

Г. М. Храпковский, Е. В. Николаева, Д. Л. Егоров,
А. Г. Шамоу

БАРЬЕРЫ РЕАКЦИЙ ГАЗОФАЗНОГО МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА НИТРОТОЛУОЛОВ.

4. РЕАКЦИЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ С ОБРАЗОВАНИЕМ БИЦИКЛОВ

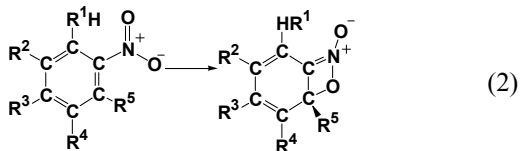
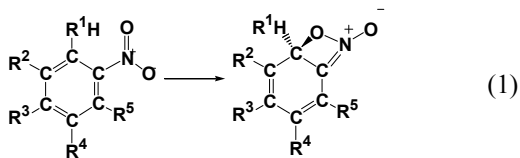
Ключевые слова: квантово-химический расчет, нитротолуол, механизмы реакций, термическое разложение.

Представлены результаты квантово-химического исследования механизма образования бициклических интермедиатов для *о*-нитротолуола, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-динитротолуолов и 2,4,6-тринитротолуола. Изучение проводилось с использованием метода B3LYP/6-31+G(2df,p). Показано, что для каждой нитрогруппы процессы бициклизации замещенных нитротолуолов могут протекать по двум альтернативным вариантам. Установлено, что для *мета*- и *пара*-замещенных нитротолуолов указанные процессы, наряду с реакциями радикального распада и нитро-нитритной перегруппировки, могут давать вклад в суммарную константу скорости процессов термического разложения. Для *орто*-замещенных нитротолуолов исследуемые процессы бициклизации могут конкурировать с реакциями внутримолекулярного переноса водорода с образованием *аци*-нитротолуолов в качестве основного канала термического разложения соответствующих тринитротолуолов, в том числе и тротила.

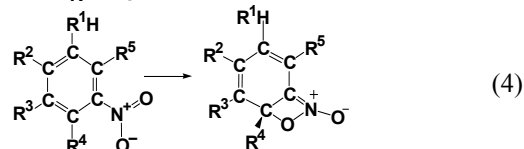
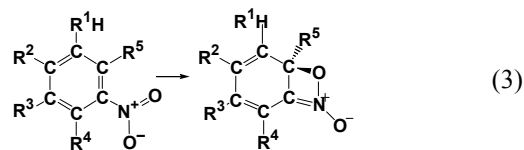
Keywords: quantum-chemical computation, nitrotoluene, mechanisms of reactions, thermal decomposition.

The results of quantum-chemical study of formation mechanism of bicyclic intermediates for *o*-nitrotoluene, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-dinitrotoluenes and for 2,4,6-trinitrotoluene are presented. The study was performed using B3LYP/6-31+G(2df,p) method. For each nitro-group the bicyclic processes of substituted nitrotoluenes may progress in two alternative variants. It was ascertained, that for *meta*- and *para*-substituted nitrotoluenes the mentioned processes, along with the reactions of radical decomposition and nitro-nitrite rearrangement, may impact on the total rate constant of thermal decomposition processes. For *ortho*-substituted nitrotoluene the studied bicyclic processes may compete with the reactions of intramolecular transfer of hydrogen with formation of *aci*-nitrotoluenes as the basic channel of thermal decomposition of respective trinitrotoluenes, including tritlyl.

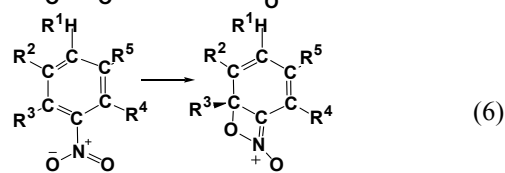
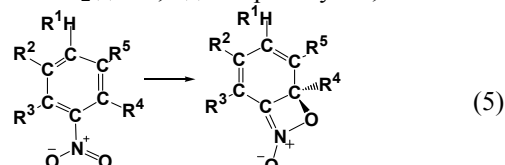
В предыдущих статьях настоящей серии [1-3] мы подробно рассмотрели некоторые общие закономерности различных альтернативных механизмов термического распада нитротолуолов, а также более подробно обсудили особенности протекания реакций образования *аци*-форм для нитротолуолов, имеющих водородсодержащий заместитель в *орто*-положении к нитрогруппе, и нитро-нитритной перегруппировки. Сравнительно недавно начали исследовать новый интересный молекулярный механизм распада ароматических нитросоединений, связанный с изомеризацией нитроаренов в бициклические интермедиаты [4-7]. В данном сообщении рассмотрены следующие процессы замещенных и изомерных нитротолуолов:



где $R^1=CH_2$, $R^2=R^3=R^4=R^5=H$ для *о*-нитротолуола; $R^1=CH_2$, $R^2=R^3=R^4=H$, $R^5=NO_2$ для 2,3-динитротолуола; $R^1=CH_2$, $R^2=R^3=R^5=H$, $R^4=NO_2$ для 2,4-динитротолуола; $R^1=CH_2$, $R^2=R^4=R^5=H$, $R^3=NO_2$ для 2,5-динитротолуола; $R^1=CH_2$, $R^3=R^4=R^5=H$, $R^2=NO_2$ для 2,6-динитротолуола; $R^1=CH_2$, $R^3=R^4=H$, $R^2=R^5=NO_2$ для 2,4,6-тринитротолуола;



где $R^1=CH_2$, $R^2=R^3=R^4=R^5=H$ для *м*-нитротолуола; $R^1=CH_2$, $R^2=R^3=R^4=H$, $R^5=NO_2$ для 2,3-динитротолуола; $R^1=CH_2$, $R^3=R^4=R^5=H$, $R^2=NO_2$ для 2,5-динитротолуола; $R^1=CH_2$, $R^2=R^3=R^5=H$, $R^4=NO_2$ для 3,4-динитротолуола; $R^1=CH_2$, $R^2=R^4=R^5=H$, $R^3=NO_2$ для 3,5-динитротолуола;



где $R^1=CH_2$, $R^2=R^3=R^4=R^5=H$ для *п*-нитротолуола; $R^1=CH_2$, $R^2=R^3=R^4=H$, $R^5=NO_2$ для 2,4-динитротолуола; $R^1=CH_2$, $R^2=R^3=R^5=H$, $R^4=NO_2$ для 3,4-динитротолуола; $R^1=CH_2$, $R^3=R^4=H$, $R^2=R^5=NO_2$ для 2,4,6-тринитротолуола.

С учётом литературных данных [8-18] в качестве метода исследования был выбран метод

функционала плотности B3LYP с набором базисных функций 6-31+G(2df,p).

Для каждой нитрогруппы процессы бициклизации замещенных нитротолуолов могут иметь по два альтернативных варианта. Так, для нитрогруппы, находящейся во втором положении (при углероде C²) процесс бициклизации может протекать в вариантах (1) и (2), т.е. с участием соседних к углероду 2 углеродов 1 и 3 соответственно. Для нитрогруппы, находящейся при C³ – в вариантах (3) и (4) с участием углеродов 2 и 4. А для нитрогруппы, находящейся при C⁴ – в вариантах (5) и (6) с участием углеродов 3 и 5. В табл. 1 приведены энтальпии активаций и энтальпии реакций указанных выше процессов (1)–(6).

Таблица 1 – Энтальпии активации ($\Delta H^\ddagger$) и энтальпии реакций ($\Delta H_{\text{реак}}$) реакций бициклизации (1)–(6) замещенных и изомерных нитротолуолов (кДж/моль) по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p)

Соединение	Процесс	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реак}}$
о-нитротолуол	(1)	247,2	221,7
	(2)	240,4	220,9
м-нитротолуол	(3)	256,2	231,2
	(4)	261,1	236,4
п-нитротолуол	(5)	257,4	238,9
	(6)	257,4	238,9
2,3-динитротолуол	(1)	232,7	195,8
	(2)	219,6	194,4
	(3)	232,4	199,0
	(4)	243,8	209,1
2,4-динитротолуол	(1)	231,7	213,8
	(2)	225,8	209,0
	(5)	244,8	227,9
	(6)	249,3	236,6
2,5-динитротолуол	(1)	250,6	220,6
	(2)	244,1	220,0
	(3)	257,9	229,1
	(4)	266,2	241,0
2,6-динитротолуол	(1)	221,3	196,5
	(2)	215,7	200,8
3,4-динитротолуол	(3)	232,9	196,2
	(4)	233,7	202,3
	(5)	227,1	202,1
	(6)	233,4	205,2
3,5-динитротолуол	(3)	240,6	221,8
	(4)	248,6	227,6
2,4,6-тринитротолуол	(1)	207,3	187,8
	(2)	203,4	189,0
	(5)	239,3	225,6
	(6)	239,3	225,6

Как показывает табл. 1, наиболее энергетически выгодно протекание процесса (2) для нитротолуолов, имеющих водородсодержащий заместитель в о-положении к нитрогруппе (о-нитротолуол, 2,3-, 2,4-, 2,5- и 2,6-динитротолуолы, 2,4,6-тринитротолуол); процесса (3) для соединений с м-расположением указанных групп (м-нитротолуол, 3,5-динитротолуол), и процесса (5) для соединений с их п-расположением (п-нитротолуол и 3,4-динитротолуол). Барьеры альтернативных процессов (2), (3) и (5) для реакций (1), (4) и (6), в которых бициклические интермедиаты образуются с участием атомов углерода C¹ и C², C³ и C⁴ и C⁵ соответственно, на 2–13 кДж/моль выше [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 образования замещенных 6-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (1) нитроаренов, имеющих в о-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель

Соединение		C ¹ C ²	C ² N ⁵	N ⁵ O ⁸	O ⁸ C ¹	$\angle$ C ² N ⁵ O ⁸	$\Delta H^\circ_{f,298}$
о-нитротолуол	Р	140,6	147,4	122,6	282,7	118,2	91,8
	ПС	147,5	134,9	136,2	181,4	101,5	339,0
	ПР	149,5	132,5	147,3	149,3	94,6	313,5
2,3-динитротолуол	Р	139,8	148,1	121,8	300,9	116,8	113,0
	ПС	147,4	136,5	134,7	185,3	102,1	345,7
	ПР	149,8	133,0	147,2	148,7	94,3	308,9
2,4-динитротолуол	Р	140,7	147,8	122,5	283,5	117,8	80,4
	ПС	147,7	136,2	135,3	179,8	100,8	312,1
	ПР	149,4	133,5	145,2	150,4	94,8	294,2
2,5-динитротолуол	Р	140,5	147,8	122,4	284,0	117,8	81,6
	ПС	147,2	135,4	136,0	181,2	101,3	332,1
	ПР	149,4	132,6	148,2	148,4	94,2	302,1
2,6-динитротолуол	Р	140,5	147,8	122,4	286,9	117,8	100,5
	ПС	148,1	136,2	134,7	181,2	101,2	321,8
	ПР	150,0	133,2	145,6	149,2	94,7	297,1
2,4,6-тринитротолуол	Р	140,6	148,1	122,2	287,4	117,4	102,0
	ПС	148,3	137,4	133,9	180,6	100,8	309,3
	ПР	149,9	134,3	143,8	150,0	94,9	289,8

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 образования замещенных 2-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (2) нитроаренов, имеющих в о-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель

Соединение		C ² C ³	C ² N ⁵	N ⁵ O ⁷	O ⁷ C ³	$\angle$ C ² N ⁵ O ⁷	$\Delta H^\circ_{f,298}$
о-нитротолуол	Р	136,6	147,4	122,6	269,9	117,7	91,8
	ПС	146,9	134,7	137,2	176,7	100,7	332,2
	ПР	148,9	132,6	147,7	148,6	94,4	312,7
2,3-динитротолуол	Р	139,5	148,1	122,0	309,2	116,6	113,0
	ПС	145,2	135,4	137,2	176,7	100,7	332,6
	ПР	147,5	132,5	151,6	145,8	93,3	307,5
2,4-динитротолуол	Р	139,1	147,8	122,3	270,0	117,4	80,4
	ПС	147,2	135,9	136,1	175,4	100,4	306,2
	ПР	149,5	133,2	145,8	148,5	94,8	289,4
2,5-динитротолуол	Р	139,4	147,8	122,4	272,2	117,3	81,6
	ПС	146,6	135,2	137,0	176,6	100,5	325,7
	ПР	148,7	132,7	148,7	147,5	94,0	301,6
2,6-динитротолуол	Р	139,2	147,8	122,4	274,9	117,1	100,5
	ПС	146,8	136,2	135,9	176,0	100,3	316,2
	ПР	148,6	133,7	145,3	149,5	94,7	310,3
2,4,6-тринитротолуол	Р	138,8	148,1	122,2	275,1	117,0	102,0
	ПС	147,1	137,4	134,9	175,4	100,2	305,4
	ПР	149,2	134,4	144,0	149,2	94,9	291,1

Другими словами, для о-замещенных нитротолуолов наиболее энергетически выгодными процессами являются процессы для нитрогрупп, расположенных максимально близко к донорному заместителю CH₃ и в сторону к акцепторному заместителю, если таковой имеется, либо противоположно донорному заместителю. Для м-замещенных и п-замещенных нитротолуолов – для нитрогрупп, расположенных максимально близко к донорному заместителю CH₃ (за исключением 3,4-динитротолуола, где наблюдается обратная картина) и в сторону ближайшего к нему углерода, как, на-

пример, для 2,5-динитротолуола. В случае 3,4-динитротолуола наиболее энергетически выгодным процессом из возможных для него вариантов бициклизации является реакция для нитрогруппы, расположенной далеко от донорного заместителя CH_3 и в сторону акцепторного заместителя NO_2 .

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 образования замещенных 5-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (3) нитроаренов, имеющих в м-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель

Соединение		C^3C^4	C^4N^5	N^5O^6	C^3O^6	$\angle\text{C}^3\text{N}^5\text{O}^6$	$\Delta H^\circ_{f,298}$
м-нитротолуол	Р	139,3	147,5	122,6	271,9	117,8	79,7
$\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{R}^5=\text{H}$	ПС	146,3	134,8	137,3	178,1	100,7	335,9
	ПР	148,5	132,5	148,9	148,0	94,0	310,9
2,3-динитротолуол	Р	139,5	147,4	122,2	280,0	117,5	113,0
$\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$, $\text{R}^5=\text{NO}_2$	ПС	145,0	135,5	137,1	178,4	100,8	345,4
	ПР	147,5	132,3	153,3	145,1	92,8	312,0
2,5-динитротолуол	Р	138,8	147,9	122,4	271,7	117,7	81,6
$\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^3=\text{R}^4=\text{R}^5=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{NO}_2$	ПС	145,9	135,2	137,1	177,8	100,4	339,5
	ПР	148,2	132,5	149,8	147,3	93,5	310,6
3,4-динитротолуол	Р	138,5	147,7	122,1	283,3	116,9	108,8
$\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^5=\text{H}$, $\text{R}^4=\text{NO}_2$	ПС	146,0	136,3	136,0	181,5	101,1	341,7
	ПР	148,8	133,0	149,1	147,2	93,6	305,0
3,5-динитротолуол	Р	139,1	147,9	122,4	271,7	117,4	70,1
$\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{R}^5=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{NO}_2$	ПС	146,4	136,0	136,3	177,1	100,2	310,7
	ПР	148,4	133,5	146,7	148,9	94,2	291,9

Таблица 5 – Геометрические параметры (длины связи в пм, углы в градусах) и энтальпии образования (кДж/моль) исходных молекул (Р), переходных состояний (ПС) и продуктов (ПР) реакции образования замещенных 3-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (4) нитроаренов, имеющих в м-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель

Соединение		C^3C^4	C^4N^5	N^5O^6	C^3O^6	$\angle\text{C}^4\text{N}^5\text{O}^6$	$\Delta H^\circ_{f,298}$
м-нитротолуол	Р	139,0	147,5	122,5	272,0	117,7	79,7
$\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{R}^5=\text{H}$	ПС	146,3	134,7	137,5	177,5	100,6	340,9
	ПР	148,6	132,4	148,9	147,9	94,0	316,1
2,3-динитротолуол	Р	139,0	147,4	122,3	271,6	117,2	113,0
$\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$, $\text{R}^5=\text{NO}_2$	ПС	146,0	135,9	136,2	180,3	100,0	356,8
	ПР	148,7	132,9	148,8	147,2	93,8	322,1
2,5-динитротолуол	Р	139,0	147,9	122,4	271,6	117,4	81,6
$\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^3=\text{R}^4=\text{R}^5=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{NO}_2$	ПС	146,2	135,2	137,3	176,4	100,2	347,8
	ПР	148,5	132,7	149,2	147,3	93,7	322,6
3,4-динитротолуол	Р	139,5	147,7	122,0	292,3	116,8	108,8
$\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^5=\text{H}$, $\text{R}^4=\text{NO}_2$	ПС	144,7	135,6	137,4	177,5	100,6	342,6
	ПР	147,4	132,4	153,1	144,8	92,7	311,1
3,5-динитротолуол	Р	138,8	147,9	122,3	271,0	117,5	70,1
$\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{R}^5=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{NO}_2$	ПС	146,8	135,9	136,4	175,6	100,1	318,7
	ПР	149,3	133,1	147,0	147,8	91,3	297,8

Как показывает табл. 1 накопление нитрогрупп при переходе от монозамещенных к *ди*- и *три*-замещенным нитротолуолам энтальпия активации всех вариантов процессов изомеризации в бициклические интермедиаты снижается. Исключением здесь является (как и в случае реакций образования *аци*-форм [2]) 2,5-динитротолуол. Для него наблюдаются максимальные значения энтальпий активации процессов (1)-(4) среди всех исследуемых нами соединений. Анализ геометрических параметров исходных соединений и их изменений в ходе реакций (табл. 2-7), к сожалению, не дает объяснений этому факту.

Таблица 6 – Геометрические параметры (длины связи в пм, углы в градусах) и энтальпии образования (кДж/моль) исходных молекул (Р), переходных состояний (ПС) и продуктов (ПР) реакции образования замещенных 4-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (5) нитроаренов, имеющих в п-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель

Соединение		C^3C^4	C^4N^5	N^5O^6	C^3O^6	$\angle\text{C}^4\text{N}^5\text{O}^6$	$\Delta H^\circ_{f,298}$
п-нитротолуол	Р	139,2	147,0	122,6	272,4	117,8	78,0
$\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{R}^5=\text{H}$	ПС	146,6	134,6	137,5	176,4	100,4	335,4
	ПР	148,6	132,6	147,7	148,8	94,3	316,9
2,4-динитротолуол	Р	138,5	147,4	122,3	271,7	117,7	80,4
$\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$, $\text{R}^5=\text{NO}_2$	ПС	146,5	135,9	136,3	175,1	99,9	325,2
	ПР	148,8	133,2	146,1	148,6	94,4	308,3
3,4-динитротолуол	Р	139,5	147,1	122,2	285,6	117,2	108,8
$\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^5=\text{H}$, $\text{R}^4=\text{NO}_2$	ПС	144,9	135,4	137,4	176,8	100,5	335,9
	ПР	147,3	132,5	151,6	145,8	93,1	310,9
тринитротолуол	Р	138,6	147,7	122,2	271,6	117,2	102,0
$\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^3=\text{R}^5=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{NO}_2$	ПС	146,3	136,8	135,8	174,6	99,5	341,3
	ПР	148,3	134,0	145,0	149,0	94,3	327,6

Таблица 7 – Геометрические параметры (длины связи в пм, углы в градусах) и энтальпии образования (кДж/моль) исходных молекул (Р), переходных состояний (ПС) и продуктов (ПР) реакции образования замещенных 4-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (6) нитроаренов, имеющих в п-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель

Соединение		C^4C^5	C^4N^6	N^6O^7	C^5O^7	$\angle\text{C}^4\text{N}^6\text{O}^7$	$\Delta H^\circ_{f,298}$
п-нитротолуол	Р	139,2	147,0	122,6	272,4	117,8	78,0
$\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{R}^5=\text{H}$	ПС	146,6	134,6	137,5	176,4	100,4	335,4
	ПР	148,6	132,6	147,7	148,8	94,3	316,9
2,4-динитротолуол	Р	139,1	147,4	122,5	272,4	117,3	80,4
$\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$, $\text{R}^5=\text{NO}_2$	ПС	146,4	135,9	136,9	173,4	99,4	329,8
	ПР	148,3	133,5	146,0	149,5	94,3	317,0
3,4-динитротолуол	Р	138,8	147,1	122,3	277,9	117,0	108,8
$\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^5=\text{H}$, $\text{R}^4=\text{NO}_2$	ПС	146,5	136,1	136,1	179,7	100,9	342,2
	ПР	149,0	133,1	147,7	148,0	94,0	314,1
2,4,6-тринитротолуол	Р	138,5	147,7	122,2	271,6	117,2	102,0
$\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^3=\text{R}^5=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{NO}_2$	ПС	146,3	136,8	135,8	174,6	99,5	341,3
	ПР	148,3	134,0	145,0	149,0	94,3	327,6

Все варианты реакций бициклизации являются сильно эндотермическими реакциями. Связано это с тем, что изменения геометрических параметров для всех рассматриваемых нами соединений в случае обратных реакций изомеризации бициклических интермедиатов в нитротолуолы гораздо меньше, чем в прямом направлении (табл. 2-7). При этом энтальпии реакций (1)-(6) изменяются монотонно с изменением энтальпии активации. Значения коэффициентов корреляции колеблются в пределах от 0,9 до 0,96 (рис. 1).

Подводя итоги исследования механизмов изомеризации нитротолуолов в бициклические интермедиаты, надо отметить еще одну их особенность, которая может оказаться решающей при выборе основного механизма термического распада исследуемых нами соединений. Для этих реакций при накоплении нитрогрупп в молекулах нитротолуолов барьеры снижаются сильнее, чем для альтернативных им реакций нитро-нитритной перегруппировки [1-3].

Так, например, для *о*-нитротолуола энтальпии активации реакций образования бициклов (247,2 и 240,4 кДж/моль) и нитро-нитритной перегруппировки (238,7 кДж/моль) отличаются незначительно. А для 2,4,6-тринитротолуола, расчётные значения барьеров активации изомеризации в нитрит и процессов бициклизации (1) и (2) с участием нитрогруппы при S^2 равны 231,6, 207,3 и 203,4 кДж/моль соответственно. Заметим, что последнее значение 203,4 кДж/моль для процесса (2) с экспериментальной точностью (12 кДж/моль) согласуется с экспериментально определенной энтальпией активации для тротила 191,2 кДж/моль [24-26]. В этом случае процессы циклизации, наряду с реакциями радикального распада и нитро-нитритной перегруппировки, для *мета*- и *пара*-замещенных нитротолуолов могут давать вклад в суммарную константу скорости процессов термического разложения. Особенно это утверждение касается 3,5-динитротолуола, где процессы (3) и (4) имеют энтальпию активации на 7-15 кДж/моль ниже барьера реакции нитро-нитритной перегруппировки [1].

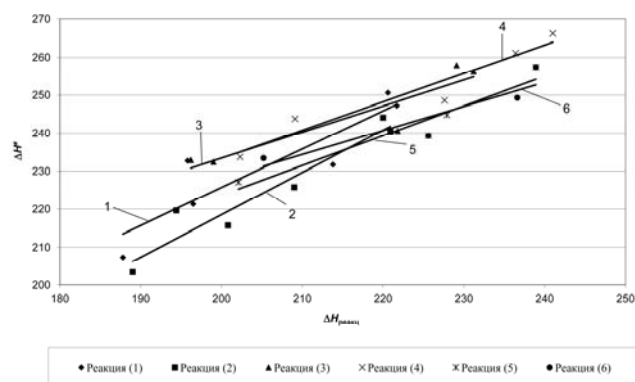


Рис. 1 – Корреляция энтальпий активации ($\Delta H^\ddagger$) и энтальпий ($\Delta H_{\text{реакц}}$) реакций образования бициклических интермедиатов: 1 – реакции образования замещенных 6-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (1); 2 – реакции образования замещенных 2-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (2); 3 – реакции образования замещенных 5-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (3); 4 – реакции образования 3-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (4); 5 – реакции образования замещенных 4-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (5); 6 – реакции образования 4-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (6) (коэффициенты корреляции 0,9, 0,96, 0,93, 0,96, 0,96 и 0,92 соответственно) по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p)

Кроме того, для *орто*-замещенных нитротолуола эти процессы могут конкурировать с реакциями внутримолекулярного переноса водорода с образованием *аци*-нитротолуолов в качестве основного канала термического разложения соответствующих тринитротолуолов, в том числе и тротила. Это будет возможным в том случае, если вторичные стадии реакций разложения нитротолуолов, первичным актом которых

является образование бициклов, не лимитируют процесс разложения в целом. Результаты, полученные нами, например, для динитробензола это демонстрируют [4, 5]. К сожалению, на данный момент исследование вторичных процессов для 2,4,6-тринитротолуола мы проводили только для канала, связанного с образованием *аци*-нитросоединения, в котором более высокий барьер отвечает вторичным реакциям [21-23]. Поэтому точно в этом вопросе пока ставить рано.

Литература

1. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, Нгуен Ван Бо, *Вестник Казанского технологического университета*, 13, 55-61 (2014).
2. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, Нгуен Ван Бо, *Вестник Казанского технологического университета*, 13, 68-72 (2014).
3. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, Нгуен Ван Бо, *Вестник Казанского технологического университета*, (2014). (в печати)
4. А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, Спец. вып., 37-44 (2009).
5. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, 78, 10, 980-1021 (2009).
6. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Р.В. Цышевский, Д.Д. Шарипов, *Вестник Казанского технологического университета*, 23, 66-74 (2011).
7. S. Xu, M. Lin, *J. Phys. Chem. B*, 109, 8367-8373 (2005).
8. A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *Mendeleev Communications*, 11, 4, 163-164 (2001).
9. И.В. Аристов, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 7-10 (2011).
10. G.M. Khrapkovskii, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, *Computational and Theoretical Chemistry*, 686, 1-3, 185-192 (2004).
11. 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).
12. 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).
13. G.M. Khrapkovskii, *Mendeleev Communications*, 7, 5, 169-171 (1997).
14. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 7, 45-52 (2010).
15. Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, 10, 18-21 (2010).
16. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, 21, 20-23 (2013).
17. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, 22, 13-16 (2013).
18. Д.Л. Егоров, И.В. Аристов, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 5, 7-9 (2013).
19. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, Е.И. Кондратьева, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 11-20 (2007).
20. Е.В. Николаева, Д.Д. Шарипов, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, VI Всероссийская молодежная школа-конференция "Квантово-химические расчеты: Структура и реакционная способность органических и неорганических молекул". ИГХТУ. Иваново, 2013. С. 334-340.

21. Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник НовГУ*, 2, 73, 76-82 (2013).
22. E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, Xth Seminar "New trends in research of energetic materials" (Pardubice, the Czech Republic). Pardubice, 2014. P. 79.
23. Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 8, 16-20 (2013).
24. 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.
25. В.Г. Матвеев, В.В. Дубихин, Г.М. Назин, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 4, 783-786 (1978).
26. В.Г. Матвеев, В.В. Дубихин, Г.М. Назин, *Кинетика и катализ*, 17, 2, 280-284 (1976).

© **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. Шамо́в** – начальник отделения информатизации 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.