

Д. В. Чачков, А. Г. Шамов, Г. М. Храповский

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Ключевые слова:* квантово-химический расчет, нитраты целлюлозы, нитраты глюкозы, механизм термического разложения.

*С использованием гибридного метода функционала плотности B3LYP/6-31+G(df, p) рассчитаны энтропии и энтальпии реакции радикального распада нитратов- $\beta$ -D-глюкозы.*

*Keywords:* quantum-chemical calculation, cellulose nitrates, nitrate glucose, the mechanism of thermal decomposition.

*With using hybrid density functional method B3LYP/6-31+G(df, p) calculate the entropy of the reaction of the radical gas-phase destruction of nitrate- $\beta$ -D-glucose.*

Изучение кинетики термического разложения нитратов целлюлозы (НЦ) было начато еще в конце 19 века в связи с созданием промышленных методов получения бездымных порохов [1, 2]. Основной целью исследований, проводимых на протяжении многих лет в нашей стране и за рубежом, было совершенствование технологии стабилизации и разработка новых методов контроля химической стойкости НЦ. Значительное внимание уделялось изучению начальных стадий разложения и механизма реакции [3, 4].

В настоящее время имеются достаточно подробные сведения о кинетических параметрах реакции термического разложения на начальных стадиях, полученные различными методами, преимущественно на основе изучения суммарного газовыделения в ходе реакции. Практически все экспериментальные данные были получены в достаточно узком интервале изменения степени замещения НЦ (2,2 – 2,9) [3, 5].

Результаты, полученные разными авторами для образцов с одинаковой степенью замещения, в ряде случаев плохо согласуются между собой. Это может быть связано с различным составом и физико-химическими свойствами исследованных образцов, в частности, с возможным наличием в них разнообразных нестойких примесей. Более существенное значение может иметь различие в молекулярно-структурной неоднородности образцов НЦ [6]. При этом следует иметь в виду, что в интервале, в котором проводилось экспериментальное исследование кинетики термического разложения, образцы с одной и той же степенью замещения (содержанием азота) могут заметно различаться по степени замещения у различных атомов углерода. В то же время, если использовать данные, полученные методом изучения суммарного газовыделения в процессе реакции и исключить результаты с нехарактерными для радикального распада значениями кинетических параметров ( $\lg A < 15$ , а также явно завышенными  $\lg A > 18$ ), можно отметить некоторые тенденции изменения аррениусовских параметров в зависимости от величины степени замещения.

По данным эксперимента степень замещения слабо влияет на величину энергии активации. В то же время можно отметить, что наблюдается незначительное уменьшения энергии активации с

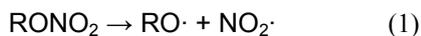
ростом степени замещения. Более выражено в этом случае увеличение предэкспоненциального множителя реакции (A). Не вызывает сомнений радикальный механизм первичного акта реакции. Результаты изучения с использованием методов газовой хроматографии, масс-спектрометрии, ЯМР  $^{13}\text{C}$  позволяют утверждать, что первичный акт термического распада НЦ связан с разрушением нитратных групп у вторичных атомов углерода (при  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$ ) [3, 4, 7].

Для изучения механизма термического распада НЦ значительный интерес представляют независимые оценки энергетике элементарных стадий реакции. Такие оценки могут быть получены с использованием квантово-химических методов для различных модельных соединений. При анализе экспериментальных данных вполне обоснованно отмечается, что в процессах термического распада НЦ ведет себя как типичный нитроэфир [3, 8]. В связи с этим кинетические закономерности и механизм термического распада НЦ можно сравнить с нитратами многоатомных спиртов, имеющими  $\text{O}-\text{NO}_2$ -группы соответственно при первичных или вторичных атомах углерода, такими, например, как 1,4- и 2,3-бутиленгликольдинитраты, моно-, ди- и тринитраты глицерина. В работах [7, 9-12] отмечается, что расчетные и экспериментальные значения энергии активации термического распада для большого числа нитроэфиров хорошо согласуются между собой. Полученные данные указывают, что энергия диссоциации связи  $\text{O}-\text{NO}_2$  ( $\text{D}(\text{O}-\text{NO}_2)$ ), присоединенной к первичному атому углерода превышает соответствующие оценки, для изомеров, в которых  $\text{O}-\text{NO}_2$ -группы присоединены к вторичному атому углерода. В согласии с экспериментом расчет предсказывает также незначительное снижение  $\text{D}(\text{O}-\text{NO}_2)$  и энергии активации с увеличением степени замещения.

В то же время вполне очевидно, что более удобной моделью для обсуждения реакционной способности НЦ являются нитраты глюкозы и целлобиозы. Впервые такие данные были получены нами еще в 90-е годы прошлого века для 2-, 3-, 6-мононитратов  $\beta$ -D-глюкозы с использованием полуэмпирического метода MINDO/3 [5]. Было установлено, что в указанном ряду значение

D(O–NO<sub>2</sub>) равны 159, 164 и 201 кДж/моль соответственно.

Метод MINDO/3 правильно качественно передает тенденции изменения D(O–NO<sub>2</sub>) и энергии активации в ряду нитроэфиров, однако дает большие ошибки в оценке энтальпий образования соединений и радикалов. Поэтому в дальнейшем проводились расчеты с использованием неэмпирических квантово-химических методов. В работах [7, 10] были представлены соответствующие данные, полученные с использованием одного из вариантов метода теории функционала плотности PBE/3z. По данным этого метода значения D(O–NO<sub>2</sub>) для 2-, 3- и 6-мононитратов глюкозы равны 150, 174 и 181 кДж/моль соответственно. На основе результатов, полученных для динитратов и тринитратов глюкозы, было отмечено, что степень замещения очень слабо влияет на D(O–NO<sub>2</sub>). Вместе с тем, сравнение с экспериментальными данными для низкомолекулярных нитроэфиров показывает, что метод PBE/3z переоценивает различие в прочности связи O–NO<sub>2</sub> у первичных и вторичных атомов углерода. Поэтому можно было предположить, что подобная тенденция сохраняется и для нитратов глюкозы. Учитывая полученные ранее сведения, в данном сообщении мы приводим результаты изучения нитратов β-D-глюкозы гибридным методом теории функционала плотности V3LYP/6-31+(2df,p). Этот метод дает хорошо согласующиеся с экспериментом значения D(O–NO<sub>2</sub>) и энергии активации для различных C-, N- и O-нитросоединений, в том числе и низкомолекулярных нитроэфиров. Наряду с оценкой энтальпий реакций (совпадающих для процессов радикального распада с D(O–NO<sub>2</sub>)) мы приводим также и сведения об энтропиях реакции. Основные результаты расчета представлены в таблицах 1 и 2. Энтальпии образования исходных соединений и продуктов реакции оценивались стандартными методами из полных электронных энергий для оптимальных конформаций. Расчет энергий диссоциации связи O–NO<sub>2</sub> в соответствии с реакцией



проводился с использованием уравнения

$$D(\text{O}-\text{N}) = \Delta H_{f, \text{RO}}^0 + \Delta H_{f, \text{NO}_2}^0 - \Delta H_{f, \text{RONO}_2}^0 \quad (2)$$

Прежде всего, отметим, что по сравнению с данными метода PBE/3z результаты V3LYP/6-31+(2df,p) предсказывают сравнительно меньшее различие в величинах D(O–NO<sub>2</sub>) изомерных мононитратах. В динитратах глюкозы расчетные значения D(O–NO<sub>2</sub>) очень близки с оценками, полученными для соответствующих мононитратов. Наибольший интерес, естественно, представляют результаты, полученные для 2-, 3- и 6-мононитратов, 2,6- и 3,6-динитратов и 2,3,6-тринитрата. Данные, представленные в таблице 1, позволяют сделать вывод о том, что в нитратах β-D-глюкозы степень замещения очень слабо влияет на D(O–NO<sub>2</sub>). Изменение D(O–NO<sub>2</sub>) первичной нитратной группы при C<sub>6</sub> в ряду

6 мононитрат – 2,6-динитрат – 3,6-динитрат – 2,3,6-тринитрат β-D-глюкозы не превышает 1 кДж/моль. Мало изменяется также прочность связи O–NO<sub>2</sub> при увеличении степени замещения при C<sub>2</sub> (7 кДж/моль) и при C<sub>3</sub> (10,1 кДж/моль).

**Таблица 1 – Термохимические характеристики соединений и радикалов (ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup>,<sub>298K</sub>, кДж/моль; S<sub>f</sub><sup>0</sup>,<sub>298K</sub>, Дж/(моль·K)) и термохимические характеристики реакции радикального распада (ΔH<sub>p</sub>, кДж/моль; ΔS<sub>p</sub>, Дж/(моль·K)) некоторых нитратов глюкозы. В скобках приведены номера атомов цикла глюкозы, при которых происходит разрыв связи O–NO<sub>2</sub>)**

Соединение	Термохимические характеристики соединения		Термохимические характеристики радикала		ΔH <sub>p</sub> D(O–NO <sub>2</sub> )	ΔS <sub>p</sub>
	ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> , <sub>298K</sub>	S <sub>f</sub> <sup>0</sup> , <sub>298K</sub>	ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> , <sub>298K</sub>	S <sub>f</sub> <sup>0</sup> , <sub>298K</sub>		
2-нитрат глюкозы	-867,5	636,5	-764,6	561,5	117,1	181,8
3-нитрат глюкозы	-875,1	641,5	-749,9	569,3	139,4	184,6
6-нитрат глюкозы	-894,0	638,9	-771,0	561,0	137,1	178,9
2,3-динитрат глюкозы	-776,6	709,8	-666,7 (2) -660,5 (3)	641,0 (2) 641,0 (3)	124,1 (2) 130,3 (3)	188,1 (2) 188,0 (3)
2,6-динитрат глюкозы	-785,7	717,5	-682,4 (2) -661,8 (6)	642,8 (2) 639,6 (6)	117,5 (2) 138,1 (6)	182,1 (2) 178,9 (6)
3,6-динитрат глюкозы	-790,8	721,9	-668,2 (3) -667,8 (6)	652,1 (3) 644,2 (6)	136,9 (3) 137,2 (6)	187,1 (3) 179,2 (6)
2,3,6-тринитрат глюкозы	-691,9	790,4	-582,0 (2) -576,9 (3) -569,9 (6)	722,2 (2) 717,2 (3) 712,1 (6)	124,1 (2) 129,3 (3) 136,2 (6)	188,6 (2) 183,6 (3) 178,5 (6)

Если сравнивать максимальный интервал изменения D(O–NO<sub>2</sub>) в реально присутствующих в НЦ мононитратах, динитратах и тринитратах глюкозы (6-мононитрат, 2,6- и 3,6-динитраты, 2,3,6-тринитрат), то для них он не превышает 13 кДж/моль. С этими данными можно сопоставить приведенный в работе [5] на основе обработки экспериментальных данных интервал снижения энергии активации термического распада НЦ (4,5 кДж/моль) при изменении степени замещения от 2 до 2,8. Отметим, что экстраполяция экспериментальных данных до 6,26N (степень замещения 1, мононитрат) и 14,14N (степень замещения 3 - тринитрат) увеличивает этот интервал до 10 кДж/моль.

**Таблица 2 – Параметры геометрической (длина связи O–NO<sub>2</sub>, A) и электронной (заряды на атомах по Малликену (M) и АРТ в единицах заряда электрона) структуры некоторых нитратов глюкозы**

Соединение	R(O–NO <sub>2</sub> )	q(O) <sub>M</sub>	q(N) <sub>M</sub>	q(O) <sub>АРТ</sub>	q(N) <sub>АРТ</sub>
2-нитрат глюкозы	1,418	0,013	-0,087	-0,706	1,511
3-нитрат глюкозы	1,423	-0,029	0,084	-0,744	1,547
6-нитрат глюкозы	1,406	0,040	0,063	-0,729	1,594
2,3-динитрат глюкозы	1,429 (2) 1,432 (3)	0,092 (2) -0,013 (3)	-0,154 (2) -0,055 (3)	-0,691 (2) -0,727 (3)	1,479 (2) 1,528 (3)
2,6-динитрат глюкозы	1,420 (2) 1,409 (6)	0,013 (2) 0,038 (6)	-0,094 (2) 0,058 (6)	-0,712 (2) -0,741 (6)	1,525 (2) 1,614 (6)
3,6-динитрат глюкозы	1,427 (3) 1,410 (6)	-0,026 (3) 0,039 (6)	0,085 (3) 0,061 (6)	-0,756 (3) -0,742 (6)	1,567 (3) 1,612 (6)
2,3,6-тринитрат глюкозы	1,430 (2) 1,436 (3) 1,413 (6)	0,091 (2) -0,012 (3) 0,041 (6)	-0,167 (2) -0,062 (3) 0,054 (6)	-0,696 (2) -0,738 (3) -0,753 (6)	1,492 (2) 1,545 (3) 1,627 (6)

Результаты, представленные в таблицах 1 и 2, позволяют объяснить основные тенденции изменения D(O–NO<sub>2</sub>) в ряду изомеров и связать наблюдаемые изменения с геометрической и

электронной структурой реакционного центра молекул. В ряду мононитратов наиболее низкое значение энтальпии образования расчет предсказывает для 6-мононитрата, а наибольшее – для 2-мононитрата. Различия в энтальпиях образования радикалов частично компенсируют разницу в  $D(O-NO_2)$ , тем не менее величина энергии диссоциации при  $C_6$  на 20 кДж/моль превышает оценку  $D(O-NO_2)$  при  $C_2$ . В 3-мононитрате расчет предсказывает максимальное в ряду мононитратов значение  $D(O-NO_2)$  в связи с тем, что радикал, образующийся при гомолитическом разрыве связи  $O-NO_2$  при  $C_3$ , имеет максимальную величину энтальпии образования; значение  $D(O-NO_2)$  при  $C_3$  несколько превышает прочность связи при  $C_6$ .

В 2,6- и 3,6-динитратах прочность соответствующих связей почти не отличается от величин, полученных для соответствующих мононитратов. Можно отметить только небольшое снижение  $D(O-NO_2)$  при  $C_3$ . Наиболее прочной связью  $O-NO_2$  в 3,6-динитрате глюкозы является связь при  $C_6$ . Подобная тенденция сохраняется в 2,3,6-тринитрате глюкозы. По сравнению с динитратом  $D(O-NO_2)$  при  $C_3$  снижается еще на 7,5 кДж/моль. Наиболее прочной связью в данном соединении является связь при  $C_6$ , величина которой практически не зависит от степени замещения.

Анализ данных по изменению геометрической и электронной структуры реакционного центра позволяет сделать вывод о том, что нитратная группа при  $C_6$  (при первичном атоме углерода) практически не участвует во внутримолекулярных взаимодействиях с нитратными группами при вторичных атомах углерода ( $C_2$  и  $C_3$ ). В самом деле, величина  $R(O-NO_2)$  при  $C_6$  в ряду 6-мононитрат – 2,6-динитрат – 3,6-динитрат – 2,3,6-тринитрат возрастает всего на 0,007А. Незначительно в этом случае изменяется и электростатическое взаимодействие: рост произведения  $q(O) \cdot q(N)_{(APT)}$  при увеличении степени замещения компенсируется небольшим увеличением расстояния между соответствующими атомами. В то же время между нитратными группами при  $C_2$  и  $C_3$  внутримолекулярные взаимодействия проявляются значительно сильнее: об этом свидетельствует как увеличение  $R(O-NO_2)$  при увеличении степени замещения от 1 до 3 на 0,012е и 0,013е соответственно, так и уменьшение зарядов на атомах кислорода и азота, образующих связь  $O-NO_2$ ; с этим можно связать и уменьшение прочности соответствующих связей.

Величина константы скорости термического распада зависит не только от энтальпии активации, но и от энтропии активации. В связи со сложностью определения структуры активированного комплекса, прямой расчет энтропии активации реакции радикального распада нитратов глюкозы в настоящее время не представляется возможным. В то же время для реакции радикального распада нитроалканов и ароматических нитросоединений отмечена монотонность изменения энтропии активации и энтропии реакции [7,12]. Хотя абсолютные значения энтропии реакции во много раз превышают энтропию активации изменения этих величин в ряду могут быть достаточно близкими. В связи с этим определенный интерес представляет анализ основных тенденций

изменения энтропии реакции термического разложения нитратов  $\beta$ -D-глюкозы. Анализ результатов, приведенных в табл. 1 показывает, что энтропия реакции незначительно увеличивается с ростом степени замещения. Наибольшее увеличение наблюдается для реакции распада нитратной группы при  $C_2$ . В этом случае рост составляет 6,8 энтропийных единиц. Если предположить, что подобная тенденция сохраняется и для энтропии активации, то увеличение скорости в этом случае может составлять 2,3 раза. Существование, что  $O-NO_2$ -группа при  $C_2$  является наименее прочной. Основываясь на приведенных выше данных можно предположить, что термический распад нитратов  $\beta$ -D-глюкозы (и целлюлозы) начинается с разрушения нитратной группы при  $C_2$ . Следует, конечно, иметь в виду, что теоретическая оценка предэкспоненциального множителя может быть осуществлена только при определении структуры активированного комплекса. Учитывая, что подобный расчет связан со значительными трудностями, как технического, так и принципиального характера, анализ тенденций изменения энтропии реакции может представлять определенный интерес.

Мы провели также аналогичное изучение для нитратов диметил- $\beta$ -D-глюкопиранозида. Эта модель, в которой атомы водорода гидроксильных групп присоединенных соответственно к атомам углерода  $C_1$  и  $C_4$  замещены метильными группами, ближе к структуре НЦ. Полученные результаты представлены в табл. 3.

**Таблица 3 – Термодинамические характеристики соединений и радикалов ( $\Delta H_{f,298K}^0$ , кДж/моль;  $S_{f,298K}^0$ , Дж/(моль·К)) и термодинамические характеристики реакции радикального распада ( $\Delta H_p$ , кДж/моль;  $\Delta S_p$ , Дж/(моль·К)) некоторых нитратов диметил- $\beta$ -D-глюкозы. В скобках приведены номера атомов цикла глюкозы, при которых происходит(-шел) разрыв связи  $O-NO_2$ )**

Соединение	Термодинамические характеристики соединения		Термодинамические характеристики радикала		$\Delta H_p = D(O-NO_2)$	$\Delta S_p$
	$\Delta H_{f,298K}^0$	$S_{f,298K}^0$	$\Delta H_{f,298K}^0$	$S_{f,298K}^0$		
2-нитрат-1,4-диметилглюкозы	-807,1	722,2	-703,9	647,5	117,4	182,1
3-нитрат-1,4-диметилглюкозы	-817,9	724,9	-700,6	646,8	131,5	178,7
6-нитрат-1,4-диметилглюкозы	-831,6	727,0	-706,5	648,9	139,3	178,8
2,3-динитрат-1,4-диметилглюкозы	-720,3	797,1	-612,7 (2) -608,5 (3)	734,9 (2) 716,0 (3)	121,8 (2) 125,9 (3)	194,6 (2) 175,7 (3)
2,6-динитрат-1,4-диметилглюкозы	-725,7	802,5	-621,8 (2) -601,7 (6)	728,3 (2) 723,9 (6)	118,1 (2) 138,2 (6)	182,7 (2) 178,3 (6)
3,6-динитрат-1,4-диметилглюкозы	-734,0	805,3	-618,2 (3) -610,8 (6)	732,0 (3) 726,8 (6)	129,9 (3) 137,3 (6)	183,5 (3) 178,4 (6)
2,3,6-тринитрат-1,4-диметилглюкозы	-635,5	876,3	-528,4 (2) -523,8 (3) -513,4 (6)	814,0 (2) 796,6 (3) 797,2 (6)	121,4 (2) 125,9 (3) 136,3 (6)	194,5 (2) 177,1 (3) 177,7 (6)

Во всех существенных моментах они согласуются с данными табл. 1. В полной мере сохраняются и приведенные выше выводы о влиянии молекулярной структуры на энергию активации и механизм термического распада нитратов целлюлозы.

## Литература

1. А.П. Закощиков, *Нитроцеллюлоза*. Москва, Оборониздат, 1950, 371 с.
2. Е.Ю. Орлова, *Химия и технология бризантных взрывчатых веществ*. Москва, Химия, 1973, 688 с.
3. Г.Б. Манелис, Г.М. Назин, Ю.И. Рубцов, В.А. Струнин, *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов*. Москва, Наука, 1996, 222 с.
4. Б.А. Лурье, Б.С. Светлов, *Труды МХТИ*, 12, 5-15 (1980).
5. Г.М. Храпковский, Г.Н. Марченко, А.Г. Шапов, *Влияние молекулярной структуры на кинетические параметры мономолекулярного распада С- и О-нитросоединений*. Казань, ФЭН, 1997, 224 с.
6. В.И. Коваленко, О.В. Михайлов, Г.М. Храпковский, *Молекулярно-структурная неоднородность нитратов целлюлозы*. Казань, ФЭН, 2003, 152 с.
7. В.И. Коваленко, В.Ф. Сопин, Г.М. Храпковский, *Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы*. Москва, Наука, 2005, 212 с.
8. Б.А. Лурье, Б.С. Светлов, *Кинетика и катализ*, **35**, 2, 165 (1994).
9. G.M. Khrapkovskii, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, *THEOCHEM*, **686**, 185-192 (2004).
10. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 1-2, 24-27 (2004).
11. Е.В. Немтарева, Е.А. Мазиллов, Е.В. Николаева, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 23, 20-23 (2011).
12. Г.М. Храпковский, А.Г. Шапов, *Вестник Казанского технологического университета*, 4, 23-28 (2012).

---

© **Д. В. Чачков** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Казанского филиала Межведомственного Суперкомпьютерного Центра РАН, chachkov@kstu.ru, **Г. М. Храпковский** – д-р хим. наук, проф. каф. катализа КНИТУ; **А. Г. Шапов** – нач. отделения информатизации КНИТУ.