

Е. В. Николаева, Д. В. Чачков, А. Г. Шамов,
Г. М. Храпковский

МЕХАНИЗМ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ О-НИТРОТОЛУОЛА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА

Ключевые слова: теоретическое исследование, *o*-нитротолуол, механизм термического распада, энтальпии активации, *аци*-форма, бициклические интермедиаты.

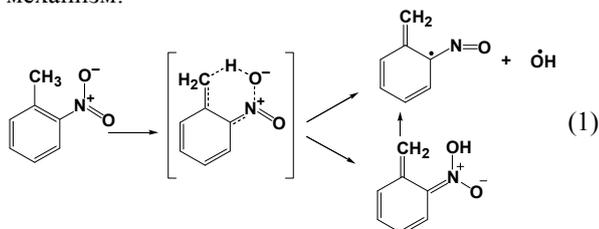
В статье рассмотрены альтернативные механизмы первичного акта термического газофазного разложения *o*-нитротолуола. Доказано, что наиболее энергетически выгодный первичный акт разложения *o*-нитротолуола связан с образованием его *аци*-формы. Другие альтернативные процессы имеют барьеры активации, значительно превышающие экспериментальную оценку. При этом лимитирующими стадиями канала термодеструкции *o*-нитротолуола, связанного с процессом переноса атома водорода от водородсодержащего заместителя к нитрогруппе, являются вторичные процессы. Значения относительных энтальпий активации последовательных реакции схемы показывают, что дальнейшее развитие процесса не так однозначно, как представлялось ранее.

Keywords: theoretical study, *o*-nitrotoluene, mechanism of thermal destruction, activation enthalpies, *aci*-form, bicyclic intermediates.

The alternative mechanisms of thermal gas phase decomposition's primary act of *o*-nitrotoluene were considered in this article. It is proven that the most energy advantageous primary act of decomposition of *o*-nitrotoluene is linked with the formation of its *aci*-form. Another alternative processes has activation barriers with substantial exceed of experimental estimation. The secondary processes are the limiting stages of *o*-nitrotoluenes thermal destruction channel (linked with the process of transferring of hydrogen's atom from hydrogen-containing substituent to nitro group). The values of relational activation enthalpies of schemes serial reactions shows ambiguity in the further development of the process.

Для ароматических нитросоединений, имеющих в *орто*-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель (CH₃, NH₂, OH) наблюдаются существенно более низкие значения энергии активации и предэкспоненциального множителя реакций термического распада, чем для их *мета*- и *пара*-аналогов. Например, для термического разложения *o*-нитротолуола энергия активации и lgA в интервале температур 350-420°C равны 207,1±5 кДж/моль и 12,4 соответственно, тогда как для *n*-нитротолуола (380-450°C) эти значения 275,7±4,6 кДж/моль и 16,7±0,4, а для *m*-нитротолуола (400-470°C) – 284,5±5,4 кДж/моль и 16,9±0,4 соответственно [1-6]. Аррениусовские параметры термодеструкции *o*-изомеров являются нехарактерными для радикального механизма, предполагаемого основным каналом термического распада *мета*- и *пара*-изомеров.

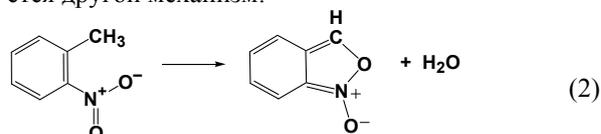
В работе [2] для процесса газофазного распада *o*-нитротолуола (1) был предложен следующий механизм:



Авторами предполагалось, что по аналогичной схеме может протекать распад и ряда других ароматических нитросоединений с 1,2-расположением группы NO₂ и водородсодержащего заместителя. Понятно, что суммарная схема (1) не объясняет механизм отрыва радикала HO•, который по данным масс-спектрометрии действительно при-

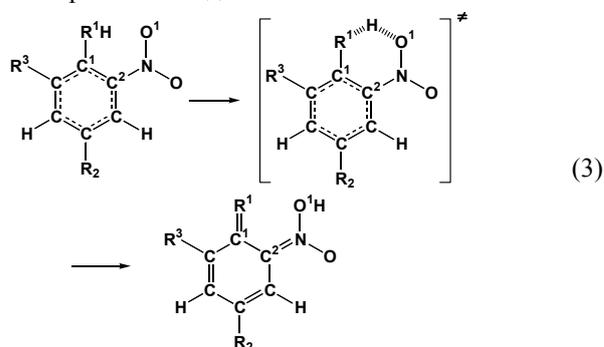
сутствует в продуктах газофазного распада ароматических нитросоединений [7,8].

В работе [5] для *o*-нитротолуола предлагается другой механизм:



Механизм (2) не может реализовываться в одну стадию [9-20]. При этом наиболее вероятной первичной стадией является, как и в предыдущем случае [2], образование *аци*-формы *o*-нитротолуола.

Таким образом, все предлагаемые в литературе механизмы термодеструкции *o*-нитротолуола так или иначе, связаны с образованием их *аци*-форм на первичной стадии по схеме:



Результаты теоретических исследований для первичной стадии термораспада *o*-нитротолуола согласуются с предположениями экспериментаторов. Однако ответ на вопрос о дальнейшем развитии реакции неоднозначен.

Так в работе [13] при исследовании механизма термического распада *o*-нитротолуола авторы оптимизировали геометрию молекул и переходных состояний методом B3LYP/6-31G(d,p), а энергию

рассчитывали методами B3LYP и BНLYP с набором базисных функций 6-311+G(2d,p) (рис. 1) на фиксированной геометрии.

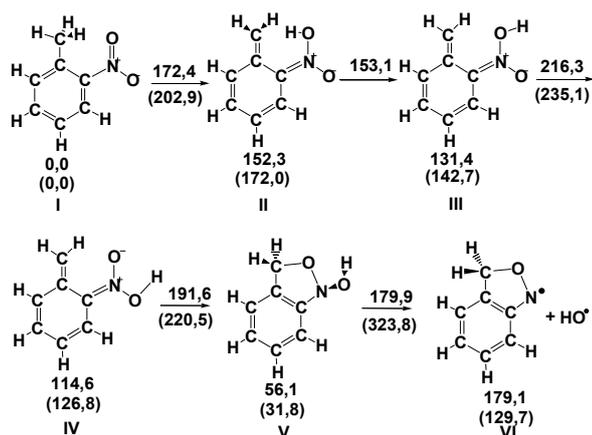


Рис. 1 – Схема термического распада о-нитротолуола, полученная в работе [13] методом B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) (в скобках представлены результаты метода BНLYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)); цифры под структурами и над(под) стрелками – относительные энтальпии образования соединений и переходных состояний в кДж/моль)

Предложенная схема заканчивается стадией отщепления гидроксильного радикала от 2,1-бензиизоксазол-2(3H)-ола (V). Причем по данным метода B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) этот процесс имеет относительную энтальпию образования переходного состояния ниже, чем у лимитирующего процесса переноса атома водорода между двумя атомами кислорода в *аци*-форме о-нитротолуола (III → IV). А по данным метода BНLYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) – этот процесс вообще не может реализоваться, т.к. имеет барьер примерно в 1,5 раза превышающий барьер лимитирующей стадии. Таким образом, различия значений энтальпий образования молекул и переходных состояний, рассчитанных двумя указанными выше методами, не позволяют сделать однозначные выводы.

В работе [15], посвященной термодеструкции о-нитротолуола, авторы приводят значения энергий Гиббса (рис. 2), при сравнении с экспериментальными данными которых возникают трудности. Это также не позволяет судить о степени соответствия достоверности предложенного механизма. Конечная стадия механизма отличается от предложенной ранее в работе [13]. Вместо отрыва гидроксильного радикала от 3H-бензо-[с]-изоксазол-1-ола, авторы исследовали процесс отщепления воды от этого соединения V.

Несмотря на то, что последние стадии механизмов термодеструкции о-нитротолуола в двух работах [13,15], рассчитанные методами B3LYP и PBE0, различны, выводы авторов согласуются в одном – лимитирующей стадией схемы разложения является не первичный акт – образование *аци*-формы, а ее изомеризация, связанная с переносом

атома водорода между двумя кислородами группы

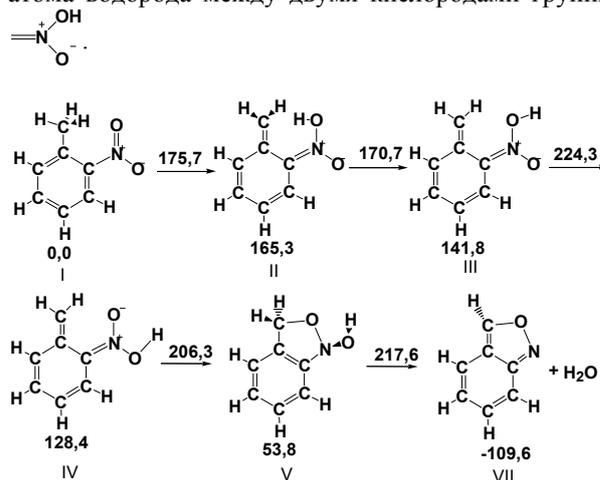


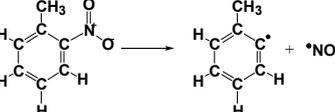
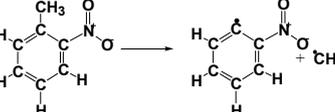
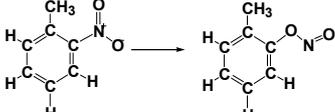
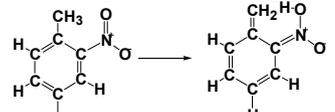
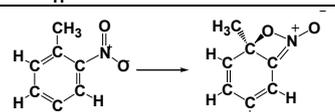
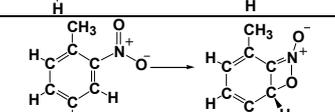
Рис. 2 – Схема термического распада о-нитротолуола, полученная в работе [15] методом PBE0/6-31+G(d,p) (цифры под структурами и над(под) стрелками – относительные энергии Гиббса соединений и переходных состояний в кДж/моль)

Опираясь на рассмотренные выше результаты экспериментальных и теоретических работ мы предприняли попытку расставить точки над *i* для процесса термодеструкции о-нитротолуола. Основные результаты, обсуждаемые ниже, получены методом функционала плотности (DFT) B3LYP с набором базисных функций 6-31+G(2df,p). Этот базисный набор хорошо зарекомендовал себя для многих методов DFT [21-23]. Расчеты выполнялись с использованием пакета прикладных программ Gaussian'09 [24]. Все найденные на поверхности потенциальной энергии критические точки были идентифицированы как минимумы или переходные состояния по отсутствию или наличию одного отрицательного собственного значения в матрице вторых производных энергии по всем координатам. Соответствие найденных структур исследуемым процессам было доказано посредством спусков по пути реакции из точки переходного состояния к реагентам и продуктам. Все найденные решения проверялись на стабильность [25] к накладываемым на волновую функцию возмущениям с помощью процедуры Stable в Gaussian.

Таблица 1 - Энтальпия активации (ΔH^\ddagger), энтальпия реакции ($\Delta H_{\text{реак}}$) и энтальпия активации обратной реакции ($\Delta H^\ddagger_{\text{обр}}$) образования *аци*-форм о-нитротолуолов

Метод/Базис	ΔH^\ddagger	$\Delta H_{\text{реак}}$	$\Delta H^\ddagger_{\text{обр}}$
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 [1-6]	204,6±2,5	-	-

Таблица 2 - Энтальпии активации ΔH^\ddagger (кДж/моль) и энергии активации Гиббса ΔG^\ddagger (кДж/моль) альтернативных механизмов первичного акта термодеструкции о-нитротолуола по данным расчета методом B3LYP/6-31+G(2df,p)

Процесс	№ проц.	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger
	(1)	271,9	212,6
	(2)	403,2	350,5
	(3)	238,7	237,8
	(4)	169,3	175,5
	(5)	247,2	252,1
	(6)	240,4	243,6
Эксперимент [1-6]		204,6± 2,5	

Результаты исследования первичного акта процесса образования *аци*-формы о-нитротолуола методами функционала плотности B3LYP и wB97XD с различными наборами базисных функций приведены в табл. 1. Несмотря на разногласие различных методов в значениях барьеров активации указанного процесса для соединения I, все они едины в одном – результаты эксперимента во всех случаях превосходят расчетные величины. Наблюдаемые значительные расхождения с экспериментальным значением можно объяснить двумя причинами: либо тем, что в условиях эксперимента параллельно протекает несколько реакций, имеющих близкие константы скорости лимитирующих стадий, либо тем, что экспериментальные значения энергий активации термодеструкции о-нитротолуола не отвечают первичному акту. Ответы на эти вопросы должны быть получены при исследовании альтернативных процессов первичного акта и вторичных процессов термодеструкции соединения I.

В табл. 2 представлены результаты расчета энтальпий активации и энергий активации Гиббса для возможных альтернативных процессов первичного акта термического разложения о-нитротолуола.

Самым энергетически невыгодным из рассмотренных процессов является радикальный отрыв метильного радикала от соединения I (2). Энтальпия активации этой реакции почти в 1,5 раза превышает

барьер альтернативного процесса гомолитического разрыва связи C-N в о-нитротолуоле с отщеплением группы NO₂ (1). Последний процесс, как уже отмечалось, предполагался основным механизмом термического разложения всех ароматических нитросоединений вплоть до 60-70-ых годов XX века, а затем был опровергнут для нитроаренов, имеющих водородсодержащий заместитель в о-положении к нитрогруппе, результатами кинетических исследований [1-6]. Наш расчет также подтверждает, что радикальный отрыв нитрогруппы от о-нитротолуола не может конкурировать с другими возможными альтернативными процессами первичного акта термодеструкции соединения I, так как он имеет значительно превышающий все другие барьеры активации (табл. 2).

Надо отметить, что в данной работе не рассматривался альтернативный вариант отрыва нитрогруппы через промежуточный комплекс, который также может перегруппировываться в 2-метилфенилнитрит. Такой вариант радикального распада и нитро-нитритной перегруппировки был нами исследован для нитрометана [20,26,27]. Для последнего образование промежуточного комплекса на пути радикального отрыва группы NO₂ открывает возможность протекания процесса изомеризации нитрометана в метилнитрит в две стадии. Одностадийный процесс нитро-нитритной перегруппировки нитрометана протекать не может, т.к. имеет барьер значительно превышающий энергию диссоциации связи C-N в этом соединении. Для о-нитротолуола наблюдается обратная картина. Процесс нитро-нитритной перегруппировки (3) имеет энтальпию активации на примерно 30 кДж/моль ниже, чем энергию диссоциации связи C-N (1) (табл. 2). Не смотря на это значение энтальпии активации процесса (3), примерно на 35 кДж/моль превышающее экспериментальное значение, позволяет утверждать, что он не может быть каналом термического разложения о-нитротолуола.

Несколько выше барьера реакции нитро-нитритной перегруппировки имеют барьеры процессов образования циклических интермедиатов (6S)-6-метил-7-окса-8-аза-бицикло-[4.2.0]-окта-1(8),2,4-триене-8-оксида (процесс 5) и (6R)-2-метил-7-окса-8-аза-бицикло-[4.2.0]-окта-1(8),2,4-триен-8-оксида (процесс 6) (табл. 2). По этой причине эти каналы термодеструкции о-нитротолуола в отличие от динитробензола, где эти каналы вполне конкурентоспособные [20,28,29].

Таким образом, из рассмотренных выше альтернативных механизмов термического разложения о-нитротолуола открытым является только канал переноса атома водорода от водородсодержащего заместителя к кислороду нитрогруппы с образованием *аци*-формы, так как его барьер ниже экспериментально наблюдаемого значения энтальпии активации процесса термодеструкции соединения I. Решающую роль здесь будут играть вторичные процессы.

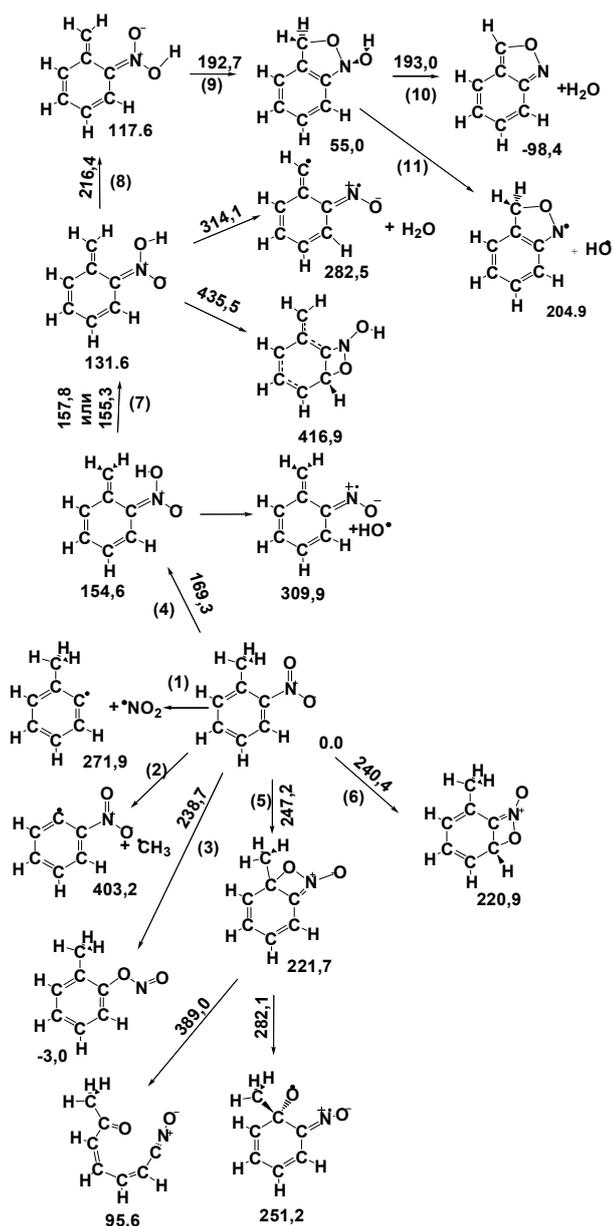


Рис. 3 – Схема термического распада о-нитротолуола по данным метода функционала плотности B3LYP/6-31+G(2df,p) (здесь цифры под структурами и над(под) стрелками – относительные энтальпии образований соединений и переходных состояний соответственно в кДж/моль; цифры в скобках возле стрелок – номер процесса, обсуждаемого в тексте; «или» на схеме показывает, что значение относительной энтальпии образования переходного состояния зависит от направления вращения атома вокруг связи)

Полученная на данном этапе работы схема термического разложения о-нитротолуола представлена на рис. 3. По результатам расчета, лимитирующей стадией канала изомеризации в *аци*-форму является не первичный акт, а перенос атома водорода между атомами кислорода в последней (процесс (8) на рис. 3). Этот вывод согласуется с имеющимися в литературе результатами исследования термического распада о-нитротолуола методами B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) и

BHLYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) [13] и PBE0/6-31+G(d,p) [15].

Величина относительной энтальпии образования переходного состояния данной реакции – 216,4 кДж/моль, что достаточно хорошо согласуется с экспериментальной оценкой барьера активации $204,6 \pm 2,5$ кДж/моль [1-6] и данными метода B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) [13] 216,3 кДж/моль, но ниже оценки методом BHLYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d,p), приведенной в работе [13], – 235,1 кДж/моль. Энергия Гиббса для процесса (3), полученная нами, равна 219,1 кДж/моль. Это значение близко к полученной в работе [15] относительной энергии Гиббса для рассматриваемой стадии – 225,5 кДж/моль.

В заключение следует отметить, что, по нашим данным, метод B3LYP с набором базисных функций 6-31+G(2df,p) дает несколько заниженные значения энтальпий образования нитросоединений и барьеров активации их реакций [23]. По этой причине, пока нельзя делать окончательных выводов о механизме термического распада о-нитротолуола, т.к. относительная энтальпия активации лимитирующей стадии даже по оценкам указанного метода несколько превышает экспериментальную оценку (хотя и лежит в пределах экспериментальной точности 8-12 кДж/моль). Этот факт ставит под сомнение предполагаемый механизм термодеструкции о-нитротолуола и требует более внимательного рассмотрения альтернативных вторичных процессов. В дальнейшем мы предполагаем подробно изучить альтернативные варианты вторичных реакций термического разложения соединения I и его нитропроизводных.

Литература

1. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. – М.: Наука, 1996. – 223 с.
2. Матвеев В.Г., Дубихин В.В., Назин Г.М. // Кинетика и катализ. – 1976. – Т. XVII. – Вып. 2. – С. 280-284.
3. Матвеев В.Г., Дубихин В.В., Назин Г.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1978. – № 2. – С. 474-476.
4. Beynon J.H., Bertrand M., Cooks R.G. // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – Vol. 95. – N 66. – P. 1739-1745.
5. Корсунский Б.Л., Назин Г.М., Степанов В.Р., Федотов А.А. // Кинетика и катализ. – 1993. – Т. 34. – № 5 – С. 775-777.
6. Корсунский Б.Л., Назин Г.М., Степанов В.Р., Федотов А.А. // Кинетика и катализ. – 1993. – Т. 34. – № 4. – С. 608-611.
7. Колосов В.Д., Осипов Г.А., Панкрушев Ю.А., Клименко Г.К. – В кн.: IV Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. – М.: Наука, 1977. – С.594-599.
8. Храпковский Г.М., Марченко Г.Н., Шамов А.Г. Влияние молекулярной структуры на кинетические параметры мономолекулярного распада С- и О-нитросоединений (монография). – Казань: ФЭН, 1997. – 222 с.
9. He Y.Z., Cui J.P., Mallard W.G., Tsang W. // J. Am. Chem. Soc. – 1988. – Vol. 110. – N 12. – P. 3754-3759.
10. Дубихин В.В., Матвеев В.Г., Назин Г.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1995. – № 2. – С. 266-271.
11. Adams G., Shaw R.W. // Annu. Rev. Phys. Chem. – 1992. – Vol. 43. – P. 311-340.

12. Brill T.B., James K.J. // Chem. Rev. – 1993. – Vol. 93. – P. 2667-2692.
13. P'ichev Y.V., Wirz J. // J. Phys. Chem. A. – 2000. – Vol. 104. – P.7856-7870.
14. Cohen R., Zeiri Y., Wurzburg E., Kosloff R. // J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 111. – P. 11074-11083.
15. Fayet G., Joubert L., Rotureau P., Adamo C. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – N 113. – P. 13621-13627.
16. Чачков Д.В., Егоров Д.Л., Николаева Е.В., Шамов А.Г., Храпковский Г.М. // Вестник Казанского технол.ун-та. – Казань, 2010, № 9. С. 44-49.
17. Храпковский Г.М., Шамов А.Г., Николаева Е.В., Чачков Д.В., Цышевский Р.В., Шарипов Д.Д. // Вестник Казанского технол.ун-та. – Казань, 2011, № 23. С.35-41.
18. Masilov E.A., Nikolaeva E.V., Shamov A.G., Khrapkovskii G.M. // Mendeleev's Communications, 2007, N17, p.359-361.
19. Шамов А.Г., Николаева Е.В., Храпковский Г.М. // ЖПрХ, 2009, Т.82, Вып. 10. С.1587 – 1608.
20. Храпковский Г.М., Шамов А.Г., Николаева Е.В., Чачков Д.В. // Успехи химии, 2009, Т. 78, № 10. С. 980-1021.
21. Kiselev V. // Kinetics and Catalysis – 2006. – Vol. 47. – No. 3. – P.351-357.
22. Kiselev V. // J. Phys. Chem. A – 2008. – Vol. 112. – P.4458-4464.
23. Шамов А.Г., Николаева Е.В., Храпковский Г.М. // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 24. – С. 12-20.
24. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M. and other. Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
25. Аминова Р.М., Глаголев А.А., Шамов А.Г. // Сб. ст. "Структура и динамика молекулярных систем". – Йошкар-Ола. – 2005. – Вып. XII. – Часть 1. – С. 12-15.
26. Николаева Е.В., Шамов А.Г., Храпковский Г.М. // Вестник Казанского технол.ун-та. – Казань, 2010, № 9. С. 68-73.
27. Николаева Е.В., Шамов А.Г., Храпковский Г.М. // Вестник Казанского технол.ун-та. – Казань, 2011, № 20. С.87-92.
28. Храпковский Г.М., Чачков Д.В., Николаева Е.В., Кондратьева Е.И., Шамов А.Г. // Вестник Казанского технологического университета. – 2007, № 1, С. 11-20.
29. Шамов А.Г., Храпковский Г.М. // Вестник Казанского технол.ун-та: Специальный выпуск. – Казань, 2009. С.37-44.

© **Е. В. Николаева** – к.х.н., доц. каф. катализа КНИТУ, katrin@kstu.ru; **Д. В. Чачков** – к.х.н., ст. науч. сотр. научно-исследовательского отдела компьютерной химии КНИТУ, chachkov@kstu.ru; **А. Г. Шамов** – нач. отделения информатизации КНИТУ, shamov@kstu.ru; **Г. М. Храпковский** – д-р хим. наук, проф. каф. катализа КНИТУ, khrapkovski@kstu.ru.