

УДК 544.18:544.43:544.431.2:544.45:547.418

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

ВТОРИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ МЕХАНИЗМА ГАЗОФАЗНОГО МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА
О-НИТРОТОЛУОЛА

Ключевые слова: теоретическое исследование, о-нитротолуол, механизм термического распада, энтальпии активации, аци-форма, бициклические интермедиаты, DFT, B3LYP.

Методом функционала плотности B3LYP/6-31+G(2df,p) с использованием пакета прикладных программ GAUSSIAN'09 исследованы вторичные процессы наиболее вероятного механизма газофазного термического разложения о-нитротолуола, связанного с образованием его аци-формы на первичной стадии. Показано, что лимитирующими стадиями являются вторичные процессы изомеризации аци-нитротолуола. Этот вывод согласуется с уже имеющимися результатами теоретических исследований. Новые результаты, связанные с изомеризацией группы HONO в аци-форме о-нитротолуола вносят существенные коррективы в предложенный ранее механизм термического разложения о-нитротолуола.

Keywords: theoretical study, o-nitrotoluene, mechanism of thermal decomposition, activation enthalpies, aci-form, bicyclic intermediates, DFT, B3LYP.

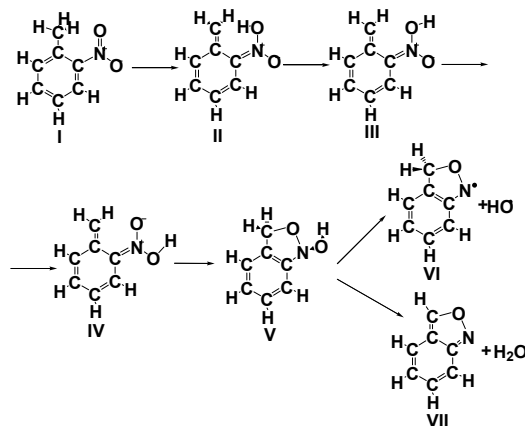
With the density functional method B3LYP/6-31+G(2df,p), using the application program package GAUSSIAN'09 the secondary processes of the most probable mechanism of gas phase thermal decomposition of o-nitrotoluene were studied; it is linked with formation of o-nitrotoluene aci-form at the primary stage. The secondary processes of isomerization of aci-nitrotoluene are the limiting stages. This conclusion is in concordance with the existing results of theoretical studies. The new results related to isomerization of HONO group in aci-form of o-nitrotoluene are essentially correcting the earlier proposed mechanism of thermal decomposition of o-nitrotoluene.

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 ($\Delta H^\ddagger$) термодеструкции соединения I, рассчитанных из экспериментальных значений энергий активации по формуле $\Delta H^\ddagger = E_a - RT$. Так, в интервале температур 300-350°C $\Delta H^\ddagger$ равна 172,8 кДж/моль [10,11]; 350-420°C $\Delta H^\ddagger$ = 201,6±3 кДж/моль [9]; 797-907°C $\Delta H^\ddagger$ = 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 ($\Delta H_f^\ddagger$) (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 $\Delta H_f^\ddagger$ 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 яв-

ляется не первичный акт ($I \rightarrow II$), а вторичный процесс переноса атома водорода между двумя атомами кислорода в *аци*-форме ($III \rightarrow IV$). 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 $I \rightarrow II$ в работе [14] приводится значение $\Delta H_f^\ddagger$ 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 ($\Delta H_f^\ddagger$), энтальпия реакции ($\Delta H_{\text{реак}}$) и энтальпия активации обратной реакции ($\Delta H_f^\ddagger$ обр) образования *аци*-форм о-нитротолуолов

Метод/Базис	$\Delta H_f^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реак}}$	$\Delta H_f^\ddagger$ 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 $I \rightarrow II$ имеет значение $\Delta H_f^\ddagger$ равное 169,3 кДж/моль, что ниже экспериментальной оценки 172,8 кДж/моль примерно на 4 кДж/моль. Процесс $III \rightarrow IV$ является лимитирующим и имеет значение $\Delta H_f^\ddagger = 216,4$ 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 не-

сколько 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 $III \rightarrow IV$ осуществляется посредством поворота групп $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ вокруг двойной связи $C=N$. Для этого процесса $\Delta H_f^\ddagger = 188$ кДж/моль.

При этом лимитирующими стадиями становятся реакции отщепления воды ($V \rightarrow VII$) или гидроксильного радикала ($V \rightarrow VI$) 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 $V \rightarrow VII$, т.к. для него $\Delta H_f^\ddagger$ неплохо согласуется с экспериментальной оценкой $201,6 \pm 3$ кДж/моль. При более высоких температурах открывается возможность процесса отщепления $\cdot\text{OH}$ от соединения V ($V \rightarrow VI$), т.к. для него $\Delta H_f^\ddagger$ 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.

Литература

- В.Л. Збарский, В.Ф. Жилин, *Толуол и его нитропроизводные*, Эдиториал УРСС, Москва, 2000, 272 с.
- Е.Ю. Орлова, *Химия и технология бризантных взрывчатых веществ*. Учебник для вузов, Химия, Ленинград, 1981, 312 с.
- Г.Б. Манелис, Г.М. Назин, Ю.И. Рубцов, В.А. Струнин, *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов*, Наука, Москва, 1996, 223 с.
- Г.М. Храповский, А.Г. Шамоу, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, **78**, 10, 980-1021 (2009); G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, Chachkov D.V., *Russ. Chem. Rev.*, **78**, 10, 903-943 (2009).
- А.Г. Шамоу, Е.В. Николаева, Г.М. Храповский, *ЖПХ*, **82**, 10, 1587-1608 (2009); A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, G.M. Khrapkovskii, *Russ. J. Applied Chem.*, **82**, 10, 1741-1762 (2009).
- А.Г. Шамоу, Е.В. Николаева, Г.М. Храповский, *ЖОХ*, **74**, 8, 1327-1342 (2004); A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva,

- G.M. Khrapkovskii, *Russ. J. General Chem.*, **74**, 8, 1227-1242 (2004).
7. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, *ЖОХ*, **74**, 6, 983-996 (2004); G.M. Khrapkovskii, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, Shamov A.G., *Russ. J. General Chem*, **74**, 6, 908-920 (2004).
 8. Е.А. Masilov, E.V. Nikolaeva, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *Mendeleev's Communications*, **17**, 359-361 (2007).
 9. В.Г. Матвеев, В.В. Дубихин, Г.М. Назин, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **2**, 474-476 (1978).
 10. Ю.Я. Максимов, *Журн. физ. хим.*, **XLIII**, 3, 725-729 (1969).
 11. T.B. Brill, K.J. James, *Chem. Rev.*, **93**, 2667-2692 (1993).
 12. W. Tsang, D. Robaugh, W.G. Mallard, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5968-5973 (1986).
 13. Y.V. Il'ichev, J. Wirz, *J. Phys. Chem. A.*, **104**, 7856-7870 (2000).
 14. S.C. Chen, S.C. Xu, E. Duau, M.C. Lin, *J. Chem. Phys. A.*, **110**, 10130-10134 (2006).
 15. G. Fayet, L. Joubert, P. Rotureau, C. Adamo, *J. Phys. Chem. A.*, **113**, 13621-13627 (2009).
 16. Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник НовГУ*, **2**, 73, 76-82 (2013).
 17. Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технол.ун-та*, **13**, 17-23 (2011).
 18. Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технол.ун-та*, **16**, 8, 16-20 (2013).
 19. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **81**, 11, 1822-1836 (2011).
 20. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, I.V. Aristov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **966**, 265-271 (2011).
 21. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технол. ун-та*, **16**, 8, 7-15 (2013).

© **Е. В. Николаева** – к.х.н., доцент кафедры катализа КНИТУ, katrin@kstu.ru; **А. Г. Шамо́в** – начальник отделения информатизации КНИТУ; **Г. М. Храпковский** – д.х.н., профессор кафедры катализа КНИТУ.

© **E. V. Nikolaeva** - associate professor the department of the catalysis, Kazan National Research Technological University, katrin@kstu.ru; **A. G. Shamov** - the section head of informatizatsii, Kazan National Research Technological University; **G. M. Khrapkovskii** - Prof. the department of the catalysis, Kazan National Research Technological University.