить до утворення 2,4-дигідроксибензойної кислоти. Одночасно може відбутися заміна карбоксільної групи гідроксильною. Цей процес приводить до утворення 2,4-динітрофенолу. Запропонований механізм розкладання **DNT**, заснований на DFT обчисленнях, підтверджується експериментально виявленими продуктами процесу окиснення **DNT** реактивом Фентона, такими як 2,4-динітробензиловий спирт, 2,4-

динітробензальдегід, 2,4-динітробензойна кислота [64, 83, 84, 395]. Слід зазначити, що декарбоксилювання 2,4-динітробензойної кислоти з утворенням 1,3-динітробензену було визнано енергетично несприятливим процесом, який потребує більше 30 ккал/моль вільної енергії активації. Ми вважаємо, що за утворення 1,3-динітробензену, який спостерігався експериментально, можуть відповідати інші реакційноздатні частинки, які генеруються реактивом Фентона. Теоретичне дослідження механізму окиснення **DNT** гідроксид-радикалом, виконане у наближенні SMD/M06-2X/6-311+G(d) привело до подібних нашим результатам [410].

6.2.2 Окиснення **NTO**

Механізм процесу окиснення **NTO** гідроксид-радикалом змодельовано у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) і наведено на рис. 6.10 разом з відповідною енергетичною діаграмою [401]. Вільні енергії Гіббса активації та реакції зібрані у табл. 6.4.

Можливі два основні шляхи початкової стадії процесу: заміщення нітрогрупи гідроксильною групою і відщеплення Гідрогену, зв'язаного з атомом N4 (рис.6.10). Обидва процеси мають невелику енергію активації і ведуть до стабільних інтермедіатів, відповідно, **INT1** і **INT2** (табл. 6.4). Подальше перетворення інтермедіату **INT1** проходить через послідовні етапи приєднання гідроксид-радикалу до атому C5 подвійного зв'язку C=N з утворенням **INT3**, елімінування молекули води, відщеплення Гідрогену, зв'язаного з атомом N2 з утворенням стабільного **INT7**. Усі процеси даного перетворення **INT1**→**INT3**→**INT5**→**INT7** екзотермічні, з найбільшою енергією активації 27,58 ккал/моль на етапі утворення **INT5**. Нітрит-радикал, що утворився в результаті реакції заміщення, легко з'єднується з гідроксид-радикалом утворюючи нітратну кислоту.

Перетворення інтермедіату **INT2** починається із заміщення нітрогрупи гідроксильною групою з подальшим відщепленням Гідрогену у положенні 2 і перегрупуванням утвореного інтермедіату **INT6** у **INT7** шляхом переносу протону

від атому Оксигену гідроксильної групи до атому Нітрогену N4. Усі етапи перетворення **INT2**→**INT4**→**INT6**→**INT7** екзотермічні, з найвищою енергією активації 18,51 ккал/моль на стадії утворення **INT6**.

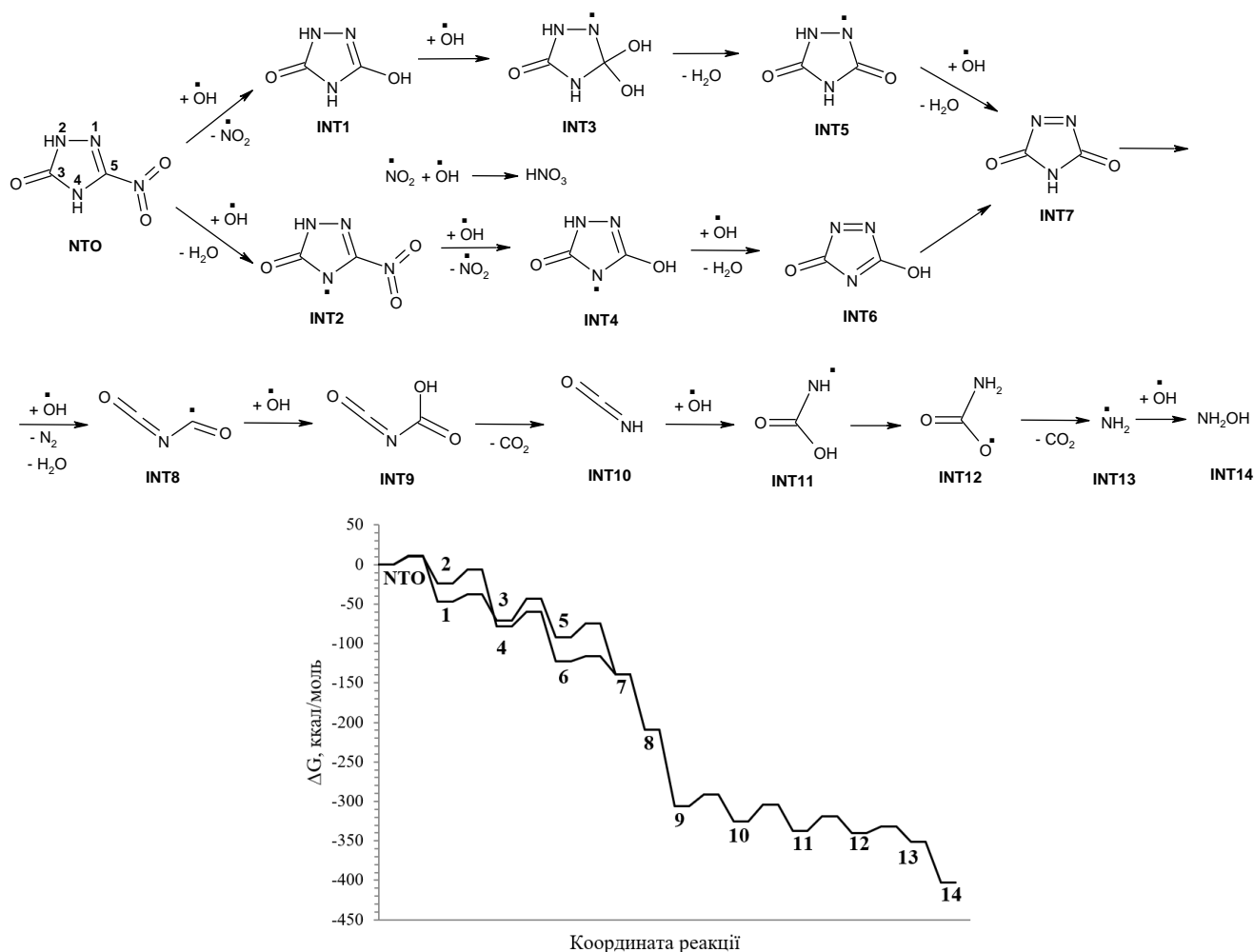


Рис. 6.10 Змодельований у наближенні РСМ(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шлях окиснення **NTO** гідроксид-радикалом, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Відщеплення Гідрогену від інтермедіату **INT7** під дією гідроксид-радикалу відбувається самодовільно і приводить до розкриття циклу з елімуванням молекули азоту і утворенням інтермедіату **INT8**. Наступне приєднання гідроксид-радикалу перебігає також безбар'єрно і приводить до утворення стабільного інтермедіату **INT9**. Перенос протону між атомами Оксигену і Нітрогену приводить

до елімінування молекули карбон (IV) оксиду і утворення інтермедіату **INT10**, який приєднує гідроксид-радикал і далі перегруповується у більш стабільний інтермедіат **INT12**, який досить легко втрачає молекулу карбон (IV) оксиду. Далі можливе безбар'єрне приєднання гідроксид-радикалу з утворенням гідроксиламіну.

Таблиця 6.4

Розраховані у наближенні РСМ(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) вільні енергії Гіббса активації та вільні енергії Гіббса реакції окиснення НТО гідроксид-радикалом

Реакція	$\Delta G_{\text{акт.}}$, ккал/моль	$\Delta G_{\text{реак.}}$, ккал/моль
NTO+OH\cdot→INT1+NO$_2$$\cdot$	11,06	-47,29
INT1+OH\cdot→INT3	9,32	-23,44
INT3→INT5+H$_2$O	27,58	-21,56
INT5+OH\cdot→INT7	18,00	-47,04
NTO+OH\cdot→INT2+H$_2$O	10,23	-24,24
INT2+OH\cdot→INT4+NO$_2$$\cdot$	18,21	-54,13
INT4+OH\cdot→INT6+H$_2$O	18,51	-44,46
INT6→INT7	6,37	-16,50
INT7+OH\cdot→INT8+N$_2$+H$_2$O	-	-69,77
INT8+OH\cdot→INT9	-	-96,89
INT9→INT10+CO$_2$	15,16	-19,07
INT10+OH\cdot→INT11	20,51	-12,42
INT11→INT12	18,79	-2,49
INT12→NH$_2$$\cdot$+CO$_2$	8,03	-11,46
NH$_2$$\cdot$+OH$\cdot$→NH$_2$OH	-	-51,00
NO$_2$$\cdot$+OH$\cdot$→HNO$_3$	-	-39,61

Отже, згідно розрахованого механізму реакції, основними продуктами деградації **НТО** під дією гідроксид-радикалу є азот, карбон (IV) оксид, нітратна кислота, останні два з яких спостерігали експериментально [72, 74]. За умов реакції гідроксиламін може далі оксинюватись до нітратної кислоти. Усі стадії розрахованого процесу екзотермічні з загальним виділенням близько 400 ккал/моль енергії.

6.2.3 Окиснення DNAN

Початкові етапи процесу окиснення **DNAN** гідратованим гідроксид-радикалом змодельовано у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p). Механізм наведено на рис. 6.11 з відповідною енергетичною діаграмою. Вільні енергії Гібса окремих етапів зібрані у табл. 6.5.

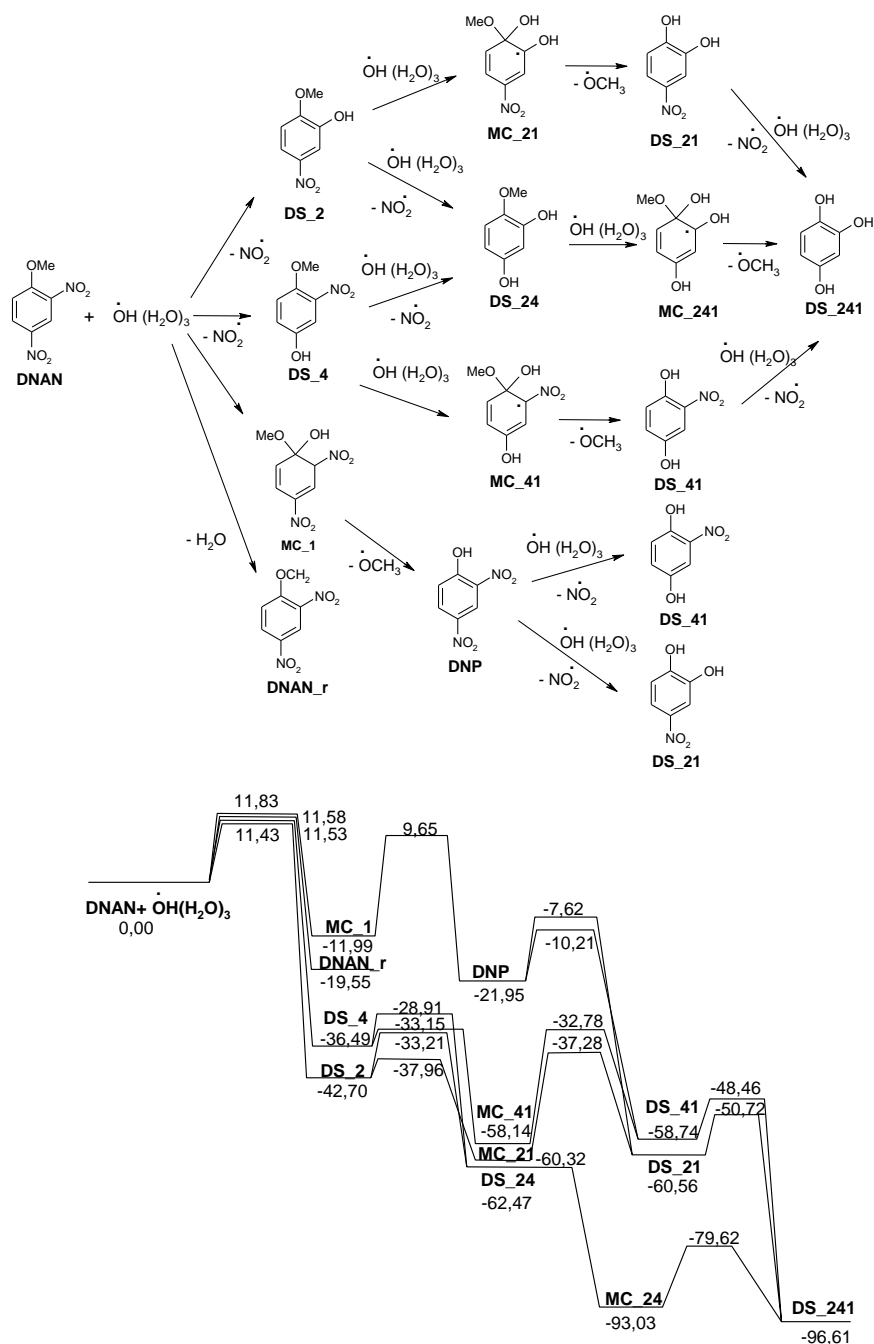


Рис. 6.11 Змодельовані у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) шляхи окиснення **DNAN** гідроксид-радикалом, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Розраховані у наближенні SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) вільні енергії Гіббса активації та вільні енергії Гіббса реакції окиснення DNAN гідроксид-радикалом

Реакція	$\Delta G_{\text{акт.}}$, ккал/моль	$\Delta G_{\text{реак.}}$, ккал/моль
DNAN+HO(H ₂ O) ₃ [•] →MC_1	11,83	-11,99
MC_1→DNP+CH ₃ O [•]	21,64	-9,96
DNP+HO(H ₂ O) ₃ [•] →DS_21+NO ₂ [•]	14,33	-38,38
DNP+HO(H ₂ O) ₃ [•] →DS_41+NO ₂ [•]	11,74	-36,78
DNAN+HO(H ₂ O) ₃ [•] →DS_2+NO ₂ [•]	11,43	-42,70
DNAN+HO(H ₂ O) ₃ [•] →DS_4+NO ₂ [•]	11,53	-36,49
DS_2+HO(H ₂ O) ₃ [•] →DS_24+NO ₂ [•]	9,48	-34,20
DS_24+HO(H ₂ O) ₃ [•] →MC_241	-	-18,00
DS_2+HO(H ₂ O) ₃ [•] →MC_21	4,74	-17,62
DS_4+HO(H ₂ O) ₃ [•] →DS_24+NO ₂ [•]	7,58	-40,40
DS_4+HO(H ₂ O) ₃ [•] →MC_41	3,35	-21,65
MC_241→DS_241+CH ₃ O [•]	15,13	-1,86
MC_21→DS_21+CH ₃ O [•]	23,03	-0,24
MC_41→DS_41+CH ₃ O [•]	25,36	-0,60
DNAN+HO(H ₂ O) ₃ [•] →DNAN_r	11,58	-19,55
DS_21+HO(H ₂ O) ₃ [•] →DS_241+NO ₂ [•]	9,84	-34,57
DS_41+HO(H ₂ O) ₃ [•] →DS_241+NO ₂ [•]	10,28	-36,15

Потрібно відмітити, що перша спроба розрахувати механізм даного процесу зроблена у наближенні SMD/M06-2X/6-311+G(d,p) [71]. Автори дійшли висновку, що найбільш вірогідно процес починається з відщеплення Гідрогену і заміщення нітрогрупи. В продовження дослідження процесу окиснення **DNAN** нами змодельовано початкові стадії взаємодії **DNAN** з гідроксид-радикалом, гідратованим трьома молекулами води для урахування специфічної сольватації.

Початковими стадіями процесу можуть бути заміщення нітрогрупи або метоксигрупи гідроксильною групою і відщеплення Гідрогену від метоксигрупи. Всі процеси мають близькі енергії активації і відрізняються лише стабільністю інтермедіатів. Згідно нашим розрахованим даним, заміщення є двохстадійним

процесом приєднання-відщеплення. У випадку заміщення метоксигрупи утворюється 2,4-динітрофенол (**DNP**). Заміщення нітрогрупи термодинамічно більш вигідно, ніж заміщення метоксигрупи. Утворений нітрит-радикал з'єднується з гідроксид-радикалом, утворюючи нітратну кислоту. Стабільні інтермедіати **DS_2** і **DS_4**, піддаються подальшим перетворенням під дією гідроксид-радикалу. Заміщення нітрогрупи гідроксильною групою в **DS_2** і **DS_4** відбувається легше, ніж заміщення метоксигрупи, з утворенням інтермедіату **DS_24**. Останній піддається атаці гідроксид-радикалу на атом Карбону C1, що приводить до **MC_241**, з наступним відщепленням метоксигрупи. Основним інтермедіатом ранніх стадій процесу деградації **DNAN** під дією гідроксид-радикалу буде гідроксигідрохінон (**DS_241**). Усі стадії розрахованого процесу екзотермічні. Одним із можливих напрямків на першій стадії процесу є відщеплення Гідрогену, яке потребує енергію активації близьку до енергії, необхідної для заміщення нітрогрупи гідроксильною. Але даний напрямок термодинамічно менш вигідний, ніж утворення інтермедіатів **DS_2** і **DS_4**.

Аналіз розрахунків дозволяє прогнозувати, що на початку реакції можливо заміщення метокси- або нітрогруп гідроксильною групою та відщеплення Гідрогену від метоксигрупи. Передбачається, що одними з продуктів ранніх стадій деградації **DNAN** під дією гідроксид-радикалу будуть нітратна кислота, метанол, 2,4-динітрофенол, гідроксигідрохінон. Розраховані дані свідчать про екзотермічність даного процесу (-96,6 ккал/моль). Утворення 2,4-динітрофенолу підтверджено експериментально під час вивчення деградації **DNAN** за допомогою реактиву Фентона [29].

6.2.4 Окиснення RDX

Механізм процесу окиснення нітроаміну **RDX** гідроксид-радикалом змодельовано у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) і наведено на рис. 6.12 [402]. Вільні енергії Гібса окремих стадій зібрані у табл. 6.6.

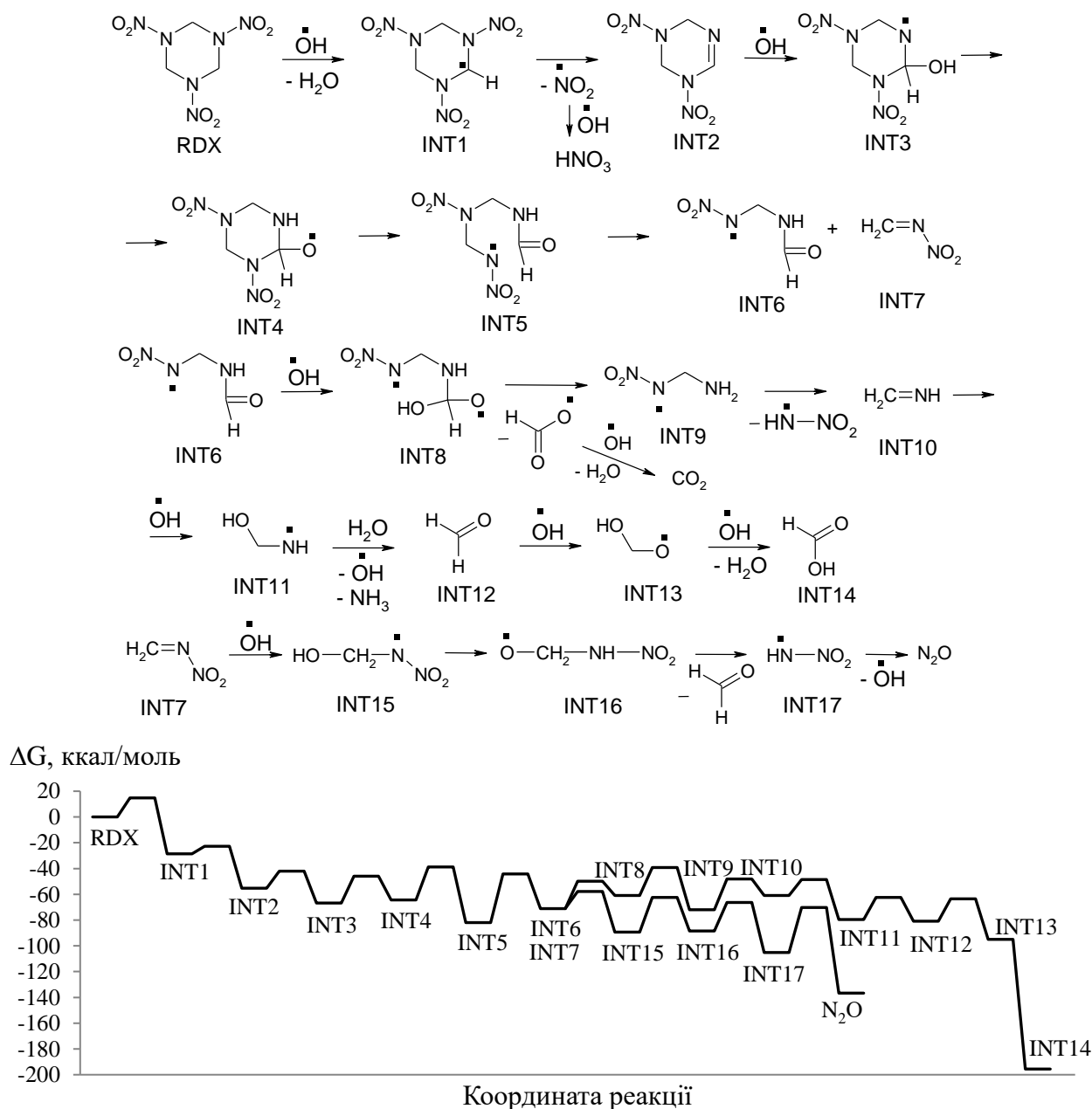


Рис. 6.12 Змодельовані у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) шляхи окиснення **RDX** гідроксид-радикалом, відповідна діаграма вільної енергії Гіббса

Початкова атака гідроксид-радикалом приводить до відщеплення Гідрогену від **RDX** з утворенням інтермедіату **INT1**, який легко втрачає нітрит-радикал і

перетворюється на стабільний **INT2** (рис. 6.12, табл. 6.6). Нітрит-радикал з'єднується з гідроксид-радикалом, утворюючи нітратну кислоту. Останній процес відбувається безбар'єрно з виділенням близько 40 ккал/моль енергії. Інтермедіат **INT2**, в свою чергу, приєднує гідроксид-радикал до атому Карбону циклу з утворенням інтермедіату **INT3**. Перенесення Гідрогену між атомами Оксигену і Нітрогену, що приводить до **INT4**, необхідний для подальшого процесу розкриття циклу з утворенням **INT5**. Розрив зв'язку C-N у **INT5** приводить до утворення двох інтермедіатів **INT6** і **INT7**. Цей етап має найбільший бар'єр активації і є швидкість-лімітуючою стадією усього процесу.

Таблиця 6.6

Розраховані у наближенні РСМ(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) вільні енергії Гіббса активації та вільні енергії Гіббса реакції для окиснення RDX гідроксид-радикалом

Реакція	$\Delta G_{\text{акт.}}$, ккал/моль	$\Delta G_{\text{реак.}}$, ккал/моль
RDX+OH\cdot→INT1+H$_2$O	14,78	-28,58
INT1→INT2+NO$_2$$\cdot$	5,83	-26,74
INT2+OH\cdot→INT3	13,26	-11,55
INT3→INT4	20,87	2,37
INT4→INT5	25,73	-17,52
INT5→INT6+INT7	37,88	10,85
INT6+OH\cdot→INT8	21,35	10,25
INT8→INT9+INT17	21,74	-11,04
INT9→INT10+INT18	23,71	11,02
INT10+OH\cdot→INT11	12,26	-18,75
INT11+H$_2$O→INT12+NH$_3$+OH\cdot	17,22	-1,15
INT12+OH\cdot→INT13	17,17	-14,08
INT13+OH\cdot→INT14(HCOOH)+H$_2$O	-	-100,71
INT7+OH\cdot→INT15	13,35	-18,08
INT15→INT16	26,75	0,73
INT16→INT12+INT17	22,15	-16,72
INT17→N$_2$O+OH\cdot	35,09	-31,45
HCOO\cdot+OH\cdot→CO$_2$+H$_2$O	-	-127,45
NO$_2$$\cdot$+OH$\cdot$→HNO$_3$	-	-39,61

Подальші перетворення **INT6** відбуваються шляхом приєднання гідроксид-радикалу, розриву зв'язку C-N у бірадикальному інтермедіаті **INT8**, розриву зв'язку C-N у **INT9** з утворенням нестабільного **INT10**, який, тим не менш, легко приєднує гідроксид-радикал і перетворюється на стабільний інтермедіат **INT11**. Гідроліз останнього приводить до виділення амоніаку і метаналу, який у дві стадії перетворюється на метанову кислоту. Останній процес характеризується значною екзотермічністю. Радикал HCOO^\bullet , який утворився під час розщеплення **INT8**, підлягає атакі гідроксид-радикалом з відщепленням Гідрогену і утворенням карбон (IV) оксиду. Даний процес є безбар'єрним і високоекзотермічним. Приєднання гідроксид-радикалу до атому Карбону інтермедіату **INT7** приводить до утворення **INT15**, в якому відбувається перенесення Гідрогену між атомами Оксигену і Нітрогену з наступним виділенням метаналу з **INT16**. Інтермедіат **INT17** розщеплюється з виділенням гідроксид-радикалу і утворенням нітроген (I) оксиду.

Згідно розрахованого механізму деградації **RDX** під дією гідроксид-радикалу основними продуктами процесу є нітроген (I) оксид, амоніак, карбон (IV) оксид, нітратна кислота, метанова кислота. Утворення останніх чотирьох сполук підтверджено експериментально [94, 411]. Згідно експериментальних даних [94] близько 35% Нітрогену **RDX** перетворюється на нітрат і амоніак, що узгоджується із запропонованим механізмом. Вцілому процес є екзотермічним.

Висновки до Розділу 6

Результати квантово-хімічних розрахунків процесів окиснення нітросполук синглетним киснем і гідроксид-радикалом у водному середовищі приводять до кращого розуміння поведінки нітроароматичних речовин у довкіллі і можливості застосування процесів окиснення для вилучення даних забруднювачів з навколишнього середовища.

1. Досліджено різні можливі шляхи початкових стадій реакції синглетного кисню з нітроароматичними сполуками. Теоретичні розрахунки показали, що синглетний кисень може привести до деградації **DNAN** і **NTO** у водному

середовищі. Передбачається, що основним шляхом розкладання **DNAN** буде [4+2]-циклоприєднання з подальшим утворенням дієпоксиду та епоксикетону. **NTO** може зазнавати приєднання кисню до атома Карбону подвійного зв'язку C=N з подальшим відщепленням нітрит-радикалу або внутрішньомолекулярним перегрупуванням з утворенням циклічного пероксиду. Реакційна здатність сполук з синглетним киснем відповідає порядку: **DNAN** > **NTO** (аніон) > > **NTO**.

2. Змодельовано процеси деградації нітросполук під дією гідроксид-радикалу. Розраховані результати дозволяють припустити найбільш енергетично вигідний шлях для процесу. Розкладання **DNT** складається з послідовних відщеплень Гідрогену і приєднань гідроксид-радикалу, що проходять через утворення 2,4-динітробензилового спирту, 2,4-динітробензальдегіду і 2,4-динітробензойної кислоти. Подальше заміщення нітро- і карбоксильної груп гідроксильною групою приводить, відповідно, до 2,4-дигідроксибензойної кислоти і 2,4-динітрофенолу. Основними продуктами деградації **NTO** під дією гідроксид-радикалу є карбон (IV) оксид, нітратна кислота, азот. Початкові стадії процесу взаємодії **DNAN** з гідроксид-радикалом приводять до утворення нітратної кислоти, 2,4-динітрофенолу, метанолу, гідроксигідрохінону. Основними продуктами деградації **RDX** під дією гідроксид-радикалу є карбон (IV) оксид, амоніак, нітроген (I) оксид, нітратна кислота, метанова кислота. Реакційний процес окиснення нітросполук гідроксид-радикалом є сильно екзотермічним. Більша частина продуктів реакції підтверджені експериментально. Розуміння механізму процесу деградації нітросполук під дією синглетного кисню та гідроксид-радикалу сприятиме вдосконаленню технологій окиснення для видалення нітросполук з навколишнього середовища.

Основні наукові результати, наведені у Розділі 6, опубліковані у роботах автора [399-402].

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 лугу, 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, змодельовати 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-NO₂. 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-дигідроксibenзойної 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Wildlife toxicity assessments for chemicals of military concern / M.A. Williams, G. Reddy, M.J. Quinn, M.S. Johnson. – Elsevier Science and Technology, 2015. – 722 p.
2. Etnier E. Water quality criteria for hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) / E. Etnier // Regul. Toxicol. Pharmacol. – 1989. – Vol. 9, Is. 2. – P. 147-157.
3. Gong P. Genotoxicity of 2,5-and 2,6-dinitrotoluene as measured by *Tradescantia micronucleus*(Trad-MN)bioassay / Gong P., Kuperman R.G., Sunahara G.I. // Mutat. Res. – 2003. – Vol. 538, Is. 1. – P. 13-18.
4. Plant uptake of explosives from contaminated soil and irrigation water at the former Nebraska Ordnance Plant, Mead Nebraska. Tech. Report EL-97-11 / Price R.A., Pennington J.C., Neumann D. et al. – Vicksburg, MS: U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, 1997. – 63 p.
5. Lipczynska-Kochany E. Degradation of nitrobenzene and nitrophenols by means of advanced oxidation processes in a homogeneous phase: Photolysis in the presence of hydrogen peroxide versus the Fenton reaction / E. Lipczynska-Kochany // Chemosphere. – 1992. – Vol. 24, Is. 9. – P. 1369-1380.
6. 2,4-Dinitrophenol (DNP): A weight loss agent with significant acute toxicity and risk of death / J. Grundlingh, P. Dargan, M. El-Zanfaly, D. Wood // J. Med. Toxicol. – 2011. – Vol. 7, Is. 3 – P. 205-212.
7. Encyclopaedia of Occupational Health and Safety. <http://www.iloencyclopaedia.org/component/k2/179-104-guide-to-chemicals/nitro-compounds-aromatic-health-hazards>. Accessed 16 February 2016.
8. Environmental toxicology and health effects associated with dinitrotoluene exposure / P.B. Tchounwou, D. Newsome, K. Glass et al // Rev. Environ. Health. – 2013. – Vol. 18, Is. 3. – P. 203-229.
9. Bruschweiler B. J. Identification of non-regulated aromatic amines of toxicological concern which can be cleaved from azo dyes used in clothing textiles / B.J. Bruschweiler, S. Kung, D. Burgi // Reg. Toxicol. Pharm. – 2014. – Vol. 69, Is. 2. – P. 263-272.

10. Organic explosives and related compounds / D.H. Rosenblatt, E.P. Burrows, W.R. Mitchell, D.L. Parmer // In: Part G., Hutzinger O. (Eds.), *The Handbook of Environmental Chemistry*. – Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1991. – Vol. 3. – P. 195–234.
11. HSDB Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine, Bethesda, MD. <http://toxnet.nlm.nih.gov>. 3/4/2004.
12. Environmental fate of 2,4-dinitroanisole (DNAN) and its reduced products / J. Hawari, F. Monteil-Rivera, N.N. Perreault et al // *Chemosphere*. – 2015. – Vol. 119. – P. 16–23.
13. Spear R.J. A Preliminary Assessment of 3-Nitro-1,2,4-Triazol-5-One (NTO) as an Insensitive High Explosive / R.J. Spear, C.N. Louey, M.G. Wolfson. – Maribyrnong, Australia: DSTO Materials Research Laboratory, 1989. – 38 p.
14. Urbanski T. Chemistry and technology of explosives / T. Urbanski. – New York, NY: Pergamon Press, 1964. – Vol. 1. – 635 p.
15. Hoffsommer J.C. Hydrolysis of Explosives in Sea Water / J.C. Hoffsommer, J.M. Rosen // *Bul. Environ. Contam. Toxicol.* – 1973. – Vol. 10, Is. 2. – P. 78-79.
16. Emmrich M. Kinetics of the alkaline hydrolysis of 2,4,6-trinitrotoluene in aqueous solution and highly contaminated soils / M. Emmrich // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 33, Is. 21. – P. 3802-3805.
17. Felt D.R. The molecular weight distribution of the final products of TNT-hydroxide reaction. Technical Report ERDC/EL TR-01-16 / D.R. Felt, S.L. Larson, L.D. Hansen. – Vicksburg, MS: US Army Engineer Research and Development Center, 2001. – 16 p.
18. Felt D.R. Kinetics of base-induced 2,4,6-trinitrotoluene transformation, Technical Report ERDC/EL TR-01-17 / D.R. Felt, S.L. Larson, L.D. Hansen. – Vicksburg, MS: US Army Engineer Research and Development Center, 2001. – 17 p.
19. Effect of Treatment pH on the End Products of the Alkaline Hydrolysis of TNT and RDX. Final report ERDC/EL TR-07-4 / J. L. Davis, C.C. Nestler, D.R. Felt,

S.L. Larson. – Vicksburg, MS: US Army Engineer Research and Development Center, 20017. – 32 p.

20. Emmrich M. Kinetics of the alkaline hydrolysis of important nitroaromatic co-contaminants of 2,4,6-trinitrotoluene in highly contaminated soils / M. Emmrich // *Environ. Sci. Technol.* – 2001. – Vol. 35, Is. 5. – P. 874-877.

21. Alkaline Hydrolysis of TNT in Micellar System / S. M. Solyman, S. Shaban, S. Morsy et al // *J. Disp. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 32, Is. 5. – P. 731–736.

22. Mills A. Alkaline hydrolysis of trinitrotoluene, TNT / A. Mills, A. Seth, G. Peters // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 5, Is. 18. – P. 3921–3927.

23. A kinetic model of aqueous-phase alkali hydrolysis of 2,4,6-trinitrotoluene / Bajpai R, D. Parekh, S. Herrmann et al. // *J. Hazard. Mater.* – 2004. – Vol. 106, Is. 1. – P. 55–66.

24. Base hydrolysis of TNT-Based explosives / R.L. Bishop, R.L. Flesner, S.A. Larson, D. A. Bell // *J. Energ. Mater.* – 2000. – Vol. 18, Is. 4. – P. 275-288

25. Saupe A. Alkaline hydrolysis of TNT and TNT in soil followed by thermal treatment of the hydrolysates / A. Saupe, H.J. Garvens, L. Heinze // *Chemosphere.* – 1998. – Vol. 36, Is. 8. – P. 1725-1744.

26. Applicability of alkaline hydrolysis for remediation of TNT-contaminated water / S. Hwang, T. J. Ruff, E. J. Bouwer et al // *Water Res.* – 2005. – Vol. 39, Is. 18. – P. 4503-4511.

27. Alkali hydrolysis of trinitrotoluene / C. Karasch, M. Popovic, M. Qasim, R.K. Bajpai // *Appl. Biochem. Biotechnol.* – 2002. – Vol. 98. – P. 1173-1185.

28. Oh S.-Y. Remediation of Explosive-Contaminated Soils: Alkaline Hydrolysis and Subcritical Water Degradation / S.-Y. Oh, D.-S. Shin // *Soil Sediment. Contam.: Internat. J.* – 2015. – Vol. 24, Is. 2. – P. 157-171.

29. Evaluation of Treatment Technologies for Wastewater from Insensitive Munitions Production. ERDC/EL TR-13-20 / D. Felt, J. L. Johnson, S. Larson et al. – Vicksburg, MS: Environmental Laboratory US Army Engineer Research and Development Center, 2013. – 154 p.

30. Degradation of high energetic and insensitive munitions compounds by Fe/Cu bimetal reduction / A. Koutsospyros, J. Pavlov, J. Fawcett et al // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – Vol. 219. – P. 75– 81.

31. Synthesis of [3-¹⁴C]- and [5-¹⁴C]-labelled 5-nitro-1,2,4-triazol-3-one (NTO) and study of its chemical decomposition/ L. Le Campion, S. de Suzzoni-Dezard, N. Robic et al // *J. Labell. Comp.* – 1999. – Vol. 42, Is. 12. – P. 1203-1213.

32. Blake J. A. Kinetics Studies of Proton Transfer from Phenol to Trinitrobenzyl Anion / J.A. Blake, M.J.B. Evans, K.E. Russell // *Canad. J. Chem.* – 1966. – Vol. 44, Is. 2. – P. 119-124.

33. Bernasconi, C. F. Kinetic and Spectral Study of Some Reactions of 2,4,6-Trinitrotoluene in Basic Solution. I Deprotonation and Janovsky Complex Formation / C.F. Bernasconi // *J. Org. Chem.* – 1971. – Vol. 36, Is. 12. – P. 1671-1679.

34. Buncl E. Rationalizing the regioselectivity in polynitroarene anionic sigma - adduct formation. Relevance to nucleophilic aromatic substitution / E. Buncl, J.M. Dust, F. Terrier // *Chem. Rev.* – 1995. – Vol. 95. – P. 2261-2280,.

35. Thorn K.A. Alkaline Hydrolysis/Polymerization of 2,4,6-Trinitrotoluene: Characterization of Products by ¹³C and ¹⁵N NMR / K.A. Thorn, P.G. Thorne, L.G. Cox // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 38, Is. 7. – P. 2224-2231.

36. Potential for Biodegradation of the Alkaline Hydrolysis End Products of TNT and RDX. ERDC/EL TR-07-25 / D. R. Felt, J. L. Davis, S. L. Larson, C. C. Nestler Vicksburg, MS: US Army Engineer Research and Development Center, 2007. – 78 p.

37. Felt D.R. UV-Vis spectroscopy of 2,4,6-trinitrotoluene-hydroxide reaction. ERDC/EL TR-02-22. Final/Technical Report / D.R. Felt, S.L. Larson, E.J. Valente. – Vicksburg, MS: U.S. Army Engineer Research and Development Center, Environmental Laboratory, 2002. – 73 p.

38. Hwang S. Comparative assessment of nucleophilic alkaline hydrolysis for remediation of high explosives-contaminated groundwater / S. Hwang, K. Min, J.L. Davis // *Environ. Eng. Res.* – 2004. – Vol. 9, Is. 1. – P. 13-22.

39. The Reaction of 2,4,6-Trinitrotoluene and 2,4,6-Trinitrotoluene-d₃ with Sodium Isopropoxide in Isopropyl Alcohol / E. Buncl, A.R. Norris, K.E. Russell et al // *Can. J. Chem.* – 1974. – Vol. 52, Is. 9. – P. 1750-1759.

40. Kinetic and Equilibrium Studies of the Reactions of 2,4,6-Trinitrotoluene and 2,4,6-Trinitrotoluene-d₃ with Sodium and Potassium t-Butoxide in t-Butanol / E. Buncl, A.R. Norris, K.E. Russell, H. Wilson // *Can. J. Chem.* – 1974. – Vol. 52, Is. 12. – P. 2306-2315.

41. Flow nuclear magnetic resonance investigation of the transient and stable species formed by the attack of alkoxide ions on 2,4,6-trinitrotoluene / C.A. Fyfe, C.D. Malkiewich, S.W.H. Damji, A.R. Norris // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. – Vol. 98, Is. 22. – P. 6983-6988.

42. Lime Treatment of 2,4,6-trinitrotoluene contaminated soils: proof of concept study. ERDC/EL TR-03-15. Final/Technical Report / L.D. Hansen, S.L. Larson, J.L. Davis, et al. – Vicksburg, MS: U.S. Army Engineer Research and Development Center, Environmental Laboratory, 2003. – 20 p.

43. Kinetic study of the reaction of ethoxide ion with 2,4,6-trinitrotoluene and 2,4,6-trinitrotoluene-d₃ / E. Buncl, A.R. Norris, K.E. Russell, R. Tucker // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – Vol. 94, Is. 5. – P. 1646-1649.

44. Different Mechanisms of Alkaline and Enzymatic Hydrolysis of the Insensitive Munition Component 2,4-Dinitroanisole Lead to Identical Products / B.A. Ulrich, M. Palatucci, J. Bolotin et al // *Environ. Sci. Technol. Lett.* – 2018. – Vol. 5, Is. 7. – P. 456-461.

45. Hwang H-M. Phototransformation of 2,4-dichloroaniline in a surface freshwater environment: effects on microbial assemblages / H-M. Hwang, D. McCullum, L. Slaughter // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* – 1998. – Vol. 60, Is. 1. – P. 81-87.

46. Andrews C.C. The effects of ultraviolet light on TNT in aqueous solutions. Report WQEC/C 75-197 (AD-B008175) / C.C. Andrews, J.L. Osmon. – Crane, IN: Weapons Quality Engineering Center, 1975. – 14 p.

47. Mabey W.R. Photolysis of nitroaromatics in aquatic systems. I. 2,4,6-trinitrotoluene / W.R. Mabey, D. Tse, A. Baraze, T. Mill // *Chemosphere*. – 1983. – Vol. 12, Is. 1. – P. 3-16.

48. Environmental Fate Studies on Certain Munition Wastewater Constituents – Phase IV. Lagoon Model Studies, Report ADA 138550 / R.J. Spangord, T. Mill, P. Chou, et al. – Menlo Park, CA: SRI International, 1983. – 197 p.

49. Photochemical and microbial degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in a freshwater environment / H-M. Hwang, L.F. Slaughter, S.M. Cook, H. Cui // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* – 2000. – Vol. 65, Is. 2. – P. 228-235.

50. Effect of photosensitizer riboflavin on the fate of 2,4,6-trinitrotoluene in a freshwater environment / H. Cui, H.-M. Hwang, S. Cook, K. Zeng, // *Chemosphere*. – 2001. – Vol. 44, Is. 4. – P. 621-625.

51. Andrews C.C. Photooxidative treatment of TNT contaminated wastewaters. Report WQEC/C 80-137 (AD-A084684) / C.C. Andrews. – Crane, IN: Weapons Quality Engineering Center, 1980. – 54 p.

52. Schmelling D. C. Photocatalytic transformation and mineralization of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in TiO₂ slurries / D. C. Schmelling, K. A. Gray // *Water Res.* – 1995. – Vol. 29, Is. 12. – P. 2651–2662.

53. Schmelling, D.C. The influence of solution matrix on the photocatalytic degradation of TNT in TiO₂ slurries / D.C. Schmelling, K.A. Gray, P.V. Kamat // *Water Res.* – 1997. – Vol. 31, Is. 6. – P. 1439-1447.

54. Carp O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide / O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller // *Prog. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 32, Is. 1. – P. 33-177.

55. Juhasz A. Explosives: fate, dynamics, and ecological impact in terrestrial and marine environments / A. Juhasz, R. Naidu // *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* – 2007. – Vol. 191. – P. 163–215.

56. Noss C. I. Tertiary Treatment of Effluent from Holston AAP (Army Ammunition Plant) Industrial Liquid Waste Treatment Facility. 4. Ultraviolet Radiation and Hydrogen Peroxide Studies: TNT, RDX, HMX, TAX, and SEX. Technical Report 8308 / C. I. Noss,

R. H. Chyrek. – Dover, NJ: US Army armament research and development center, 1984. – 30 p.

57. Soils contaminated with explosives: environmental fate and evaluation of state-of-the-art remediation processes. IUPAC technical report / D. Kalderis, A. Juhasz, R. Boopathy, S. Comfort // *Pure Appl. Chem.* – 2011. – Vol. 83, Is. 7. – P. 1407–1484.

58. Burlinson N.E. Photochemistry of TNT: investigation of the ‘pink water’ problem. Rep. No. NOLTR 73-172 (AD-76970) / N.E. Burlinson, L.A. Kaplan, C.E. Adams – White Oak, Silver Spring, MD: Naval Ordnance Laboratory, 1973. – 14 p.

59. Kaplan L.A. Photochemistry of TNT: investigation of the ‘pink water’ problem. Part 2. Rep. No NSWC/WOL/75- 152 (AD-A020072) / L.A. Kaplan, N.E. Burlinson, M.E. Sitzmann. – Silver Spring, MD: Naval Surface Weapons Center, 1975. – 14 p.

60. Photolysis of 2,4,6-trinitrotoluene in seawater and estuary water: Impact of pH, temperature, salinity, and dissolved organic matter / D.J. Luning Prak, J.E.T. Breuer, E.A. Rios et al // *Mar. Pollut. Bull.* – 2017. – Vol. 114, Is. 2. – P. 977-986.

61. Wang Z. Photocatalytic mineralization of 2,4,6-trinitrotoluene in aqueous suspensions of titanium dioxide / Z. Wang, C. Kotal // *Chemosphere.* – 1995. – Vol. 30, Is. 6. – P. 1125-1136.

62. O’Sullivan D.W. Photolysis of 2,4-Dinitrotoluene and 2,6-Dinitrotoluene in Seawater / D.W. O’Sullivan, J.R. Denzel, D.J. Luning Prak // *Aquat. Geochem.* – 2010. – Vol. 16, Is. 3. – P. 491–505.

63. Ho P.C. Degradation Mechanism of 2,4-Dinitrotoluene in Aqueous Solution (Photooxidation Studies) / P.C. Ho // Maryland: Department of the Army U.S. Army Toxic and Hazardous Materials Agency Aberdeen Proving Ground, 1984. – 44 p.

64. Ho P.C. Photooxidation of 2,4-Dinitrotoluene in Aqueous Solution in the Presence of Hydrogen Peroxide / P.C. Ho // *Environ. Sci. Technol.* – 1986. – Vol. 20, Is. 3. – P. 260-267.

65. Photodegradation kinetics of insensitive munitions constituents nitroguanidine, nitrotriazolone, and dinitroanisole in natural waters / L. C. Moores, S. J. Jones, G. W. George et al // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 2020. – Vol. 386. – P. 112094.

66. Photochemical Transformation of the Insensitive Munitions Compound 2,4-Dinitroanisole / B. Rao, W. Wang, Q. Cai et al // *Sci. Total. Environ.* – 2013. – Vol. 443. – P. 692-699.

67. Halasz A. New insights into the photochemical degradation of the insensitive munition formulation IMX-101 in water / A. Halasz, J. Hawari, N. N. Perreault // *Environ. Sci. Technol.* – 2018. – Vol. 52, Is. 2. – P. 589-596.

68. Dissolution of NTO, DNAN, and Insensitive Munitions Formulations and Their Fates in Soils. ERDC/CRREL TR-14-23 / K. Dontsova, S. Taylor, R. Pesce-Rodriguez et al. – Hanover, NH: U.S. Army Engineer Research and Development Center (ERDC), 2014. – 77 p.

69. Advanced Oxidation Process for DNAN Using UV/H₂O₂ // H. Su, C. Christodoulatos, B. Smolinski et al // *Eng.* – 2019. – Vol. 5. – P. 849–854.

70. Photo-degradation of 2,4-dinitroanisole (DNAN): An emerging munitions compound / S. Taylor, M. E. Walsh, J. B. Becher et al // *Chemosphere.* – 2017. – Vol. 167. – P. 193-203.

71. Theoretical insight into reaction mechanisms of 2,4-dinitroanisole with hydroxyl radicals for advanced oxidation processes / Y. Zhou, X. Liu, W. Jiang, Y. Shu // *J. Mol. Model.* – 2018. – Vol. 24, Is. 2:44.

72. Photo-transformation of aqueous nitroguanidine and 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one: Emerging munitions compounds // J. B. Becher, S. A. Beal, S. Taylor et al // *Chemosphere.* – 2019. – Vol. 228. – P. 418-426.

73. Degradation of 3-nitro-1, 2, 4-triazole-5-one (NTO) in wastewater with UV/H₂O₂ oxidation / A. Terracciano, C. Christodoulatos, A. Koutsospyros et al // *Chem. Eng. J.* – 2018. – Vol. 357. – P. 481-491.

74. Le Campion L. Photocatalytic degradation of 5-nitro-1,2,4-triazol-3-one NTO in aqueous suspension of TiO₂. Comparison with Fenton oxidation / L. Le Campion, C. Giannotti, J. Ouazzani // *Chemosphere.* – 1999. – Vol. 38. – P. 1561-1570.

75. Li Z.M. Destruction of 2,4,6-trinitrotoluene by Fenton oxidation / Z.M. Li, S.D. Comfort, P.J. Shea // *J. Environ. Qual.* – 1997. – Vol. 26, Is. 2. – P. 480-487.

76. Li Z. Nitrotoluene destruction by UV-catalyzed Fenton oxidation / Z. Li, P. Shea, S. Comfort // *Chemosphere*. – 1998. – Vol. 36, Is. 8. – P. 1849–1865.

77. Liou M.-J. Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes / M.-J. Liou, M.-C. Lu, J.-N. Chen // *Water Research*. – 2003. – Vol. 37, Is. 13. – P. 3172–3179.

78. Studies on photo-degradation of 2,4-dinitrotoluene in aqueous phase / S. M. Celin, M. Pandit, J.C. Kapoor, R.K. Sharma // *Chemosphere*. – 2003. – Vol. 53, Is. 1. – P. 63–69

79. Oxidation of TNT by photo-Fenton process / M.-J. Liou, M.-C. Lu, J.-N. Chen // *Chemosphere*. – 2004. – Vol. 57. – P. 1107–1114.

80. Chen W. S. Mineralization of dinitrotoluenes and trinitrotoluene of spent acid in toluene nitration process by Fenton oxidation / W. S. Chen, C. N. Juan, K. M. Wei // *Chemosphere*. – 2005. – Vol. 60, Is. 8. – P. 1072–1079.

81. TNT oxidation by Fenton reaction: Reagent ratio effect on kinetics and early stage degradation pathways / K. Ayoub, S. Nelieu, E.D. van Hullebusch et al // *Chem. Eng. J.* – 2011. – Vol. 173, Is. 2. – P. 309–317.

82. A DFT Study Toward the Reaction Mechanisms of TNT With Hydroxyl Radicals for Advanced Oxidation Processes / X. He, Q. Zeng, Y. Zhou et al // *J. Phys. Chem. A.* – 2016. – Vol. 120, Is. 20. – P. 3747-3753.

83. Mohanty N.R. Oxidation of 2,4-dinitrotoluene using Fenton's reagent: Reaction mechanisms and their practical applications / N.R. Mohanty, I.W. Wei // *Hazard. Waste Hazard. Mater.* – 1993. – Vol. 10, Is. 2. – P. 171–183.

84. Fenton oxidation of 2,4- and 2,6-dinitrotoluene and acetone inhibition / Y. He, B. Zhao, J.B. Hughes, S.S. Han // *Front Environ. Sci. Engin. China.* – 2008. – Vol. 2, Is. 3. – P. 326–332.

85. A pilot-scale assessment of peroxone oxidation for potential treatment of three contaminated groundwaters at the Rocky Mountain Arsenal, Commerce City, Colorado. TR SERDP-98-7 / M.E. Zappi, E.C. Fleming, T. Miller et al. – Vicksburg, MS: US Army Corps of Engineers Waterways Experiment Station, 1998. – 59 p.

86. Oh S.-Y. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron / S.-Y. Oh, S.-G. Kang, P. C. Chiu // *Sci. Tot. Environ.* – 2010. – Vol. 408, Is. 16. – P. 3464–3468.

87. UV-activated persulfate oxidation of the insensitive munitions compound 2,4-dinitroanisole in water: Kinetics, products, and influence of natural photoinducers / Y. Yang, Y. Ji, P. Yang et al // *J Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2018. – Vol. 360. – P. 188–195.

88. Electrochemical Method Applicable to Treatment of Wastewater from Nitrotriazolone Production / L. Wallace, M. Cronin, A. Day, D. Buck // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 43, Is. 6. – P. 1993-1998.

89. Vasilyeva G.K. Catalytic oxidation of TNT by activated carbon / G.K. Vasilyeva, V.D. Kreslavski, P.J. Shea // *Chemosphere.* – 2002. – Vol. 47, Is. 3. P. 311–317.

90. Removal of TNT and RDX from water and soil using iron metal / L. S. Hundal, J. Singh, E. L. Bier et al // *Environ. Pollut.* – 1997. – Vol. 97, Is. 1. – P. 55–64.

91. Effect of adsorption to elemental iron on the transformation of 2,4,6-trinitrotoluene and hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine in solution / S.-Y. Oh, D.K. Cha, B.J. Kim, P.C. Chiu // *Environ. Toxicol. Chem.* – 2002. – Vol. 21, Is. 7. – P. 1384-1389.

92. Tratnyek P.G. Kinetics of reduction of TNT by iron metal / P.G. Tratnyek, R. Miehr, J.Z. Bandstra. In *Ground water quality: Natural and Enhanced Restoration of Groundwater*, S.F. Thornton, S.E. Oswald, Eds., Sheffield, UK: International Association of Hydrological Science, 2002. – P. 427-434.

93. Zhang X. 2,4,6-Trinitrotoluene reduction kinetics in aqueous solution using nanoscale zero-valent iron / X. Zhang, Y. Lin, Z. Chen // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 165, Is. 1–3. – P. 923-927.

94. Degradation of Energetic Compounds Using Zero-Valent Iron (ZVI). ESTCP Project WP-200524 / B.J. Kim, D.K. Cha, P.C. Chiu, S.-Y. Oh // Vicksburg, MS: Engineering Research Laboratory (CERL), 2012. – 105 p.

95. Agrawal A. Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal / A. Agrawal, P. G. Tratnyek // *Environ. Sci. Technol.* – 1996. – Vol. 30, Is. 1. – P. 153-160.
96. A sequential zero valent iron and aerobic biodegradation treatment system for nitrobenzene / L.S. Bell, J.F. Devlin, R.W. Gillham, P.J. Binning // *J. Contam. Hydrol.* – 2003. – Vol. 66. – P. 201-217.
97. Oh S.-Y. Graphite-Mediated Reduction of 2,4-Dinitrotoluene with Elemental Iron / S.-Y. Oh, D. K. Cha, P. C. Chiu // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. – Vol. 36, Is. 10. – P. 2178-2184.
98. 2,4-Dinitrotoluene (DNT) and 2, 4, 6-Trinitrotoluene (TNT) removal kinetics and degradation mechanism using zero valent iron-silica nanocomposite / N. Shukla, V. Gupta, A.S. Rawat et al // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2018. – Vol. 6, Is. 4. – P. 5196-5203.
99. Characteristics and products of the reductive degradation of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) and 2,4-dinitroanisole (DNAN) in a Fe-Cu bimetal system / E. Kitcher, W. Braida, A. Koutsospyros et al // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* – 2017. – Vol. 24, Is. 3. – P. 2744-2753.
100. Alessi D. Reduction of 2,4,6-Trinitrotoluene and Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine by Hydroxyl-Complexed Fe(II) / D. Alessi, T. Grundl // *J. Environ. Eng.* – 2008. – Vol. 134, Is. 12. – P. 937-943.
101. Complete Reduction of TNT and Other (Poly)nitroaromatic Compounds under Iron-Reducing Subsurface Conditions // T.B. Hofstetter, C.G. Heijman, S.B. Haderlein et al // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 33, Is. 9. – P. 1479-1487.
102. Oh S.Y. Reductive transformation of 2,4,6-trinitrotoluene, hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, and nitroglycerin by pyrite and magnetite / S.Y. Oh, P.C. Chiu, D.K. Cha // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 158, Is. 2. – P. 652-655.
103. Nefso E.K. Degradation kinetics of TNT in the presence of six mineral surfaces and ferrous iron / E.K. Nefso, S.E. Burns, C.J. McGrath // *J. Hazard. Mater.* – 2005. – Vol. B123, Is. 1-3. – P. 79–88.

104. Cheng J. Abiotic reduction of 2,4-dinitrotoluene in the presence of sulfide minerals under anoxic conditions / J. Cheng, M.T. Suidan, A.D. Venosa // *Water Sci. Technol.* – 1996. – Vol. 34, Is. 10. – P. 25-33.

105. Iron and Electron Shuttle Mediated (Bio)degradation of 2,4-Dinitroanisole (DNAN) / J. Niedzwiecka, S. Drew, M. Schlautman, et al // *Environ. Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 51. – P. 10729-10735.

106. Abiotic reduction of new insensitive munition compounds by sulfate green rust / R. Khatiwada, R.A. Root, L. Abrell et al // *Environ. Chem.* – 2017. – Vol. 15, Is. 5. – P. 259-266.

107. Chua C.K. Reduction Pathways of 2,4,6-Trinitrotoluene: An Electrochemical and Theoretical Study / C.K. Chua, M. Pumera, L. Rulisek // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116, Is. 6. – P. 4243–4251.

108. Jolas, J.L. Reduction of 2,4-dinitrotoluene with graphite and titanium mesh cathodes / J.L. Jolas, S.O. Pehkonen, S.W. Maloney // *Water Environ. Res.* – 2000. – Vol. 72, Is. 2. – P. 179–188.

109. Rodgers J.D. Electrochemical treatment of 2,4,6-trinitrotoluene and related compounds / J.D. Rodgers, N.J. Bunce // *Environ. Sci. Technol.* – 2001. – Vol. 5, Is. 2. – P. 406–410.

110. Electrochemical pilot scale study for reduction of 2,4-DNT / R. Doppalapudi, D. Palaniswamy, G. Sorial, S. Maloney // *Water Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 47, Is. 9. – P. 173-178.

111. Electrochemical Reduction of 2,4-Dinitrotoluene in Aprotic and pH Buffered Media / E.J. Olson, W.C. Isley, III, J.E. Brennan et al // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119, Is. 23. – P. 13088–13097.

112. Cronin M. Electrochemical remediation produces a new high-nitrogen compound from NTO wastewaters / M.P. Cronin, A.I. Day, L. Wallace // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – Vol. 149, Is. 2. – P. 527–531.

113. Electrochemical Reduction of Nitrotriazoles in Aqueous Media as an approach to the Synthesis of New Green Energetic Materials / L. Wallace, C. Underwood, A. Day, D. Buck // *New J. Chem.* – 2011. – Vol. 35, Is. 12. – P. 2894-2901.

114. McCormick N.G. Microbial transformation of 2,4,6-trinitrotoluene and other nitroaromatic compounds / N.G. McCormick, F.F. Feeherry, H.S. Levinson // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1976. – Vol. 31, Is. 6. – P. 949-958,

115. Liu D. Identification of nitroso compounds from biotransformation of 2,4-dinitrotoluene / D. Liu, K. Thomson, C. Anderson // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1984. – Vol. 47, Is. 6. – P. 1295-1298.

116. Ahmad F. Anaerobic Transformation of TNT by *Clostridium* / F. Ahmad, J.B. Hughes. – In *Biodegradation of Nitroaromatic Compounds and Explosives*, Spain J.C., Hughes J.B., Knackmuss H.-J., Eds, Boca Raton, FL: CRC Press, 2019. – P. 185-212.

117. Mini-review: Microbial degradation of explosives: biotransformation versus mineralization / Hawari J., Beaudet S., Halasz A. et al // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2000. – Vol. 54, Is. 5. – P. 605-618.

118. Hawari J. Microbial Degradation of Explosives / J. Hawari, A. Halasz. In *The Encyclopedia of Environmental Microbiology*, Bitton, G., Ed., Amsterdam, Netherlands: John Wiley & Sons Ltd., 2002.

119. Kaplan D.L. Thermophilic Biotransformations of 2,4,6-Trinitrotoluene under Simulated Composting Conditions / D.L. Kaplan, A.M. Kaplan // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1982. – Vol. 44, Is. 2. – P. 757-760.

120. Rieger P.-G. Basic knowledge and perspectives on biodegradation of 2,4,6-trinitrotoluene and related nitroaromatic compounds in contaminated soil / P.-G. Rieger, H.-J. Knackmuss. In *Biodegradation of nitroaromatic compounds*, Spain J.C. Ed., New York, NY: Plenum Press, 1995. – P. 1-18,

121. Preuss A. Anaerobic transformation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) / A. Preuss, J. Fimpel, G. Diekert // *Arch. Microbiol.* – 1993. – Vol. 159. – P. 345-353.

122. Characterization of metabolites in the biotransformation of 2,4,6-trinitrotoluene with anaerobic sludge: role of triaminotoluene / J. Hawari, A. Halasz, L. Paquet et al // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1998. – Vol. 64, N 6. – P. 2200-2206.

123. Aerobic Biotransformation of 2,4-Dinitroanisole in Soil and Soil *Bacillus* sp. / N. Perreault, D. Manno, A. Halasz et al // *Biodegradation.* – 2012. – Vol. 23, Is. 2. – P. 287-295.

124. Pathways of reductive 2,4-dinitroanisole (DNAN) biotransformation in sludge / C. Olivares, J. Liang, L. Abrell et al // *Biotechnol. Bioeng.* – 2013. – Vol. 110, Is. 6. – P. 1595–1604.

125. Le Campion L. Microbial Remediation of NTO in Aqueous Industrial Wastes / L. Le Campion, A. Vandais, J. Oazzani // *FEMS Microbiol. Lett.* – 1999. – Vol. 176, Is. 1. – P. 197-203.

126. Richard T. Biodegradation of IMX-101 Explosive Formulation Constituents: 2,4-Dinitroanisole (DNAN), 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO), and Nitroguanidine / T. Richard, J. Weidhaas // *J. Hazard. Mater.* – 2014. – Vol. 280. – P. 372-379.

127. Biotransformation and degradation of the insensitive munitions compound, 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one, by soil bacterial communities / M.J. Krzmarzick, R. Khatiwada, C.I. Olivares et al // *Environ. Sci. Technol.* – 2015. – Vol. 49, Is. 9. – P. 5681–5688.

128. Transformation pathway of 2,4,6-trinitrotoluene by *Escherichia coli* nitroreductases and improvement of activity using structure-based mutagenesis / J. Bai, J. Yang, P. Liu, Q. Yang // *Process Biochem.* – 2015. – Vol. 50, Is. 5. – P. 705–711.

129. Kovacic P. Nitroaromatic compounds: Environmental toxicity, carcinogenicity, mutagenicity, therapy and mechanism / P. Kovacic, R. Somanathan // *J. Appl. Toxicol.* – 2014. – Vol. 34, Is. 8. – P. 810–824.

130. Salazar-Salinas, K. Energetics and Vibronics Analyses of the Enzymatic Coupled Electron–Proton Transfer From NfsA Nitroreductase to Trinitrotoluene / K. Salazar-Salinas, J. M. Seminario // *IEEE Transactions on Nanotechnology.* – 2010. – Vol. 9, Is. 5. – P. 543–553.

131. Pennington J.C. Adsorption and desorption of 2,4,6-trinitrotoluene by soils // J.C. Pennington, W.H. Patrick // *J. Environ. Qual.* – 1990. – Vol. 19, Is. 3. – P. 559-567.

132. Wardman P. Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution / P. Wardman // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1989. – Vol. 18. – P. 1637-1755.

133. Estimation of single-electron reduction potentials (E^1_7) of nitroaromatic compounds according to the kinetics of their single-electron reduction by flavoenzymes / J. Sarlauskas, H. Nivinskas, Z. Anusevicius, et al // *CHEMIJA.* –2006. – T. 17, Is. 1. – P. 31–37.

134. Riahi S. Calculation of Standard Electrode Potential and Study of Solvent Effect on Electronic Parameters of Anthraquinone-1- carboxylic Acid / S. Riahi, S. Eynollahi, M.R. Ganjali // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2009. – Vol. 4, Is. 8. – P. 1128-1137.

135. Calculated electron affinities and redox E^0 values of polypyridinic derivatives / R. Benassi, P. Ferrarini, C. Fontanesi et al // *J. Electroanal. Chem.* –2004. – Vol. 564. – P. 231-237.

136. Busch M.S. One-Electron Reduction Potential for Oxygen- and Sulfur-Centered Organic Radicals in Protic and Aprotic Solvents / M.S. Busch, E.-W. Knapp // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127, Is. 45. – P. 15730-15737.

137. Li X.-L. Theoretical study of reduction potentials of substituted flavins / X.-L. Li, Y. Fu // *J. Mol. Struct.* – 2008. – Vol. 856, Is. 1. – P. 112-118.

138. Patterson E.V. Reductive Dechlorination of Hexachloroethane in the Environment: Mechanistic Studies via Computational Electrochemistry / E.V. Patterson, C.J. Cramer, D.G. Truhlar // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 123, Is. 9. – P. 2025-2031.

139. Winget P. Computation of equilibrium oxidation and reduction potentials for reversible and dissociative electron-transfer reactions in solution / P. Winget, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, // *Theor. Chem. Acc.* – 2004. – Vol. 112. – P. 217-227.

140. Density Functional Theory Study of the β -Carotene Radical Cation and Deprotonated Radicals / Y. Gao, A.L. Focsan, Y.Y. Li, L.D. Kispert // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – Vol. 110, Is. 48. – P. 10091-10097.

141. Mehta N. Theoretical Determination of the Standard Reduction Potentials of Pheophytin-*a* in *N,N*-Dimethyl Formamide and Membrane / N. Mehta, S.N. Datta // J. Phys. Chem. B. – 2007. – Vol. 111, Is. 25. – P. 7210-7217.

142. Calculation of two-electron reduction potentials for some quinone derivatives in aqueous solution using Moller–Plesset perturbation theory / M. Namazian, S. Siahrostami, M.R. Noorbala, M.L. Coote // J. Mol. Struct. – 2006. – Vol. 759, Is. 1. – P. 245-247.

143. Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Simulations of One- and Two-Electron Reduction Potentials of Flavin Cofactor in Water, Medium-Chain Acyl-CoA Dehydrogenase, and Cholesterol Oxidase / S. Bhattacharyya, M.T. Stankovich, D.G. Truhlar, J. Gao // J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 111, Is. 26. – P. 5729-5742.

144. Namazian M. Accurate Calculation of Absolute One-Electron Redox Potentials of Some *para*-Quinone Derivatives in Acetonitrile/ M. Namazian, M.L. Coote // J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 111, Is. 30. – P. 7227-7232.

145. Sorption of high explosives to water-dispersible clay: influence of organic carbon, aluminosilicate clay, and extractable iron / K.M. Dontsova, C. Hayes, J.C. Pennington, B. Porter // J. Environ. Qual. – 2009. – Vol. 38, Is. 4. – P. 1458-1465.

146. Sposito G. The Surface Chemistry of Natural Particles / G. Sposito. Oxford University Press: New York, 2004. – 256 p.

147. Thorn K.A. ¹⁵N NMR investigation of the covalent binding of reduced TNT amines to soil humic acid, model compounds, and lignocellulose / K.A. Thorn, K.R. Kennedy // Environ. Sci. Technol. – 2002. – Vol. 36, Is. 17. – P. 3787-3796.

148. Elovitz M.S. Sediment-mediated reduction of 2,4,6-trinitrotoluene and fate of the resulting aromatic (poly)amines / M.S. Elovitz, E.J. Weber // Environ. Sci. Technol. – 1999. – Vol. 33, Is. 15. – P. 2617-2625.

149. Haderlein S.B. Environmental processes influencing the rate of abiotic reduction of nitroaromatic compounds in the subsurface / S.B. Haderlein, R.P. Schwarzenbach. In: Spain J.C. (ed) Biodegradation of nitroaromatic compounds. Springer Science and Business Media, New York, 1995. – P. 199-225.

150. Adsorption of novel insensitive munitions compounds at clay mineral and metal oxide surfaces / B.R. Linker, R. Khatiwada, N. Perdrial et al // *Environ. Chem.* – 2015. – Vol. 12, Is. 1. – P. 74-84.

151. Adsorption and attenuation behavior of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) in eleven soils / N. Mark, J. Arthur, K. Dontsova et al // *Chemosphere* – 2016. – Vol. 144. – P. 1249-1255.

152. Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays / S.A. Boyd, G.Y. Sheng, B.J. Teppen, C.J. Johnston // *Environ. Sci. Technol.* – 2001. – Vol. 35, Is. 21. – P. 4227-4234.

153. Haderlein S.B. Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals / S.B. Haderlein, K.W. Weissmahr, R.P. Schwarzenbach // *Environ. Sci. Technol.* – 1996. – Vol. 30, Is. 2. – P. 612–622.

154. Zhang L.C. Adsorption of phenanthrene and 1,3-dinitrobenzene on cation-modified clay minerals / L.C. Zhang, L. Luo, S.Z. Zhang // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 2011. – Vol. 377, Is. 1-3. – P. 278-283.

155. Adsorption and oxidation of 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one (NTO) and its transformation product (3-amino-1,2,4-triazole-5-one, ATO) at ferrihydrite and birnessite surfaces / R. Khatiwada, L. Abrell, G. Li et al // *Environ. Pollut.* – 2018. – Vol. 240. – P. 200-208.

156. Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in cocultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia / J.A. Field, A.J.M. Stams, M. Kato, G. Schraa // *Antonie Van Leeuwenhoek International Journal of General and Molecular Microbiology* – 1995. – Vol. 67. – P. 47-77.

157. Reduction of nitroaromatic compounds by NAD(P)H: quinone oxidoreductase (NQO1): the role of electron-accepting potency and structural parameters in the substrate specificity / L. Miseviciene, Z. Anusevicius, J. Sarlauskas, N. Cenas // *Acta Biochim. Pol.* – 2006. – Vol. 53, Is. 3. – P. 569-576.

158. Essington M.E. Adsorption of antimonate, phosphate, and sulfate by manganese dioxide: competitive effects and surface complexation modeling / M.E. Essington, K.A. Vergeer // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 2015. – Vol. 79, Is. 3. – P. 803-814.

159. Structure activity relationships for rates of aromatic amine oxidation by manganese dioxide / A.J. Salter-Blanc, E.J. Bylaska, M.A. Lyon et al // *Environ. Sci. Technol.* – 2016. – Vol. 50, Is. 10. – P. 5094-5102.

160. Chorover J. Zero-charge Points. *Encyclopedia of Soils in the Environment* / J. Chorover. Elsevier, Oxford, UK, 2005. – pp. 367-373.

161. Smith M.W. NTO-based Explosive Formulations: a Technology Review / M.W. Smith, M.D. Cliff. DTSO Aeronautical Maritime Research Laboratory, Australia, Melbourne, 1999. – 52 p.

162. Trivedi P. Lead sorption onto ferrihydrite. 1. A macroscopic and spectroscopic assessment / P. Trivedi, J.A. Dyer, D.L. Sparks // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 37, Is. 5. – P. 908-914.

163. Essington M.E. *Soil and Water Chemistry: an Integrative Approach* / M.E. Essington. CRC Press, Boca Raton, FL, 2015. – 656 p.

164. Natural attenuation of explosives / M.V. Cattaneo, J.C. Pennington, J.M. Brannon et al. in *Remediation Engineering of Contaminated Soils*. Ed. D.L. Wise, D.J. Trantolo, E.J. Cichon et al. Marcel Dekker, New York, NY, 2000. – pp 949-970.

165. Laboratory and field scale evaluation of geochemical controls on groundwater transport of nitroaromatic ammunition residues / K.W. Weissmahr, M. Hildenbrand, R.P. Schwarzenbach, S.B. Haderlein // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 33, Is. 15. – P. 2593–2600.

166. Fate and transport of high explosives in a sandy soil: adsorption and desorption / H. Yamamoto, M.C. Morley, G.E. Jr. Speitel, J. Clausen // *Soil Sediment. Contam.* – 2004. – Vol. 13, Is. 5. – P. 361-379.

167. Trinitrotoluene and metabolites binding to humic acid / A.Z. Li, K.A. Marx, J. Walker, D.L. Kaplan // *Environ. Sci. Technol.* – 1997. – Vol. 31, Is. 2. – P. 584–589.

168. Eriksson J. Binding of 2,4,6-trinitrotoluene and its degradation products in a soil organic matter two-phase system / J. Eriksson, U. Skyllberg // *J. Environ. Qual.* – 2001. – Vol. 30, Is. 6. – P. 2053–2061.

169. Spain J.C. Biodegradation of nitroaromatic compounds and explosives / J.C. Spain, J.B. Hughes, H.J. Knackmuss. Lewis Publishers, 2000. – 456 p.

170. Brannon J.M. Environmental fate and transport process descriptors for explosives. Final report for Strategic Environmental Research and Development Program. ERDC/EL TR-02-10. U.S. Army Engineer Research and Development Center / J.M. Brannon, J.C. Pennington. Vicksburg, MS, 2002. – 62 p.

171. Enhancing the Attenuation of Explosives in Surface Soils at Military Facilities: Sorption-Desorption Isotherms / P.B. Hatzinger, M.E. Fuller, D. Rungmakol et al // *Environ. Toxicol. Chem.* – 2004. – Vol. 23, Is. 2. – P. 306–312.

172. Weissmahr K.W. Complex formation of soil minerals with nitroaromatic explosives and other pi-acceptors / K.W. Weissmahr, S.B. Haderlein, R.P. Schwarzenbach // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1998. – Vol. 62, Is. 2. – P. 369–378.

173. Relationship between the leachability characteristics of unique energetic compounds and soil properties, Final Report to US Army Medical Research and Development Command, Project order no. 91PP1800 / C.C. Ainsworth, S.D. Harvey, J. Szecsody et al. Fort Detrick, Fredrick, MD, 1993. – 121 p.

174. N-15 NMR study of the immobilization of 2,4- and 2,6-dinitrotoluene in aerobic compost / K.A. Thorn, J.C. Pennington, K.R. Kennedy et al // *Environ. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 42, Is. 7. – P. 2542–2550.

175. Dissolution and transport of TNT, RDX, and composition B in saturated soil columns / K.M. Dontsova, S.L. Yost, J. Simunek et al // *J. Environ. Qual.* – 2006. – Vol. 35, Is. 6. – P. 2043–2054.

176. Shukla M.K. Dissociative Adsorption of 5-Nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one (NTO) on Aluminum-Terminated (0001) Surface of α -Alumina As Predicted from Plane-Wave Density Functional Theory / M.K. Shukla, F. Hill // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118, Is. 1. – P. 310-319.

177. Michalkova Scott A. Theoretical study of adsorption of nitrogen-containing environmental contaminants on kaolinite surfaces / A. Michalkova Scott, E.A. Burns, F.C. Hill. // *J. Mol. Model.* – 2014. – Vol. 20. – 2373.

178. Adsorption of Nitrogen-Containing Compounds on the (100) α -Quartz Surface: Ab Initio Cluster Approach / O. Tsendra, A. Michalkova Scott, L. Gorb, et al // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118, Is. 6. – P. 3023-3034.

179. Physico-chemical measurements of CL-20 for environmental applications. Comparison with RDX and HMX / F. Monteil-Rivera, L. Paquet, S. Deschamps et al // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – Vol. 1025, Is. 1. – P. 125-132.

180. Epstein S. Studies on RDX and related compounds VI: The homogeneous hydrolysis of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) in aqueous acetone and its application to analysis of HMX in RDX(B) / S. Epstein, C. A. Winkler // *Can. J. of Chem.* – 1951. – Vol. 29, Is. 9. – P. 731–733.

181. Heilmann H.M. Kinetics of the alkaline hydrolysis of high explosives RDX and HMX in aqueous solution and adsorbed to activated carbon / H.M. Heilmann, U. Wiesmann, M.K. Stenstrom // *Environ. Sci. Technol.* – 1996. – Vol. 30, Is. 5. – P. 1485-1492.

182. Hoffsommer J.C. Kinetic Isotope Effects and Intermediate Formation for the Aqueous Alkaline Homogeneous Hydrolysis of 1,3,5-Triaza-1,3,5-trinitrocyclohexane (RDX) / J.C. Hoffsommer, D.A. Kubose, D.J. Glover // *J. Phys. Chem.* – 1977. – Vol. 81, Is. 5. – P. 380-385.

183. Brooks M.C. Topical Lime Treatment for Containment of Source Zone Energetics Contamination. Final report ERDC/ELTR-03-19 / M.C. Brooks, J.L. Davis, S.L. Larson. Vicksburg, MS: Environmental Laboratory U.S. Army Engineer Research and Development Center, 2003. – 100 p.

184. Croce M. Cationic Micellar Catalysis of the Aqueous Alkaline Hydrolyses of 1,3,5-trinitrocyclohexane and 1,3,5,7-Tetraaza-1,3,5,7-tetranitrocyclooctane / M. Croce, Y. Okamoto // *J. Org. Chem.* – 1979. – Vol. 44, Is. 13. – P. 2100-2103.

185. The use of ultra high-performance liquid chromatography for studying hydrolysis kinetics of CL-20 and related energetic compounds / A. Makarov, R. LoBrutto, C. Christodoulatos, A. Jerkovich // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 162, Is. 2. – P. 1034–1040.

186. Aqueous solubility and alkaline hydrolysis of the novel high explosive hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) / P. Karakaya, M. Sidhoum, C. Christodoulatos et al // *J. Hazard. Mater.* – 2005. – B120. – P. 183–191.

187. Hydrolysis of Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20)/ J. Pavlov, C. Christodoulatos, M Sidhoum et al // *J. Energ. Mater.* – 2007. – Vol. 25. – P. 1–18.

188. Balakrishnan V.K. The alkaline hydrolysis of the cyclic nitramine explosives RDX, HMX and CL-20: New insights into degradation pathways obtained by the observation of novel intermediates / V.K. Balakrishnan, A. Halasz, J. Hawari // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 37, Is. 9. – P. 1838-1843.

189. Remediation of RDX-Contaminated Water Using Alkaline Hydrolysis / S. Hwang, D.R. Felt, E.J. Bouwer et al // *J. Environ. Eng.* – 2006. – Vol. 132, Is. 2. – P. 256-262.

190. Laboratory Studies and Preliminary Evaluation of Destructive Technologies for the Removal of RDX from the Water Waste Stream of Holston Army Ammunition Plant ERDC/EL TR-10-4 / D. B. Gent, J.L. Johnson, D.R. Felt et al. – Vicksburg, MS: Environmental Laboratory U.S. Army Engineer Research and Development Center, 2010. – 92 p.

191. Santiago L. Chemical Remediation of an Ordnance-Related Compound: The Alkaline Hydrolysis of CL-20. ERDC/EL TR-07-18 / L. Santiago, D.R. Felt, J.L. Davis. – Vicksburg, MS: Environmental Laboratory U.S. Army Engineer Research and Development Center, 2007. – 28 p.

192. Contribution of hydrolysis in the abiotic attenuation of RDX and HMX in coastal waters / F. Monteil-Rivera, L. Paquet, R. Giroux, J. Hawari // *J. Environ. Qual.* – 2008. – Vol. 37, 3. – P. 858–864.

193. Grenade Range Management Using Lime for Metals Immobilization and Explosives Transformation. ESTCP Cost and Performance Report (ER-0216) / S.L. Larson, J.L. Davis, W.A. Martin et al – Vicksburg, MS: Environmental Laboratory U.S. Army Engineer Research and Development Center, 2008. – 45 p.

194. Epstein S. Studies of RDX and Related Compounds VII. Relation Between RDX and HMX Production in the Bachmann Reaction / S. Epstein, C.A. Winkler // Can. J. Chem. – 1952. – Vol. 30, Is. 10. – P. 734-742.

195. Safe Operating Temperatures for Pressurized Alkaline Hydrolysis of HMX-Based Explosives / R.L. Bishop, D.M. Harradine, R.L. Flesner, S.A. Larson // Ind. Eng. Chem. Res. – 2000. – Vol. 39, Is. 5. – P. 1215-1220.

196. Analysis of the key intermediates of RDX (hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine) in groundwater: occurrence, stability and preservation / L. Paquet, F. Monteil-Rivera, P.B. Hatzinger et al // J. Environ. Monit. – 2011. – Vol. 13, Is. 8. – P. 2304–2311.

197. Small M.J. Munitions Production Products of Potential Concerns and Wastewater Borne Pollutants, Phase II. Technical Report N 7404, ADA057680 / M.J. Small, D.H. Rosenblatt. – Frederick, MD: U.S. Army Medical Bioengineering Research and Development Command, 1974. – 76 p.

198. Application of Gas-Liquid Film Theory to Base Hydrolysis of HMX Powder and HMX-Based Plastic-Bonded Explosives Using Sodium Carbonate / R.L. Bishop, R.L. Flesner, P.C. Dell'Orco et al // Ind. Eng. Chem. Res. – 1998. – Vol. 37, Is. 12. – P. 4551-4559.

199. Base hydrolysis of HMX and HMX-based plastic-bonded explosives with sodium hydroxide between 100 and 155°C / R.L. Bishop, R.L. Flesner, P.C. Dell'Orco et al // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – Vol. 38, Is. 6. – P. 2254- 2259.

200. Laboratory Studies and Preliminary Evaluation of Destructive Technologies for the Removal of RDX from the Water Waste Stream of Holston Army Ammunition Plant. ERDC/EL TR-10-4 / D.B. Gent, J.L. Johnson, D.R. Felt et al. – Vicksburg, MS: Environmental Laboratory, U.S. Army Engineer Research and Development Center, 2010.

201. Kinetics of the Aqueous Alkaline Homogenous Hydrolysis of High Explosive 1,3,5,7-Tetraaza-1,3,5,7-Tetranitrocyclooctane (HMX)/ H.M. Heilmann, M.K. Stenstrom, R.P.X. Hesselmann, U. Wiesmann // *Wat. Sci. Tech.* – 1994. – Vol. 30, Is. 3. – P. 53-61.

202. Destruction of Waste Energetic Materials Using Base Hydrolysis / T. Spontarelli, G.A. Buntain, J.A. Sanchez, T.M. Benzinger // *Proceeding Incineration Conference, Knoxville, Tennessee, 1993.* – P. 787-791.

203. Environmental Fate and Transport of a New Energetic Material, CL-20. SERDP Project ER 1256 Final Technical Report / J. Hawari, V. Balakrishnan, G. Bardai et al. – Arlington, VA: Strategic Environmental Research and Development Agency, 2006. – 185 p.

204. Management of Munitions Constituents in Soil Using Alkaline Hydrolysis. ERDC/EL TR-11-16 Final report. / J. L. Johnson, D. R. Felt, W. A. Martin et al. – Vicksburg, MS: Environmental Laboratory, U.S. Army Engineer Research and Development Center, 2011. – 49 p.

205. Hawari J. Biodegradation of RDX and HMX: from basic research to field application / J. Hawari. In *Biodegradation of Nitroaromatic Compounds and Explosives*, J.C. Spain, J.B. Hughes, H.-J. Knackmuss Eds, Boca Raton, FL: CRC Press, 2000. – P. 277-310.

206. Jones W.H. Mechanism of the Homogeneous Alkaline Decomposition of Cyclotrimethylenetrinitramine Kinetics of Consecutive Second- and First-order Reactions. A Polarographic Analysis for Cyclotrimethylenetrinitramine / W.H. Jones // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1954. – Vol. 76, Is. 3. – P. 829-835.

207. Acid and Alkali Effects on the Decomposition of HMX Molecule: A Computational Study / C. Zhang, Y. Li, Y. Xiong et al // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – Vol. 115, Is. 43. – P. 11971–11978.

208. Conventional Weapons Demilitarization: A Health and Environmental Effects Data-Base Assessment / D. Layton, B. Mallon, W. Mitchell et al. Livermore, CA: Lawrence Livermore National Laboratory, 1987. – 401 p.

209. Environmental Fate Studies on Certain Munition Wastewater Constituents – Phase II, Laboratory Studies. DAMD17-78-C-808 / R.J. Spangord, T. Mill, T.W. Chou et al. – Fort Detrick, Frederick, MD: U.S. Army Medical Research and Development Command, 1980. – 209 p.

210. Andrews C.C. The Effects of UV Light on TNT and Other Explosives in Aqueous Solution / C.C. Andrews, J.L. Osmon. – Crane, Indiana: Weapon Quality Engineering Center, Naval Weapon Support Center, 1977. – 71 p.

211. Solution and Solid Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) Ultraviolet (UV) 229 nm Photochemistry / K.L. Gares, S.V. Bykov, T. Brinzer, S.A. Asher // Appl. Spectrosc. – 2015. – Vol. 69, Is. 5. – P. 545-554.

212. Glover D.J. Photolysis of RDX in aqueous solution, with and without ozone, Technical Report 77-20 (ADA 042199) / D.J. Glover, J.C. Hoffsommer. – Silver Spring, MD: Naval Surface Weapons Center, White Oak Laboratory, 1977. – 38 p.

213. Bose P. Degradation of RDX by various advanced oxidation processes: II. organic by-products / P. Bose, W.H. Glaze, S. Maddox // Water Res. – 1998. – Vol. 32, Is. 4. – P. 1005-1018.

214. Peyton G.R. Verification of RDX Photolysis Mechanism. CERL Technical Report 99/93 / G.R. Peyton, M.H. LeFaivre, S.W. Maloney. – Champaign, IL: Engineer Research and Development Center U.S. Army Construction Engineering Research Laboratory (CERL), 1999. – 58 p.

215. Photodegradation of RDX in aqueous solution: a mechanistic probe for biodegradation with *Rhodococcus* sp. / J. Hawari, A. Halasz, C. Groom et al // Environ. Sci. Technol. – 2002. – Vol. 36, Is. 23. – P. 5117-5123.

216. Insights into the formation and degradation mechanisms of methylenedinitramine during the incubation of RDX with anaerobic sludge / A. Halasz, J. Spain, L. Paquet et al // Environ. Sci. Technol. – 2002. – Vol. 36, Is. 4. – P. 633-638.

217. Photocatalytic Treatment of RDX Wastewater with Nano-Sized Titanium Dioxide / Z. Liu, Y. He, F. Li, Y. Liu // Environ. Sci. Pollut. Res. – 2006. – Vol. 13, Is. 5. – P. 328-332.

218. Degradation kinetics and mechanism of RDX and HMX in TiO₂ photocatalysis / J.K. Choi, H.S. Son, T.S. Kim et al // *Environ Technol.* – 2006. – Vol. 27, Is. 2. – P. 219–232.

219. Photodegradation of CL-20: Insights into the mechanisms of initial reactions and environmental fate / J. Hawari, S. Deschamps, C. Beaulieu et al // *Water Res.* – 2004. – Vol. 38, Is. 19. – P. 4055–4064.

220. CL-20 photodecomposition: *Ab initio* foundations for identification of products / Y. Kholod, D. Kosenkov, S. Okovytyy et al // *Spectrochimica Acta Part A.* – 2008. – Vol. 71, Is. 1. – P. 230–237.

221. Zoh K.-D. Fenton oxidation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) / K.-D. Zoh, M.K. Stenstrom // *Water Res.* – 2002. – Vol. 36, Is. 5. – P. 1331–1341.

222. Remediating hexahydro-1,3,5-trinitro-1,2,5-triazine-contaminated water and soil by Fenton oxidation / E.L. Bier, J. Singh, Z. Li et al // *Environ. Toxicol. Chem.* – 1999. – Vol. 18, Is. 6. – P. 1078–1084.

223. Mechanism of xanthine oxidase catalyzed biotransformation of HMX under anaerobic conditions / B. Bhushan, L. Paquet, A. Halasz et al // *Biochem. Biophys. Res. Comm.* – 2003. – Vol. 306, Is. 2. – P. 509–515.

224. Transformation of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) by Permanganate / C. Chokejaroenrat, S.D. Comfort, C.E. Harris et al // *Environ. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 45, Is. 8. – P. 3643–3649.

225. Remediating RDX-Contaminated Ground Water with Permanganate: Laboratory Investigations for the Pantex Perched Aquifer / M.L. Adam, S.D. Comfort, M.C. Morley, D.D. Snow // *J. Environ. Qual.* – 2004. – Vol. 33, Is. 6. – P. 2165–2173.

226. One-electron standard reduction potentials of nitroaromatic and cyclic nitramine explosives / M. Uchimiya, L. Gorb, O. Isayev et al // *Environ. Pollut.* – 2010. – Vol. 158, Is. 10. – P. 3048–3053.

227. Singh J. Remediating RDX-Contaminated Water and Soil Using Zero-Valent Iron / J. Singh, S.D. Comfort, P.J. Shea // *J. Environ. Qual.* – 1998. – Vol. 27, Is. 5. – P. 1240-1245.

228. Wanaratna P. Kinetics of RDX degradation by zero-valent iron (ZVI) / P. Wanaratna, C. Christodoulatos, M. Sidhoum // *J. Hazard Mater.* – 2006. – Vol. 136, Is. 1. – P. 68-74.

229. McCormick N.G. Biodegradation of Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine / N.G. McCormick, J.H. Cornell, A.M. Kaplan // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1981. – Vol. 42, Is. 5. – P. 817–823.

230. Oh B.T. Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine mineralization by zerovalent iron and mixed anaerobic cultures / B.T. Oh, L.J. Craig, P.J.J. Alvarez // *Environ. Sci. Technol.* – 2001. – Vol. 35, Is. 21. – P. 4341-4346.

231. Degradation of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) Using Zerovalent Iron Nanoparticles / G. Naja, A. Halasz, S. Thiboutot et al // *Environ. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 42, Is. 12. – P. 4364-4370.

232. Gui L. Degradation of RDX using granular iron and nickel-plated granular iron / L. Gui, H.L.R. Fenton, R.W. Gillham // *J. Environ. Sci. Health Part A.* – 2009. – Vol. 44, Is. 3. – P. 221–229.

233. Degradation of TNT, RDX, and HMX Explosive Wastewaters Using Zero-Valent Iron Nanoparticles / K.-S. Lin, K. Dehvari, M.-J. Hsien et al // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2013. – Vol. 38, Is. 6. – P. 786 – 790.

234. Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) Reduction by Granular Zero-Valent Iron in Continuous Flow Reactor / A. Terracciano, J. Ge, A. Koutsospyros et al // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2018. – Vol. 25, Is. 28. – P. 28489–28499.

235. Decomposition of the Polycyclic Nitramine Explosive, CL-20, by Fe⁰ / V.K. Balakrishnan, F. Monteil-Rivera, A. Halasz et al // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 38, Is. 24. – P. 6861-6866.

236. Abiotic transformation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine by Fe(II) bound to magnetite / K.B. Gregory, P. Larese-Casanova, G.F. Parkin, M.M. Scherer // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 38, Is. 5. – P. 1408-1414.

237. A Review on Biodegradation and Biotransformation of Explosive Chemicals / T.O. Ndibe, B. Benjamin, W.C. Eugene, J.J. Usman // *EJERS, European J. Engineer Res. Sci.* – 2018. – Vol. 3, Is. 11. – P. 58-65.

238. Electrochemical Reduction of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine in Aqueous Solutions / P.M.L. Bonin, D. Bejan, L. Schutt et al // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 38, Is. 5. – P. 1595-1599.

239. Tucker W.A. Adsorption of RDX to soil with low organic carbon: laboratory results, field observations, remedial implications / W.A. Tucker, G.J. Murphy, E.D. Arenberg // *Soil Sediment. Contam.* – 2002. – Vol. 11, Is. 6. – P. 809–826.

240. Selim H.M. Sorption-desorption and transport of TNT and RDX in soils. CRREL Report 94-7. US Army Cold regions Research and Engineering Laboratory. H.M. Selim, I.K. Iskandar. Hanover, NH, 1994. – 32 p.

241. Laboratory studies of soil sorption/transformation of TNT, RDX, and HMX. Tech. Rep. IRRP-98-8. US Army Engineer Waterways Experiment Station. / T.E. Myers, J.M. Brannon, J.C. Pennington et al. Vicksburg, MS, 1998. – 77 p.

242. Brannon J.M. Abiotic transformation of TNT in montmorillonite and soil suspensions under reducing conditions / J.M. Brannon, C.B. Price, C. Hayes // *Chemosphere.* – 1998. – Vol. 36, Is. 6. – P. 1453-1462.

243. Detection of the cyclic nitramine explosives hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazine (HMX) and their degradation products in soil environments / C.A. Groom, S. Beaudet, A. Halasz, et al // *J Chromatogr A.* – 2001. – Vol. 909, Is. 1. – P. 53–60.

244. Sorption and oxic degradation of the explosive CL-20 during transport in subsurface sediments / J.E. Szecsody, D.C. Girvin, B.J. Devary, J.A. Campbell // *Chemosphere* – 2004. – Vol. 56, Is. 6. – P. 593–610.

245. Sorption and stability of the polycyclic nitramine explosive CL-20 in soil / V.K. Balakrishnan, F. Monteil-Rivera, M.A. Gautier, J. Hawari // *J. Environ. Qual.* – 2004. – Vol. 33, Is. 4. – P. 1362–1368.

246. Long-term RDX sorption and fate in soil / J. Singh, S. Comfort, L. Hundal, P. Shea // *J. Environ. Qual.* – 1998. – Vol. 27, Is. 3. – P. 572–577.

247. The fate of the cyclic nitramine explosive RDX in natural soil / T.W. Sheremata, A. Halasz, L. Paquet et al // *Environ. Sci. Technol.* – 2001. – Vol. 35, Is. 6. – P. 1037–1040.

248. Singh J. Iron-mediated remediation of RDX-contaminated water and soil under controlled Eh/pH / J. Singh, S. Comfort, P. Shea // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 33, Is. 9. – P. 1488–1494.

249. Feasibility of in situ redox manipulation for RDX remediation in pantex sediments / J. Szecsody, J. Fruchter, M. McKinley, T. Gilmore. PNNL 13746, Pacific Northwest National Laboratories, Richland, WA, 2001.

250. Factors Effecting the Fate and Transport of CL-20 in the Vadose Zone and Groundwater: Final Report 2002–2004. SERDP Project CP/ER-1255 / J.E. Szecsody, R.E. Riley, B.J. Devary et al. Richland, Washington, 2005. – 234 p.

251. Spalding R.F. Groundwater Munition-Residues and Nitrate Near Grand Island, Nebraska, USA / R.F. Spalding, J.W. Fulton // *J. Contaminant Hydrol.* – 1988. – Vol. 2, Is. 2. – P. 139-153.

252. Jenkins T. Stability of CL-20, TNAZ, HMX, RDX, NG, and PETN in Moist, Unsaturated Soil. ERDC/CREEL TR-03-7 / T. Jenkins, C. Bartolini, T. Ranney. U.S. Army Corps of Engineers, Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, New Hampshire, 2003. – 17 p.

253. Biotic and Abiotic Degradation of CL-20 and RDX in Soils / F.H. Crocker, K.T. Thompson, J.E. Szecsody, H.L. Fredrickson // *J. Environ. Qual.* – 2005. – Vol. 34, Is. 6. – P. 2208-2216.

254. Adsorption and decomposition of HMX and CL-20 on Al(III) surface by DFT investigation / C.-C. Ye, Q. An, S.-Y. Xu, X.-H. Ju // *Surf. Interface Anal.* –2017. – Vol. 49, Is. 5. – P. 441–449.

255. 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. Hovorun, J. Leszczynski // *J. Phys. Chem. A* – 2012. – Vol. 116, Is. 9. – P. 2333-2342.

256. 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.

257. 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.

258. 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 // *21st Conference on Current Trends in Computational Chemistry*, 9-10 November, 2012 : abstr., – Jackson, USA, 2012, – P. 112.

259. 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.

260. Byrns M.C. Characterization of nucleoside adducts of *cis*-2-butene-1,4-dial, a reactive metabolite of furan / M.C. Byrns, D.P. Predecki, L.A. Peterson // *Chem. Res. Toxicol.* – 2002. – Vol. 15, Is. 3. – P. 373-379.

261. Byrns M.C. The formation of substituted 1,N⁶-etheno-2'-deoxyadenosine and 1,N²-etheno-2'-deoxyguanosine adducts by *cis*-2-butene-1,4-dial, a reactive metabolite of furan / M.C. Byrns, C.C. Vu, L.A. Peterson // *Chem. Res. Toxicol.* – 2004. – Vol. 17, Is. 12. – P. 1607-1613.

262. Detection of DNA adducts derived from the reactive metabolite of furan, cis-2-butene-1,4-dial / M.C. Byrns, C.C. Vu, J.W. Neidigh et al // Chem. Res. Toxicol. – 2006. – Vol. 19, Is. 3. – P. 414-420.

263. Gaussian 09, Revision A.01 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. – Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2009.

264. Zhao Y. Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions / Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar // J. Chem. Theory Comput. – 2006. – Vol. 2, Is. 2. – P. 364-382.

265. Zhao Y. Density functionals with broad applicability in chemistry / Y. Zhao, D.G. Truhlar // Acc. Chem. Res. – 2008. – Vol. 41, Is. 2. – P. 157-167.

266. Parr R.G. Density-functional theory of atoms and molecules / R.G. Parr, W. Yang. – New York: Oxford University Press, 1989. – 333 p.

267. Gingipalli L. Reaction of cis- and trans-2-butene-1,4-dial with 2'-deoxycytidine to form stable oxadiazabicyclooctamine adducts / L. Gingipalli, P.C. Dedon // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – Vol. 123, Is. 11. – P. 2664-2665.

268. Toward robust computational electrochemical predicting the environmental fate of organic pollutants / L. Sviatenko, O. Isayev, L. Gorb et al // J. Comput. Chem. – 2011. – Vol. 32, Is. 10. – P. 2195–2203.

269. Theoretical study of one-electron reduction and oxidation potentials of N-heterocyclic compounds / L. K. Sviatenko, L. Gorb, F. C. Hill et al // Chem. Heterocycl. Comp. – 2014. – Vol. 50, Is. 3. – P. 311-318.

270. Exploration of density functional methods for one-electron reduction potential of energetic compounds / L. Gorb, R.I. Zubatyuk, L. Sviatenko et al // 50th Sanibel Symposium, 24 February – 2 March, 2010 : abstr., – St. Simons Island, USA, 2010, – P. 65.

271. 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 et al // *J. Comput. Chem.* – 2015. Vol. 36, Is. 14. – P. 1029–1035.

272. 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 et al // *J. Phys. Chem. A.* – 2015. – Vol. 119, Is. 29. – P. 8139-8145.

273. 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. Okovytyy, J. Leszczynski // *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry.* – 2017. – Vol 25, № 1. – P. 1-8.

274. 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. Okovytyy // *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry.* – 2015. – Vol. 23, № 2. – P. 1-9.

275. Prediction of reduction potentials of nitroaromatic and high nitrogen explosives adsorbed by components of soil / L. Sviatenko, L. Gorb, F.C. Hill et al // *22nd Conference on Current Trends in Computational Chemistry, 15-16 November, 2013 : abstr., – Jackson, USA, 2013, – P. 115.*

276. 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 // *16th International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis, 19-23 June, 2016 : abstr., – Zakopane, Poland, 2016, – P. 92.*

277. Structure and redox properties of nitroaromatic compounds and cyclic nitroamines adsorbed on a silica surface. M05 computational study / L. Gorb, L.K. Sviatenko, J. Leszczynski // *Modeling and design of molecular materials, 24-28 June, 2018 : abstr., – Polanica-Zdroj, Poland, 2018, – P. P10A.*

278. 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 et al // *Chemosphere*. – 2016. – Vol. 148. – P. 294-299.

279. A quantum chemical based toxicity study of estimated reduction potential and hydrophobicity in series of nitroaromatic compounds / A. Gooch, N. Sizochenko, L. Sviatenko et al // *SAR QSAR Environ. Res.* – 2017. – Vol. 28, Is. 2. – P. 133-150.

280. Two-electron reduction of nitroaromatic compounds by flavin mononucleotide. DFT computational study / L.K. Sviatenko, L. Gorb, S.I. Okovytyy, J. Leszczynski // *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry*. – 2016. – Vol. 24, № 1. – P. 1-6.

281. Molecular modeling of environmentally important processes: Reduction Potentials / A. Lewis, J. Bumpus, D. Truhlar, C. Cramer // *J. Chem. Ed.* – 2004. – Vol. 81. – P. 596-604.

282. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database. – 2005. – N 69. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

283. Prediction of the aqueous solvation free energy of organic compounds by using autocorrelation of molecular electrostatic potential surface properties combined with response surface analysis / L. Michielan, M. Bacilieri, C. Kaseda, S. Moro // *Bioorg. Med. Chem.* – 2008. – Vol. 16, Is. 10. – P. 5733-5742.

284. Takano Y. Benchmarking the conductor-like polarizable continuum model (CPCM) for aqueous solvation free energies of neutral and ionic organic molecules / Y. Takano, K. N. Houk // *J. Chem. Theory Comput.* – 2005. – Vol. 1, Is. 1. – P. 70-77.

285. Chipman D.M. Charge penetration in dielectric models of solvation / D.M. Chipman // *J. Chem. Phys.* – 1997. – Vol. 106. – P. 10194-10206.

286. Zhan C.-G. Volume polarization in reaction field theory / C.-G. Zhan, J. Bentley, D. M. Chipman // *J. Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 108. – P. 177-192.

287. Zhan C.-G. Reaction field effects on nitrogen shielding / C.-G. Zhan, D.M. Chipman // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 110. – P. 1611-1622.

288. Free Energies of Solvation with Surface, Volume, and Local Electrostatic Effects and Atomic Surface Tensions to Represent the First Solvation Shell / J. Liu, C.P. Kelly, A.C. Goren et al // *J. Chem. Theory Comput.* – 2010. – Vol. 6, Is. 4. – P. 1109-1117.

289. Dillow G.W. Electron affinities of aza-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons / G.W. Dillow, P. Kebarle // *Can. J. Chem.* – 1989. – Vol. 67, Is. 10. – P. 1628-1631.

290. Reduction of Substituted Nitrobenzenes by Fe(II) in Aqueous Mineral Suspensions / J. Klausen, S.P. Trober, S.B. Haderlein, R.P. Schwarzenbach // *Environ. Sci. Technol.* – 1995. – Vol. 29, Is. 9. – P. 2396-2404.

291. Reduction of 2,4,6-trinitrotoluene by iron metal: kinetic controls on product distributions in batch experiments / J.Z. Bandstra, R. Miehr, R.L. Johnson, P.G. Tratnyek // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 39, Is. 1. – P. 230-238.

292. Michalkova A. Interactions of model organic species and explosives with clay minerals / A. Michalkova, L. Gorb, J. Leszczynski, in *Energetic Materials: Part 1. Decomposition, Crystal and Molecular Properties*; P.A. Politzer, J.S. Murray, Eds.; Elsevier Science, 2003. – Chapter 12. – P. 341-388.

293. Pelmeshnikov A. Adsorption of 1,3,5-Trinitrobenzene on the Siloxane Sites of Clay Minerals: Ab Initio Calculations of Molecular Models / A. Pelmeshnikov, J. Leszczynski // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – Vo. 103, Is. 33. – P. 6886-6890.

294. Ortega-Calvo J.J. Biodegradation of Sorbed 2,4-Dinitrotoluene in a Clay-Rich, Aggregated Porous Medium / J.J. Ortega-Calvo, C. Fesch, H. Harms // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 33, Is. 21. – P. 3737-3742.

295. Walsh G. Adsorption of 2,4,6-Trinitrotoluene on MFI Zeolite / G. Walsh, S. Hamilton // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* – 2011. – Vol. 36, Is. 2. – P. 182-186.

296. The DFT study of adsorption of 2,4-dinitrotoluene on kaolinite surfaces / X. Wang, P. Qian, K. Song et al // *Comput. Theor. Chem.* – 2013. – Vol. 1025. – P. 16-23.

297. Hanumantha Rao K. Molecular modeling of mineral surface reactions in flotation / K. Hanumantha Rao, T.K. Kundu, S.C. Parker. In *Molecular modeling for the design of novel performance chemicals and materials*, B. Rai, Ed.; Boca Raton: CRC Press, 2012. – Chapter 3. – P. 65-107.

298. Ab Initio Study of the Hydroxylated Surface of Amorphous Silica: A Representative Model / F. Tielens, C. Gervais, J. F. Lambert et al // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. 20, Is. 10. – P. 3336-3344.

299. The vibrational spectroscopic signature of TNT in clay minerals / L. Alzate, C. M. Ramos, N. M. Hernandez et al // *Vib. Spectrosc.* – 2006. – Vol. 42, Is. 2. – P. 357-368.

300. Benco L. Adsorption of H₂O, NH₃ and C₆H₆ on alkali metal cations in internal surface of mordenite and in external surface of smectite: a DFT study / L. Benco, D. Tunega // *Phys. Chem. Miner.* – 2009. – Vol. 36. – P. 281-290.

301. The origin of the interaction of 1,3,5-trinitrobenzene with siloxane surface of clay minerals / L. Gorb, R. Lutchyn, Y. Zub, et al // *J. Mol. Struct.* – 2006. – Vol. 766, Is. 2-3. – P. 151-157.

302. Michalkova A. Adsorption of thymine and uracil on 1:1 clay mineral surfaces: comprehensive *ab initio* study on influence of sodium cation and water / A. Michalkova, T.L. Robinson, J. Leszczynski // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13, Is. 17. – P. 7862-7881.

303. Theoretical Study of Adsorption Sites on the (001) Surfaces of 1:1 Clay Minerals / D. Tunega, G. Haberhauer, M.H. Gerzabek, H. Lischka // *Langmuir.* – 2002. – Vol. 18, Is. 1. – P. 139-147.

304. Assay of the insensitive high explosive 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) by acid-base titration / A.K. Nandi, S.K. Singh, G.M. Kunjir et al // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* – 2013. – Vol. 10, Is. 1. – P. 113-122.

305. Universal Features of the Electron Density Distribution in Hydrogen-Bonding Regions: A Comprehensive Study Involving H...X (X=H, C, N, O, F, S, Cl, pi)

Interactions / I. Mata, I. Alkorta, E. Molins, E. Espinosa // *Chem. Eur. J.* –2010. – Vol. 16, Is. 8. – P. 2442–2452.

306. From Weak to Strong Interactions: A Comprehensive Analysis of the Topological and Energetic Properties of the Electron Density Distribution Involving X-H...F-Y Systems / E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins // *J. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 117, Is. 12. – P. 5529–5542.

307. Cremer D. A Description of the Chemical Bond in Terms of Local Properties of Electron Density and Energy / D. Cremer, E. Kraka // *Croat. Chem. Acta.* – 1984. – Vol. 57, Is. 6. – P. 1259–1281.

308. Bader R.F.W. The characterization of atomic interactions / R.F.W. Bader, H. Essen // *J. Chem. Phys.* – 1984. – Vol. 80, Is. 5. – P. 1943–1960.

309. Espinosa E. Hydrogen Bond Strengths Revealed by Topological Analyses of Experimentally Observed Electron Densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 285, Is. 3-4. – P. 170–173.

310. Hydrogen Bonds: Relation Between Lengths and Electron Densities at Bond Critical Points / T.-H. Tang, E. Deretey, S.J. Knak Jensen, I.G. Csizmadia // *Eur. Phys. J. D.* – 2006. – Vol. 37. – P. 217–222.

311. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. TOXICOLOGICAL PROFILE FOR RDX. – Georgia, 2012. – 174 p.

312. U.S. Army Center for Health Promotion and Preventive Medicine (USACHPPM). Wildlife Toxicity Assessment for HMX, Project Number 39-EJ-1138-01E. – Maryland: Aberdeen Proving Ground, 2001. – 21 p.

313. The Fate and Transport of RDX, HMX, TNT and DNT in the Volcanic Soils of Hawaii: A Laboratory and Modeling Study / G. Alavi, M. Chung, J. Lichwa et al // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – Vol. 185, Is. 2-3. – P. 1600–1604.

314. Acute and chronic toxicity of the new explosive CL-20 to the earthworm (*Eisenia andrei*) exposed to amended natural soils / P. Y. Robidoux, G. I. Sunahara, K. Savard et al // *Environ. Toxicol. Chem.* – 2004. – Vol. 23, Is. 4. – P. 1026–1034.

315. Kuperman, R. G., Checkai, R. T., Simini, M. (2006). Environmental Fate and Transport of a New Energetic Material CL-20. U.S. Army Edgewood Chemical Biological Center, SERDP Report ER-1254.

316. Monteil-Rivera F. Sorption and degradation of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine in soil / F. Monteil-Rivera, C. Groom, J. Hawari // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 37, Is. 17. – P. 3878–3884.

317. An analysis of stable forms of CL-20: A DFT study of conformational transitions, infrared and Raman spectra / Y. Kholod, S. Okovytyy, G. Kuramshina et al // *J. Mol. Struct.* – 2007. – Vol. 843, Is. 1-3. – P. 14–25.

318. Conformers of CL-20 Explosive and ab Initio Refinement Using Perturbation Theory: Implications to Detonation Mechanisms / R.W.Jr. Molt, R.J. Bartlett, T.Jr. Watson, A.P. Bazante // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – Vol. 116, Is. 49. – P. 12129–12135.

319. Niederer C. Quantum Chemical Modeling of Humic Acid/Air Equilibrium Partitioning of Organic Vapors / C. Niederer, K.-U. Goss // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – Vol. 41, Is. 10. – P. 3646–3652.

320. Effects of substituent position on the interactions between PBDEs/PCBs and DOM / A.L.J. Nuerla, X.L. Qiao, J. Li et al // *Chinese Science Bulletin.* – 2013. – Vol. 58. – P. 884–889.

321. Effect of environmental factors on the complexation of iron and humic acid / K. Fang, D. Yuan, L. Zhang et al // *J. Environ. Sci.* – 2015. – Vol. 27. – P. 188–196.

322. Koch U. Characterization of C-H-O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density / U. Koch, P.L.A. Popelier // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99, Is. 24. – P. 9747–9754.

323. Iron-Mediated Microbial Oxidation and Abiotic Reduction of Organic Contaminants under Anoxic Conditions / N.B. Tobler, T.B. Hofstetter, K.L. Straub et al // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – Vol. 41, Is. 22. – P. 7765-7772.

324. Assessing the Redox Reactivity of Structural Iron in Smectites using Nitroaromatic Compounds As Kinetic Probes / A. Neumann, T.B. Hofstetter, M. Lussi et al // *Environ. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 42, Is. 22. – P. 8381-8387.

325. Elsner M. Reactivity of Fe(II)-bearing Minerals Toward Reductive Transformation of Organic Contaminants / M. Elsner, R.P. Schwarzenbach, S.B. Haderlein // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 38, Is. 3. – P. 799-807.

326. Characterization of Predominant Reductants in an Anaerobic Leachate-Contaminated Aquifer by Nitroaromatic Probe Compounds / K. Rügge, T. Hofstetter, S.B. Haderlein et al // *Environ. Sci. Technol.* – 1998. – Vol. 32, Is. 1. – P. 23-31.

327. Pecher K. Reduction of Polyhalogenated Methanes by Surface-Bound Fe(II) in Aqueous Suspensions of Iron Oxides / K. Pecher, S.B. Haderlein, R.P. Schwarzenbach // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. – Vol. 36, Is. 8. – P. 1734-1741.

328. Distribution of redox-sensitive groundwater quality parameters downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark) / P.L. Bjerg, K. Rügge, J.K. Pedersen, T.H. Christensen // *Environ. Sci. Technol.* – 1995. – Vol. 29, Is. 5. – P. 1387-1394.

329. Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers / T.H. Christensen, P. Kjeldsen, H.-J. Albrechtsen et al // *Rev. Environ. Sci. Technol.* – 1994. – Vol. 24, Is. 2. – P. 119-202.

330. Computational Electrochemistry: The Aqueous $\text{Ru}^{3+}|\text{Ru}^{2+}$ Reduction Potential / P. Jaque, A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar // *J. Phys. Chem. C.* – 2007 – Vol. 111, Is. 15. – P. 5783-5799.

331. Roy L.E. Theoretical Studies on the Redox Potentials of Fe Dinuclear Complexes as Models for Hydrogenase / L.E. Roy, E.R. Batista, P. Hay // *J. Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 47, Is. 20. – P. 9228-9237.

332. Uudsemaa M. Density-Functional Theory Calculations of Aqueous Redox Potentials of Fourth-Period Transition Metals / M. Uudsemaa, T. Tamm // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – Vol. 107, Is. 46. – P. 9997-10003.

333. Exploration of density functional methods for one-electron reduction potential of nitrobenzenes / R.I. Zubatyuk, L. Gorb, O.V. Shishkin et al // J. Comput. Chem. – 2010. – Vol. 31, Is. 1. – P. 144-150.

334. Wang T. Characterization of Proton Coupled Electron Transfer in a Biomimetic Oxomanganese Complex: Evaluation of the DFT B3LYP Level of Theory / T. Wang, G. Brudvig, V.S. Batista // J. Chem. Theor. Comput. – 2010. – Vol. 6, Is. 3. – P. 755-760.

335. DFT Method Estimation of Standard Redox Potential of Metal Ions and Metal Complexes / Y. Shimodaira, T. Miura, A. Kudo, H. Kobayashi, J. Chem. Theor. Comput. – 2007. – Vol. 3, Is. 3. – P. 789-795.

336. Cramer C.J. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry / C.J. Cramer, D.G. Truhlar // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009. – Vol. 11, Is. 46. – P. 10757-10816.

337. Galstyan A. Accurate redox potentials of mononuclear iron, manganese, and nickel model complexes / A. Galstyan, E.-W. Knapp // J. Comput. Chem. – 2009. – Vol. 30, Is. 2. – P. 203-211.

338. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions / M. Pourbaix. – Houston, Tex.: National Association of Corrosion Engineers, 1974. – 644 p.

339. Sittig M. Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens / M. Sittig. – Noyes Publications, 1985. – 950 p.

340. U.S. EPA. Carcinogenic Effects of Benzene: An Update(Final); National Center for Environmental Assessment, Washington Office, Washington, DC, 1998.

341. Meyers R.A. The Wiley encyclopedia of environmental pollution and cleanup / R.A. Meyers, D.K. Dittrick. – John Wiley and Sons, 1999. – 1936 p.

342. Bukowska B. The presence and toxicity of phenol derivatives – their effect on human erythrocytes / B. Bukowska, S. Kowalska // Curr. Top. Biophys. – 2003. – Vol. 27, Is. 1-2. – P. 43-51.

343. Cunningham P. Environmental Science, a Global Concern / W.P. Cunningham, M.A. Cunningham, B.W. Saigo – M.cGraw-Hill Education , 2005. – 624 p.

344. 2D/3D-QSAR comparative study on mutagenicity of nitroaromatics / X. Wang, Z. Lin, D. Yin et al // *Sc. China Ser. B-Chem.* – 2005. – Vol. 48, Is. 3. – P. 246-252.

345. Mekenyan O. Molecular Orbital Parameters as Predictors of Skin Sensitization Potential of Halo- and Pseudohalobenzenes Acting as SNAr Electrophiles / O. Mekenyan, D.W. Roberts, W. Karcher // *Chem. Res. Toxicol.* – 1997. – Vol. 10, Is. 9. – P. 994-1000.

346. TOXNET – ChemIDplus U.S. National Library of Medicine.

347. 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.

348. 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.

349. Predictions of ionization and one-electron oxidation potentials of nitrogen-rich heterocyclic compounds / L. Sviatenko, L. Gorb, F.C. Hill, J. Leszczynski // 20th Conference on Current Trends in Computational Chemistry, 27-29 October, 2011 : abstr., – Jackson, USA, 2011, – P. 180-181.

350. Kelly C.K. Single-Ion Solvation Free Energies and the Normal Hydrogen Electrode Potential in Methanol, Acetonitrile, and Dimethyl Sulfoxide / C.K. Kelly, C.J. Cramer, D.G. Truhlar // *J. Phys. Chem.* – 2007. – Vol. 111, Is. 2. – P. 408–422.

351. Loveland J.W. Anodic Voltammetry to +2.0 Volts. Application to Hydrocarbons and Oxidation Stability Studies / J.W. Loveland, G.R. Dimeler // *Anal. Chem.* – 1961. – Vol. 33, Is. 9. – P. 1196–1201.

352. New insights into N-tert-butyl- α -phenylnitron (PBN) as a spin trap. Part 2.1 The reactivity of PBN and 5,5-dimethyl-4,5-dihydropyrrole N-oxide (DMPO) toward N-heteroaromatic bases / A. Alberti, P. Carloni, L. Ebersson et al // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* – 1997. – P. 887–892.

353. Reactions of indolic nitrones and N-heteroaromatic bases under irradiation and chemical oxidation / A. Alberti, P. Astolfi, D. Dopp et al // *New J. Chem.* – 2003. Vol. 27, Is. 7. – P. 1045–1048.

354. New aspects in the chlorination of indoles with 1-chlorobenzotriazole and 1-chloroisatin / C. Berti, L. Greci, R. Andruzzi, A. Trazza // *J. Org. Chem.* – 1982. – Vol. 47, Is. 25. – P. 4895–4899.

355. Nelsen S.F. 1,4-Dimethyl-1,4,5,6-tetrahydro-1,2,3,4-tetrazine. Cyclic cis-2-tetrazene / S.F. Nelsen, R. Fibiger // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1972. – Vol. 94, Is. 24. – P. 8497–8501.

356. Miller L.L. Simple, comprehensive correlation of organic oxidation and ionization potentials / L.L. Miller, G.D. Nordblom, E.A. Mayeda // *J. Org. Chem.* – 1972. – Vol. 37, Is. 6. – P. 916–918.

357. Marcoux L. Anodic oxidation of aromatic aza hydrocarbons / L. Marcoux, R.N. Adams // *J Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* – 1974. – Vol. 49, Is. 1. – P. 111–122.

358. Substituent Effects on the Electrochemical Properties of Pyrroles and Small Oligopyrroles / C. P. Andrieux, P. Hapiot, P. Audebert, et al // *Chem. Mater.* – 1997. – Vol. 9, Is. 3. – P. 723–729.

359. Matta R. Oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in the presence of different iron-bearing minerals at neutral pH / R. Matta, K. Hanna, T. Kone // *Chem. Eng. J.* – 2008. – Vol. 144, Is. 3. – P. 453-458.

360. Theoretical study on alkaline hydrolysis of trinitrotoluene: later steps / L.K. Sviatenko, S. I. Okovytyy, L. Gorb, J. Leszczynski // *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry.* – 2015. – Vol 23, № 1. – P. 1-7.

361. DFT M06-2X investigation of alkaline hydrolysis of nitroaromatic compounds / F.C. Hill, L.K. Sviatenko, L. Gorb et al // *Chemosphere.* – 2012. – Vol. 88, Is. 5. – P. 635-643.

362. Comprehensive investigations of kinetics of alkaline hydrolysis of TNT (2,4,6-trinitrotoluene), DNT (2,4-dinitrotoluene) and DNAN (2,4-dinitroanisol) / L.K. Sviatenko, C.A. Kinney, L. Gorb et al // *Environ. Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 48, Is. 17. – P. 10465–10474.

363. Density functional theory investigation of degradation of 2,4-dinitroanisole in the triplet state / L.K. Sviatenko, L. Gorb, D. Leszczynska et al // 25th Conference on Current Trends in Computational Chemistry, 10–11 November, 2017 : abstr., – Jackson, USA, 2017, – P. 91.

364. Alkaline hydrolysis of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine: M06-2X investigation / L.K. Sviatenko, L. Gorb, F.C. Hill et al // Chemosphere. – 2015. – Vol. 134. – P. 31–38.

365. *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 et al // Environ Sci Technol. – 2016. – Vol. 50, Is. 18. – P. 10039-10046.

366. *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 et al // Environ. Sci.: Processes Impacts. – 2017. – Vol. 19, Is. 3. – P. 388-394.

367. Alkaline hydrolysis of 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinane: M06-2X investigation / L.K. Sviatenko, L. Gorb, D. Leszczynska et al // 23rd Conference on Current Trends in Computational Chemistry, 13-14 November, 2015 : abstr., – Jackson, USA, 2015, – P. 95.

368. Sousa S.F. General performance of density functionals / S.F. Sousa, P.A. Fernandes, M.J. Ramos // J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 111, Is. 42. – P. 10439-10452.

369. Wei C. Thermal Runaway Reaction Hazard and Decomposition Mechanism of hydroxylamine system: diss. ... doctor of philosophy / Chunyang Wei. – College Station, 2005. – 176 p.

370. Mechanisms and Kinetics of Alkaline Hydrolysis of the Energetic Nitroaromatic Compounds 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) and 2,4-Dinitroanisole (DNAN) / A.J. Salter-Blanc, E.J. Bylaska, J.J. Ritchie, P.G. Tratnyek // Environ. Sci. Technol. – 2013. – Vol. 47, Is. 13. – P. 6790-6798.

371. Cornelisse J. Photosubstitution reactions of aromatic compounds / J. Cornelisse, E. Havinga // Chem. Rev. – 1975. – Vol. 75, Is. 4. – P. 353–388.

372. Alif A. Photochemistry and environment XIII: Phototransformation of 2-nitrophenol in aqueous solution / A. Alif, J.-F. Pilichowski, P. Bottle // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 1991. – Vol. – 59, Is. 2. – P. 209-219.

373. Evans C.H. Reactivity of the 3-Nitroanisole Triplet: Methanol Inhibition of Photohydroxylation / C.H. Evans, G. Arnadottir, J.C. Scaiano. // *J. Org. Chem.* – 1997. – Vol. 62, Is. 25. – P. 8777-8783.

374. Varma C.A.G.O. Mechanistic and Kinetic Aspects of the Photoinduced OCH₃ Substitution in 3,5-Dinitroanisole A Probe for Solvent Effects in Thermal Reactions / C.A.G.O. Varma, J.J. Tamminga, J. Cornelisse // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.* – 1982. – Vol. 78. – P. 265-284.

375. Gold V. Reactions of aromatic nitro-compounds in alkaline media. Part VI. The photochemical hydrolysis of 1,3,5-trinitrobenzene / V. Gold, C.H. Rochester // *J. Chem. Soc.* – 1964. – P. 1717-1721.

376. Effects of pH and temperature on the aqueous solubility and dissolution rate of TNT, RDX and HMX / J.C. Lynch, K.F. Myers, J.M. Brannon, J.J. Delfino // *J. Chem. Eng. Data.* – 2001. – Vol. 46, Is. 6. – P. 1549-1555.

377. Environmental fate of RDX and TNT. Report TR 81-538 / H.C. Sikka, S. Bannerjee, E.J. Pack, H.T Appleton // Frederick, MD: U.S. Army Medical Research and Development Command, 1980. – 136 p.

378. Al-Saidi W.A. Resonance Raman spectra of TNT and RDX using vibronic theory, excited-state gradient, and complex polarizability approximations / W.A. Al-Saidi, S.A. Asher, P. Norman // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – Vol. 116, Is. 30. – P. 7862-7872.

379. Karpowicz R.J. Comparison of the molecular structure of hexahydro-1,3,5-trinitro-s-triazine in the vapor, solution, and solid phases / R.J. Karpowicz, T.B. Brill // *J. Phys. Chem.* – 1984. – Vol. 88, Is. 3. – P. 348-352.

380. RDX geometries, excited states, and revised energy ordering of conformers via MP2 and CCSD(T) methodologies: Insights into decomposition mechanism / R.W.Jr. Molt, T.Jr. Watson, V.F. Lotrich, R.J. Bartlett // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – Vol. 115, Is. 5. – P. 884–890.

381. Rice B.M. Ab Initio and Nonlocal Density Functional Study of 1,3,5-Trinitro-s-triazine (RDX) Conformers / B.M. Rice, C.F. Chabalowski // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – Vol. 101, Is. 46. – P. 8720-8726.

382. Biodegradation of RDX within soil-water slurries using a combination of differing redox incubation conditions / S. Waisner, L. Hansen, H. Fredrickson, et al // *J. Hazard. Mater.* – 2002. – Vol. 95, Is. 1-2. – P. 91-106.

383. Cady H.H. The Crystal Structure of α -HMX and a Refinement of the Structure of β -HMX / H.H. Cady, A.C. Larson, D.T. Cromer // *Acta Cryst.* – 1963. – Vol. 16. – P. 617–623.

384. Cobbleidick R.E. The crystal structure of the δ -form of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (δ -HMX): erratum / R.E. Cobbleidick, R.W.H. Small // *Acta Cryst.* – 1975. – Vol. B31. – P. 2805–2808.

385. Choi C.S. A study of the crystal structure of beta-cyclotetramethylene / C.S. Choi, H.P. Boutin // *Acta Cryst.* – 1970. – Vol. B26. – P. 1235–1240.

386. Terahertz absorption spectra of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane (HMX) polymorphs / C.T. Konek, B.P. Mason, J.P. Hooper et al // *Chem. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 489. – P. 48–53.

387. Main P. Structure of the fourth form of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane γ -HMX, $2C_4H_8N_8O_8 \cdot 0.5H_2O$ / P. Main, R.E. Cobbleidick, R.W.H. Small // *Acta Cryst.* – 1985. – Vol. C41. – P. 1351–1354.

388. Lenchitz C. Thermochemical investigation of the complex formed by cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) and dimethylformamide (DMF). Tech. Memo 1343 / C. Lenchitz, R. Velicky – Dover, N.J.: Picatinny Arsenal, 1964. – 37 p.

389. Cobbleidick R.E. The crystal structure of the complex formed between 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazaeycloetane (HMX) and N,N-dimethylformamide (DMF) / R.E. Cobbleidick, R.W.H. Small // *Acta Cryst.* – 1985. – Vol. C41. – P. 963-965.

390. Haller T.M. Structure of the 1/1 Complex between Octahydro- 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX), $C_4H_8N_8O_8$, and N-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP), C_5H_9NO / T.M. Haller, A.L. Rheingold, T.B. Brill // *Acta Cryst.* – 1985. – Vol. C41. – P. 963–965.

391. Biodegradation of the hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine ring cleavage product 4-nitro-2,4-diazabutanal by *Phanerochaete chrysosporium* / D. Fournier, A. Halasz, J. Spain et al // Appl. Environ. Microbiol. – 2004. – Vol. 70. – P. 1123-1128.

392. Fate of CL-20 in sandy soils: degradation products as potential markers of natural attenuation / F. Monteil-Rivera, A. Halasz, D. Manno et al // Environ. Pollut. – 2009. – Vol. 157, Is. 1. – P. 77-85.

393. Venkatadri R. Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis / R. Venkatadri, R.W. Peters // Hazard. Waste Hazard. Mater. – 1993. – Vol. 10, Is. 2. – P. 107–149.

394. Degradation effect and mechanism of dinitrotoluene wastewater by magnetic nano-Fe₃O₄/H₂O₂ Fenton-like / S. Jiang, J. Zhu, Y. Ding et al // Ozone: Sci. & Engin. – 2016. – Vol. 38, Is. 3. – P. 225-232.

395. Effects of surfactants on reduction and photolysis (>290 nm) of nitroaromatic compounds / R.A. Larson, C.T. Jafvert, F. Bosca et al // Environ. Sci. & Technol. – 2000. – Vol. 34, Is. 3. – P. 505–508.

396. Evaluation of remediation processes for explosive-contaminated soils: kinetics and Microtox® bioassay / S.-Y. Oh, H.-S. Yoon, T.-Y. Jeong, S.D. Kim // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2016. – Vol. 91, Is. 4. – P. 928–937.

397. Mahbub P. Application of photo degradation for remediation of cyclic nitramine and nitroaromatic explosives / P. Mahbub, P.N. Nesterenko // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6, Is. 81. – P. 77603-77621.

398. Advanced oxidative degradation processes: Fundamentals and applications / C.C.A. Loures, M.A.K. Alcantara, H.J. Izario Filho et al // Intern. Rev. Chemical Engin. – 2013. – Vol. 5, Is. 2. – P. 102–120.

399. Role of singlet oxygen in the degradation of selected insensitive munitions compounds: A comprehensive, quantum chemical investigation / L.K. Sviatenko, L. Gorb, D. Leszczynska et al // J. Phys. Chem. A – 2019. – Vol. 123, Is. 35. – P. 7597-7608.

400. Radical decomposition of 2,4-dinitrotoluene (DNT) at conditions of advanced oxidation. Computational study / L.K. Sviatenko, L. Gorb, S. I. Okovytyy, J. Leszczynski

// Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry. – 2016. – Vol 24, № 2. – P. 56-61.

401. *In silico* photolysis and Fenton oxidation of NTO (3-nitro-1,2,4-triazol-5-one) / L.K. Sviatenko, L. Gorb, D. Leszczynska et al // 26th Conference on Current Trends in Computational Chemistry, 9–10 November, 2018 : abstr., – Jackson, USA, 2018, – P. 67.

402. 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 et al // 27th Conference on Current Trends in Computational Chemistry, 8–9 November, 2019 : abstr., – Jackson, USA, 2019, – P. 175.

403. Haag W.R. Singlet Oxygen in surface waters. 3. Photochemical formation and steady-state concentrations in various types of waters / W.R. Haag, J. Hoigne // Environ. Sci. Technol. – 1986. – Vol. 20, Is. 4. – P. 341–348.

404. CAS MCSCF/CAS MCQDPT2 study of the mechanism of singlet oxygen addition to 1,3-butadiene and benzene / M. Bobrowski, A. Liwo, S. Oldziej et al // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – Vol. 122, 34. – P. 8112–8119.

405. Theoretical study of the Diels–Alder reactions between singlet ($^1\Delta_g$) oxygen and acenes / S.-H. Chien, M.-F. Cheng, K.-C. Lau, W.-K. Li // J. Phys. Chem. A. – 2005. – Vol. 109, 33. – P. 7509–7518.

406. Reaction of Aniline with Singlet Oxygen ($O_2\ ^1\Delta_g$) / J. Al-Nu'airat, M. Altarawneh, X. Gao et al // J. Phys. Chem. A. – 2017. – Vol. 121, 17. – P. 3199–3206.

407. Sevin F. Reactions of 1,3-Cyclohexadiene with singlet oxygen. A theoretical study / F. Sevin, M.L. McKee // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – Vol. 123, Is. 19. – P. 4591–4600.

408. Frimer A.A. The reaction of singlet oxygen with olefins: the question of mechanism / A.A. Frimer // Chem. Rev. – 1979 – Vol. 79, Is. 5. – P. 359–387.

409. Carless H.A.J. Thermal and photochemical reactions of unsaturated bicyclic endoperoxides / H.A.J. Carless, R. Atkins, G.K. Fekarurhobo // Tetrahedron Lett. – 1985. – Vol. 26, Is. 6. – P. 803-806.

410. Reaction mechanisms of DNT with hydroxyl radicals for advanced oxidation processes – a DFT study / Y. Zhou, Z. Yang, H. Yang et al // J. Mol. Model. – 2017. – Vol. 23, Is. 139. – P. 139.

411. Tian F. Photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of the explosive RDX by TiO₂ thin films prepared by CVD and anodic oxidation of Ti / F. Tian, M.L. Hitchma, S.H. Shamlan // Chem. Vap. Deposition. – 2012. – Vol. 18, Is. 4-6. – P. 112–120.

ДОДАТОК А

Сольватаційні моделі для розрахунку потенціалу відновлення

Таблиця А1

Середньоквадратична похибка (RMSE), розрахованих у наближенні M06-2X/6-31+G(d) потенціалу відновлення E_{red}^0 * нітросполук (3.1-3.12, 1.1-1.3, 1.6-1.8) від експериментальних даних

Сольватаційна модель для молекули	Сольватаційна модель 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)	0,42	0,28	1,28	1,29	0,18	0,23	0,42	0,57	1,36	1,35	0,38	0,51
PCM (UA0)	0,41	0,26	1,29	1,31	0,19	0,22	0,40	0,55	1,37	1,36	0,37	0,49
PCM (UAHF)	1,74	1,67	1,07	0,94	1,46	1,57	1,74	1,88	1,38	1,26	1,66	1,78
PCM (UAKS)	1,82	1,75	1,13	1,01	1,54	1,65	1,83	1,97	1,45	1,32	1,74	1,87
PCM (Pauling)	0,69	0,54	1,24	1,22	0,33	0,47	0,70	0,86	1,40	1,36	0,64	0,78
PCM (Bondi)	0,55	0,40	1,21	1,21	0,19	0,32	0,55	0,72	1,33	1,31	0,49	0,64
SMD(UFF)	0,21	0,15	1,15	1,18	0,23	0,12	0,19	0,36	1,18	1,19	0,15	0,27
SMD (UA0)	0,18	0,20	1,28	1,32	0,38	0,26	0,14	0,24	1,27	1,29	0,19	0,21
SMD (UAHF)	1,54	1,49	0,75	0,62	1,31	1,39	1,54	1,66	1,05	0,93	1,45	1,56
SMD (UAKS)	1,61	1,55	0,81	0,69	1,37	1,46	1,61	1,73	1,12	0,99	1,52	1,64
SMD (Pauling)	0,35	0,22	1,15	1,17	0,09	0,14	0,36	0,52	1,23	1,22	0,30	0,44
SMD (Bondi)	0,26	0,16	1,15	1,18	0,19	0,11	0,25	0,41	1,19	1,20	0,20	0,32

*Потенціал відновлення E_{red}^0 розрахований згідно рівняння (3.1) і термодинамічного циклу (3.1) з урахуванням електрона, гідратованого однією молекулою води.

ДОДАТОК Б

Змодельовані початкові шляхи лужного гідролізу нітросполук

Лужний гідроліз TNT

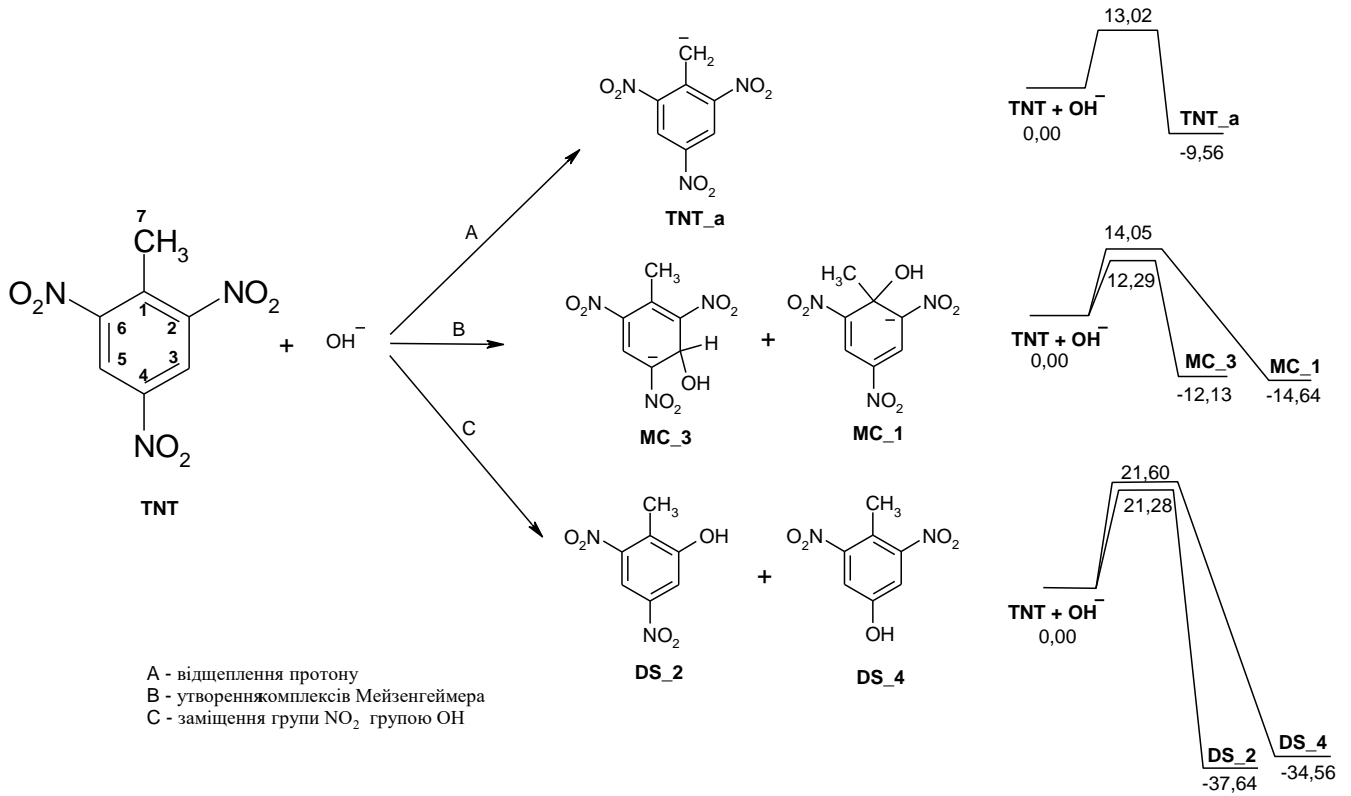


Рис. Б1 SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) змодельовані початкові шляхи лужного гідролізу TNT, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

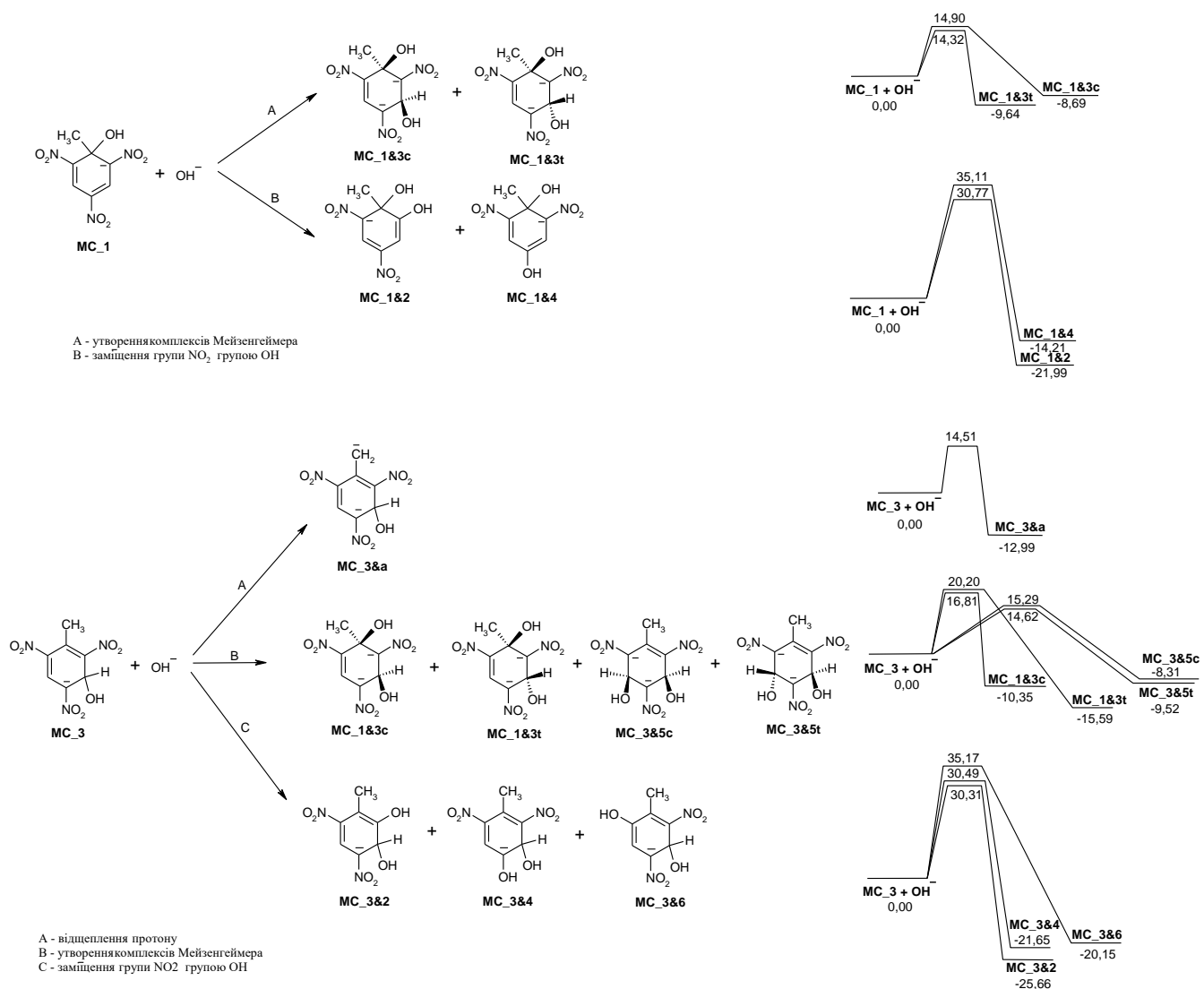


Рис. Б2 SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) змодельовані шляхи перетворень MC_1 і MC_3 та відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

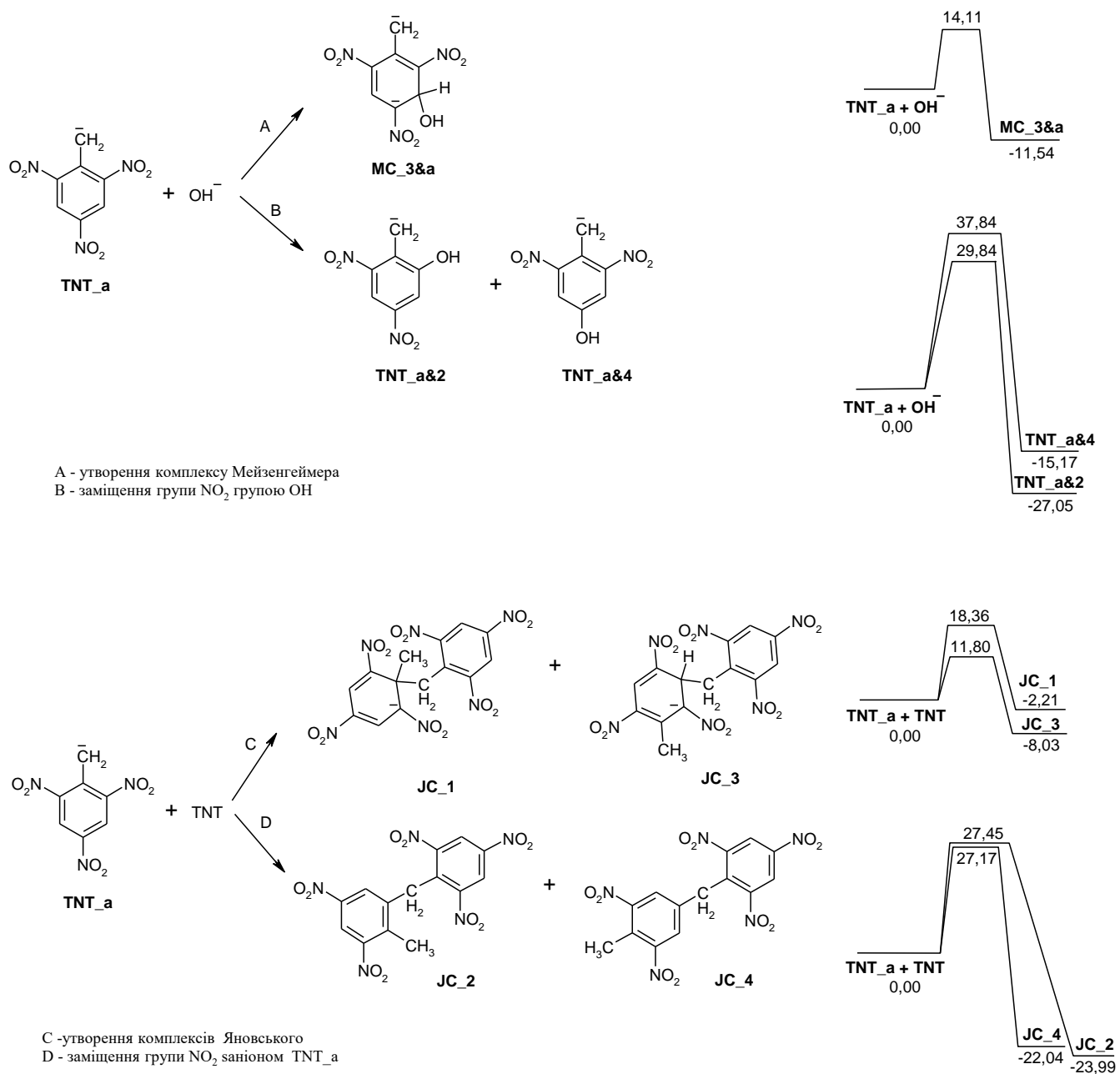


Рис. Б3 SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) змодельовані шляхи перетворення TNT_a та відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

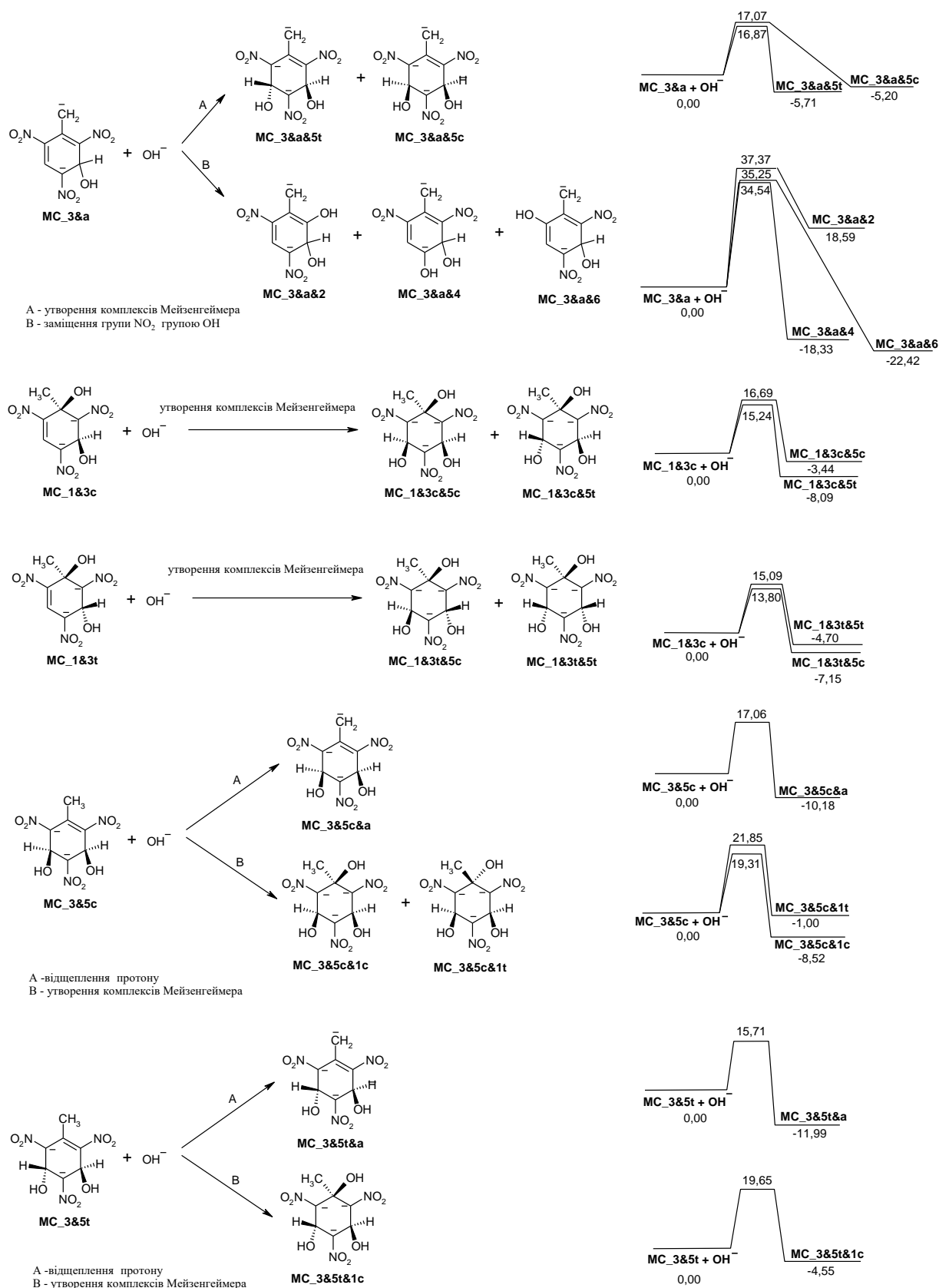
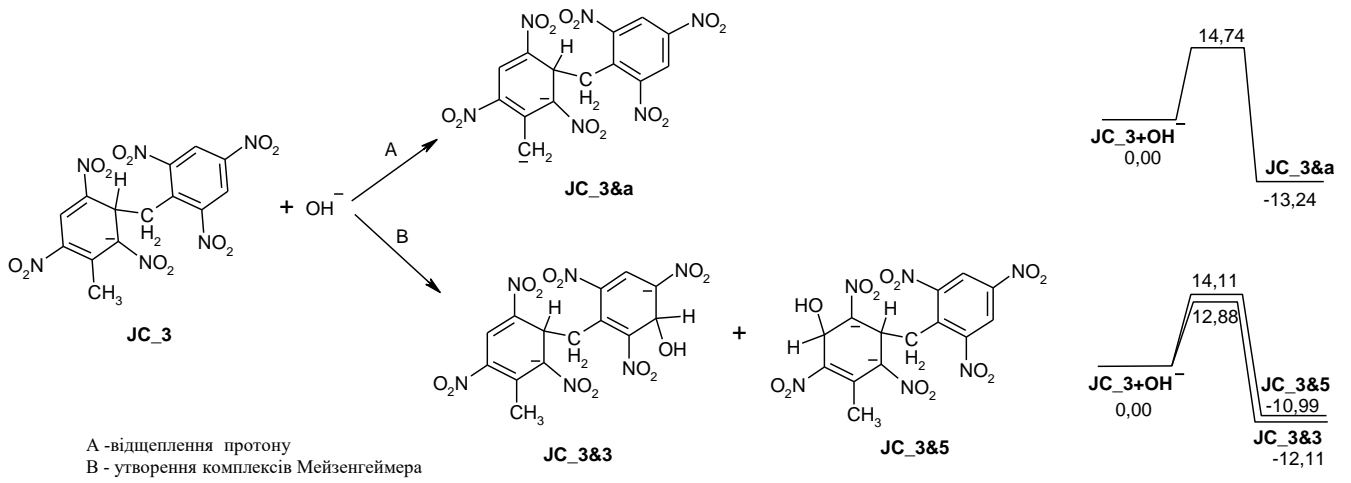


Рис. Б4 SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) змодельовані шляхи для подальших етапів лужного гідролізу TNT та відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Продовження рис. Б4



Лужний гідроліз DNT

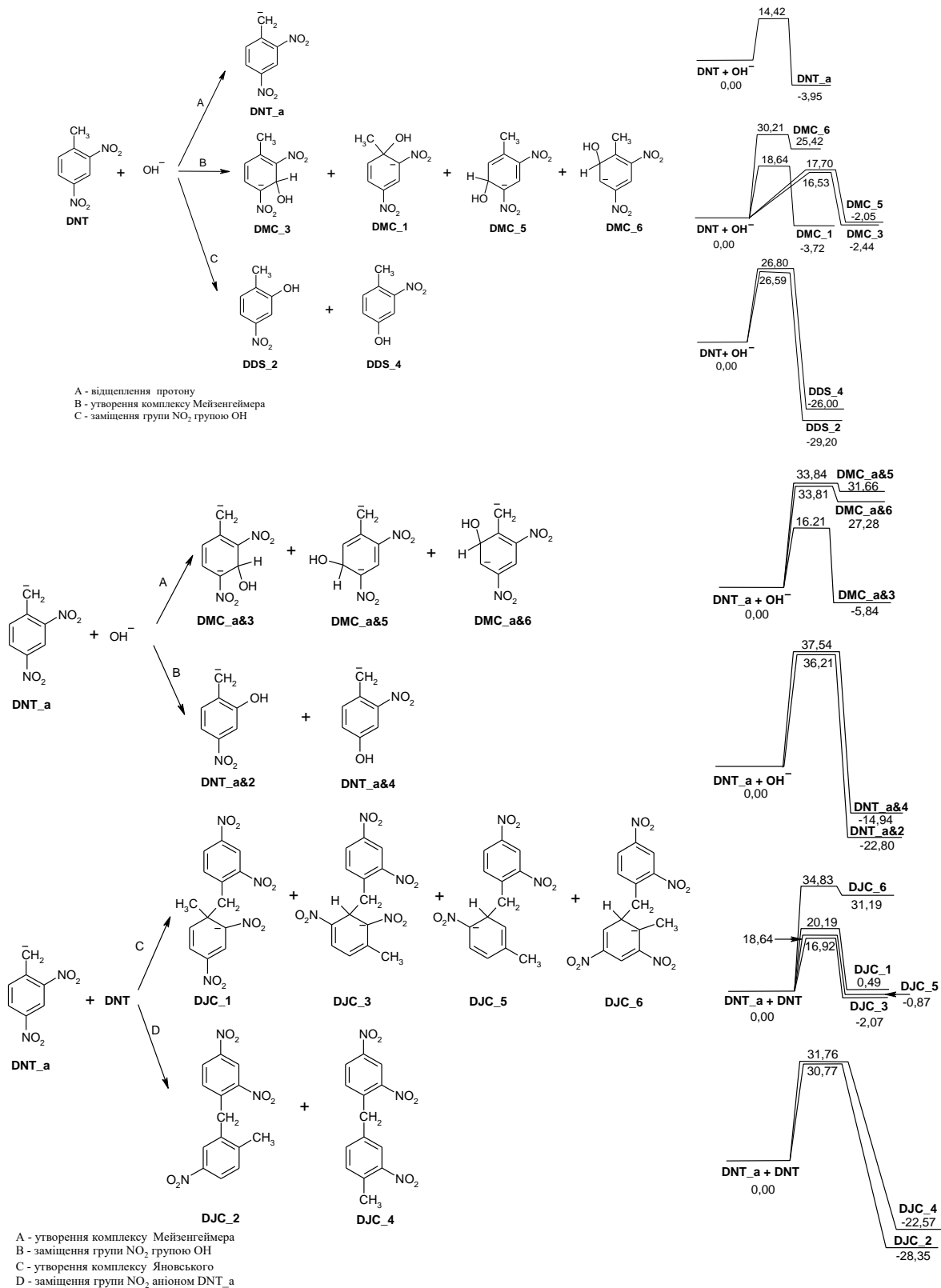


Рис. Б5 SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) змодельовані шляхи початкової трансформації лужного гідролізу DNT і DNT_a, відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

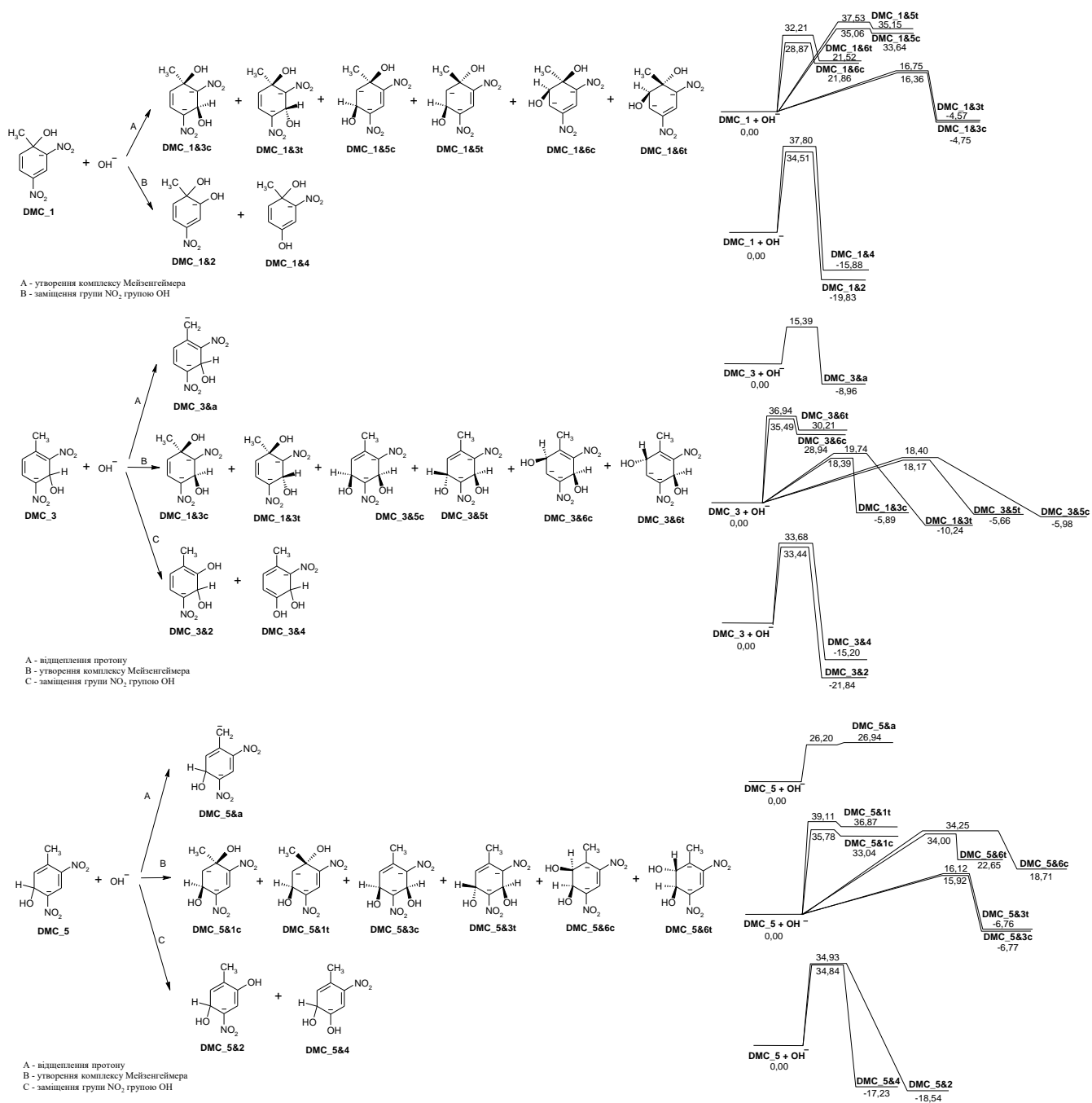


Рис. Б6 SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) змодельовані шляхи трансформації DMC_1, DMC_3 і DMC_5 і відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Лужний гідроліз DNAN

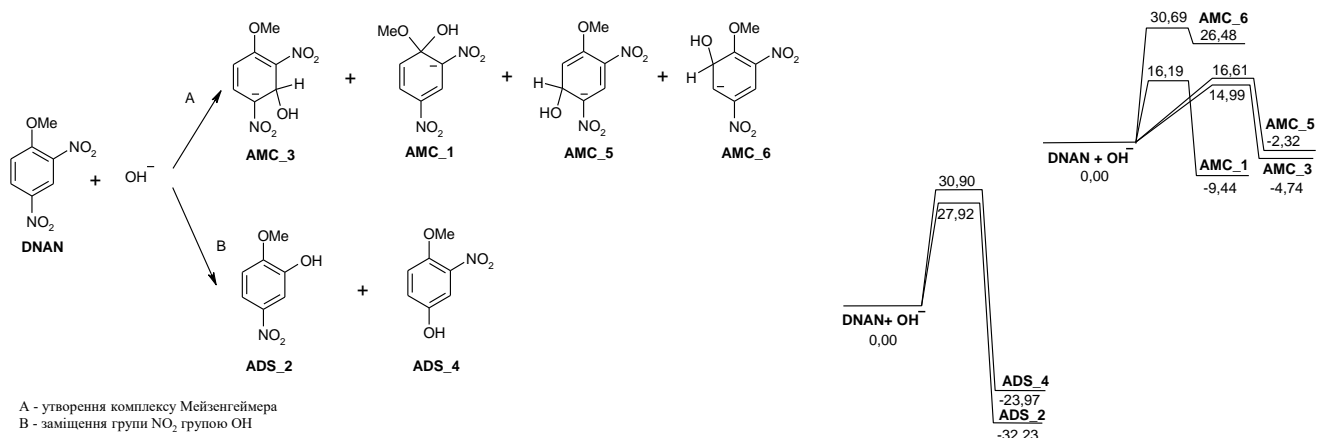


Рис. Б7 SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) змодельовані шляхи початкової трансформації лужного гідролізу DNAN і відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

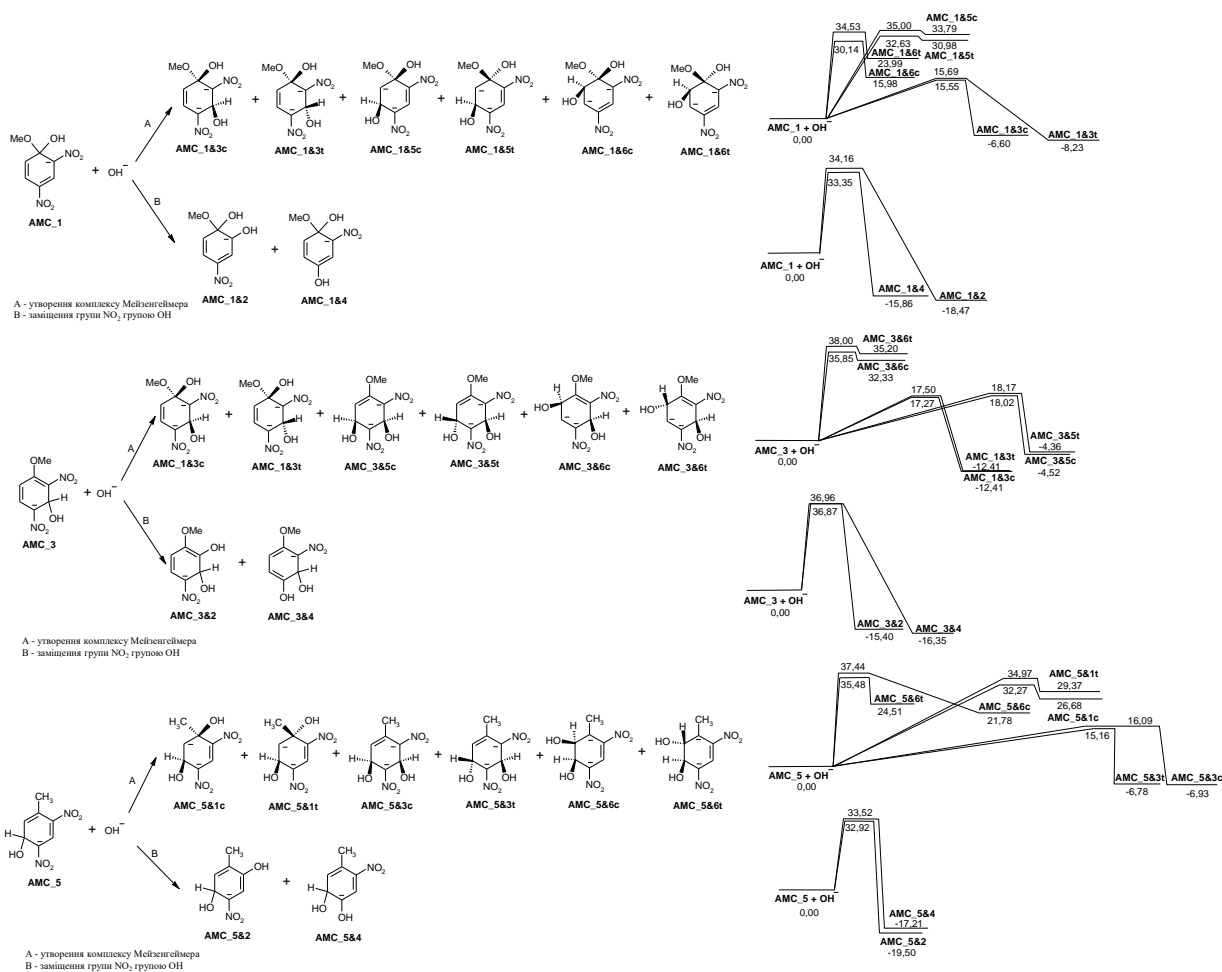


Рис. Б8 SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) змодельовані шляхи трансформації AMC_1, AMC_3 і AMC_5 і відповідні діаграми вільної енергії Гіббса, ккал/моль

Схема Б1. Система диференційних рівнянь для кінетичної моделі лужного гідролізу TNT

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}x_0(t) &= -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) - k_2 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-2} \cdot x_3(t) - k_3 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-3} \cdot x_4(t) - k_4 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-4} \cdot x_5(t) - k_5 \\ &\quad \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-5} \cdot x_6(t) - k_9 \cdot x_0(t) \cdot x_2(t) + k_{-9} \cdot x_{10}(t) - k_{10} \cdot x_0(t) \cdot x_2(t) + k_{-10} \cdot x_{11}(t) - k_{11} \cdot x_0(t) \cdot x_2(t) + k_{-11} \\ &\quad \cdot x_{12}(t) - k_{12} \cdot x_0(t) \cdot x_2(t) + k_{-12} \cdot x_{13}(t) \\ \frac{d}{dt}x_1(t) &= -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) - k_2 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-2} \cdot x_3(t) - k_3 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-3} \cdot x_4(t) - k_4 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-4} \cdot x_5(t) - k_5 \\ &\quad \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-5} \cdot x_6(t) - k_{13} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) + k_{-13} \cdot x_{14}(t) - k_{14} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) + k_{-14} \cdot x_{15}(t) - k_{15} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) + k_{-15} \\ &\quad \cdot x_{16}(t) - k_{16} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) + k_{-16} \cdot x_{17}(t) - k_{17} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-17} \cdot x_7(t) - k_{18} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-18} \cdot x_{14}(t) - k_{19} \cdot x_4(t) \\ &\quad \cdot x_1(t) + k_{-19} \cdot x_{15}(t) - k_{20} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-20} \cdot x_{18}(t) - k_{21} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-21} \cdot x_{19}(t) - k_{22} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-22} \cdot x_{20}(t) \\ &\quad - k_{23} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-23} \cdot x_{21}(t) - k_{24} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-24} \cdot x_{22}(t) - k_6 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) + k_{-6} \cdot x_7(t) - k_7 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) + k_{-7} \\ &\quad \cdot x_8(t) - k_8 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) + k_{-8} \cdot x_9(t) - k_{25} \cdot x_5(t) \cdot x_1(t) + k_{-25} \cdot x_{23}(t) - k_{26} \cdot x_5(t) \cdot x_1(t) + k_{-26} \cdot x_{24}(t) - k_{27} \cdot x_6(t) \\ &\quad \cdot x_1(t) + k_{-27} \cdot x_{23}(t) - k_{28} \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) + k_{-28} \cdot x_{25}(t) - k_{29} \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) + k_{-29} \cdot x_{26}(t) - k_{30} \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) + k_{-30} \cdot x_{27}(t) \\ &\quad - k_{31} \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) + k_{-31} \cdot x_{28}(t) - k_{32} \cdot x_{14}(t) \cdot x_1(t) + k_{-32} \cdot x_{29}(t) - k_{33} \cdot x_{14}(t) \cdot x_1(t) + k_{-33} \cdot x_{30}(t) - k_{34} \cdot x_{14}(t) \cdot x_1(t) \\ &\quad + k_{-34} \cdot x_{31}(t) - k_{35} \cdot x_{14}(t) \cdot x_1(t) + k_{-35} \cdot x_{32}(t) - k_{36} \cdot x_{15}(t) \cdot x_1(t) + k_{-36} \cdot x_{30}(t) - k_{37} \cdot x_{15}(t) \cdot x_1(t) + k_{-37} \cdot x_{33}(t) \\ &\quad - k_{38} \cdot x_{15}(t) \cdot x_1(t) + k_{-38} \cdot x_{34}(t) - k_{39} \cdot x_{18}(t) \cdot x_1(t) + k_{-39} \cdot x_{25}(t) - k_{40} \cdot x_{18}(t) \cdot x_1(t) + k_{-40} \cdot x_{29}(t) - k_{41} \cdot x_{18}(t) \cdot x_1(t) \\ &\quad + k_{-41} \cdot x_{35}(t) - k_{42} \cdot x_{19}(t) \cdot x_1(t) + k_{-42} \cdot x_{26}(t) - k_{43} \cdot x_{19}(t) \cdot x_1(t) + k_{-43} \cdot x_{30}(t) - k_{44} \cdot x_{19}(t) \cdot x_1(t) + k_{-44} \cdot x_{36}(t) \\ &\quad - k_{45} \cdot x_{10}(t) \cdot x_1(t) + k_{-45} \cdot x_{37}(t) - k_{46} \cdot x_{10}(t) \cdot x_1(t) + k_{-46} \cdot x_{38}(t) - k_{47} \cdot x_{10}(t) \cdot x_1(t) + k_{-47} \cdot x_{39}(t) - k_{48} \cdot x_{11}(t) \\ &\quad \cdot x_1(t) + k_{-48} \cdot x_{40}(t) - k_{49} \cdot x_{11}(t) \cdot x_1(t) + k_{-49} \cdot x_{41}(t) - k_{50} \cdot x_{11}(t) \cdot x_1(t) + k_{-50} \cdot x_{42}(t) - k_{51} \cdot x_{11}(t) \cdot x_1(t) + k_{-51} \\ &\quad \cdot x_{43}(t) - k_{52} \cdot x_{12}(t) \cdot x_1(t) + k_{-52} \cdot x_{44}(t) - k_{53} \cdot x_{12}(t) \cdot x_1(t) + k_{-53} \cdot x_{45}(t) - k_{54} \cdot x_{12}(t) \cdot x_1(t) + k_{-54} \cdot x_{46}(t) - k_{55} \\ &\quad \cdot x_{12}(t) \cdot x_1(t) + k_{-55} \cdot x_{47}(t) - k_{56} \cdot x_{13}(t) \cdot x_1(t) + k_{-56} \cdot x_{48}(t) - k_{57} \cdot x_{13}(t) \cdot x_1(t) + k_{-57} \cdot x_{49}(t) - k_{58} \cdot x_{13}(t) \cdot x_1(t) \\ &\quad + k_{-58} \cdot x_{50}(t) - k_{59} \cdot x_{13}(t) \cdot x_1(t) + k_{-59} \cdot x_{51}(t) - k_{60} \cdot x_{23}(t) \cdot x_1(t) + k_{-60} \cdot x_{52}(t) - k_{61} \cdot x_{24}(t) \cdot x_1(t) + k_{-61} \cdot x_{52}(t) \\ \frac{d}{dt}x_2(t) &= k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-1} \cdot x_2(t) - k_6 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) + k_{-6} \cdot x_7(t) - k_7 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) + k_{-7} \cdot x_8(t) - k_8 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) + k_{-8} \cdot x_9(t) - k_9 \cdot x_2(t) \\ &\quad \cdot x_0(t) + k_{-9} \cdot x_{10}(t) - k_{10} \cdot x_2(t) \cdot x_0(t) + k_{-10} \cdot x_{11}(t) - k_{11} \cdot x_2(t) \cdot x_0(t) + k_{-11} \cdot x_{12}(t) - k_{12} \cdot x_2(t) \cdot x_0(t) + k_{-12} \cdot x_{13}(t) \\ &\quad - k_{62} \cdot x_2(t) \cdot x_5(t) + k_{-62} \cdot x_{53}(t) - k_{63} \cdot x_2(t) \cdot x_5(t) + k_{-63} \cdot x_{54}(t) - k_{64} \cdot x_6(t) \cdot x_2(t) + k_{-64} \cdot x_{55}(t) \\ \frac{d}{dt}x_3(t) &= k_2 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-2} \cdot x_3(t) - k_{13} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) + k_{-13} \cdot x_{14}(t) - k_{14} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) + k_{-14} \cdot x_{15}(t) - k_{15} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) + k_{-15} \cdot x_{16}(t) \\ &\quad - k_{16} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) + k_{-16} \cdot x_{17}(t) \\ \frac{d}{dt}x_4(t) &= k_3 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-3} \cdot x_4(t) - k_{17} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-17} \cdot x_7(t) - k_{18} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-18} \cdot x_{14}(t) - k_{19} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-19} \cdot x_{15}(t) \\ &\quad - k_{20} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-20} \cdot x_{18}(t) - k_{21} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-21} \cdot x_{19}(t) - k_{22} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-22} \cdot x_{20}(t) - k_{23} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) \\ &\quad + k_{-23} \cdot x_{21}(t) - k_{24} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-24} \cdot x_{22}(t) \\ \frac{d}{dt}x_5(t) &= k_4 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-4} \cdot x_5(t) - k_{25} \cdot x_5(t) \cdot x_1(t) + k_{-25} \cdot x_{23}(t) - k_{26} \cdot x_5(t) \cdot x_1(t) + k_{-26} \cdot x_{24}(t) - k_{62} \cdot x_2(t) \cdot x_5(t) + k_{-62} \cdot x_{53}(t) \\ &\quad - k_{63} \cdot x_2(t) \cdot x_5(t) + k_{-63} \cdot x_{54}(t) \\ \frac{d}{dt}x_6(t) &= k_5 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-5} \cdot x_6(t) - k_{27} \cdot x_6(t) \cdot x_1(t) + k_{-27} \cdot x_{23}(t) - k_{64} \cdot x_6(t) \cdot x_2(t) + k_{-64} \cdot x_{55}(t) \\ \frac{d}{dt}x_7(t) &= k_6 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) - k_{-6} \cdot x_7(t) + k_{17} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) - k_{-17} \cdot x_7(t) - k_{28} \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) + k_{-28} \cdot x_{25}(t) - k_{29} \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) + k_{-29} \cdot x_{26}(t) \\ &\quad - k_{30} \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) + k_{-30} \cdot x_{27}(t) - k_{31} \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) + k_{-31} \cdot x_{28}(t) \\ \frac{d}{dt}x_8(t) &= k_7 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) - k_{-7} \cdot x_8(t) \quad \frac{d}{dt}x_9(t) = k_8 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) - k_{-8} \cdot x_9(t) \\ \frac{d}{dt}x_{10}(t) &= k_9 \cdot x_2(t) \cdot x_0(t) - k_{-9} \cdot x_{10}(t) - k_{45} \cdot x_{10}(t) \cdot x_1(t) + k_{-45} \cdot x_{37}(t) - k_{46} \cdot x_{10}(t) \cdot x_1(t) + k_{-46} \cdot x_{38}(t) - k_{47} \cdot x_{10}(t) \cdot x_1(t) + k_{-47} \\ &\quad \cdot x_{39}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{11}(t) &= k_{10} \cdot x_2(t) \cdot x_0(t) - k_{-10} \cdot x_{11}(t) - k_{49} \cdot x_{11}(t) \cdot x_1(t) + k_{-49} \cdot x_{41}(t) - k_{50} \cdot x_{11}(t) \cdot x_1(t) + k_{-50} \cdot x_{42}(t) - k_{51} \cdot x_{11}(t) \cdot x_1(t) + k_{-51} \\ &\quad \cdot x_{43}(t) - k_{48} \cdot x_{11}(t) \cdot x_1(t) + k_{-48} \cdot x_{40}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{12}(t) &= k_{11} \cdot x_2(t) \cdot x_0(t) - k_{-11} \cdot x_{12}(t) - k_{52} \cdot x_{12}(t) \cdot x_1(t) + k_{-52} \cdot x_{44}(t) - k_{53} \cdot x_{12}(t) \cdot x_1(t) + k_{-53} \cdot x_{45}(t) - k_{54} \cdot x_{12}(t) \cdot x_1(t) + k_{-54} \\ &\quad \cdot x_{46}(t) - k_{55} \cdot x_{12}(t) \cdot x_1(t) + k_{-55} \cdot x_{47}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{13}(t) &= k_{12} \cdot x_2(t) \cdot x_0(t) - k_{-12} \cdot x_{13}(t) - k_{56} \cdot x_{13}(t) \cdot x_1(t) + k_{-56} \cdot x_{48}(t) - k_{57} \cdot x_{13}(t) \cdot x_1(t) + k_{-57} \cdot x_{49}(t) - k_{58} \cdot x_{13}(t) \cdot x_1(t) + k_{-58} \\ &\quad \cdot x_{50}(t) - k_{59} \cdot x_{13}(t) \cdot x_1(t) + k_{-59} \cdot x_{51}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{14}(t) &= k_{13} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) - k_{-13} \cdot x_{14}(t) + k_{18} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) - k_{-18} \cdot x_{14}(t) - k_{32} \cdot x_{14}(t) \cdot x_1(t) + k_{-32} \cdot x_{29}(t) - k_{33} \cdot x_{14}(t) \cdot x_1(t) + k_{-33} \\ &\quad \cdot x_{30}(t) - k_{34} \cdot x_{14}(t) \cdot x_1(t) + k_{-34} \cdot x_{31}(t) - k_{35} \cdot x_{14}(t) \cdot x_1(t) + k_{-35} \cdot x_{32}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{15}(t) &= k_{14} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) - k_{-14} \cdot x_{15}(t) + k_{19} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) - k_{-19} \cdot x_{15}(t) - k_{36} \cdot x_{15}(t) \cdot x_1(t) + k_{-36} \cdot x_{30}(t) - k_{37} \cdot x_{15}(t) \cdot x_1(t) + k_{-37} \\ &\quad \cdot x_{33}(t) - k_{38} \cdot x_{15}(t) \cdot x_1(t) + k_{-38} \cdot x_{34}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{16}(t) &= k_{15} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) - k_{-15} \cdot x_{16}(t) \quad \frac{d}{dt}x_{17}(t) = k_{16} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) - k_{-16} \cdot x_{17}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{18}(t) &= k_{20} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) - k_{-20} \cdot x_{18}(t) - k_{39} \cdot x_{18}(t) \cdot x_1(t) + k_{-39} \cdot x_{25}(t) - k_{40} \cdot x_{18}(t) \cdot x_1(t) + k_{-40} \cdot x_{29}(t) - k_{41} \cdot x_{18}(t) \cdot x_1(t) + k_{-41} \\ &\quad \cdot x_{35}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{19}(t) &= k_{21} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) - k_{-21} \cdot x_{19}(t) - k_{42} \cdot x_{19}(t) \cdot x_1(t) + k_{-42} \cdot x_{26}(t) - k_{43} \cdot x_{19}(t) \cdot x_1(t) + k_{-43} \cdot x_{30}(t) - k_{44} \cdot x_{19}(t) \cdot x_1(t) + k_{-44} \\ &\quad \cdot x_{36}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{20}(t) &= k_{22} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) - k_{-22} \cdot x_{20}(t) \quad \frac{d}{dt}x_{21}(t) = k_{23} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) - k_{-23} \cdot x_{21}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{22}(t) &= k_{24} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) - k_{-24} \cdot x_{22}(t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}x_{23}(t) &= k_{25} \cdot x_5(t) \cdot x_1(t) - k_{-25} \cdot x_{23}(t) + k_{27} \cdot x_6(t) \cdot x_1(t) - k_{-27} \cdot x_{23}(t) - k_{60} \cdot x_{23}(t) \cdot x_1(t) + k_{-60} \cdot x_{52}(t) \\
\frac{d}{dt}x_{24}(t) &= k_{26} \cdot x_5(t) \cdot x_1(t) - k_{-26} \cdot x_{24}(t) - k_{61} \cdot x_{24}(t) \cdot x_1(t) + k_{-61} \cdot x_{52}(t) \\
\frac{d}{dt}x_{25}(t) &= k_{28} \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) - k_{-28} \cdot x_{25}(t) + k_{39} \cdot x_{18}(t) \cdot x_1(t) - k_{-39} \cdot x_{25}(t) \\
\frac{d}{dt}x_{26}(t) &= k_{29} \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) - k_{-29} \cdot x_{26}(t) + k_{42} \cdot x_{19}(t) \cdot x_1(t) - k_{-42} \cdot x_{26}(t) \\
\frac{d}{dt}x_{27}(t) &= k_{30} \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) - k_{-30} \cdot x_{27}(t) \quad \frac{d}{dt}x_{28}(t) = k_{31} \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) - k_{-31} \cdot x_{28}(t) \\
\frac{d}{dt}x_{29}(t) &= k_{32} \cdot x_{14}(t) \cdot x_1(t) - k_{-32} \cdot x_{29}(t) + k_{40} \cdot x_{18}(t) \cdot x_1(t) - k_{-40} \cdot x_{29}(t) \\
\frac{d}{dt}x_{30}(t) &= k_{33} \cdot x_{14}(t) \cdot x_1(t) - k_{-33} \cdot x_{30}(t) + k_{43} \cdot x_{19}(t) \cdot x_1(t) - k_{-43} \cdot x_{30}(t) + k_{36} \cdot x_{15}(t) \cdot x_1(t) - k_{-36} \cdot x_{30}(t) \\
\frac{d}{dt}x_{31}(t) &= k_{34} \cdot x_{14}(t) \cdot x_1(t) - k_{-34} \cdot x_{31}(t) & \frac{d}{dt}x_{32}(t) &= k_{35} \cdot x_{14}(t) \cdot x_1(t) - k_{-35} \cdot x_{32}(t) \\
\frac{d}{dt}x_{33}(t) &= k_{37} \cdot x_{15}(t) \cdot x_1(t) - k_{-37} \cdot x_{33}(t) & \frac{d}{dt}x_{34}(t) &= k_{38} \cdot x_{15}(t) \cdot x_1(t) - k_{-38} \cdot x_{34}(t) \\
\frac{d}{dt}x_{35}(t) &= k_{41} \cdot x_{18}(t) \cdot x_1(t) - k_{-41} \cdot x_{35}(t) & \frac{d}{dt}x_{36}(t) &= k_{44} \cdot x_{19}(t) \cdot x_1(t) - k_{-44} \cdot x_{36}(t) \\
\frac{d}{dt}x_{37}(t) &= k_{45} \cdot x_{10}(t) \cdot x_1(t) - k_{-45} \cdot x_{37}(t) & \frac{d}{dt}x_{38}(t) &= k_{46} \cdot x_{10}(t) \cdot x_1(t) - k_{-46} \cdot x_{38}(t) \\
\frac{d}{dt}x_{39}(t) &= k_{47} \cdot x_{10}(t) \cdot x_1(t) - k_{-47} \cdot x_{39}(t) & \frac{d}{dt}x_{40}(t) &= k_{48} \cdot x_{11}(t) \cdot x_1(t) - k_{-48} \cdot x_{40}(t) \\
\frac{d}{dt}x_{41}(t) &= k_{49} \cdot x_{11}(t) \cdot x_1(t) - k_{-49} \cdot x_{41}(t) & \frac{d}{dt}x_{42}(t) &= k_{50} \cdot x_{11}(t) \cdot x_1(t) - k_{-50} \cdot x_{42}(t) \\
\frac{d}{dt}x_{43}(t) &= k_{51} \cdot x_{11}(t) \cdot x_1(t) - k_{-51} \cdot x_{43}(t) & \frac{d}{dt}x_{44}(t) &= k_{52} \cdot x_{12}(t) \cdot x_1(t) - k_{-52} \cdot x_{44}(t) \\
\frac{d}{dt}x_{45}(t) &= k_{53} \cdot x_{12}(t) \cdot x_1(t) - k_{-53} \cdot x_{45}(t) & \frac{d}{dt}x_{46}(t) &= k_{54} \cdot x_{12}(t) \cdot x_1(t) - k_{-54} \cdot x_{46}(t) \\
\frac{d}{dt}x_{47}(t) &= k_{55} \cdot x_{12}(t) \cdot x_1(t) - k_{-55} \cdot x_{47}(t) & \frac{d}{dt}x_{48}(t) &= k_{56} \cdot x_{13}(t) \cdot x_1(t) - k_{-56} \cdot x_{48}(t) \\
\frac{d}{dt}x_{49}(t) &= k_{57} \cdot x_{13}(t) \cdot x_1(t) - k_{-57} \cdot x_{49}(t) & \frac{d}{dt}x_{50}(t) &= k_{58} \cdot x_{13}(t) \cdot x_1(t) - k_{-58} \cdot x_{50}(t) \\
\frac{d}{dt}x_{51}(t) &= k_{59} \cdot x_{13}(t) \cdot x_1(t) - k_{-59} \cdot x_{51}(t) & \frac{d}{dt}x_{52}(t) &= k_{60} \cdot x_{23}(t) \cdot x_1(t) - k_{-60} \cdot x_{52}(t) + k_{61} \cdot x_{24}(t) \cdot x_1(t) - k_{-61} \cdot x_{52}(t) \\
\frac{d}{dt}x_{53}(t) &= k_{62} \cdot x_5(t) \cdot x_2(t) - k_{-62} \cdot x_{53}(t) & \frac{d}{dt}x_{54}(t) &= k_{63} \cdot x_5(t) \cdot x_2(t) - k_{-63} \cdot x_{54}(t) \\
\frac{d}{dt}x_{55}(t) &= k_{64} \cdot x_5(t) \cdot x_2(t) - k_{-64} \cdot x_{55}(t)
\end{aligned}$$

x	структура	x	структура	x	структура	x	структура
x0	TNT	x14	MC_1&3c	x28	MC_3&a&6	x42	JC_3&2
x1	OH(H ₂ O) ₃	x15	MC_1&3t	x29	MC_1&3c&5c	x43	JC_3&4
x2	TNT_a	x16	MC_1&2	x30	MC_1&3c&5t	x44	JC_2dr&a
x3	MC_1	x17	MC_1&4	x31	MC_1&3c&4	x45	JC_2&3
x4	MC_3	x18	MC_3&5c	x32	MC_1&3c&6	x46	JC_2&2
x5	DS_2	x19	MC_3&5t	x33	MC_1&3t&4	x47	JC_2&4
x6	DS_4	x20	MC_3&2	x34	MC_1&3t&6	x48	JC_4dr&a
x7	MC_3&a	x21	MC_3&4	x35	MC_3&5c&2	x49	JC_4&3
x8	TNT_a&2	x22	MC_3&6	x36	MC_3&5t&2	x50	JC_4&2
x9	TNT_a&4	x23	DS_2&4	x37	JC_1&3	x51	JC_4&4
x10	JC_1	x24	DS_2&6	x38	JC_1&2	x52	DS_2&4&6
x11	JC_3	x25	MC_3&a&5c	x39	JC_1&4	x53	JC_4&2dr
x12	JC_2	x26	MC_3&a&5t	x40	JC_3&a	x54	JC_2&6dr
x13	JC_4	x27	MC_3&a&4	x41	JC_3&3	x55	JC_2&4dr

SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) розраховані енергії Гіббса активації (ккал/моль), константи швидкості (с^{-1} , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) для кінетичної моделі лужного гідролізу TNT

Реакція	ΔG , ккал/моль	$k_{\text{масш}}$	
$\text{TNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{TNT}_a(\text{H}_2\text{O})_4$	16,95	k_1	$3,87 \cdot 10^4$
$\text{TNT}_a(\text{H}_2\text{O})_4 \rightarrow \text{TNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	21,35	k_{-1}	$2,87 \cdot 10^2$
$\text{TNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{MC}_1(\text{H}_2\text{O})_3$	15,24	k_2	$2,61 \cdot 10^5$
$\text{MC}_1(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{TNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	20,22	k_{-2}	$1,01 \cdot 10^3$
$\text{TNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{MC}_3(\text{H}_2\text{O})_3$	14,19	k_3	$8,40 \cdot 10^5$
$\text{MC}_3(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{TNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	18,34	k_{-3}	$8,23 \cdot 10^3$
$\text{TNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DS}_2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	26,72	k_4	$7,23 \cdot 10^{-1}$
$\text{DS}_2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{TNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	54,50	k_{-4}	$2,58 \cdot 10^{-14}$
$\text{TNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DS}_4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	27,59	k_5	$2,74 \cdot 10^{-1}$
$\text{DS}_4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{TNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	50,27	k_{-5}	$2,88 \cdot 10^{-12}$
$\text{TNT}_a + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{TNT}_3\&a(\text{H}_2\text{O})_3$	15,34	k_6	$2,33 \cdot 10^5$
$\text{TNT}_3\&a(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{TNT}_a + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	18,90	k_{-6}	$4,41 \cdot 10^3$
$\text{TNT}_a + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{TNT}_a\&2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	34,72	k_7	$9,70 \cdot 10^{-5}$
$\text{TNT}_a\&2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{TNT}_a + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	57,32	k_{-7}	$1,11 \cdot 10^{-15}$
$\text{TNT}_a + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{TNT}_a\&4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	44,34	k_8	$2,14 \cdot 10^{-9}$
$\text{TNT}_a\&4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{TNT}_a + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	56,46	k_{-8}	$2,91 \cdot 10^{-15}$
$\text{TNT}_a(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{TNT} \rightarrow \text{JC}_1(\text{H}_2\text{O})_3$	16,73	k_9	$4,95 \cdot 10^4$
$\text{JC}_1(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{TNT}_a(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{TNT}$	18,28	k_{-9}	$8,80 \cdot 10^3$
$\text{TNT}_a(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{TNT} \rightarrow \text{JC}_3(\text{H}_2\text{O})_3$	10,24	k_{10}	$6,86 \cdot 10^7$
$\text{JC}_3(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{TNT}_a(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{TNT}$	18,14	k_{-10}	$1,03 \cdot 10^4$
$\text{TNT}_a(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{TNT} \rightarrow \text{JC}_2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	25,11	k_{11}	4,35
$\text{JC}_2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{TNT}_a(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{TNT}$	54,10	k_{-11}	$4,03 \cdot 10^{-14}$
$\text{TNT}_a(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{TNT} \rightarrow \text{JC}_4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	26,20	k_{12}	1,29
$\text{JC}_4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{TNT}_a(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{TNT}$	48,80	k_{-12}	$1,48 \cdot 10^{-11}$
$\text{MC}_1 + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{MC}_1\&3\text{c}(\text{H}_2\text{O})_3$	15,69	k_{13}	$1,58 \cdot 10^5$
$\text{MC}_1\&3\text{c}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{MC}_1 + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	19,88	k_{-13}	$1,48 \cdot 10^3$
$\text{MC}_1 + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{MC}_1\&3\text{t}(\text{H}_2\text{O})_3$	16,18	k_{14}	$9,14 \cdot 10^4$
$\text{MC}_1\&3\text{t}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{MC}_1 + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	16,98	k_{-14}	$3,75 \cdot 10^4$
$\text{MC}_1 + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{MC}_1\&2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	39,77	k_{15}	$3,48 \cdot 10^{-7}$
$\text{MC}_1\&2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{MC}_1 + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	56,02	k_{-15}	$4,75 \cdot 10^{-15}$
$\text{MC}_1 + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{MC}_1\&4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	43,52	k_{16}	$5,33 \cdot 10^{-9}$
$\text{MC}_1\&4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{MC}_1 + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	54,70	k_{-16}	$2,07 \cdot 10^{-14}$
$\text{MC}_3 + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{MC}_3\&a(\text{H}_2\text{O})_4$	19,49	k_{17}	$2,28 \cdot 10^3$
$\text{MC}_3\&a(\text{H}_2\text{O})_4 \rightarrow \text{MC}_3 + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	21,44	k_{-17}	$2,60 \cdot 10^2$
$\text{MC}_3 + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{MC}_1\&3\text{c}(\text{H}_2\text{O})_3$	15,62	k_{18}	$1,71 \cdot 10^5$
$\text{MC}_1\&3\text{c}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{MC}_3 + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	21,69	k_{-18}	$1,97 \cdot 10^2$
$\text{MC}_3 + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{MC}_1\&3\text{t}(\text{H}_2\text{O})_3$	18,85	k_{19}	$4,66 \cdot 10^3$
$\text{MC}_1\&3\text{t}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{MC}_3 + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	23,09	k_{-19}	$4,10 \cdot 10$
$\text{MC}_3 + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{MC}_3\&5\text{c}(\text{H}_2\text{O})_3$	16,02	k_{20}	$1,09 \cdot 10^5$
$\text{MC}_3\&5\text{c}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{MC}_3 + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	16,86	k_{-20}	$4,28 \cdot 10^4$
$\text{MC}_3 + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{MC}_3\&5\text{t}(\text{H}_2\text{O})_3$	16,81	k_{21}	$4,53 \cdot 10^4$
$\text{MC}_3\&5\text{t}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{MC}_3 + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	19,71	k_{-21}	$1,79 \cdot 10^3$

Реакція	ΔG , ккал/моль	$k_{\text{масш}}$	
$MC_3+OH(H_2O)_3 \rightarrow MC_3&2(H_2O)_3+NO_2^-$	37,18	k_{22}	$6,25 \cdot 10^{-6}$
$MC_3&2(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow MC_3+OH(H_2O)_3$	55,11	$k_{.22}$	$1,31 \cdot 10^{-14}$
$MC_3+OH(H_2O)_3 \rightarrow MC_3&4(H_2O)_3+NO_2^-$	36,04	k_{23}	$2,23 \cdot 10^{-5}$
$MC_3&4(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow MC_3+OH(H_2O)_3$	47,93	$k_{.23}$	$3,91 \cdot 10^{-11}$
$MC_3+OH(H_2O)_3 \rightarrow MC_3&6(H_2O)_3+NO_2^-$	42,64	k_{24}	$1,42 \cdot 10^{-8}$
$MC_3&6(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow MC_3+OH(H_2O)_3$	56,60	$k_{.24}$	$2,49 \cdot 10^{-15}$
$DS_2+OH(H_2O)_3 \rightarrow DS_2&4(H_2O)_3+NO_2^-$	33,18	k_{25}	$5,39 \cdot 10^{-4}$
$DS_2&4(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow DS_2+OH(H_2O)_3$	57,07	$k_{.25}$	$1,47 \cdot 10^{-15}$
$DS_2+OH(H_2O)_3 \rightarrow DS_2&6(H_2O)_3+NO_2^-$	31,84	k_{26}	$2,40 \cdot 10^{-3}$
$DS_2&6(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow DS_2+OH(H_2O)_3$	57,29	$k_{.26}$	$1,15 \cdot 10^{-15}$
$DS_4+OH(H_2O)_3 \rightarrow DS_2&4(H_2O)_3+NO_2^-$	30,45	k_{27}	$1,13 \cdot 10^{-2}$
$DS_2&4(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow DS_4+OH(H_2O)_3$	59,41	$k_{.27}$	$1,08 \cdot 10^{-16}$
$MC_3&a+OH(H_2O)_3 \rightarrow MC_3&a&5c(H_2O)_3$	14,43	k_{28}	$6,43 \cdot 10^5$
$MC_3&a&5c(H_2O)_3 \rightarrow MC_3&a+OH(H_2O)_3$	15,74	$k_{.28}$	$1,49 \cdot 10^5$
$MC_3&a+OH(H_2O)_3 \rightarrow MC_3&a&5t(H_2O)_3$	14,80	k_{29}	$4,26 \cdot 10^5$
$MC_3&a&5t(H_2O)_3 \rightarrow MC_3&a+OH(H_2O)_3$	19,24	$k_{.29}$	$3,02 \cdot 10^3$
$MC_3&a+OH(H_2O)_3 \rightarrow MC_3&a&4(H_2O)_3+NO_2^-$	36,66	k_{30}	$1,12 \cdot 10^{-5}$
$MC_3&a&4(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow MC_3&a+OH(H_2O)_3$	50,67	$k_{.30}$	$1,84 \cdot 10^{-12}$
$MC_3&a+OH(H_2O)_3 \rightarrow MC_3&a&6(H_2O)_3+NO_2^-$	36,42	k_{31}	$1,46 \cdot 10^{-5}$
$MC_3&a&6(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow MC_3&a+OH(H_2O)_3$	57,39	$k_{.31}$	$1,03 \cdot 10^{-15}$
$MC_1&3c+OH(H_2O)_3 \rightarrow MC_1&3c&5c(H_2O)_3$	11,38	k_{32}	$1,93 \cdot 10^7$
$MC_1&3c&5c(H_2O)_3 \rightarrow MC_1&3c+OH(H_2O)_3$	14,97	$k_{.32}$	$3,52 \cdot 10^5$
$MC_1&3c+OH(H_2O)_3 \rightarrow MC_1&3c&5t(H_2O)_3$	12,82	k_{33}	$3,86 \cdot 10^6$
$MC_1&3c&5t(H_2O)_3 \rightarrow MC_1&3c+OH(H_2O)_3$	14,96	$k_{.33}$	$3,56 \cdot 10^5$
$MC_1&3c+OH(H_2O)_3 \rightarrow MC_1&3c&4(H_2O)_3+NO_2^-$	31,92	k_{34}	$2,20 \cdot 10^{-3}$
$MC_1&3c&4(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow MC_1&3c+OH(H_2O)_3$	45,44	$k_{.34}$	$6,27 \cdot 10^{-10}$
$MC_1&3c+OH(H_2O)_3 \rightarrow MC_1&3c&6(H_2O)_3+NO_2^-$	38,45	k_{35}	$1,52 \cdot 10^{-6}$
$MC_1&3c&6(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow MC_1&3c+OH(H_2O)_3$	59,53	$k_{.35}$	$9,49 \cdot 10^{-17}$
$MC_1&3t+OH(H_2O)_3 \rightarrow MC_1&3t&5c(H_2O)_3$	13,62	k_{36}	$1,58 \cdot 10^6$
$MC_1&3t&5c(H_2O)_3 \rightarrow MC_1&3t+OH(H_2O)_3$	16,61	$k_{.36}$	$5,66 \cdot 10^4$
$MC_1&3t+OH(H_2O)_3 \rightarrow MC_1&3t&4(H_2O)_3+NO_2^-$	35,76	k_{37}	$3,04 \cdot 10^{-5}$
$MC_1&3t&4(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow MC_1&3t+OH(H_2O)_3$	52,00	$k_{.37}$	$4,19 \cdot 10^{-13}$
$MC_1&3t+OH(H_2O)_3 \rightarrow MC_1&3t&6(H_2O)_3+NO_2^-$	30,53	k_{38}	$1,03 \cdot 10^{-2}$
$MC_1&3t&6(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow MC_1&3t+OH(H_2O)_3$	50,94	$k_{.38}$	$1,37 \cdot 10^{-12}$
$MC_3&5c+OH(H_2O)_3 \rightarrow MC_3&a&5c(H_2O)_4$	20,37	k_{39}	$8,57 \cdot 10^2$
$MC_3&a&5c(H_2O)_4 \rightarrow MC_3&5c+OH(H_2O)_3$	23,90	$k_{.39}$	$1,67 \cdot 10^1$
$MC_3&5c+OH(H_2O)_3 \rightarrow MC_3&5c&1c(H_2O)_3$	17,59	k_{40}	$1,90 \cdot 10^4$
$MC_3&5c&1c(H_2O)_3 \rightarrow MC_3&5c+OH(H_2O)_3$	24,06	$k_{.40}$	$1,40 \cdot 10^1$
$MC_3&5c+OH(H_2O)_3 \rightarrow MC_3&5c&2(H_2O)_3+NO_2^-$	38,33	k_{41}	$1,73 \cdot 10^{-6}$
$MC_3&5c&2(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow MC_3&5c+OH(H_2O)_3$	53,60	$k_{.41}$	$7,04 \cdot 10^{-14}$
$MC_3&5t+OH(H_2O)_3 \rightarrow MC_3&a&5t(H_2O)_4$	17,63	k_{42}	$1,82 \cdot 10^4$
$MC_3&a&5t(H_2O)_4 \rightarrow MC_3&5t+OH(H_2O)_3$	22,21	$k_{.42}$	$1,10 \cdot 10^2$
$MC_3&5t+OH(H_2O)_3 \rightarrow MC_3&5t&1c(H_2O)_3$	18,76	k_{43}	$5,15 \cdot 10^3$

Реакція	ΔG , ккал/моль	$k_{\text{масш}}$	
$MC_3\&5t\&1c(H_2O)_3 \rightarrow MC_3\&5t+OH(H_2O)_3$	19,91	k_{43}	$1,43 \cdot 10^3$
$MC_3\&5t+OH(H_2O)_3 \rightarrow MC_3\&5t\&2(H_2O)_3+NO_2^-$	41,13	k_{44}	$7,65 \cdot 10^{-8}$
$MC_3\&5t\&2(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow MC_3\&5t+OH(H_2O)_3$	59,12	k_{44}	$1,50 \cdot 10^{-16}$
$JC_1+OH(H_2O)_3 \rightarrow JC_1\&3(H_2O)_3$	17,66	k_{45}	$1,76 \cdot 10^4$
$JC_1\&3(H_2O)_3 \rightarrow JC_1+OH(H_2O)_3$	19,24	k_{45}	$3,02 \cdot 10^3$
$JC_1+OH(H_2O)_3 \rightarrow JC_1\&2(H_2O)_3+NO_2^-$	30,45	k_{46}	$1,13 \cdot 10^{-2}$
$JC_1\&2(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow JC_1+OH(H_2O)_3$	62,96	k_{46}	$2,07 \cdot 10^{-18}$
$JC_1+OH(H_2O)_3 \rightarrow JC_1\&4(H_2O)_3+NO_2^-$	28,79	k_{47}	$7,20 \cdot 10^{-2}$
$JC_1\&4(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow JC_1+OH(H_2O)_3$	52,74	k_{47}	$1,84 \cdot 10^{-13}$
$JC_3+OH(H_2O)_3 \rightarrow JC_3\&a(H_2O)_4$	14,44	k_{48}	$6,36 \cdot 10^5$
$JC_3\&a(H_2O)_4 \rightarrow JC_3+OH(H_2O)_3$	21,98	k_{48}	$1,42 \cdot 10^2$
$JC_3+OH(H_2O)_3 \rightarrow JC_3\&3(H_2O)_3$	17,30	k_{49}	$2,62 \cdot 10^4$
$JC_3\&3(H_2O)_3 \rightarrow JC_3+OH(H_2O)_3$	19,00	k_{49}	$3,94 \cdot 10^3$
$JC_3+OH(H_2O)_3 \rightarrow JC_3\&2(H_2O)_3+NO_2^-$	28,32	k_{50}	$1,21 \cdot 10^{-1}$
$JC_3\&2(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow JC_3+OH(H_2O)_3$	56,90	k_{50}	$1,78 \cdot 10^{-15}$
$JC_3+OH(H_2O)_3 \rightarrow JC_3\&4(H_2O)_3+NO_2^-$	28,36	k_{51}	$1,16 \cdot 10^{-1}$
$JC_3\&4(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow JC_3+OH(H_2O)_3$	53,51	k_{51}	$7,79 \cdot 10^{-14}$
$JC_2+OH(H_2O)_3 \rightarrow JC_2\&dr\&a(H_2O)_4$	13,85	k_{52}	$1,23 \cdot 10^6$
$JC_2\&dr\&a(H_2O)_4 \rightarrow JC_2+OH(H_2O)_3$	19,79	k_{52}	$1,63 \cdot 10^3$
$JC_2+OH(H_2O)_3 \rightarrow JC_2\&3(H_2O)_3$	16,86	k_{53}	$4,28 \cdot 10^4$
$JC_2\&3(H_2O)_3 \rightarrow JC_2+OH(H_2O)_3$	18,54	k_{53}	$6,59 \cdot 10^3$
$JC_2+OH(H_2O)_3 \rightarrow JC_2\&2(H_2O)_3+NO_2^-$	23,77	k_{54}	$1,94 \cdot 10^1$
$JC_2\&2(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow JC_2+OH(H_2O)_3$	52,50	k_{54}	$2,40 \cdot 10^{-13}$
$JC_2+OH(H_2O)_3 \rightarrow JC_2\&4(H_2O)_3+NO_2^-$	26,26	k_{55}	1,21
$JC_2\&4(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow JC_2+OH(H_2O)_3$	51,16	k_{55}	$1,07 \cdot 10^{-12}$
$JC_4+OH(H_2O)_3 \rightarrow JC_4\&adr(H_2O)_4$	16,27	k_{56}	$8,27 \cdot 10^4$
$JC_4\&adr(H_2O)_4 \rightarrow JC_4+OH(H_2O)_3$	20,57	k_{56}	$6,85 \cdot 10^2$
$JC_4+OH(H_2O)_3 \rightarrow JC_4\&3(H_2O)_3$	17,07	k_{57}	$3,39 \cdot 10^4$
$JC_4\&3(H_2O)_3 \rightarrow JC_4+OH(H_2O)_3$	17,59	k_{57}	$1,90 \cdot 10^4$
$JC_4+OH(H_2O)_3 \rightarrow JC_4\&2(H_2O)_3+NO_2^-$	25,37	k_{58}	3,25
$JC_4\&2(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow JC_4+OH(H_2O)_3$	53,20	k_{58}	$1,10 \cdot 10^{-13}$
$JC_4+OH(H_2O)_3 \rightarrow JC_4\&4(H_2O)_3+NO_2^-$	27,64	k_{59}	$2,59 \cdot 10^1$
$JC_4\&4(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow JC_4+OH(H_2O)_3$	51,32	k_{59}	$8,94 \cdot 10^{-13}$
$DS_2\&4+OH(H_2O)_3 \rightarrow DS_2\&4\&6(H_2O)_3+NO_2^-$	34,45	k_{60}	$1,31 \cdot 10^{-4}$
$DS_2\&4\&6(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow DS_2\&4+OH(H_2O)_3$	57,51	k_{60}	$9,02 \cdot 10^{-16}$
$DS_2\&6+OH(H_2O)_3 \rightarrow DS_2\&4\&6(H_2O)_3+NO_2^-$	38,52	k_{61}	$1,40 \cdot 10^{-6}$
$DS_2\&4\&6(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow DS_2\&6+OH(H_2O)_3$	56,07	k_{61}	$4,49 \cdot 10^{-15}$
$DS_2+TNT_a(H_2O)_3 \rightarrow DJC_4\&2\&dr(H_2O)_3+NO_2^-$	32,30	k_{62}	$1,44 \cdot 10^{-3}$
$DJC_4\&2\&dr(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow DS_2+TNT_a(H_2O)_3$	52,84	k_{62}	$1,64 \cdot 10^{-13}$
$DS_2+TNT_a(H_2O)_3 \rightarrow DJC_2\&6\&dr(H_2O)_3+NO_2^-$	30,70	k_{63}	$8,56 \cdot 10^{-3}$
$DJC_2\&6\&dr(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow DS_2+TNT_a(H_2O)_3$	52,58	k_{63}	$2,20 \cdot 10^{-13}$
$DS_4+TNT_a(H_2O)_3 \rightarrow DJC_2\&4\&dr(H_2O)_3+NO_2^-$	29,64	k_{64}	$2,79 \cdot 10^{-2}$
$DJC_2\&4\&dr(H_2O)_3+NO_2^- \rightarrow DS_4+TNT_a(H_2O)_3$	54,08	k_{64}	$4,12 \cdot 10^{-14}$

Схема Б2. Система диференційних рівнянь для кінетичної моделі лужного гідролізу DNT

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}x_0(t) &= -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) - k_2 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-2} \cdot x_3(t) - k_3 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-3} \cdot x_4(t) - k_4 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) \\ &\quad + k_{-4} \cdot x_5(t) - k_5 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-5} \cdot x_6(t) - k_6 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-6} \cdot x_7(t) - k_9 \cdot x_0(t) \cdot x_2(t) + k_{-9} \cdot x_{10}(t) \\ &\quad - k_{10} \cdot x_0(t) \cdot x_2(t) + k_{-10} \cdot x_{11}(t) \\ \frac{d}{dt}x_1(t) &= -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) - k_2 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-2} \cdot x_3(t) - k_3 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-3} \cdot x_4(t) - k_4 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) \\ &\quad + k_{-4} \cdot x_5(t) - k_5 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-5} \cdot x_6(t) - k_6 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-6} \cdot x_7(t) - k_7 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) + k_{-7} \cdot x_8(t) \\ &\quad - k_8 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) + k_{-8} \cdot x_9(t) - k_{11} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) + k_{-11} \cdot x_{12}(t) - k_{12} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) + k_{-12} \cdot x_{13}(t) - k_{13} \\ &\quad \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-13} \cdot x_{14}(t) - k_{14} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-14} \cdot x_{15}(t) - k_{16} \cdot x_5(t) \cdot x_1(t) + k_{-16} \cdot x_{17}(t) - k_{17} \cdot x_6(t) \\ &\quad \cdot x_1(t) + k_{-17} \cdot x_{18}(t) - k_{15} \cdot x_5(t) \cdot x_1(t) + k_{-15} \cdot x_{16}(t) - k_{18} \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) + k_{-18} \cdot x_{18}(t) \\ \frac{d}{dt}x_2(t) &= k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-1} \cdot x_2(t) - k_7 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) + k_{-7} \cdot x_8(t) - k_8 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) + k_{-8} \cdot x_9(t) - k_9 \cdot x_2(t) \cdot x_0(t) + k_{-9} \\ &\quad \cdot x_{10}(t) - k_{10} \cdot x_0(t) \cdot x_2(t) + k_{-10} \cdot x_{11}(t) - k_{19} \cdot x_6(t) \cdot x_2(t) + k_{-19} \cdot x_{20}(t) - k_{20} \cdot x_2(t) \cdot x_7(t) + k_{-20} \cdot x_{21}(t) \\ \frac{d}{dt}x_3(t) &= k_2 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-2} \cdot x_3(t) - k_{11} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) + k_{-11} \cdot x_{12}(t) - k_{12} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) + k_{-12} \cdot x_{13}(t) \\ \frac{d}{dt}x_4(t) &= k_3 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-3} \cdot x_4(t) - k_{13} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-13} \cdot x_{14}(t) - k_{14} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-14} \cdot x_{15}(t) \\ \frac{d}{dt}x_5(t) &= k_4 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-4} \cdot x_5(t) - k_{15} \cdot x_5(t) \cdot x_1(t) + k_{-15} \cdot x_{16}(t) - k_{16} \cdot x_5(t) \cdot x_1(t) + k_{-16} \cdot x_{17}(t) \\ \frac{d}{dt}x_6(t) &= k_5 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-5} \cdot x_6(t) - k_{17} \cdot x_6(t) \cdot x_1(t) + k_{-17} \cdot x_{18}(t) - k_{19} \cdot x_6(t) \cdot x_2(t) + k_{-19} \cdot x_{19}(t) \\ \frac{d}{dt}x_7(t) &= k_6 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-6} \cdot x_7(t) - k_{18} \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) + k_{-18} \cdot x_{18}(t) - k_{20} \cdot x_7(t) \cdot x_2(t) + k_{-20} \cdot x_{20}(t) \\ \frac{d}{dt}x_8(t) &= k_7 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) - k_{-7} \cdot x_8(t) & \frac{d}{dt}x_9(t) &= k_8 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) - k_{-8} \cdot x_9(t) \\ \frac{d}{dt}x_{10}(t) &= k_9 \cdot x_2(t) \cdot x_0(t) - k_{-9} \cdot x_{10}(t) & \frac{d}{dt}x_{11}(t) &= k_{10} \cdot x_2(t) \cdot x_0(t) - k_{-10} \cdot x_{11}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{12}(t) &= k_{11} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) - k_{-11} \cdot x_{12}(t) & \frac{d}{dt}x_{13}(t) &= k_{12} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) - k_{-12} \cdot x_{13}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{14}(t) &= k_{13} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) - k_{-13} \cdot x_{14}(t) & \frac{d}{dt}x_{15}(t) &= k_{14} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) - k_{-14} \cdot x_{15}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{16}(t) &= k_{15} \cdot x_5(t) \cdot x_1(t) - k_{-15} \cdot x_{16}(t) & \frac{d}{dt}x_{17}(t) &= k_{16} \cdot x_5(t) \cdot x_1(t) - k_{-16} \cdot x_{17}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{18}(t) &= k_{17} \cdot x_6(t) \cdot x_1(t) - k_{-17} \cdot x_{18}(t) + k_{18} \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) - k_{-18} \cdot x_{18}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{19}(t) &= k_{19} \cdot x_6(t) \cdot x_1(t) - k_{-19} \cdot x_{19}(t) & \frac{d}{dt}x_{20}(t) &= k_{20} \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) - k_{-20} \cdot x_{20}(t) \end{aligned}$$

x	структура	x	структура	x	структура	x	структура	x	структура
x ₀	DNT	x ₅	DMC_5	x ₁₀	DJC_2	x ₁₄	DMC_3&2	x ₁₈	DDS_2&4
x ₁	OH(H ₂ O) ₃	x ₆	DDS_2	x ₁₁	DJC_4	x ₁₅	DMC_3&4	x ₁₉	DJC_4&2
x ₂	DNT_a	x ₇	DDS_4	x ₁₂	DMC_1&2	x ₁₆	DMC_5&2	x ₂₀	DJC_2&4
x ₃	DMC_1	x ₈	DNT_a&2	x ₁₃	DMC_1&4	x ₁₇	DMC_5&4		
x ₄	DMC_3	x ₉	DNT_a&4						

SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) розраховані енергії Гіббса активації (ккал/моль), константи швидкості (с^{-1} , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) для кінетичної моделі лужного гідролізу DNT

Реакція	ΔG , ккал/моль	$k_{\text{масш}}$	
$\text{DNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DNT_a}(\text{H}_2\text{O})_4$	21,51	k_1	$2,40 \cdot 10^2$
$\text{DNT_a}(\text{H}_2\text{O})_4 \rightarrow \text{DNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	20,17	k_{-1}	$1,07 \cdot 10^3$
$\text{DNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DMC_1}(\text{H}_2\text{O})_3$	23,03	k_2	$4,42 \cdot 10^1$
$\text{DMC_1}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	17,12	k_{-2}	$3,21 \cdot 10^4$
$\text{DNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DMC_3}(\text{H}_2\text{O})_3$	20,26	k_3	$9,68 \cdot 10^2$
$\text{DMC_3}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	13,92	k_{-3}	$1,13 \cdot 10^6$
$\text{DNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DMC_5}(\text{H}_2\text{O})_3$	21,10	k_4	$3,80 \cdot 10^2$
$\text{DMC_5}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	13,15	k_{-4}	$2,68 \cdot 10^6$
$\text{DNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DDS_2}(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	34,60	k_5	$1,11 \cdot 10^{-4}$
$\text{DDS_2}(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{DNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	57,51	k_{-5}	$9,02 \cdot 10^{-16}$
$\text{DNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DDS_4}(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	34,93	k_6	$7,67 \cdot 10^{-5}$
$\text{DDS_4}(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{DNT} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	54,25	k_{-6}	$3,41 \cdot 10^{-14}$
$\text{DNT_a} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DNT_a} + 2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	42,28	k_7	$2,12 \cdot 10^{-8}$
$\text{DNT_a} + 2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{DNT_a} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	56,68	k_{-7}	$2,27 \cdot 10^{-15}$
$\text{DNT_a} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DNT_a} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	41,01	k_8	$8,75 \cdot 10^{-8}$
$\text{DNT_a} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{DNT_a} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	50,64	k_{-8}	$1,91 \cdot 10^{-12}$
$\text{DNT_a}(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{DNT} \rightarrow \text{DJC_2}(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	31,46	k_9	$3,67 \cdot 10^{-3}$
$\text{DJC_2}(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{DNT_a}(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{DNT}$	61,68	k_{-9}	$8,64 \cdot 10^{-18}$
$\text{DNT_a}(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{DNT} \rightarrow \text{DJC_4}(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	31,72	k_{10}	$2,75 \cdot 10^{-3}$
$\text{DJC_4}(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{DNT_a}(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{DNT}$	61,80	k_{-10}	$7,56 \cdot 10^{-18}$
$\text{DMC_1} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DMC_1} + 2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	39,76	k_{11}	$3,52 \cdot 10^{-7}$
$\text{DMC_1} + 2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{DMC_1} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	53,57	k_{-11}	$7,28 \cdot 10^{-14}$
$\text{DMC_1} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DMC_1} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	45,68	k_{12}	$4,80 \cdot 10^{-10}$
$\text{DMC_1} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{DMC_1} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	55,76	k_{-12}	$6,34 \cdot 10^{-15}$
$\text{DMC_3} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DMC_3} + 2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	38,80	k_{13}	$1,03 \cdot 10^{-6}$
$\text{DMC_3} + 2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{DMC_3} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	55,58	k_{-13}	$7,75 \cdot 10^{-15}$
$\text{DMC_3} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DMC_3} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	35,68	k_{14}	$3,33 \cdot 10^{-5}$
$\text{DMC_3} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{DMC_3} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	47,00	k_{-14}	$1,10 \cdot 10^{-10}$
$\text{DMC_5} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DMC_5} + 2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	38,55	k_{15}	$1,36 \cdot 10^{-6}$
$\text{DMC_5} + 2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{DMC_5} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	53,55	k_{-15}	$7,45 \cdot 10^{-14}$
$\text{DMC_5} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DMC_5} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	39,59	k_{16}	$4,26 \cdot 10^{-7}$
$\text{DMC_5} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{DMC_5} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	50,67	k_{-16}	$1,85 \cdot 10^{-12}$
$\text{DDS_2} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DDS_2} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	38,76	k_{17}	$1,07 \cdot 10^{-6}$
$\text{DDS_2} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{DDS_2} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	55,82	k_{-17}	$5,93 \cdot 10^{-15}$
$\text{DDS_4} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DDS_4} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	37,35	k_{18}	$5,17 \cdot 10^{-6}$
$\text{DDS_4} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{DDS_4} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	57,15	k_{-18}	$1,35 \cdot 10^{-15}$
$\text{DDS_2} + \text{DNT_a}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DJC_4} + 2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	38,16	k_{19}	$2,10 \cdot 10^{-6}$
$\text{DJC_4} + 2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{DDS_2} + \text{DNT_a}(\text{H}_2\text{O})_3$	62,36	k_{-19}	$4,05 \cdot 10^{-18}$
$\text{DDS_4} + \text{DNT_a}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DJC_2} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	36,11	k_{20}	$2,06 \cdot 10^{-5}$
$\text{DJC_2} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{DDS_4} + \text{DNT_a}(\text{H}_2\text{O})_3$	63,04	k_{-20}	$1,90 \cdot 10^{-18}$

Схема Б3. Система диференційних рівнянь для кінетичної моделі лужного гідролізу DNAN

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}x_0(t) &= -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) - k_2 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-2} \cdot x_3(t) - k_3 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-3} \cdot x_4(t) - k_4 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) \\ &\quad + k_{-4} \cdot x_5(t) - k_5 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-5} \cdot x_6(t) - k_6 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-6} \cdot x_7(t) \\ \frac{d}{dt}x_1(t) &= -k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-1} \cdot x_2(t) - k_2 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-2} \cdot x_3(t) - k_3 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-3} \cdot x_4(t) - k_4 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) \\ &\quad + k_{-4} \cdot x_5(t) - k_5 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-5} \cdot x_6(t) - k_6 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) + k_{-6} \cdot x_7(t) - k_7 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) + k_{-7} \cdot x_8(t) \\ &\quad - k_8 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) + k_{-8} \cdot x_9(t) - k_9 \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) + k_{-9} \cdot x_{10}(t) - k_{10} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) + k_{-10} \cdot x_{11}(t) - k_{11} \\ &\quad \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) + k_{-11} \cdot x_{12}(t) - k_{12} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) + k_{-12} \cdot x_{13}(t) - k_{13} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-13} \cdot x_{14}(t) - k_{14} \cdot x_4(t) \\ &\quad \cdot x_1(t) + k_{-14} \cdot x_{15}(t) - k_{15} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-15} \cdot x_{16}(t) - k_{16} \cdot x_5(t) \cdot x_1(t) + k_{-16} \cdot x_{17}(t) - k_{17} \cdot x_5(t) \cdot x_1(t) \\ &\quad + k_{-17} \cdot x_{18}(t) - k_{18} \cdot x_6(t) \cdot x_1(t) + k_{-18} \cdot x_{19}(t) - k_{19} \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) + k_{-19} \cdot x_{20}(t) \\ \frac{d}{dt}x_2(t) &= k_1 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-1} \cdot x_2(t) - k_7 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) + k_{-7} \cdot x_8(t) - k_8 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) + k_{-8} \cdot x_9(t) \\ \frac{d}{dt}x_3(t) &= k_2 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-2} \cdot x_3(t) - k_9 \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) + k_{-9} \cdot x_{10}(t) - k_{10} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) + k_{-10} \cdot x_{11}(t) - k_{11} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) \\ &\quad + k_{-11} \cdot x_{12}(t) - k_{12} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) + k_{-12} \cdot x_{13}(t) \\ \frac{d}{dt}x_4(t) &= k_3 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-3} \cdot x_4(t) - k_{13} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-13} \cdot x_{14}(t) - k_{14} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) + k_{-14} \cdot x_{15}(t) - k_{15} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) \\ &\quad + k_{-15} \cdot x_{16}(t) \\ \frac{d}{dt}x_5(t) &= k_4 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-4} \cdot x_5(t) - k_{16} \cdot x_5(t) \cdot x_1(t) + k_{-16} \cdot x_{17}(t) - k_{17} \cdot x_5(t) \cdot x_1(t) + k_{-17} \cdot x_{18}(t) \\ \frac{d}{dt}x_6(t) &= k_5 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-5} \cdot x_6(t) - k_{18} \cdot x_6(t) \cdot x_1(t) + k_{-18} \cdot x_{19}(t) \\ \frac{d}{dt}x_7(t) &= k_6 \cdot x_0(t) \cdot x_1(t) - k_{-6} \cdot x_7(t) - k_{19} \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) + k_{-19} \cdot x_{20}(t) \\ \frac{d}{dt}x_8(t) &= k_7 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) - k_{-7} \cdot x_8(t) \quad \frac{d}{dt}x_9(t) = k_8 \cdot x_2(t) \cdot x_1(t) - k_{-8} \cdot x_9(t) \\ \frac{d}{dt}x_{10}(t) &= k_9 \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) - k_{-9} \cdot x_{10}(t) + k_{13} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) - k_{-13} \cdot x_{14}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{11}(t) &= k_{10} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) - k_{-10} \cdot x_{11}(t) \quad \frac{d}{dt}x_{12}(t) = k_{11} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) - k_{-11} \cdot x_{12}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{13}(t) &= k_{12} \cdot x_3(t) \cdot x_1(t) - k_{-12} \cdot x_{13}(t) \quad \frac{d}{dt}x_{14}(t) = k_{14} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) - k_{-14} \cdot x_{14}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{15}(t) &= k_{15} \cdot x_4(t) \cdot x_1(t) - k_{-15} \cdot x_{15}(t) \quad \frac{d}{dt}x_{16}(t) = k_{16} \cdot x_5(t) \cdot x_1(t) - k_{-16} \cdot x_{16}(t) \\ \frac{d}{dt}x_{17}(t) &= k_{17} \cdot x_5(t) \cdot x_1(t) - k_{-17} \cdot x_{17}(t) \quad \frac{d}{dt}x_{18}(t) = k_{18} \cdot x_6(t) \cdot x_1(t) - k_{-18} \cdot x_{18}(t) + k_{19} \cdot x_7(t) \cdot x_1(t) - k_{-19} \cdot x_{19}(t) \end{aligned}$$

x	структура	x	структура	x	структура	x	структура	x	структура
x ₀	DNAN	x ₄	AMC_3	x ₈	DNP_a&2	x ₁₂	AMC_1&2	x ₁₆	AMC_5&2
x ₁	OH(H ₂ O) ₃	x ₅	AMC_5	x ₉	DNP_a&4	x ₁₃	AMC_1&4	x ₁₇	AMC_5&4
x ₂	DNP_a	x ₆	ADS_2	x ₁₀	AMC_1&3c	x ₁₄	AMC_3&2	x ₁₈	ADS_2&4
x ₃	AMC_1	x ₇	ADS_4	x ₁₁	AMC_1&3t	x ₁₅	AMC_3&4		

SMD(Pauling)/M06-2X/6-31+G(d,p) розраховані енергії Гіббса активації (ккал/моль), константи швидкості (с^{-1} , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) для кінетичної моделі лужного гідролізу DNAN

Реакція	ΔG , ккал/моль	$k_{\text{масш}}$	
$\text{DNAN} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DNP_a} + \text{CH}_3\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	34,80	k_1	$2,74 \cdot 10^{-5}$
$\text{DNP_a} + \text{CH}_3\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DNAN} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	43,29	k_{-1}	$1,60 \cdot 10^{-9}$
$\text{DNAN} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{AMC_1}(\text{H}_2\text{O})_3$	18,63	k_2	$3,17 \cdot 10^3$
$\text{AMC_1}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DNAN} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	18,14	k_{-2}	$5,57 \cdot 10^3$
$\text{DNAN} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{AMC_3}(\text{H}_2\text{O})_3$	18,94	k_3	$2,22 \cdot 10^3$
$\text{AMC_3}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DNAN} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	14,09	k_{-3}	$5,83 \cdot 10^5$
$\text{DNAN} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{AMC_5}(\text{H}_2\text{O})_3$	21,19	k_4	$1,68 \cdot 10^2$
$\text{AMC_5}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DNAN} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	14,77	k_{-4}	$2,67 \cdot 10^5$
$\text{DNAN} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{ADS_2}(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	33,25	k_5	$1,62 \cdot 10^{-4}$
$\text{ADS_2}(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{DNAN} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	57,29	k_{-5}	$1,66 \cdot 10^{-16}$
$\text{DNAN} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{ADS_4}(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	38,22	k_6	$5,39 \cdot 10^{-7}$
$\text{ADS_4}(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{DNAN} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	56,67	k_{-6}	$3,39 \cdot 10^{-16}$
$\text{DNP_a} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DNP_a} + 2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	40,20	k_7	$5,55 \cdot 10^{-8}$
$\text{DNP_a} + 2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{DNP_a} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	59,80	k_{-7}	$9,32 \cdot 10^{-18}$
$\text{DNP_a} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{DNP_a} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	47,11	k_8	$1,99 \cdot 10^{-11}$
$\text{DNP_a} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{DNP_a} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	57,36	k_{-8}	$1,53 \cdot 10^{-16}$
$\text{AMC_1} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{AMC_1} + 3\text{c}(\text{H}_2\text{O})_3$	17,34	k_9	$1,40 \cdot 10^4$
$\text{AMC_1} + 3\text{c}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{AMC_1} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	19,69	k_{-9}	$9,40 \cdot 10^2$
$\text{AMC_1} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{AMC_1} + 3\text{t}(\text{H}_2\text{O})_3$	20,13	k_{10}	$5,67 \cdot 10^2$
$\text{AMC_1} + 3\text{t}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{AMC_1} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	21,65	k_{-10}	$9,90 \cdot 10^1$
$\text{AMC_1} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{AMC_1} + 2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	38,17	k_{11}	$1,93 \cdot 10^{-6}$
$\text{AMC_1} + 2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{AMC_1} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	50,30	k_{-11}	$1,20 \cdot 10^{-11}$
$\text{AMC_1} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{AMC_1} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	37,11	k_{12}	$1,90 \cdot 10^4$
$\text{AMC_1} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{AMC_1} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	47,55	k_{-12}	$1,11 \cdot 10^2$
$\text{AMC_3} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{AMC_1} + 3\text{c}(\text{H}_2\text{O})_3$	17,07	k_{13}	$4,12 \cdot 10^{-8}$
$\text{AMC_1} + 3\text{c}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{AMC_3} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	21,55	k_{-13}	$5,78 \cdot 10^{-13}$
$\text{AMC_3} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{AMC_3} + 2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	41,08	k_{14}	$2,02 \cdot 10^{-8}$
$\text{AMC_3} + 2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{AMC_3} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	50,81	k_{-14}	$2,84 \cdot 10^{-13}$
$\text{AMC_3} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{AMC_3} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	40,46	k_{15}	$4,11 \cdot 10^{-8}$
$\text{AMC_3} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{AMC_3} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	48,93	k_{-15}	$2,46 \cdot 10^{-12}$
$\text{AMC_5} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{AMC_5} + 2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	37,00	k_{16}	$1,54 \cdot 10^{-7}$
$\text{AMC_5} + 2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{AMC_5} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	55,12	k_{-16}	$1,07 \cdot 10^{-12}$
$\text{AMC_5} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{AMC_5} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	39,31	k_{17}	$2,32 \cdot 10^{-8}$
$\text{AMC_5} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{AMC_5} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	49,66	k_{-17}	$2,62 \cdot 10^{-17}$
$\text{ADS_2} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{ADS_2} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	40,96	k_{18}	$1,48 \cdot 10^{-6}$
$\text{ADS_2} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{ADS_2} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	58,90	k_{-18}	$1,31 \cdot 10^{-17}$
$\text{ADS_4} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{ADS_2} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^-$	37,34	k_{19}	$1,93 \cdot 10^{-6}$
$\text{ADS_2} + 4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{ADS_4} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$	59,50	k_{-19}	$1,20 \cdot 10^{-11}$

ДОДАТОК В

Експериментальні методи і матеріали

Шляхи лужного гідролізу **TNT**, **DNT** і **DNAN** вивчали за рН 13. Зібрано ряд зразків для вивчення утворення продуктів гідролізу. Зразки аналізували за допомогою LC/MS (Shimadzu LC2010A) за допомогою іонізації АРСІ та ESI.

Методика: До 116,4 мг/л водного розчину **TNT**, 161,3 мг/л водного розчину **DNT** або 150,9 мг/л водного розчину **DNAN** додавали натрій гідроксид до потрібного рН. Аліквоти розчинів **TNT** (**DNT**, **DNAN**) та контрольних розчинів **TNT** (**DNT**, **DNAN**) були відібрані в різні моменти часу для контролю за наявністю продуктів гідролізу та інтермедіатів. Час відбору аліквот: 5, 15, 30, 60, 180, 300, 780, 1380 та 1920 хв для **TNT**; 10, 30, 60, 120, 180, 300, 420, 600, 1260, 1740, 3120 та 5700 хв для **DNT**; 15, 30, 60, 180, 320, 630, 1380, 1920 та 2880 хв для **DNAN**. Перед LC/MS аналізом зразки нейтралізували і закінчували реакцію за допомогою хлоридної кислоти та ацетонітрилу.

ДОДАТОК Г

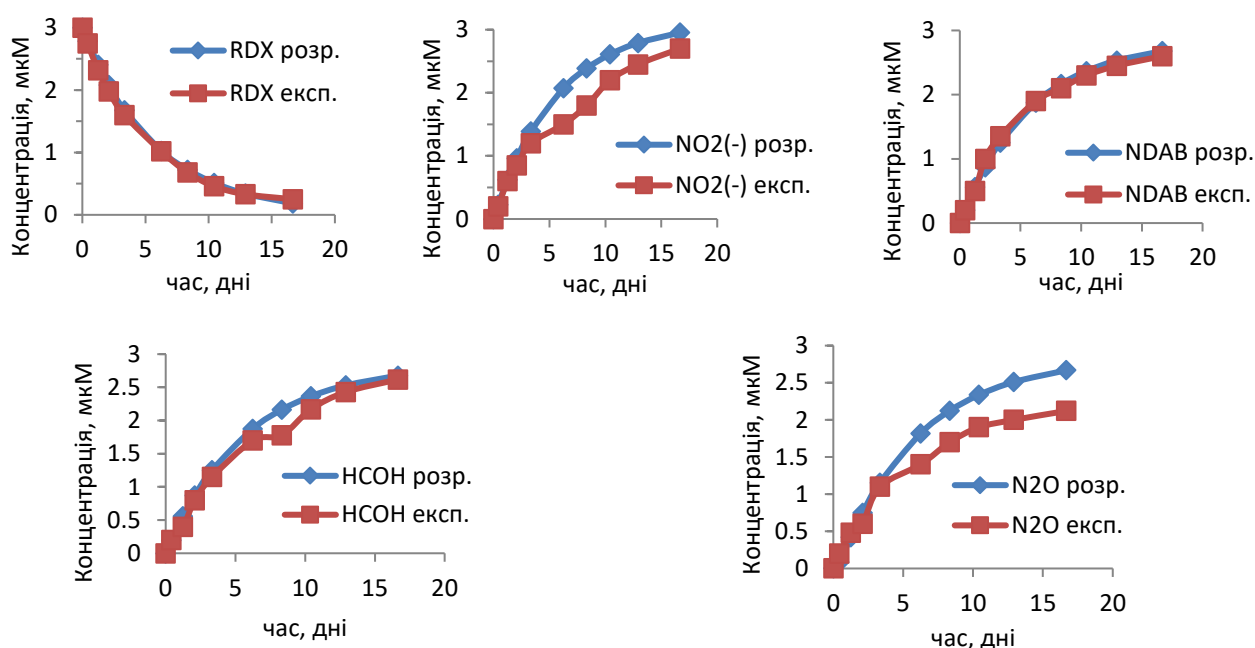
Кінетичні графіки для лужного гідролізу **RDX** і **HMX**

Рис. Г1 Графіки зміни концентрації з часом для **RDX** та продуктів його лужного гідролізу, обчислені за температури 303 К і рН 10 у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) та експериментальні дані [188]

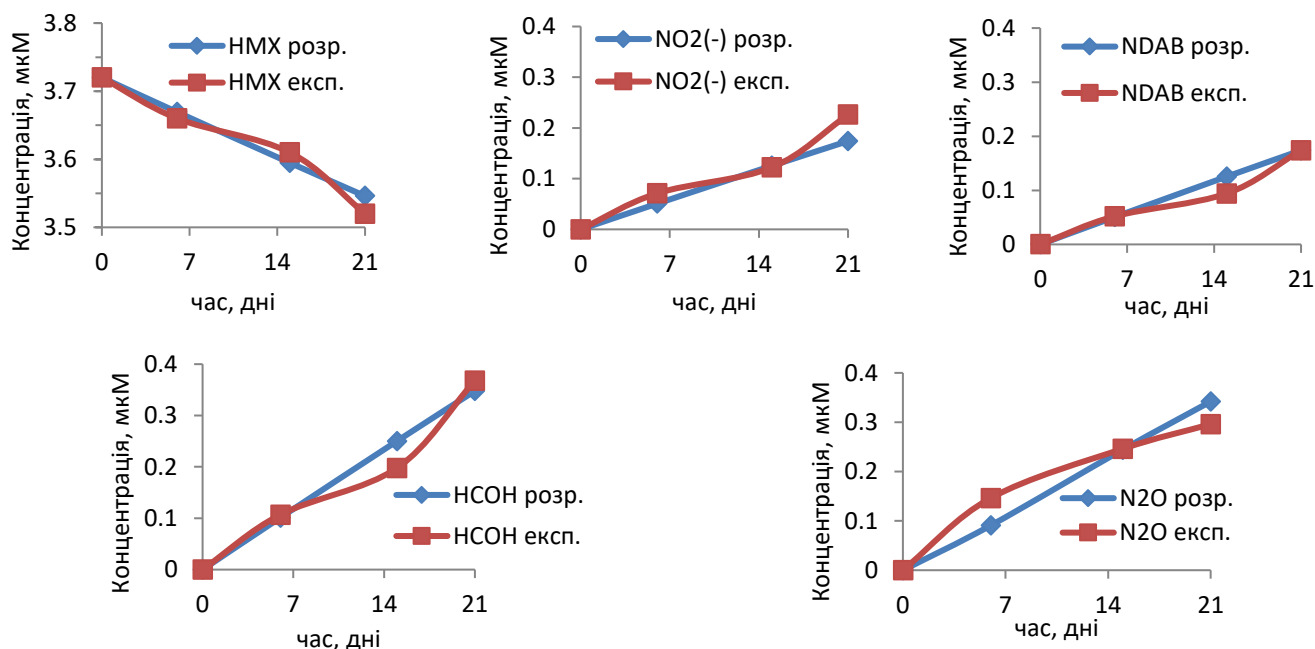


Рис. Г2 Графіки залежності концентрації від часу для **HMX** та продуктів лужного гідролізу **HMX**, розраховані за температури 303 К і рН 10 у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p) та експериментальні дані [188]

ДОДАТОК Д
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-dinitroanisoole) / **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). *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 // 50th 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 // 20th 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 //

21st 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 // 22nd 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 // 23rd 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 // 16th 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 // 25th 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 // 26th 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 // 27th 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*).