

Изучение механизма термического разложения о-нитротолуола (I) и его нитропроизводных представляет принципиальный научный и практический интерес [1]. Можно предположить, что по аналогичному механизму происходит процесс термического разложения 2,4,6-тринитротолуола (тротила), одного из важнейших промышленных взрывчатых веществ [1,2]. Механизм термического разложения тротила изучается на протяжении многих десятилетий. Однако до настоящего времени общепризнанная схема процесса разложения, которая согласовывалась бы с имеющимися кинетическими параметрами реакции на начальных стадиях разложения и наблюдающимися продуктами, отсутствует [3]. Известные механизмы термодеструкции нитросоединений [4-8] не объясняют существенного снижения аррениусовских параметров о-нитротолуола по сравнению с его мета- и пара-изомерами [9-12]. Механизм, с которым экспериментаторы связывают указанное снижение, - это с образованием аци-формы о-нитротолуола (II) на первой стадии. Наблюдаются существенные отличия в энтальпиях активации ( $DN^1$ ) термодеструкции соединения I, рассчитанных из экспериментальных значений энергий активации по формуле  $DN^1 = E_a - RT$ . Так, в интервале температур 300-350°C  $DN^1$  равна 172,8 кДж/моль [10,11]; 350-420°C  $DN^1 = 201,6 \pm 3$  кДж/моль [9]; 797-907°C  $DN^1 = 206,2$  кДж/моль [12]. Учитывая малую зависимость энтальпии активации от температуры можно предположить, что при повышении температуры изменяются механизмы реакции. При этом очень низкая оценка энтальпии активации в работе [10] вероятнее всего соответствует первичному акту - образованию аци-формы. Другие же данные, скорее всего, относятся к некоторым вторичным процессам, реализуемым в ходе термического распада о-нитротолуола. Анализируя работы по теоретическому исследованию механизма термодеструкции соединения I [4,13-18], можно записать следующую суммарную схему развития процесса: Оценки относительных энтальпий образования переходных состояний реакций указанной цепочки ( $DN^{f1}$ ) (за ноль принята энтальпия образования о-нитротолуола) по данным различных квантово-химических методов значительно отличаются друг от друга [4,13-18]. Например, для первичного акта образования соединения II (I ® II) значения  $DN^{f1}$  колеблются в пределах от 172 (B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) [13]) до 202,9 (B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) [13]) кДж/моль. Несмотря на это, все имеющиеся расчеты согласуются в одном - лимитирующей стадией является не первичный акт (I ® II), а вторичный процесс переноса атома водорода между двумя атомами кислорода в аци-форме (III ® IV). Барьер активации указанной стадии по данным наиболее полного, из имеющихся в литературе, исследования композитным методом G2M(RCC,MP2) [14] составляет 221,3 кДж/моль, что примерно на 20 кДж/моль превышает экспериментальную оценку  $201,6 \pm 3$  [9] и на 15 кДж/моль - оценку 206,2 кДж/моль [12]. Для первичного акта I ® II в работе [14] приводится значение  $DN^{f1}$  равное 193,7 кДж/моль (вероятное экспериментальное значение энтальпии

активации для этой реакции 172,8 кДж/моль [10,11]). Эти различия можно объяснить неточностью используемого метода, но авторы работы [14] возможные погрешности расчета не анализируют. Отметим, что для теоретического изучения столь сложного процесса, как механизм термического распада о-нитротолуола целесообразно использовать методы функционала плотности (DFT). Применение более сложных неэмпирических методов, например, метода CCSD, для этой цели малопригодно в связи с очень большими затратами машинного времени [19]. Проведенное исследование показывает, что различные DFT-методы дают достаточно близкие значения энтальпий активации реакции образования аци-формы (табл. 1) [18]. При этом сохраняется качественные особенности этой эндотермической реакции - сравнительно небольшие различия энтальпий активации и энтальпий реакции. Это объясняется тем [17], что геометрические параметры реакционного центра переходного состояния и продуктов достаточно близки. Таблица 1 - Энтальпия активации ( $DH^\ddagger$ ), энтальпия реакции ( $DH_{\text{реак.}}$ ) и энтальпия активации обратной реакции ( $DH^\ddagger_{\text{обр}}$ ) образования аци-форм о-нитротолуолов

Метод/Базис	$DH^\ddagger$	$DH_{\text{реак.}}$	$DH^\ddagger_{\text{обр}}$
wB97XD/6-31G(d,p)	192,5	159,5	33,0
wB97XD/6-311+G(df,p)	189,7	147,9	41,8
wB97XD/6-31+G(2df,p)	188,3	150,7	37,6
B3LYP/6-31G(d)	184,9	174,5	10,3
B3LYP/6-31+G(2df,p)	169,3	154,6	14,7
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	169,1	129,7	39,5
Эксперимент [10,11]	172,8	-	-

По данным нашего расчета гибридным методом функционала плотности B3LYP/6-31+G(2df,p) [4,16,18] первичный акт I ® II имеет значение  $DH_{f^1}$  равное 169,3 кДж/моль, что ниже экспериментальной оценки 172,8 кДж/моль примерно на 4 кДж/моль. Процесс III ® IV является лимитирующим и имеет значение  $DH_{f^1} = 216,4$  кДж/моль, что превышает экспериментальную оценку барьера активации о-нитротолуола  $201,6 \pm 3$  кДж/моль примерно на 15 кДж/моль [9,11]. С одной стороны, эти отклонения лежат в пределах экспериментальной точности 8-15 кДж/моль. С другой стороны, по нашим данным, метод B3LYP/6-31+G(2df,p) дает несколько заниженные значения энтальпий активации [21]. Кроме того, ошибки для двух процессов имеют противоположные знаки. Следовательно, указанный путь разложения реализовываться не должен. Рассматриваемая выше схема может реализовываться, если изомеризация III ® IV осуществляется посредством поворота групп вокруг двойной связи C=N. Для этого процесса  $DH_{f^1} = 188$  кДж/моль. При этом лимитирующими стадиями становятся реакции отщепления воды (V ® VII) или гидроксильного радикала (V ® VI) от 2,1-бензиизоксазол-2(3H)-ола (V), барьеры которых равны 193,0 и 204,9 кДж/моль соответственно. Учитывая заниженность рассчитываемых методом B3LYP/6-31+G(2df,p) значений, эти данные можно интерпретировать следующим образом. При более низких температурах вероятнее всего будет реализовываться процесс V ® VII, т.к. для него  $DH_{f^1}$  неплохо согласуется с экспериментальной оценкой  $201,6 \pm 3$  кДж/моль. При более высоких температурах открывается возможность процесса

отщепления ·ОН от соединения V (V @ VI), т.к. для него  $DH_f^1$  согласуется с экспериментальной оценкой 206.2 кДж/моль. В пользу этого вывода говорит систематический характер отклонений (1-9 кДж/моль в меньшую сторону) расчетных величин энтальпий активации первичного акта и указанных стадий от экспериментальных значений. Таким образом, представленные результаты снимают противоречия между экспериментальными и теоретическими исследованиями. В заключение надо отметить, что все приводимые результаты расчеты были получены для синглетной поверхности и все решения проверены на стабильность по отношению к накладываемым на волновую функцию возмущениям. В дальнейшем мы планируем выполнить проверку результатов каким-нибудь многотерминантным методом, например TD DFT. Расчеты проводились в Казанском филиале МСЦ РАН.