

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}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 энергетики 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 O-NO₂-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 O-NO₂ ($D(O-NO_2)$), присоединенной к первичному атому углерода превышают соответствующие оценки, для изомеров, в которых O-NO₂-группы присоединены к вторичному атому углерода. В согласии с экспериментом расчет предсказывает также незначительное снижение $D(O-NO_2)$ 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 b-D-глюкозы с использованием полуэмпирического метода MINDO/3 [5]. Было установлено, что в указанном ряду значения $D(O-NO_2)$ равны 159, 164 и 201 кДж/моль соответственно. Метод MINDO/3 правильно качественно передает тенденции изменения $D(O-NO_2)$ 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 $D(O-NO_2)$ 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 $D(O-NO_2)$. Вместе с тем, сравнение с экспериментальными данными для низкомолекулярных нитроэфиров показывает, что метод PBE/3z переоценивает различие в прочности связи O-NO₂ 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 b-D-глюкозы гибридным методом теории функционала плотности B3LYP/6-31+(2df,p). Этот метод дает хорошо согласующиеся с экспериментом значения $D(O-NO_2)$ 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 $D(O-NO_2)$) 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-NO₂ в соответствии с реакцией $\text{RONO}_2 \rightarrow \text{RO}\cdot + \text{NO}_2\cdot$ (1) проводился с использованием уравнения (2) Прежде всего, отметим, что по сравнению с данными метода PBE/3z результаты B3LYP/6-31+(2df,p) предсказывают сравнительно меньшее различие в величинах D(O-NO₂) изомерных моонитратах. В динитратах глюкозы расчетные значения D(O-NO₂) очень близки с оценками, полученными для соответствующих моонитратов. Наибольший интерес, естественно, представляют результаты, полученные для 2-, 3- и 6-моонитратов, 2,6- и 3,6-динитратов и 2,3,6-тринитрата. Данные, представленные в таблице 1, позволяют сделать вывод о том, что в нитратах b-D-глюкозы степень замещения очень слабо влияет на D(O-NO₂). Изменение D(O-NO₂) первичной нитратной группы при C6 в ряду 6 моонитрат – 2,6-динитрат – 3,6-динитрат – 2,3,6-тринитрат b-D-глюкозы не превышает 1 кДж/моль. Мало изменяется также прочность связи O-NO₂ при увеличении степени замещения при C2 (7 кДж/моль) и при C3 (10,1 кДж/моль). Таблица 1 – Термохимические характеристики соединений и радикалов (DH_{0f}, 298K, кДж/моль; S_{0f}, 298K, Дж/(моль·K)) и термохимические характеристики реакции радикального распада (DH_r, кДж/моль; ΔS_r, Дж/(моль·K)) некоторых нитратов глюкозы. В скобках приведены номера атомов цикла глюкозы, при которых происходит разрыв связи O-NO₂) Соединение Термохимические характеристики соединения Термохимические характеристики радикала DH_r = D(O-NO₂) ΔS_r DH_{0f}, 298K S_{0f}, 298K DH_{0f}, 298K S_{0f}, 298K 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-NO₂) в реально присутствующих в НЦ моонитратах, динитратах и тринитратах глюкозы (6-моонитрат, 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, моонитрат) и 14,14N (степень замещения 3 - тринитрат) увеличивает этот интервал до 10 кДж/моль. Таблица 2 – Параметры геометрической (длина связи O-NO₂, Å) и электронной (заряды на атомах по

Малликену (M) и АРТ в единицах заряда электрона) структуры некоторых нитратов глюкозы Соединение R(O-NO₂) q(O)M q(N)M q(O)АРТ q(N) АРТ 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-NO₂) в ряду изомеров и связать наблюдаемые изменения с геометрической и электронной структурой реакционного центра молекул. В ряду моонитратов наиболее низкое значение энтальпии образования расчет предсказывает для 6-моонитрата, а наибольшее – для 2-моонитрата. Различия в энтальпиях образования радикалов частично компенсируют разницу в D(O-NO₂), тем не менее величина энергии диссоциации при С6 на 20 кДж/моль превышает оценку D(O-NO₂) при С2. В 3-моонитрате расчет предсказывает максимальное в ряду моонитратов значение D(O-NO₂) в связи с тем, что радикал, образующийся при гомолитическом разрыве связи O-NO₂ при С3, имеет максимальную величину энтальпии образования; значение D(O-NO₂) при С3 несколько превышает прочность связи при С6. В 2,6- и 3,6-динитратах прочность соответствующих связей почти не отличается от величин, полученных для соответствующих моонитратов. Можно отметить только небольшое снижение D(O-NO₂) при С3. Наиболее прочной связью O-NO₂ в 3,6-динитрате глюкозы является связь при С6. Подобная тенденция сохраняется в 2,3,6-тринитрате глюкозы. По сравнению с динитратом D(O-NO₂) при С3 снижается еще на 7,5 кДж/моль. Наиболее прочной связью в данном соединении является связь при С6, 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 С6 (при первичном атоме углерода) практически не участвует во внутримолекулярных взаимодействиях с нитратными группами при вторичных атомах углерода (С2 и С3). В самом деле, величина R(O-NO₂) при С6 в ряду 6-моонитрат – 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)·q(N)(АРТ) при увеличении степени замещения компенсируется небольшим увеличением расстояния между соответствующими атомами. В то же время между нитратными группами при С2 и С3 внутримолекулярные взаимодействия проявляются значительно сильнее: об этом свидетельствует как увеличение R(O-NO₂) 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-NO₂; 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 b-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 C2. 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. Существенно, что O-NO₂-группа при C2 является наименее прочной. Основываясь на приведенных выше данных можно предположить, что термический распад нитратов b-D-глюкозы (и целлюлозы) начинается с разрушения нитратной группы при C2. 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-β-D-глюкопиранозида. Эта модель, в которой атомы водорода гидроксильных групп присоединенных соответственно к атомам углерода C1 и C4 замещены метильными группами, ближе к структуре НЦ. Полученные результаты представлены в табл. 3. Таблица 3 – Термохимические характеристики соединений и радикалов (ΔH_{0f}, 298K, кДж/моль; S_{0f}, 298K, Дж/(моль·K)) и термохимические характеристики реакции радикального распада (ΔH_r, кДж/моль; ΔS_r, Дж/(моль·K)) некоторых нитратов диметил-β-D-глюкозы. В скобках приведены номера атомов цикла глюкозы, при которых происходит(-шел) разрыв связи O-NO₂) Соединение Термохимические характеристики соединения Термохимические характеристики радикала ΔH_r = D(O-NO₂) ΔS_r ΔH_{0f}, 298K ΔS_{0f}, 298K ΔH_{0f}, 298K ΔS_{0f}, 298K 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