

Молекулы нитротолуолов, в том числе и соединений выпускаемых в промышленных масштабах, способны самопроизвольно разлагаться при умеренных температурах [1-20]. Значительное внимание, поэтому уделяется изучению кинетики и механизма термического разложения данного класса ароматических нитросоединений. В табл. 1 приведены аррениусовские параметры термического распада некоторых ароматических нитросоединений, полученные экспериментально. Как видим, для некоторых из представленных соединений они имеют значительный разброс. Наряду с проведением экспериментальных исследований, широко осуществляется теоретическое изучение различных механизмов мономолекулярного распада нитротолуолов с использованием современных квантово-химических методов [21-42] Вместе с тем в понимании механизма термического разложения нитротолуолов имеются значительные пробелы. Это касается также выяснения особенностей конкуренции различных механизмов первичного акта реакции газофазного мономолекулярного распада, хотя в этом направлении в последние годы получены новые интересные результаты [25,29,31,33,34]. В серии работ мы приводим результаты теоретического изучения ряда основных механизмов первичного акта газофазного мономолекулярного распада нитротолуолов для всех изомерных нитротолуолов (о-нитротолуол (1), м-нитротолуол (2) и п-нитротолуол (3)), динитротолуолов (2,3-динитротолуол (4), 2,4-динитротолуол (5), 2,5-динитротолуол (6), 2,6-динитротолуол (7), 3,4-динитротолуол (8), 3,5-динитротолуол (9)), а также 2,4,6-тринитротолуола (10). В данном сообщении мы рассматриваем некоторые общие аспекты проблемы. Для соединений 1, 4, 5, 6, 7 и 10, имеющих в орто-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель исследовались шесть альтернативных механизмов первичного акта реакции: 1. радикальный отрыв группы NO<sub>2</sub>: (1) 2. радикальный отрыв группы CH<sub>3</sub>: (2) 3. нитро-нитритная перегруппировка: (3) 4. образование аци-форм: (4) 5. образование замещенных 6-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов [32, 34]: (5) 6. образование замещенных 2-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов [32, 34]: (6) Таблица 1 - Аррениусовские параметры термического распада некоторых ароматических нитросоединений

Соединение	T, °C	T <sub>ср</sub> , °C	E <sub>a</sub> , кДж/моль	DH <sup>1</sup> =E <sub>a</sub> -RT <sub>ср</sub> , кДж/моль	IgA	Лит-ра
п-нитротолуол	300-350	325	257,3	252,3	16,73	[15]
	380-450	415	275,7 ± 4,6	270,0 ± 4,6	16,7 ± 0,4	[3-9]
	797-907	852	269,0	259,6	14,89	[16,17]
	827-977	902	285,3 ± 8,4	275,5 ± 8,4	14,9 ± 0,5	[18,19]
м-нитротолуол	300-350	325	272,0	267,0	17,88	[15]
	400-470	435	284,5 ± 5,4	278,6 ± 5,4	16,9 ± 0,4	[3-9]
о-нитротолуол	300-350	325	177,8	172,8	10,22	[15]
	350-420	385	207,1 ± 3	201,6 ± 3	12,4	[3-9]
	797-907	852	257,2	247,8	14,81	[16]
	797-907	852	215,6	206,2	13,08	[17]
	827-977	902	280,3 ± 9,2	270,5 ± 9,2	16,4 ± 0,6	[18,19]
2,4-динитротолуол	827-977	902	282,0 ± 7,1	272,2 ± 7,1	15,3 ± 0,4	[18,19]
2,4,6-тринитротолуол	320-340	330	196,2	191,2	12,4	[3-9]

Для соединений 2, 4, 6, 8 и 9, имеющих в мета-положении к нитрогруппе

водородсодержащий заместитель исследовались пять альтернативных механизмов первичного акта реакции: 1. радикальный отрыв группы NO<sub>2</sub>: (7) 2. радикальный отрыв группы CH<sub>3</sub>: (8) 3. нитро-нитритная перегруппировка: (9) 4. образование замещенных 5-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов [32, 34]: (10) 5. образование замещенных 3-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов [32, 34]: (11) Для соединений 3, 5, 9 и 10, имеющих в пара-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель также исследовались пять альтернативных механизмов первичного акта реакции: 1. радикальный отрыв группы NO<sub>2</sub>: (12) 2. радикальный отрыв группы CH<sub>3</sub>: (13) 3. нитро-нитритная перегруппировка: (14) 4. образование замещенных 4-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов [32, 34]: (15) 5. образование замещенных 4-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов [32, 34]: (16) Для всех этих процессов были определены энтальпии активации и реакции. Для реакций радикального распада, как известно [43, 44], во многих случаях эти величины совпадают. Расчёты барьеров указанных выше реакций проводились с использованием метода B3LYP и базиса 6-31+G(2df,p). В работах [44, 45] отмечалось, что подобная комбинация метода и базиса позволяет получить надёжные оценки барьеров реакций мономолекулярного распада нитросоединений. Для наиболее важных механизмов первичного акта термического разложения нитротолуолов, таких как радикальный распад и процесс образования аци-нитросоединений (реакции (1), (7), (12) и (3)), проводилось более подробное исследование с использованием различных методов теории функционала плотности и разных базисных наборов. Энтальпии реакций рассчитывались на основе энтальпий образования оптимальных конформаций исходных соединений и продуктов. Энтальпии образования оценивались из полных электронных энергий стандартными методами [34]. При определении барьеров активации, наличие переходных состояний во всех случаях подтверждалось, присутствием одного отрицательного собственного значения в матрице вторых производных. Соответствие найденных переходных состояний изучаемым процессам подтверждалось спусками по координате реакции из переходных состояний к реагентам и продуктам. Все расчеты проводились для синглетной поверхности и найденные решения были проверены на стабильность [46] к накладываемым на волновую функцию возмущениям с помощью процедуры Stable в Gaussian [47]. Экспериментальные данные по кинетике термического распада нитротолуолов в газообразном состоянии получены в основном в конце прошлого века. Их достаточно трудно объяснить с позиции единого механизма термического распада. Вместе с тем не вызывает сомнений, что в орто-нитротолуоле и его нитропроизводных механизм реакции не связан с гомолитическим разрывом C-NO<sub>2</sub>. На это указывают, например, более низкие значения предэкспоненциального множителя реакции, чем наблюдение в процессах

мономолекулярного распада, м-нитротолуола и п-нитротолуола, для которых радикальный механизм первичного акта реакции не вызывает сомнений (табл. 1). Расчётные значения основных термодинамических функций изучаемых соединений представлены в табл. 2. Барьеры активации (реакции) рассмотренных процессов для соединений, в которых метильная группа находится в орто-, мета-, и пара положении к нитрогруппе представлены, соответственно в табл. 3-5. Для соединений, в которых нитрогруппа находится в орто-положении к метильной группе (табл. 2), могут быть реализованы все из рассмотренных механизмов мономолекулярного распада нитротолуолов. Наиболее выгодным из них является процесс внутримолекулярного переноса водорода с образованием аци-нитросоединений. Таблица 2 - Энтальпии образования (DHf, кДж/моль), энергии Гиббса (DGf, кДж/моль) и энтропии (DS, Дж/моль·К) некоторых ароматических соединений и радикалов, образованных при отрыве функциональных групп по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p) (в скобках представлены экспериментальные данные) Соединение (C) DHf DGf DS (C)-NO2· DHf DGf DS (C)-CH3· DHf DGf DS 1 91,8 (38,9 [48-51]) 181,5 459,6 о-CH3Ph· 350,5 367,1 401,7 о-PhNO2· 361,3 402,7 426,8 2 79,7 (17,2 [48-51]) 165,5 472,9 м-CH3Ph· 351,3 367,5 403,0 м-PhNO2· 354,6 395,9 426,2 3 78,0 (30,9±3,9 [52, 53], 31 [48-51]) 160,4 484,1 п-CH3Ph· 353,6 368,8 406,6 п-PhNO2· 354,1 395,4 425,8 4 113,0 248,9 542,5 1-CH3-3-NO2Ph-2· 335,9 400,0 480,4 2,3-(NO2)2 Ph· 395,5 482,1 512,2 1-CH3-2-NO2Ph-3· 346,0 413,7 468,3 5 80,4 (33,2±3,3 [52, 52], 19,7 [48-51]) 217,8 537,5 1-CH3-4-NO2Ph-2· 327,0 391,3 479,5 2,4-(NO2)2 Ph· 357,0 445,8 504,4 1-CH3-2-NO2Ph-4· 344,1 412,7 465,2 6 81,6 218,6 538,7 1-CH3-5-NO2Ph-2· 328,2 393,5 476,3 2,5-(NO2)2 Ph· 357,3 445,6 506,2 1-CH3-2-NO2Ph-5· 341,1 409,9 464,6 7 100,5 (40,2 [48-51]) 238,7 535,1 1-CH3-6-NO2Ph-2· 339,7 407,5 467,9 2,6-(NO2)2 Ph· 365,7 454,2 505,7 8 108,8 241,8 552,3 1-CH3-4-NO2Ph-3· 335,0 397,5 485,8 3,4-(NO2)2 Ph· 389,7 477,9 506,5 1-CH3-3-NO2Ph-4· 339,0 403,7 478,6 9 70,1 201,0 559,4 1-CH3-5-NO2Ph-3· 329,8 394,6 478,1 3,5-(NO2)2 Ph· 350,3 439,3 504,0 10 102,0 (24,1±3,5 [52, 53]; 51,5 [48-51]) 287,3 614,6 1-CH3-2,6-(NO2)2Ph-4· 356,4 473,3 541,1 2,4,6-(NO2)3Ph· 373,9 510,0 583,8 1-CH3-4,6-(NO2)2Ph-2· 331,4 446,9 545,5 Таблица 3 - Энтальпии активации (DH‡) и энтальпии реакций (DHreak) возможных вариантов первичного акта нитроаренов, имеющих водородсодержащий заместитель в о-положении к нитрогруппе (кДж/моль) по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p) Процесс о-нитротолуол 2,3-динитротолуол 2,4-динитротолуол 2,5-динитротолуол 2,6-динитротолуол 2,4,6-тринитротолуол R1=CH2, R2=R3= R4=R5=H R1=CH2, R2=R3= R4=H, R5=NO2 R1=CH2, R2=R3= R5=H, R4=NO2 R1=CH2, R2=R4= R5=H, R3=NO2 R1=CH2, R3=R4= R5=H, R2=NO2 R1=CH2, R3=R4=H, R2= R5=NO2 DH‡ DHreak. DH‡ DHreak. DH‡ DHreak. DH‡ DHreak. DH‡ DHreak. DH‡ DHreak. (1) - 271,9 - 236,2 - 259,9 - 259,9 - 252,4 - 242,7 (2) - 403,2 - 415,9 - 409,9 - 409,1 - 398,6 - 405,2 (3) 238,7 -3,0 225,6 -21,2 236,7 -12,6 228,9 -15,5 234,0 -14,9 231,6 -24,0 (4) 169,3 154,6 171,4 154,5 164,3 147,1 169,8

149,1 164,9 146,2 159,0 137,5 (5) 247,2 221,7 232,7 195,8 231,7 213,8 250,6 220,6  
 221,3 196,5 207,3 187,8 (6) 240,4 220,9 219,6 194,4 225,8 209,0 244,1 220,0 215,7  
 200,8 203,4 189,0 Таблица 4 - Энтальпии активации ( $DH^\ddagger$ ) и энтальпии реакций ( $DH_{\text{реак}}$ ) возможных вариантов первичного акта нитроаренов, имеющих водородсодержащий заместитель в м-положении к нитрогруппе (кДж/моль) по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p) Процесс м-нитротолуол 2,3-динитротолуол 2,5-динитротолуол 3,4-динитротолуол 3,5-динитротолуол  $R1=CH_2, R2=R3=R4=R5=H$   $R1=CH_2, R2=R3=R4=H, R5=NO_2$   $R1=CH_2, R3=R4=R5=H, R2=NO_2$   $R1=CH_2, R2=R3=R5=H, R4=NO_2$   $R1=CH_2, R2=R4=R5=H, R3=NO_2$   $DH^\ddagger$   $DH_{\text{реак}}$ .  $DH^\ddagger$   $DH_{\text{реак}}$ .  $DH^\ddagger$   $DH_{\text{реак}}$ .  $DH^\ddagger$   $DH_{\text{реак}}$ . (7) - 284,8 - 246,3 - 272,9 - 239,5 - 273,0 (8) - 408,2 - 415,9 - 409,1 - 414,2 - 413,5 (9) 258,1 8,7 236,8 -16,1 248,4 -3,5 224,6 -19,6 255,8 -0,4 (10) 256,2 231,2 232,4 199,0 257,9 229,1 232,9 196,2 240,6 221,8 (11) 261,1 236,4 243,8 209,1 266,2 241,0 233,7 202,3 248,6 227,6

Таблица 5 - Энтальпии активации ( $DH^\ddagger$ ) и энтальпии реакций ( $DH_{\text{реак}}$ ) возможных вариантов первичного акта нитроаренов, имеющих водородсодержащий заместитель в п-положении к нитрогруппе (кДж/моль) по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p) Процесс п-нитротолуол 2,4-динитротолуол 3,4-динитротолуол 2,4,6-тринитротолуол  $R1=CH_2, R2=R3=R4=R5=H$   $R1=CH_2, R2=R3=R4=H, R5=NO_2$   $R1=CH_2, R2=R3=R5=H, R4=NO_2$   $R1=CH_2, R3=R4=H, R2=R5=NO_2$   $DH^\ddagger$   $DH_{\text{реак}}$ .  $DH^\ddagger$   $DH_{\text{реак}}$ .  $DH^\ddagger$   $DH_{\text{реак}}$ .  $DH^\ddagger$   $DH_{\text{реак}}$ . (12) - 288,9 - 277,0 - 243,5 - 267,7 (13) - 409,4 - 409,9 - 414,2 - 405,2 (14) 262,1 11,4 260,3 2,3 229,4 - 17,5 257,3 -6,0 (15) 257,4 238,9 244,8 227,9 227,1 202,1 239,3 225,6 (16) 257,4 238,9 249,3 236,6 233,4 205,2 239,3 225,6 Этот процесс представляет, безусловно, наибольший интерес среди различных механизмов первичного акта термического распада нитротолуолов. Он предполагается практически во всех опубликованных теоретических и экспериментальных работах [3,20,25,29,31,33,34]. Поэтому более подробные исследования указанного механизма представляют особый интерес. Накопление нитрогрупп слабо влияет на величину барьера активации рассматриваемой реакции сигматропного сдвига атома водорода в нитротолуолах. В ряду о-нитротолуол, 2,4-динитротолуол, 2,4,6-тринитротолуол наблюдается небольшое уменьшение барьера (на 9,7 кДж/моль). (Здесь и далее, если это специально не оговаривается, мы приводим результаты, полученные с использованием метода B3LYP/6-31+G(2df,p)). Интересно, что практически на такую же величину (10 кДж/моль), по данным работы [3], уменьшается энергия активации реакции термического распада 2,4,6-тринитротолуола (-207 кДж/моль) в газообразном состоянии по сравнению с энергией активации реакции термического распада орто-нитротолуола (197 кДж/моль). Из данных, приведённых в табл. 3, следует, что барьер активации процесса образования аци-формы значительно (на 35-40 кДж/моль) ниже энергии активации реакции термического распада нитротолуолов (табл. 1, 3). Следовательно, этот процесс не может быть лимитирующей стадией механизма

мономолекулярного распада нитротолуолов, в молекулах которых метильная группа находится в орто-положении к нитрогруппе. С другой стороны, реакция внутримолекулярного переноса водорода является наиболее выгодным вариантом изомеризации орто-нитротолуолов, поэтому есть серьёзные основания полагать, что этот процесс является первичным актом механизма термического распада орто-нитротолуола и его нитропроизводных, в том числе и 2,4,6-тринитротолуола. Рис. 1 - Корреляция энтальпий активаций ( $\Delta H^{\ddagger}$ ) и энтальпий ( $\Delta H_{\text{реакц}}$ ) реакции образования аци-нитротолуолов (коэф. корреляции 0,94) по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p) Тенденцию монотонного снижения энтальпии активации реакции (4), при увеличении в молекулах количества нитрогрупп, нарушают результаты, полученные для 2,3-динитротолуола и 2,5-динитротолуола. Для реакций с участием этих соединений расчёт предсказывает небольшое увеличение энтальпии активации по сравнению с аналогичным процессом для орто-нитротолуола. В случае реакции 2,3-динитротолуола наблюдаемые различия можно связать с тем, что нитрогруппа, участвующая в реакции дополнительно повёрнута относительно плоскости кольца, вследствие влияния соседней нитрогруппы. Тенденции изменения в ряду энтальпии активации реакции они обсуждаются ниже, на основе анализа изменений геометрических параметров реакционного центра в переходных состояниях и молекулах нитротолуолов. Интересной особенностью рассматриваемого процесса является монотонность изменения энтальпии активации и энтальпии реакции; наличие подобной зависимости подтверждается данными рис. 1. Подобные зависимости обычно встречаются в реакциях радикального распада. В процессе нерадикального распада они наблюдаются редко [54-65]. Поэтому наличие подобной зависимости в шести реакциях изомеризации нитроаренов представляет значительный интерес. Закономерности изменения в ряду изученных соединений энтальпии реакции аналогичны тем, которые были уже рассмотрены для энтальпии активации. Так, например, энтальпии реакций 2,3-динитротолуола и 2,5-динитротолуола превышают соответствующие значения для 2,4-динитротолуола и 2,6-динитротолуола, которые практически не отличаются. В то же время, изменение в ряду изученных соединений энтальпии реакции значительно превышает аналогичное изменение энтальпии активации (17,1 кДж/моль и 9,7 кДж/моль соответственно).