

УДК 544.18: 544.43

Г. М. Храпковский, Е. В. Николаева, Д. Л. Егоров,
А. Г. Шамов, Нгуен Ван Бо

БАРЬЕРЫ РЕАКЦИЙ ГАЗОФАЗНОГО МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА НИТРОТОЛУОЛОВ.

3. НИТРО-НИТРИТНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА В НИТРОТОЛУОЛАХ

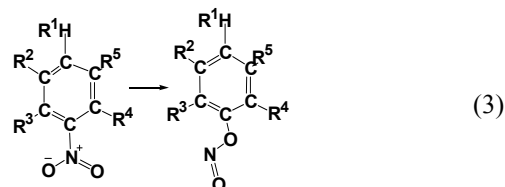
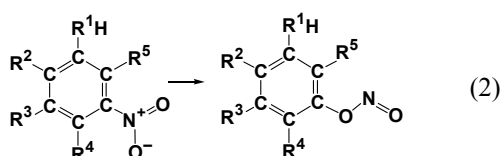
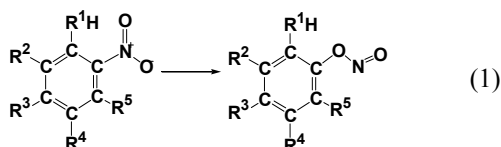
Ключевые слова: квантово-химический расчет, нитротолуол, механизмы реакций, термическое разложение.

Представлены результаты квантово-химического исследования механизма реакции изомеризации *o*-нитротолуола, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-динитротолуолов и 2,4,6-тринитротолуола в нитриты (реакции нитро-нитритной перегруппировки, ННП). Изучение проводилось с использованием метода B3LYP с набором базисных функций 6-31+G(df,p). Установлено, что энтальпия активации процесса ННП нитротолуолов на 20-40 кДж/моль меньше $D(C-N)$, что увеличивает его вклад в суммарную константу скорости при понижении температуры по сравнению с радикальным механизмом. Показано, что при увеличении в молекулах нитротолуолов количества нитрогрупп, различие в значениях $D(C-N)$ и энтальпии активации ННП уменьшается. Кроме того, заметно снижается их разность при наличии нитрогрупп в мета- или пара-положениях. Это позволяют предположить, что для мета- или пара-замещенных нитротолуола можно экспериментально обнаружить вклад процессов ННП в эффективную константу реакции термического разложения нитротолуолов в газовой фазе.

Keywords: quantum-chemical calculation, nitrotoluene, mechanisms of reactions, thermal decomposition.

This article presents the results of quantum-chemical study of mechanism of isomerization reaction of *o*-nitrotoluene, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-dinitrotoluenes and 2,4,6-trinitrotoluene to nitrites (or nitro-nitrite rearrangement reaction, NNR). The study was performed using B3LYP method, with 6-31+G(df,p) set of basic functions. It is ascertained, that enthalpy of activation for NNR process of nitrotoluenes is at 20-40 kJ/mole less than $D(C-N)$. This fact increases its influence on the total rate constant during the decrease of temperature, in comparison with the radical mechanism. It is shown, that during the number increase of nitro-groups in molecules of nitrotoluenes the difference between the values of $D(C-N)$ and enthalpy of NNR activation is reduced. In addition, the noticeable decrease of its difference as the result of presence of nitro-groups in meta- and para-positions is observed. This fact allows the supposition: it is possible to ascertain during the experiment, that for meta- and para-substituted nitrotoluenes the influence of NNR processes on effective constant of thermal decomposition reaction of nitrotoluenes in gas phase exists.

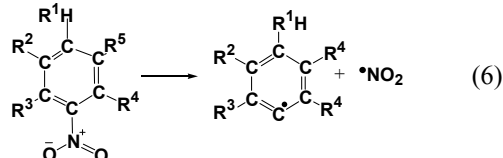
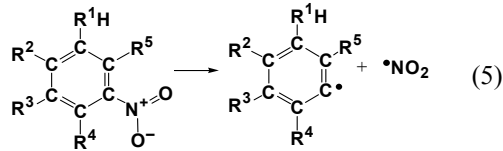
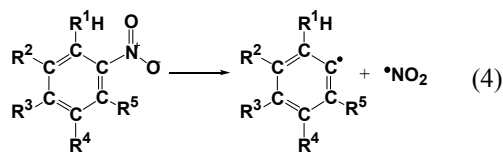
В работах [1, 2] были рассмотрены некоторые общие закономерности различных альтернативных механизмов термического распада нитротолуолов, а также более подробно обсуждены особенности протекания реакции образования *аци*-нитротолуолов для нитротолуолов, имеющих водородсодержащий заместитель в *орто*-положении к нитрогруппе. Среди других процессов нерадикального распада ароматических нитросоединений наиболее теоретически изученными являются реакции изомеризации в нитриты (нитро-нитритные перегруппировки) [3-8]. Данное сообщение посвящено исследованию следующих процессов:



(в сообщении [1] эти реакции имеют нумерацию (3), (9) и (14)) для *o*-нитротолуола, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-динитротолуолов и 2,4,6-тринитротолуола. С учётом литературных данных [9-20] в качестве метода исследования был выбран метод функционала плотности B3LYP с набором базисных функций 6-31+G(2df,p).

Надёжно установлено, что энтальпия активации процесса нитро-нитритной перегруппировки нитроаренов на 20-40 кДж/моль меньше энергии диссоциации связи C-N ($D(C-N)$), что увеличивает его вклад в суммарную константу скорости при понижении температуры по сравнению с радикальным механизмом [5]. Для замещенных нитротолуолов реакция нитро-нитритной перегруппировки систематически не изучалась, поэтому анализ результатов, приведённых в табл. 3-5 сообщения [1], представляет значительный интерес. Настоящая статья включает в себя этот подробный анализ и

строится на сравнении параметров реакций нитро-нитритных перегруппировок и процессов радикального разрыва связи C-N:



(в сообщении [1] эти реакции имеют нумерацию (1), (7) и (12)).

В табл. 1 приведены данные по $D(\text{C-N})$, энтальпиям активации ($\Delta H^\ddagger$) и энтальпиям реакции ($\Delta H_{\text{реак}}$) нитро-нитритных перегруппировок нитротолуолов указанных выше. Анализ этих результатов показывает, что барьер активации реакций (1)-(3) заметно ниже $D(\text{C-N})$. При этом наибольшее различие двух этих величин (33,2 кДж/моль) наблюдается для о-нитротолуола; минимальное (9,5 кДж/моль) – для 2,3-динитротолуола, когда в реакциях участвует нитрогруппа при C^3 .

Таблица 1 – Энергии диссоциации связи C-N ($D(\text{C-N})$) и энтальпии активации ($\Delta H^\ddagger$) и энтальпии реакции ($\Delta H_{\text{реак}}$) нитро-нитритной перегруппировки нитротолуолов по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p) (кДж/моль)

Соединение	Положение $\text{NO}_2^{\text{a)}$	$D(\text{C-N})$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реак}}$
о-нитротолуол	2	271,9	238,7	-3,0
м-нитротолуол	3	284,8	258,1	8,7
п-нитротолуол	4	288,9	262,1	11,4
2,3-динитротолуол	2	236,2	225,6	-21,2
	3	246,3	236,8	-16,1
2,4-динитротолуол	2	259,9	236,7	-12,6
	4	277,0	260,3	2,3
2,5-динитротолуол	2	259,9	228,9	-15,5
	5	272,9	248,4	-3,5
2,6-динитротолуол	2	252,4	234,0	-14,9
3,4-динитротолуол	3	239,5	224,6	-19,6
	4	243,5	229,4	-17,5
3,5-динитротолуол	3	273,0	255,8	-0,4
2,4,6-тринитротолуол	4	242,7	231,6	-24,0
	2	267,7	257,3	-6,0

Примечание: ^{a)} положение группы NO_2 показывает место протекание реакции

При увеличении в молекулах нитротолуолов количества нитрогрупп, различие в значениях $D(\text{C-N})$ и энтальпии активации нитро-нитритной перегруппировки уменьшается [1]. Кроме того, заметно снижается их разность при наличии нитрогрупп в *мета*- или *пара*-положениях (табл. 1). Например, для о-нитротолуола, м-

нитротолуола и п-нитротолуола эти разности равны 33,2, 26,7, 26,8 кДж/моль соответственно. В ряду соединений о-нитротолуол, 2,4-динитротолуол, 2,6-динитротолуол, 2,4,6-тринитротолуол для реакций радикального разрыва связи C-N (4) и процесса (1) нитрогруппы, находящейся в положении 2 к метильной группе, эти разности равны 33,2, 23,2, 18,4, 11,1 кДж/моль соответственно. При этом в ряду соединений о-нитротолуол, 2,4-динитротолуол, 2,4,6-тринитротолуол для реакций (6) и (3) нитрогруппы, находящейся в положении 4 к метильной группе, разности принимают значения 33,2, 16,7, 10,4 кДж/моль соответственно. Для 2,3- и 3,4-динитротолуолов наблюдается наибольшее сближение значений $D(\text{C-N})$ и энтальпий активации нитро-нитритных перегруппировок, причем не зависимо от положения нитрогрупп. При этом указанный эффект достигается в основном за счет снижения энергии диссоциации связи C-N. Видимо здесь сказываются стерические напряжения из-за близости функциональных групп. Для 2,5-динитротолуола это влияние второй нитрогруппы практически не сказывается на сближении барьеров радикальных распадов (4) или (5) и нитро-нитритных перегруппировок (1) или (2). Эти отличия составляют 31,0 и 24,5 кДж/моль соответственно, что очень близко к значениям, наблюдаемым для о- и м-нитротолуолов. 3,5-динитротолуол занимает промежуточное положение между 2,3- и 2,5-динитротолуолами.

В связи с этим можно предположить, что экспериментально обнаружить вклад процессов (2) и (3) в эффективную константу реакции термического разложения нитротолуолов в газовой фазе, можно будет для *мета*- или *пара*-замещенных нитротолуола (табл. 4, 5 сообщения [1]). В этом случае, проводить эксперимент следует при возможно более низких температурах. Однако оценить вклад нитро-нитритной перегруппировки в условиях конкуренции с радикальным механизмом первичного акта реакции очень сложно, поскольку предэкспоненциальный множитель реакции радикального распада на 3-4 порядка превышает соответствующую величину для процессов (2) и (3) [1].

Таким образом, величина энтальпии активации нитро-нитритной перегруппировки существенно зависит от положения нитрогруппы относительно метильной группы. В ряду изомерных нитротолуолов минимальное значение энтальпии активации расчёт предсказывает для *орто*-замещенных нитротолуолов. Наибольший барьер активации наблюдается для *п*-нитротолуола. Увеличение в молекулах количества нитрогрупп в большинстве случаев приводит к уменьшению энтальпии активации. Относительно сильнее этот эффект проявляется для молекул, в которых имеется две нитрогруппы, расположенные в *орто*-положении друг к другу. Среди изученных соединений это 2,3-динитротолуол и 3,4-динитротолуол.

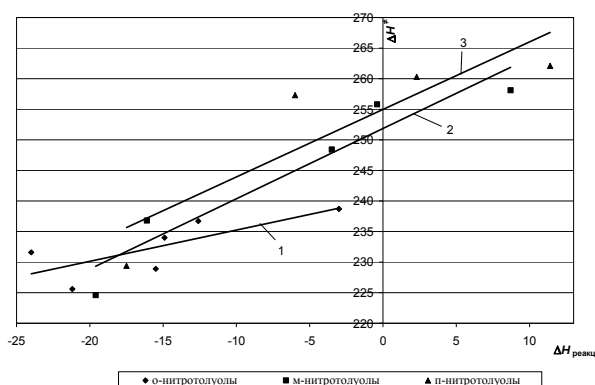
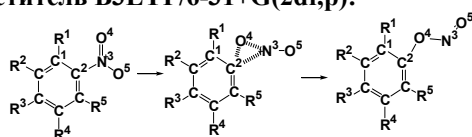


Рис. 1 – Корреляция энтальпий активации ($\Delta H^\ddagger$) и энтальпий ($\Delta H_{\text{реакц}}$) реакций нитро-нитритной перегруппировки *орто*- (1), *мета*- (2) и *пара*- (3) замещенных нитротолуолов (коэф. корреляции 0,77, 0,96 и 0,88 соответственно) по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p)

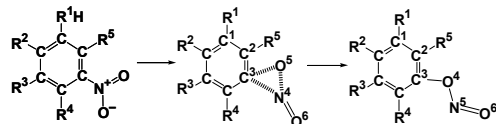
Энтальпии реакций (1), (2) и (3) в большинстве случаев имеют небольшое отрицательное значение, причем изменение этой величины в ряду происходит монотонно с изменением энтальпии активации. Максимальное значение коэффициента корреляции (0,96) наблюдается для нитро-нитритных перегруппировок тогда, когда участвующая в реакции нитрогруппа находится в *мета*-положении к метильной группе (рис. 1). Для нитрогрупп, находящихся в *орто*- и *пара*-положении к метильной группе, значения коэффициентов корреляции заметно снижаются (0,77 и 0,88 соответственно) (рис. 1).

Таблица 2 - Геометрические параметры (длины связи в пм, углы в градусах) и энтальпии образования (кДж/моль) исходных молекул (Р), переходных состояний (ПС) и продуктов (ПР) реакции нитро-нитритной перегруппировки некоторых нитроаренов, имеющих в *о*-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель B3LYP/6-31+G(2df,p):



Соединение		C^2N^3	N^3O^4	C^2O^4	$\angle C^2N^3O^4$	$\Delta H^\circ_{f,298}$
о-нитротолуол $R^1=CH_2, R^2=R^3=R^4=R^5=H$	Р	147,4	122,6	232,1	118,2	91,8
	ПС	171,0	130,9	180,0	71,8	330,5
	ПР	237,2	146,6	138,7	32,7	88,8
2,3-динитротолуол $R^1=CH_2, R^2=R^3=R^4=H, R^5=NO_2$	Р	148,1	121,8	230,4	116,8	113,0
	ПС	166,4	131,3	171,5	68,2	338,6
	ПР	243,3	156,7	135,9	31,1	91,8
2,4-динитротолуол $R^1=CH_2, R^2=R^3=R^5=H, R^4=NO_2$	Р	147,8	122,5	231,8	117,8	80,4
	ПС	169,9	131,0	178,1	71,3	317,1
	ПР	238,8	149,8	137,8	32,2	67,8
2,5-динитротолуол $R^1=CH_2, R^2=R^4=R^5=H, R^3=NO_2$	Р	147,8	122,4	231,7	117,8	81,6
	ПС	169,0	130,9	176,5	70,8	310,5
	ПР	239,4	150,0	137,3	31,9	66,0
2,6-динитротолуол $R^1=CH_2, R^3=R^4=R^5=H, R^2=NO_2$	Р	147,8	122,4	231,6	117,8	100,5
	ПС	169,6	131,1	177,8	71,2	334,5
	ПР	238,3	149,4	137,9	32,4	85,6
2,4,6-тринитротолуол $R^1=CH_2, R^3=R^5=H, R^2=R^4=NO_2$	Р	148,1	122,2	231,3	117,4	102,0
	ПС	168,8	131,2	176,2	70,7	333,7
	ПР	240,2	152,8	136,9	31,9	78,0

Таблица 3 - Геометрические параметры (длины связи в пм, углы в градусах) и энтальпии образования (кДж/моль) исходных молекул (Р), переходных состояний (ПС) и продуктов (ПР) реакции нитро-нитритной перегруппировки некоторых нитроаренов, имеющих в *м*-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель B3LYP/6-31+G(2df,p):



Соединение		C^3N^4	N^4O^5	C^3O^5	$\angle C^3N^4O^5$	$\Delta H^\circ_{f,298}$
м-нитротолуол $R^1=CH_3, R^2=R^3=R^4=R^5=H$	Р	147,5	122,6	231,6	117,8	79,7
	ПС	172,5	130,7	179,9	71,3	337,9
	ПР	236,8	146,4	138,6	32,8	88,4
2,3-динитротолуол $R^1=CH_3, R^2=R^3=R^4=H, R^5=NO_2$	Р	147,4	122,2	230,9	117,5	113,0
	ПС	166,9	131,3	171,4	69,0	349,8
	ПР	241,4	155,0	136,4	31,7	96,9
2,5-динитротолуол $R^1=CH_3, R^3=R^4=R^5=H, R^2=NO_2$	Р	147,9	122,4	231,3	117,4	81,6
	ПС	171,5	130,4	176,5	70,1	329,9
	ПР	238,9	149,7	137,2	32,0	78,1
3,4-динитротолуол $R^1=CH_3, R^2=R^3=R^5=H, R^4=NO_2$	Р	147,7	122,1	230,3	116,9	108,8
	ПС	166,4	131,0	170,2	68,6	333,4
	ПР	243,1	156,8	135,7	31,1	89,2
3,5-динитротолуол $R^1=CH_3, R^2=R^4=R^5=H, R^3=NO_2$	Р	147,9	122,4	231,4	117,4	70,1
	ПС	171,0	130,8	177,6	70,7	325,9
	ПР	238,4	149,6	137,6	32,3	69,7

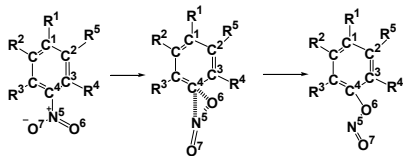
Барьеры активации обратных реакций изомеризации нитрозотолуолов в нитротолуолы практически для всех рассматриваемых нами соединений незначительно превышают барьеры прямых реакций (1)-(3). Исключение составляют *м*- и *п*-нитротолуолы и 2,4-динитротолуол для реакции нитрогруппы в *пара*-положении.

Анализ изменения геометрических параметров реакционного центра в ходе процессов (1)-(3) показал, что для обратных им реакций несколько больше изменяются длины связей C-N и N-O (табл. 2-4).

В отличие от прямых процессов, реакции изомеризации нитрозотолуолов в нитротолуолы протекают с небольшим увеличением барьера активации при переходе от *моно*- к *ди*- и *три*-замещенным соединениям. Исключение наблюдается только для 3,4-динитротолуола, для которого и для прямой и для обратной реакции нитро-нитритной перегруппировки наблюдается снижение энтальпии активации по сравнению с *м*- и *п*-нитротолуолами (табл. 1-4).

Подводя итоги исследования процесса нитро-нитритной перегруппировки нитротолуолов необходимо еще раз отметить, что этот процесс вероятнее всего не может составлять конкуренции альтернативному механизму образования *аци*-форм в *орто*-замещенных соединениях (о-нитротолуоле, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-динитротолуолах, 2,4,6-тринитротолуоле), но может давать вклад в суммарную константу скорости газофазного мономолекулярного распада нитротолуолов с *мета*- и *пара*-расположением метильной и нитрогрупп наряду с радикальным механизмом (табл. 1).

Таблица 4 - Геометрические параметры (длины связи в пм, углы в градусах) и энтальпии образования (кДж/моль) исходных молекул (Р), переходных состояний (ПС) и продуктов (ПР) реакции нитро-нитритной перегруппировки некоторых нитроаренов, имеющих в положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель В3LYP/6-31+G(2df,p):



Соединение		C ⁴ N ⁵	N ⁵ O ⁶	C ⁴ O ⁶	∠C ⁴ N ⁵ O ⁶	ΔH _{f,298} ^o
п-нитротолуол	Р	147,0	122,6	231,2	117,8	78,0
R ¹ =CH ₃ , R ² =R ³ =	ПС	170,8	131,0	179,2	71,5	340,1
R ⁴ =R ⁵ =H	ПР	236,7	146,5	138,5	32,8	89,4
2,4-динитротолуол	Р	147,4	122,3	231,1	117,7	80,4
R ¹ =CH ₃ , R ² =R ³ = R ⁴ =H,	ПС	170,6	131,0	177,8	70,9	340,8
R ⁵ =NO ₂	ПР	237,7	149,1	137,6	32,5	82,8
3,4-динитротолуол	Р	147,1	122,2	230,2	117,2	108,8
R ¹ =CH ₃ , R ² =R ³ = R ⁵ =H,	ПС	165,6	131,3	170,0	68,9	338,2
R ⁴ =NO ₂	ПР	242,6	156,3	135,8	31,3	91,3
2,4,6-тринитротолуол	Р	147,7	122,2	230,7	117,2	102,0
R ¹ =CH ₃ , R ³ =R ⁵ =H, R ² =	ПС	169,5	131,0	175,9	70,3	359,9
R ⁴ =NO ₂	ПР	239,5	152,4	136,7	31,9	96,0

Литература

- Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, (2014).
- Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, (2014).
- Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов, *ЖОХ*, **74**, 6, 983-996 (2004).
- R. Cohen, Y. Zeiri, E. Wurzberg, R. Kosloff, *J. Phys. Chem. A.*, **111**, 11074-11083 (2007).
- Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, **78**, 10, 980-1021 (2009).
- Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Е.В. Николаева, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 9, 34-39 (2010).

- G.M. Khrapkovskii, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, IVth Seminar "New trends in research of energetic materials" (Pardubice, the Czech Republic). Pardubice, 2001. P. 162 - 176.
- A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, G.M. Khrapkovskii. *Book of abstracts of the 10-th Session of the Fock School on Quantum and Computational Chemistry*. Kazan, 2006. Post. 1375, P. 44 [http://www.qcc.ru/~fock/ui/browse.php].
- A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *Mendeleev Communications*, **11**, 4, 163-164 (2001).
- И.В. Аристов, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 7-10 (2011).
- G.M. Khrapkovskii, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **686**, 1-3, 185-192 (2004).
- Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*, **49**, 9, 38-40 (2006).
- A.F. Shamsutdinov, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *International Journal of Quantum Chemistry*, **107**, 13, 2343-2352 (2007).
- G.M. Khrapkovskii, *Mendeleev Communications*, **7**, 5, 169-171 (1997).
- Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 7, 45-52 (2010).
- Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, 10, 18-21 (2010).
- В.И. Коваленко, В.Ф. Сопин, Г.М. Храпковский, *Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы*. Москва, Рос. акад. наук, Казан. науч. центр, Ин-т орган. и физ. химии им. А. Е. Арбузова, 2005, 213 с.
- Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, 21, 20-23 (2013).
- Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, 22, 13-16 (2013).
- Д.Л. Егоров, И.В. Аристов, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 5, 7-9 (2013).

© Г. М. Храпковский – д.х.н., профессор кафедры катализа КНИТУ, office@kstu.ru; Е. В. Николаева – к.х.н., доцент кафедры катализа КНИТУ; Д. Л. Егоров – к.ф.-м.н., н.с. НИОКХ КНИТУ; А. Г. Шамов – начальник отделения информатизации КНИТУ; Нгуен Ван Бо – аспирант кафедры катализа КНИТУ.

© G. M. Khrapkovskii – dr.Sc. in chemistry, professor, department of catalysis KNRTU, office@kstu.ru; E. V. Nikolaeva – PhD in chemistry, associate professor, department of catalysis KNRTU; D. L. Egorov – PhD in physics-mathematical sciences, researcher, research department of computational chemistry KNRTU; A. G. Shamov – head of department of informatization KNRTU; Nguyen Van Bo – graduate student of department of catalysis KNRTU.