

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 о-нитротолуола энергия активации и lgA в интервале температур 350-420°C равны 207,1±5 кДж/моль и 12,4 соответственно, тогда как для п-нитротолуола (380-450°C) эти значения 275,7±4,6 кДж/моль и 16,7±0,4, а для м-нитротолуола (400-470°C) – 284,5±5,4 кДж/моль и 16,9±0,4 соответственно [1-6]. Аррениусовские параметры термодеструкции о-изомеров являются нехарактерными для радикального механизма, предполагаемого основным каналом термического распада мета- и пара-изомеров. В работе [2] для процесса газофазного распада о-нитротолуола (I) был предложен следующий механизм: (1) 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 присутствует в продуктах газофазного распада ароматических нитросоединений [7,8]. В работе [5] для о-нитротолуола предлагается другой механизм: (2) 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 о-нитротолуола. Таким образом, все предлагаемые в литературе механизмы термодеструкции о-нитротолуола так или иначе, связаны с образованием их аци-форм на первичной стадии по схеме: (3) Результаты теоретических исследований для первичной стадии термораспада о-нитротолуола согласуются с предположениями экспериментаторов. Однако ответ на вопрос о дальнейшем развитии реакции неоднозначен. Так в работе [13] при исследовании механизма термического распада о-нитротолуола авторы оптимизировали геометрию молекул и переходных состояний методом B3LYP/6-31G(d,p), а энергию рассчитывали методами B3LYP и BNLYP 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 BNLYP/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 BNLYP/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 3Н-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 ($\Delta H^\ddagger$), энтальпия реакции ($\Delta H_{\text{реак.}}$) и энтальпия активации обратной реакции ($\Delta H^\ddagger_{\text{обр}}$) образования аци-форм о-нитротолуолов

Метод/Базис	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_{\text{реак.}}$	$\Delta H^\ddagger_{\text{обр}}$
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]	$204,6 \pm 2,5$		

- - Таблица 2 - Энтальпии активации $\Delta H^\ddagger$

(кДж/моль) и энергии активации Гиббса $DG^\ddagger$ (кДж/моль) альтернативных механизмов первичного акта термодеструкции о-нитротолуола по данным расчета методом B3LYP/6-31+G(2df,p) Процесс № проц. $DH^\ddagger$ $DG^\ddagger$ (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] $204,6 \pm 2,5$ 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 отличии о-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 образования 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 B3LYP/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 B3LYP/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.