


Шамсутдинов Тимур Фаритович 

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА КОНКУРЕНЦИЮ
РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМОВ ПЕРВИЧНОГО АКТА
ГАЗОФАЗНОГО РАСПАДА ОРГАНИЧЕСКИХ НИТРАТОВ**

02 00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



003071629

Казань – 2007

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Храпковский Григорий Менделевич

Официальные оппоненты доктор химических наук, профессор
Михайлов Олег Васильевич

кандидат химических наук
Ермакова Елена Андреевна

Ведущая организация Казанский государственный университет

Защита диссертации состоится « 22 » мая 2007 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212 080 03 при Казанском государственном технологическом университете (г. Казань, ул. К. Маркса, 68 КГТУ, зал заседания Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан « 20 апреля 2007 г.

Электронная версия размещена на официальном сайте Казанского государственного технологического университета « 20 апреля 2007 г. Режим доступа <http://www.kstu.ru>

Ученый секретарь
диссертационного совета



А.Я. Третьякова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Нитраты (нитроэфир) низкомолекулярных алифатических спиртов и целлюлозы широко применяются при изготовлении бризантных взрывчатых веществ, бездымных порохов и твердых ракетных топлив, а также ряда лекарственных препаратов и лакокрасочных материалов. Способность разлагаться при сравнительно невысоких температурах вызвало необходимость в подробном изучении процессов термодеструкции нитроэфиров, что обеспечивает определение безопасных режимов получения исходных веществ и различных композиций, эксплуатации и хранения изделий на их основе.

В настоящее время имеются достаточно подробные экспериментальные данные по кинетике термического распада алифатических нитратов, в том числе основных взрывчатых веществ, позволяющие решать наиболее важные практические задачи. Выявлены некоторые закономерности влияния строения молекул на изменение аррениусовских параметров первичного акта реакции. Вместе с тем, при трактовке полученных результатов и выяснении механизма реакции возникают значительные трудности. Основная проблема здесь состоит в том, что при наличии нескольких альтернативных механизмов первичного акта все они могут вносить вклад в эффективную константу скорости реакции, измеряемую экспериментально. Для правильной интерпретации результатов эксперимента необходимы оценки барьеров активации различных альтернативных реакций. За исключением процессов радикального распада значения барьеров других реакций отсутствуют.

Несмотря на сравнительно большое число экспериментальных данных, существуют значительные трудности в изучении влияния строения молекул на изменение в ряду энергии активации и предэкспоненциального множителя газофазного мономолекулярного распада органических нитратов. Так, например, явно недостаточно изучена геометрия свободных молекул нитроэфиров, надежные оценки энтальпии образования, барьеров вращения функциональных групп, колебательных спектров имеются только для небольшого числа простейших соединений. Все эти данные могут быть получены с использованием современных квантово-химических методов и успешно применены для обсуждения основных закономерностей кинетики и механизма термического распада, что было убедительно показано на примере *S*-нитросоединений.

Однако для нитроэфиров вопросы механизма газофазного распада обсуждались в основном с использованием полумпирических методов (главным образом MINDO/3), которые дают большие ошибки в определении геометрических и энергетических характеристик молекул и барьеров реакций. В настоящее время эти результаты представляют преимущественно исторический интерес. С использованием современных квантово-химических методов изучены реакции только нескольких простейших соединений. Опубликованные результаты не позволяют обсуждать изменение аррениусовских параметров первичного акта реакции в ряду в рамках определенного механизма, тем более конкуренцию различных механизмов мономолекулярного распада.

Целью настоящей работы является получение надежных данных по геометрии и термохимическим свойствам молекул, барьерам различных механизмов первичного акта термического разложения *O*-нитросоединений с использованием современных неэмпирических методов и методов теории функционала плотности (DFT-методов), а также обсуждение на основе полученных результатов и имеющихся экспериментальных данных, особенностей влияния строения молекул на конкуренцию различных механизмов газофазного мономолекулярного распада нитратов алифатических спиртов и целлюлозы.

В качестве **объектов исследования** были выбраны нитраты алифатических спиртов в связи с тем, что как уже отмечалось выше, для решения ряда важных вопросов кинетики и механизма термического распада данного класса соединений существует необходимость

привлечения результатов современных квантово-химических методов. С другой стороны, в связи со сравнительно небольшими размерами молекул нитроэфиров являются удобным объектом квантово-химического исследования. Наличие экспериментальных данных позволяет контролировать надежность полученных результатов и сделанных на их основе выводов.

Конкретные задачи включают в себя:

1. Определение основных геометрических параметров большого числа O-нитросоединений, оценку барьеров вращения NO₂-группы для ряда нитратов алифатических спиртов
2. Расчет энтальпий образования соединений и радикалов, оценка энергий диссоциации связи O-NO₂
3. Изучение основных альтернативных механизмов нерадикального распада O-нитросоединений
4. Рассмотрение особенностей влияния строения молекул на изменение кинетических параметров первичного акта и конкуренцию различных механизмов мономолекулярного распада O-нитросоединений с использованием экспериментальных и полученных в работе расчетных данных

Научная новизна работы Впервые проведено подробное теоретическое исследование влияния строения молекул на конкуренцию различных механизмов первичного акта реакции газофазного мономолекулярного распада O-нитросоединений с использованием современных неэмпирических и DFT-методов. При этом

- Получены значения геометрических параметров, энтальпий образования, энергий диссоциации связи O-NO₂ для более 80 молекул и радикалов,
- Рассчитаны барьеры вращения функциональных групп, колебательные спектры молекул и фрагментов, моделирующих активационный комплекс реакций термического разрыва связи O-NO₂, которые были использованы для оценки предэкспоненциального множителя реакции радикального мономолекулярного распада для простейших алифатических нитратов
- Определены структуры переходных состояний, энтальпии и энтропии активации для ряда основных механизмов нерадикального распада алифатических нитратов: элиминирование HNO₂, два различных варианта элиминирования HNO₃, бимолекулярного распада метилнитрата, связанного с межмолекулярным переносом водорода группы NO₂
- Рассчитаны геометрические параметры и энергии диссоциации связи O-NO₂ в нитратах β-D-глюкозы, которые использованы для обсуждения влияния степени замещения и молекулярно-структурной неоднородности на величину энергии активации термического распада нитратов целлюлозы

Достоверность представленных результатов подтверждается сопоставлением с экспериментальными значениями энергий активации газофазного распада исследованных реакций, а также энтальпий образования исходных соединений, геометрических характеристик молекул и радикалов

Практическая значимость работы определяется тем, что в ней приводятся надежные квантово-химические оценки барьеров основных процессов газофазного мономолекулярного распада для большого числа O-нитросоединений, что может быть использовано при обосновании результатов эксперимента и проведении оценок термической стабильности и совместимости компонентов в различных композициях на основе изученных соединений

Кроме того, в диссертации приводятся многочисленные данные по геометрии, электронной структуре, барьерам вращения и термохимическим характеристикам О-нитросоединений, которые могут представлять интерес для широкого круга специалистов, изучающих строение и реакционную способность органических соединений

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены и обсуждены на IX-XIII Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 2002-2006 гг., XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Казань, 2003 г., XVIII Международной конференции «Математические методы в технике и технологиях», Казань, 2005 г., на 10th V A Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry, Казань, 2006. Кроме того, результаты работы докладывались на итоговых научно-технических конференциях КГТУ в 2002-2006 гг.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 32 работы: статья в журнале «Journal of chemical structure (Theochem)», статья в журнале «Известия вузов Химия и химическая технология», 6 статей в «Вестнике Казанского технологического университета», 18 других статей и 6 информативных тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Структура диссертационной работы. Диссертация изложена на 170 страницах, содержит 37 таблиц, 33 рисунка, список литературы включает 160 ссылок. Работа содержит введение, 3 главы, раздел «Заключение и выводы», список литературы, приложение. В первой главе проводится обзор работ, посвященных экспериментальному и квантово-химическому изучению газофазного мономолекулярного распада О-нитросоединений. Во второй и третьей главах приводятся основные результаты расчетов, их анализ и сравнение с экспериментальными данными. В приложении представлены некоторые промежуточные результаты расчетов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Влияние строения молекул на кинетические параметры радикального газофазного распада нитратов алифатических спиртов

Изучение кинетики термического распада алифатических нитратов позволило получить ряд убедительных свидетельств в пользу радикального механизма первичного акта реакции. С радикальным механизмом согласуется также близость энергии активации реакции термического распада и термохимических оценок энергии диссоциации связи O-NO₂ (D(O-NO₂)). Однако надежные термохимические оценки D(O-NO₂) в газообразном состоянии имеются только для небольшого числа простейших соединений.

Важное значение для изучения влияния строения молекул на изменение в ряду кинетических параметров первичного акта радикального распада имеет получение независимых квантово-химических оценок D(O-NO₂), а также сведений по геометрии свободных молекул. В работе получены такие данные для большого числа нитроэфиров.

Предварительно на примере метилнитрата, для которого имеются надежные экспериментальные данные, оценивались возможности различных эмпирических и DFT-методов в определении геометрических параметров (табл. 1).

Таблица 1 Основные геометрические параметры метилнитрата, рассчитанные методом V3LYP с различными базами

Метод	Длины связи, пм				Валентные углы, град		
	C-O	N-O	N=O	C-H	C-O-N	O-N=O ₁	O-N=O ₂
Эксперимент*	143 7	140 2	120 5	109 5	112 72	112 4	118 1
V3LYP/6-31G(d)	143 8	141 7	120 6	109 2	113 2	112 7	117 4
V3LYP/6-311G(d)	143 6	142 3	120 8	109 0	113 5	112 7	117 2
V3LYP/6-311+G(df,p)	143 6	141 9	120 8	109 0	114 0	112 9	117 2
V3LYP/6-311++(d,p)	144 0	142 1	120 9	109 0	113 9	112 8	117 2
V3LYP/6-311+G(2d,p)	143 8	141 6	120 9	108 9	113 6	112 9	117 3
V3LYP/6-311G(d,p)	143 8	142 3	120 7	109 0	113 5	112 7	117 2

* В скобках приведены экспериментальные значения из статьи Садова Н И, Вилков Л В Геометрия молекул нитросоединений // Успехи химии - 1982 - Т 51 - №1 - С 153-183

Полученные результаты показывают хорошее согласие расчетных и экспериментальных значений основных геометрических параметров. С учетом этих данных для изучения алифатических нитратов в большинстве случаев использовался гибридный DFT-метод V3LYP и базы 6-31G(d) и 6-311++G(df,p). Следует также иметь в виду, что метод V3LYP с указанными базами дает наименьшую погрешность в определении энтальпий образования различных классов C-нитросоединения, для которых имеется большое число надежных оценок энтальпий образования соединений и радикалов, а также энергий диссоциации связи C-NO₂ (D(C-N)) [1].

Проведенные оценки для соединений, по которым имеются надежные термодинамические данные, показали, что наилучшее согласие с экспериментом дает использование метода V3LYP/6-31G(d). В этом случае среднее различие расчетных и экспериментальных значений составляет 5,9 кДж/моль для молекул и 9,8 кДж/моль для радикалов, что сопоставимо с погрешностью определения этих величин в работах разных авторов. Средняя погрешность расчетных и термодинамических оценок D(O-NO₂) значительно меньше (~ 3,5 кДж/моль), что очевидно связано с частичной компенсацией расчетных значений при использовании уравнения 1.

$$D(\text{O-NO}_2) = \Delta_f H_{(g)}^\circ(\text{R-O}) + \Delta_f H_{(g)}^\circ(\text{NO}_2) - \Delta_f H_{(g)}^\circ(\text{R-ONO}_2) \quad (1)$$

где $\Delta_f H_{(g)}^\circ$ - соответственно энтальпии образования R-O, NO₂ и R-ONO₂ при 298,15 К в газообразном состоянии.

При использовании метода V3LYP/6-311++G(df,p) различие расчетных и экспериментальных значений энтальпий образования и D(O-NO₂) возрастает. Учитывая эти результаты, приводимые ниже энергетические оценки были получены методом V3LYP/6-31G(d). Расчеты проводились с полной оптимизацией геометрических параметров без ограничений по симметрии. При наличии нескольких локальных минимумов использовалось наименьшее по энергии значение. Все приведенные в работе соединения в экстремальных точках имеют положительные собственные значения гессиана [1-7].

Таблица 2 Геометрические параметры, энергии диссоциации связи O-NO₂ и энергии активации радикального распада (E, кДж/моль) нитратов алифатических спиртов, а также хлор- и фторпроизводных метилнитрата (B3LYP/6-31G(d))

Соединение	r(C-O)	r(O-N)	r(N-O)	D(O-NO ₂)	E _p	E _{акт} *
CH ₃ ONO ₂	143 8	141 7	121 5	156 3	160 8	169 4
CH ₃ CH ₂ ONO ₂	145 0	141 2	121 6	161 1	164 9	166 5
CH ₃ CH ₂ CH ₂ ONO ₂	145 1	141 2	121 6	160 2	165 7	167 4
CH ₃ CH(ONO ₂)CH ₃	145 2	140 7	121 7	156 5	161 3	169 4
CH ₃ (CH ₂) ₃ ONO ₂	144 9	141 2	121 6	159 7		
CH ₃ CH(ONO ₂)CH ₂ CH ₃	146 6	141 0	121 7	154 7		
CH ₃ (CH ₂) ₄ ONO ₂	145 0	141 2	121 6	159 7		
CH ₂ OHCH ₂ ONO ₂	144 3	141 5	121 4	148 1		
O ₂ NOCH ₂ CH ₂ ONO ₂	144 0	142 6	121 3	143 3	146 2	149 4
O ₂ NOCH ₂ CH ₂ CH ₂ ONO ₂	144 4	142 0	121 5	148 6		
O ₂ NOCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ ONO ₂	144 7	141 7	121 5	155 2		
CH ₂ OHCHOHCH ₂ ONO ₂	144 4	141 7	121 9	158 1		
OHCH ₂ CH(ONO ₂)CH ₂ OH	145 3	143 6	120 8	154 1		
O ₂ NOCH ₂ CHOHCH ₂ ONO ₂	143 7	142 9	121 5	154 2		
O ₂ NOCH ₂ CH(ONO ₂)CH ₂ ONO ₂	144 3	144 0	121 2	145 3**	148 8**	150 6
(O ₂ NOCH ₂) ₄ C	144 1	143 1	121 1	164 2		
CH ₂ ClONO ₂	140 3	146 2	120 8	128 5		
CHCl ₂ ONO ₂	138 9	149 6	119 9	116 2		
CCl ₃ ONO ₂	138 3	153 8	119 4	102 3		
CH ₂ FONO ₂	140 9	145 6	120 8	127 6		

* Экспериментальные данные взяты из работы Манелис Г Б, Назин Г М, Рубцов Ю И, Струнин В А Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов – М Наука, 1996 - С 93

** Приведены расчетные значения для наименее прочной в молекуле связи CHO-NO₂

В ряду нитратов алифатических спиртов происходят сравнительно небольшие изменения геометрических параметров группы CONO₂ (табл 2) Вместе с тем, увеличение в молекуле числа нитратных групп приводит к заметному увеличению длины связи O-NO₂ Значения r(C-O) и r(N-O) в этом случае незначительно уменьшаются Аналогичный эффект наблюдается и при последовательном замещении атомов водорода в α-положении к углероду группы CONO₂ на фтор и хлор В этих случаях по данным расчета наблюдается также снижение D(O-NO₂) и энергии активации радикального газофазного распада Геометрические параметры группы HCONO₂ у вторичных атомов углерода несколько отличаются от соответствующих величин групп H₂CONO₂ у первичных атомов углерода По данным расчета величина D(O-NO₂) HCONO₂-группы несколько меньше, чем для группы H₂CONO₂ при первичном атоме углерода С замещением в молекулах атомов водорода на группы NO₂ и галогены связи и наиболее значительные изменения зарядов на атомах групп CONO₂

Сопоставление данных, полученных для динитрата этиленгликоля, 1,3-динитрата пропиленгликоля и 1,4-динитрата бутиленгликоля показывает, что увеличение расстояния между нитратными группами вызывает уменьшение r(O-N) и увеличение энергии диссоциации связи O-NO₂ На основе квантово-химических оценок D(O-NO₂) мы рассчитывали также энергии активации радикального распада на основе известного уравнения, справедливого для мономолекулярных реакции

$$E = D(\text{O-NO}_2) + RT \quad (2)$$

где T – средняя температура интервала в котором экспериментально определялась энергия активации

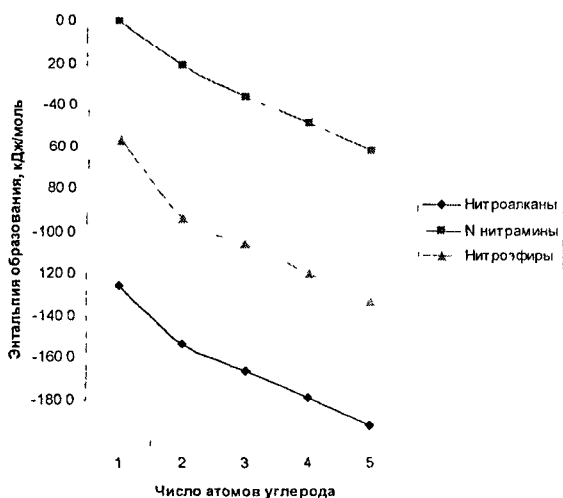


Рисунок 1 Зависимость энтальпии образования мононитро-соединений от числа атомов углерода в молекуле

Энтальпия образования соединений и радикалов происходит согласованно и практически на одну и ту же величину. Проведенное изучение показало, что аналогичным образом происходит изменение $D(C-N)$ и $D(N-N)$ соответственно в ряду нитроалканов и первичных N-нитрамынов [1,4,8]. Для соответствующих соединений $RX-NO_2$ где X равно соответственно C, O, NH, а R – CH_3 , C_2H_5 , $CH_3(CH_2)_2$, $CH_3(CH_2)_3$ и $CH_3(CH_2)_4$, величины $D(X-NO_2)$ изменяются на 1, 2, 4 и 8 кДж/моль. Симбатность изменения в этих рядах энтальпий образования соединений и радикалов иллюстрируется данными рис. 1 и рис. 2.

Наряду с энергией активации и $D(O-NO_2)$ в ряду нитроэфиров происходит и значительное изменение предэкспоненциального множителя (A-фактора) реакции мономолекулярного распада [9-11]. В своей работе мы не ставили цели подробного рассмотрения влияния строения молекул на изменение в ряду A-фактора газофазного радикального распада, эта сложная проблема может быть задачей специальной большого по объему исследования. Мы ограничились тем, что для нескольких простейших представителей нитроэфиров провели такие расчеты с учетом заторможенного вращения функциональных групп.

Расчет A-фактора связан с определением геометрических параметров, частот колебаний и барьеров вращения функциональных групп. Использование метода B3LYP/6-31G(d) позволяет получить хорошо согласующиеся с имеющимися экспериментальными данными оценки этих величин. Например, сопоставление расчетных и экспериментальных оценок частот колебаний в молекуле метилнитрата в интервале ниже 700 см^{-1} , вносящих основной вклад в колебательную составляющую энтропии активации показывает, что отличие экспериментальных и расчетных значений не превышает 6 см^{-1} (B3LYP/6-31G(d)).

Сравнение расчетных и экспериментальных значений энергии активации газофазного радикального распада показывает, что они удовлетворительно согласуются между собой. Средняя погрешность расчетных и экспериментальных оценок не превышает 4,2 кДж/моль. Это факт является важным дополнительным аргументом в пользу радикального механизма первичного акта термического распада органических нитратов.

Сравнительно небольшое в ряду нитроэфиров изменение $D(O-NO_2)$ и Γ объясняется тем, что наблюдаемое при введении заместителей изменение эн-

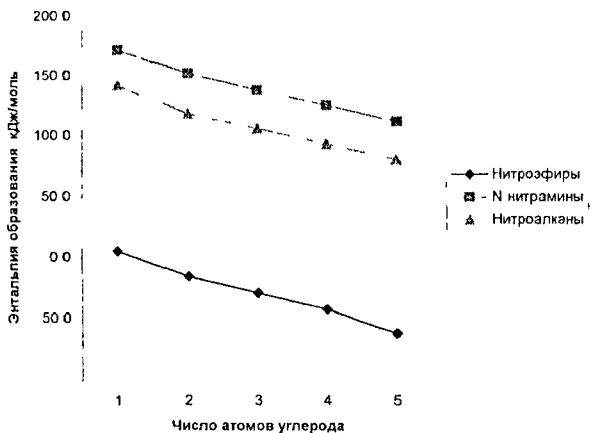


Рисунок 2 Зависимость энтальпии образования радикалов, соответствующих некоторым мононитросоединениям, от числа атомов углерода

нение результатов эксперимента и расчета достаточно сложно, поскольку различия в оценках, полученных разными авторами, превышают изменение в ряду При увеличении критического расстояния $r(\text{O}-\text{NO}_2)$ до 260 нм значение А-фактора возрастает на 0,2–0,3 десятичных единиц. Эти величины также попадают в интервал экспериментальных оценок А-фактора газофазного распада изученных соединений.

Таблица 3 Предэкспоненциальный множитель реакции радикального распада нитратов алифатических спиртов с учетом несимметричного внутреннего вращения группы CONO_2 ($r(\text{O}-\text{NO}_2) = 240$ нм, $T = 500$ К)

Соединение	$\Delta \lg Z_{\text{кол}}$	$\Delta \lg Z_{\text{вр}}$	$\Delta \lg Z_{\text{вн.вр}}$	$\lg A$ (с^{-1})
метилнитрат	1,14	0,23	0,43	14,82
этилнитрат	1,19	0,19	0,52	14,91
пропилнитрат	1,32	0,14	0,65	15,13
2-пропилнитрат	1,19	0,19	0,86	15,30

2. Георгическое изучение молекулярных (нерадикальных) механизмов газофазного распада алифатических нитратов

Совокупность экспериментальных и расчетных данных, в том числе и полученные в нашей работе оценки $D(\text{O}-\text{NO}_2)$, свидетельствуют в пользу радикального механизма первичного акта газофазного распада нитроэфиров.

В таблице 3 приведены расчетные оценки А-фактора реакции и его различных составляющих. По данным расчета в ряду метилнитрат, этилнитрат, пропилнитрат наблюдается небольшое увеличение предэкспоненциального множителя реакции, связанное с ростом колебательной статсуммы и статсуммы внутреннего вращения. Величина А-фактора газофазного радикального распада пропилнитрата меньше, чем 2-пропилнитрата на 0,27 десятичных единиц. Эта тенденция согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Провести количественное сравнение

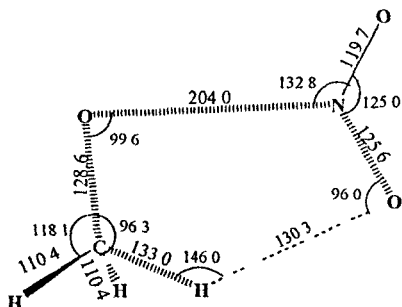


Рисунок 3 ПС реакции элиминирования HNO_2 из метилнитрата (длины связи в пм, углы в градусах)

возможность конкуренции этих двух механизмов. За счет более высокого значения А-фактора радикальный распад в условиях эксперимента протекает с большей скоростью, однако при снижении температуры вклад ННП возрастает и это следует учитывать при обработке экспериментальных данных и особенно для их правильной интерпретации. Нельзя исключать подобного положения и для алифатических нитратов, поэтому нами было проведено изучение основных альтернативных механизмов нерадикального распада.

Наличие переходных состояний (ПС) реакций во всех случаях доказывалось присутствием одного отрицательного значения в матрице Гессе, а их соответствие изучаемым процессам подтверждалось спусками из ПС соответственно к реагентам и продуктам. На рис. 3 представлена структура переходного состояния реакции элиминирования HNO_2 из метилнитрата [12-14].

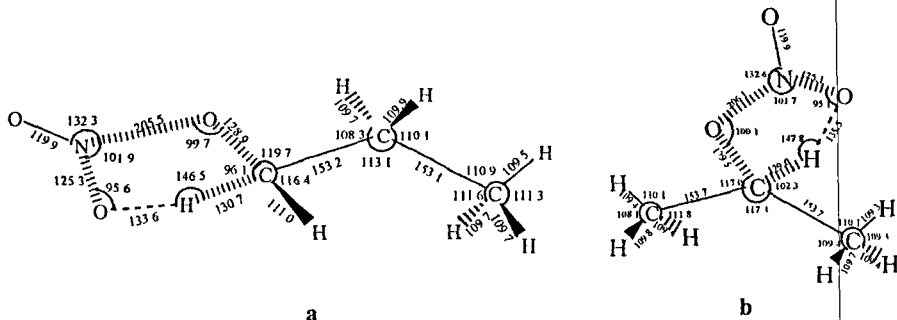


Рисунок 4. ПС реакции элиминирования HNO_2 из пропилнитрата (а) и 2-пропилнитрата (б) (длины связей в пм, углы в градусах)



* Храпковский Г.М., Шамов А.Г., Шамов Г.А., Шляпочников В.А. Некоторые особенности влияния строения молекул на структуру переходного состояния и энергию активации реакций молекулярного газофазного распада С-нитросоединений // Журнал Органической химии - 1999 - Т. 35 - № 6 - с. 29-35

По сравнению с исходной молекулой в ПС наиболее существенно изменяется связь O-NO₂ (она практически разорвана), а также C-O, C-H и N-O (группы NO₂). По данным B3LYP/6-31G(d) энгальпии активации реакции (164,3 кДж/моль) только незначительно (на 8 кДж/моль) превышает

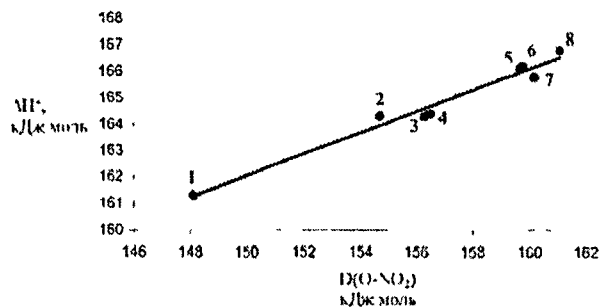


Рисунок 5 Корреляция между ΔH^\ddagger и $D(\text{O}-\text{NO}_2)$ (кДж/моль) для нитратов алифатических спиртов (1 – $\text{CH}_2\text{ONO}_2-\text{CH}_2\text{OH}$, 2 – $\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$, 3 – CH_3ONO_2 , 4 – $\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_3$, 5 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$, 6 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$, 7 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$, 8 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$), коэффициент корреляции 0,987

8 кДж/моль) превышает $D(\text{O}-\text{NO}_2)$ в этом соединении. Эта тенденция сохраняется и при использовании других квантово-химических методов (B3LYP/6-311++G(df,p), MP2/6-31G(d)). Изменения барьера активации реакции в ряду изученных соединений сравнительно невелики (они примерно в 2 раза меньше изменений $D(\text{O}-\text{NO}_2)$).

На примере пропилнитратов можно проследить различие в структуре ПС реакций изомеров (рис. 4). Интересной особенностью газофазного элиминирования HNO_2 из алифатических нитратов является существенное увеличение дипольного момента ПС по сравнению с исходными молекулами. Очевидно, эта особенность присуща процессам элиминирования HNO_2 и из других нитросоединений нитроалканов, нитроалкенов, первичных N-нитраминнов [1,4,8].

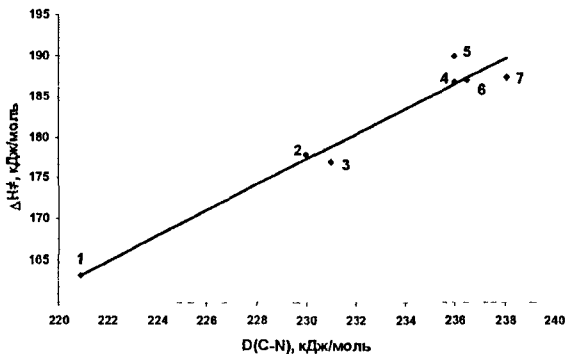


Рисунок 6. Корреляция между ΔH^\ddagger и $D(\text{C}-\text{N})$ для нитроалканов (1 – $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$, 2 – $\text{CH}_3\text{CHNO}_2\text{CH}_3$, 3 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHNO}_2\text{CH}_3$, 4 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$, 5 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$, 6 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$, 7 – $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NO}_2$), коэффициент корреляции 0,975

Была установлена корреляция между величинами энгальпии активации реакции элиминирования HNO_2 и $D(\text{O}-\text{NO}_2)$ (рис. 5). Хотя в процессе реакции происходят значительные изменения нескольких длин связей реакционного центра (C-H, N-O, C-O, O-NO₂), од-

нако наиболее сильно по сравнению с исходной молекулой изменяется $\nu(\text{O}-\text{NO}_2)$, чем и объясняется существование данной корреляции. Интересно отметить, что корреляция на-

блюдается и для этапной активации реакции элиминирования HNO_2 и $\text{D}(\text{C}-\text{N})$ для некоторых нитроалканов (рис. 6). Анализ структуры ПС реакции элиминирования HNO_2 из нитроалканов показывает, что в данном процессе наиболее существенно изменяется связь $\text{C}-\text{ONO}_2$ (значения длины которой в ПС по данным $\text{V3LYP}/6\text{-}31\text{G}(\text{d})$ достигает 221,7 пм в ПС), поэтому, очевидно, для реакции элиминирования HNO_2 из алифатических нитратов и нитроалканов наблюдаются аналогичные закономерности.

На примере этилнитрата была изучена реакция элиминирования HNO_2

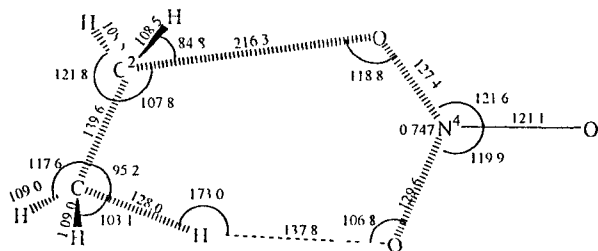
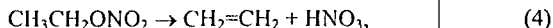


Рисунок 7 Шестичленное переходное состояние реакции элиминирования HNO_2 из этилнитрата (длины связей в пм, углы в градусах)

этилнитрата (166,8 кДж/моль) и $\text{D}(\text{O}-\text{NO}_2)$ (161,2 кДж/моль), поэтому они не могут рассматриваться в качестве альтернативных вариантов изофазного мономолекулярного распада

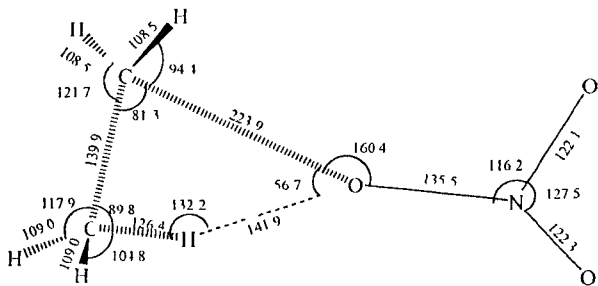
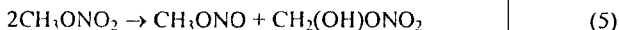


Рисунок 8 Четырехчленное переходное состояние реакции элиминирования HNO_2 из этилнитрата (длины связей в пм, углы в градусах)

очень большие ошибки в оценке энергии активации, поэтому мы изучили эту реакцию методом $\text{V3LYP}/6\text{-}31\text{G}(\text{d})$



которая может протекать по двум различным вариантам через шестичленное и четырехчленное переходное состояние (рис. 7,8). Первый из них является энергетически более выгодным, чем второй (энергия активации для них равны соответственно 184,0 и 228,0 кДж/моль). Однако оба эти значения существенно превышают барьер реакции элиминирования HNO_2 из

Мы рассмотрели также еще один интересный вариант нерадикального распада алифатических нитратов (5), впервые исследованный методом $\text{MINDO}/3$ на примере реакции метилнитрата М. Дьюаром с сотрудниками*. По их данным процесс (5) является наиболее выгодным каналом термодеструкции ($\Delta H^\ddagger = 135$ кДж/моль). Известно однако, что метод $\text{MINDO}/3$ может давать

На рис. 9 представлена энергетическая диаграмма изученного процесса. Полученные результаты (барьер активации по данным B3LYP/6-31G(d) в 2,5 раза превышает оценку MINDO/3) полностью исключают возможность реализации данного механизма.

Что касается других изученных процессов нерадикального распада, то наиболее выгодным из них является реакция элиминирования HNO_2 . Расчет предэкспоненциального множителя этой реакции для метилнитрата, этилнитрата и изомерных пропилнитратов показал, что $\lg A$ находится в интервале 12,8–13,0 (с^{-1}), что позволяет сделать вывод о том, что в условиях газофазного мономолекулярного распада при небольших давлениях этот процесс не может конкурировать с радикальным механизмом, связанным с гомолитическим разрывом связи $\text{O}-\text{NO}_2$. Ситуация может однако существенно измениться при проведении реакции при высоких и сверхвысоких давлениях (например, в условиях детонации). При увеличении давления радикальный распад, которому отвечает большой объем активации, становится энергетически невыгодным, и реакция может протекать по различным процессам молекулярного (нерадикального) распада. Мы не изучали влияние давления, однако представленные выше результаты могут быть использованы при проведении подобного исследования.

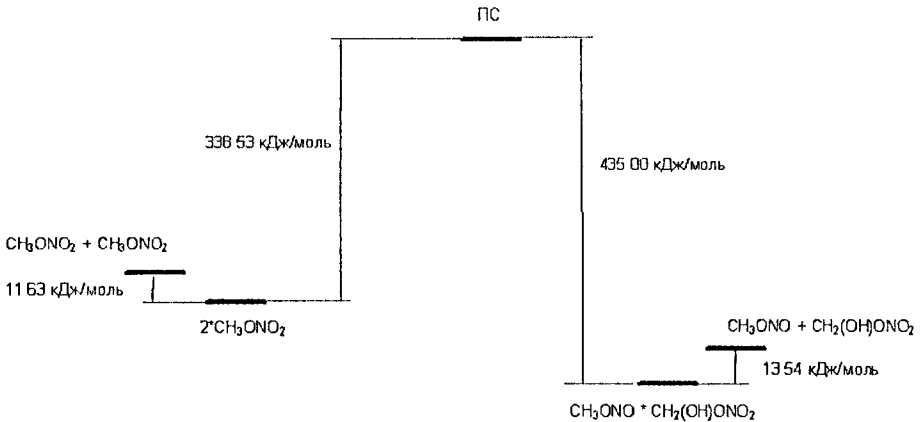


Рисунок 9 Энергетическая диаграмма процесса бимолекулярного распада метилнитрата (знак «+» соответствует разделенным молекулам, «*» обозначает комплекс из двух молекул)

3 Влияние молекулярной структуры на прочность связи $\text{O}-\text{NO}_2$ в нитратах β -D-глюкозы

Нитраты целлюлозы (НЦ) являются важнейшим представителем органических нитратов. Кинетика термического распада НЦ изучается более 100 лет и за это время накоплен значительный массив экспериментальных данных, позволяющий решать практические вопросы, связанные с разработкой методов оценки химической стойкости и стабилизации, а также обеспечением безопасных режимов переработки НЦ. В то же время механизм термического разложения остается дискуссионным. В большинстве работ принимается, что первичный акт термодеструкции НЦ определяется гомолитическим разрывом связи $\text{O}-\text{NO}_2$ вторичных групп CHONO_2 (при C_2 или C_3) глюкопиранозного цикла. Однако отсутст-

вие независимых оценок прочности связи O-NO₂ не позволяет провести их сопоставление с экспериментальными данными и сделать вывод о скорости разрушения нитратных групп при C₆, C₂ и C₃. Отсутствует однозначная трактовка и влияния степени замещения (содержания азота) в НЦ на скорость и энергию активации реакции. В некоторых работах для обсуждения механизма термодеструкции НЦ используются кинетические и квазиговимические оценки, полученные для нитратов бугиленгликоля и глицерина, имеющих нитратные группы у первичных и вторичных атомов углерода. Однако правомерность использования подобных моделей при обсуждении термодеструкции НЦ вызывает серьезные сомнения: они сильно отличаются по своему химическому строению от нитратов целлюлозы.

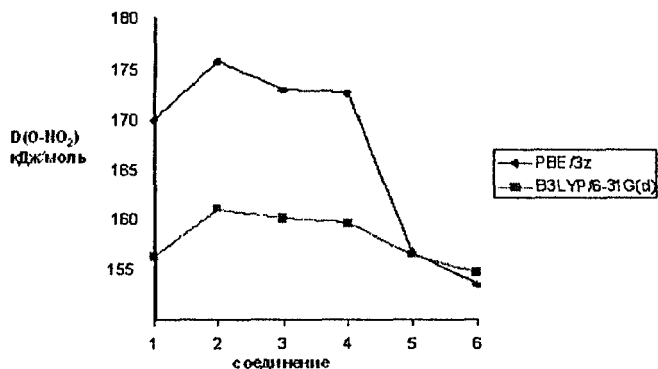


Рисунок 10. Изменение энергии диссоциации связи O-NO₂ для нитратов алифатических спиртов по данным методов PBE/3z и B3LYP/6-31G(d): 1- CH₃ONO₂, 2- CH₃CH₂ONO₂, 3- CH₃CH₂CH₂ONO₂, 4- CH₃(CH₂)₃ONO₂, 5- CH₃CH(ONO₂)₂CH₃, 6- CH₃CH(ONO₂)CH₂CH₃.

DFT-метод PBE/3z, удачно реализованный в программе «Природа», что позволяет во много раз сократить время расчета по сравнению, например, с методом B3LYP/6-31G(d), результаты которого также представлены в данном разделе.

Предварительно на примере простейших алифатических нитратов было проведено сравнение тенденций изменения D(O-NO₂) указанными выше методами (рис. 10). Полученные результаты показывают, что оба используемых в работе метода дают качественно согласующиеся результаты. Они предсказывают относительно более высокую прочность связей O-NO₂ у первичных атомов углерода по сравнению с нитратными группами у вторичных углеродных атомов. Для соединений, имеющих группы CH₂ONO₂, кривые изменения D(O-NO₂) в обоих использованных методах проходят почти параллельно. В то же время метод PBE/3z систематически завышает прочность связи O-NO₂ при первичном атоме углерода. Кроме того, этот метод переоценивает значительное (примерно в 3 раза по сравнению с данными B3LYP/6-31G(d)) различие в значениях D(O-NO₂) нитратных групп при первичных и вторичных атомах углерода. Эту особенность метода PBE/3z необходимо учитывать при анализе полученных результатов.

В заключительной части работы приводятся результаты изучения влияния молекулярной структуры на прочность связей O-NO₂ в нитратах β-D-глюкозы - элементарного звена НЦ [15-18]. Подобная простейшая модель, безусловно, более удобна для обсуждения особенностей термодеструкции НЦ. В связи с достаточно большим размером изучаемых молекул в большинстве случаев использовался

С использованием метода РВЕ/3z были изучены все мононитраты, динитраты и 2,3,6-тринитрат β -D-глюкозы, а также некороткие их метиловые эфиры. Сопоставление с данными рентгеноструктурного анализа показывает, что результаты расчета правильно передают как абсолютные значения, так и изменения в величинах геометрических параметров молекул при изменении степени замещения. При изменении степени замещения от 1 (мононитрат) до 3 (тринитрат) геометрические параметры группы CONO_2 изменяются довольно слабо, что указывает на отсутствие значительных внутримолекулярных взаимодействий между соседними нитратными группами.

Оценки энергий диссоциации связи O-NO_2 показывают, что в мононитратах наблюдаются существенные различия в прочности указанной выше связи. Среди групп, присутствующих в НЦ, наименее прочной по данным расчета является группа CHONO_2 при C_2 (149,8 кДж/моль). Наиболее прочной является группа CH_2ONO_2 при C_6 (181,2 кДж/моль). Вогоричные нитратные группы CHONO_2 при C_3 (173,7 кДж/моль) занимают промежуточное положение.

Увеличение степени замещения слабо влияет на изменение $D(\text{O-NO}_2)$. Так, например, в 2,6-динитрате расчетные значения $D(\text{O-NO}_2)$ составляют соответственно 149,6 и 180,4 кДж/моль. Аналогичная тенденция сохраняется для 2,3,6-тринитрата β -D-глюкозы. В этом случае величины $D(\text{O-NO}_2)$ при C_2 , C_3 и C_6 составляют соответственно 149,4, 170,1 и 178,9 кДж/моль.

В связи с достаточно большими размерами молекул точность абсолютных оценок $D(\text{O-NO}_2)$, очевидно, уступает результатам, полученным для простейших алифатических нитратов, однако качественные выводы о сравнительной прочности различных связей в молекулах нитратов β -D-глюкозы можно считать достаточно надежными. Среди полученных результатов прежде всего обращает внимание очень слабое влияние степени замещения на прочность связей O-NO_2 в нитратах β -D-глюкозы. Результаты изучения кинетики гермического разложения НЦ также указывают на незначительное снижение энергии активации при увеличении степени замещения. К сожалению, интервал изменения степени замещения НЦ, в котором надежно определена энергия активации, очень мал (от 2,1 до 2,9).

Полученные в нашей работе результаты позволяют связать изменения энергии активации и скорости термического разложения с молекулярно-структурной неоднородностью НЦ, прежде всего с особенностями замещения в глюкопиранозном цикле. В связи с этим величину эффективной константы скорости термического разложения НЦ k можно представить в виде суммы констант разложения реально присутствующих по данным спектроскопии ЯМР ^{13}C 6-мононитратных (k_6), 2,6- и 3,6-динитратных ($k_{2,6}$ и $k_{3,6}$) и 2,3,6-тринитратных звеньев ($k_{2,3,6}$).

$$k = Ak_6 + Bk_{2,6} + Ck_{3,6} + Dk_{2,3,6} \quad (6)$$

где A, B, C, D – относительная доля участвующих в реакции мононитратных, динитратных и тринитратных фрагментов.

С учетом полученных результатов можно предположить, что

$$k_6 < k_{1,6} < k_{2,6} < k_{2,3,6} \quad (7)$$

Таким образом, скорость разложения НЦ зависит непосредственно от молекулярно-структурной неоднородности полимера: чем меньше в образце мононитратных звеньев и относительно более устойчивых 3,6-динитратных фрагментов, тем с большей скоростью разлагается образец НЦ.

С этих позиций проводится анализ экспериментальных данных по кинетике термического разложения НЦ и объясняется наблюдаемое небольшое снижение эффективной энергии активации с ростом степени замещения. Кроме того, с учетом полученных результатов оцениваются различия в скорости разложения первичных (при C_6 , k_n) и вторичных ($C_2 + C_3$, k_n) нитратных групп. Полученная для $T = 400$ К оценка $k_n/k_n \approx 12$ раз удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением ($k_n/k_n \approx 14$ раз).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1 С использованием современных неэмпирических и DFT-методов для молекул О-нитросоединений определены надежные значения геометрических параметров, частот колебаний, барьеров вращения функциональных групп, согласующиеся с имеющимися экспериментальными данными.

Установлено, что при замещении в молекулах нитратов алифатических спиртов атомов водорода гидроксильных групп на нитрогруппы длины связей, валенные углы и заряды на атомах изменяются незначительно, однако при замещении атомов водорода в α -положении на галогены наблюдаются существенные изменения параметров в геометрической и электронной структуры молекул.

2 Методом B3LYP/6-31G(d) определены энтальпии образования нитратов алифатических спиртов и алкоксильных радикалов, которые были использованы для расчета энергий диссоциации связей O-NO₂ и энергий активации радикального газофазного распада. Квантово-химические и кинетические оценки энергии активации достаточно хорошо согласуются между собой (средняя погрешность не превышает 4,2 кДж/моль), что является важным дополнительным аргументом в пользу радикального механизма первичного акта термического распада органических нитратов. Отмечено, что изменение в ряду параметров геометрической и электронной структуры группы CONO₂, D(O-NO₂) и энергии активации термического распада происходит согласованно.

3 Определены структуры переходных состояний и аррениусовские параметры основных реакций нерадикального мономолекулярного распада нитратов алифатических спиртов – элиминирования HNO₂ и двух различных вариантов элиминирования HNO₃, получены надежные оценки энтальпии активации для реакции бимолекулярного распада метилнитрата.

Показано, что процесс газофазного элиминирования HNO₂ является энергетически наиболее выгодным вариантом нерадикального распада и различия в значениях энтальпии активации данной реакции только незначительно (на 5-10 кДж/моль) превышает энергию диссоциации связи O-NO₂. Для изученных соединений установлена корреляция между изменениями в ряду энтальпии активации реакции элиминирования HNO₂ и D(O-NO₂).

4 Впервые получены надежные квантово-химические оценки энергий диссоциации связи O-NO₂ в нитратах β -D-глюкозы. Показано, что изменение степени замещения слабо влияет на прочность связи. Отмечены значительные различия в энергиях диссоциации связи O-NO₂ при первичном (C_6) и вторичных (C_2 и C_3) атомах углерода. Результаты расчета использованы для интерпретации экспериментальных данных по термодеструкции нитратов целлюлозы, впервые отмечено влияние молекулярно-структурной неоднородности на скорость термического разложения нитратов целлюлозы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

- 1 Храпковский, Г М Влияние химического строения на кинетические параметры и механизм газофазного мономолекулярного распада С- и О-нитросоединений / Г М Храпковский, Е В Николаева, Д В Чачков, Т Ф Шамсутдинов, А Г Шамоу // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии Тезисы докладов - Казань, 2003 - Т 2 - С 377
- 2 Khrapkovskii, G M Energy of the O-NO₂ bond dissociation and the mechanism of the gas-phase monomolecular decomposition of aliphatic alcohol nitroesters / G M Khrapkovskii, T F Shamsutdinov, D V Chachkov, A G Shamov // Journal of Molecular Structure (Theochem) - 2004 - V 686 - P 185-192
- 3 Шамсутдинов, Т Ф Изучение строения молекул и газофазного радикального распада нитроэфиров алифатических спиртов с использованием кваптовохимических методов / Т Ф Шамсутдинов, Д В Чачков, А Г Шамоу, Г М Храпковский // Известия вузов Химия и химическая технология - 2006 - Т 49 - Вып 9 - С 38-40
- 4 Шамсутдинов, Г Ф Конкуренция радикального и молекулярного механизмов термического разложения О- и N-нитросоединений / Г Ф Шамсутдинов, Е А Мазилоу, Д В Чачков Д В // XVIII Международная конференция "Магематические методы в технике и технологиях" Сборник трудов - Казань, 2005 - Т 9 - С 65-70
- 5 Шамсутдинов, Г Ф Влияние строения молекул на энергию активации газофазного радикального распада нитроэфиров алифатических спиртов / Т Ф Шамсутдинов, Д В Чачков, А Г Шамоу, Г М Храпковский // Вестник Казанского технологического университета - Казань, 2002 - № 1-2 - С 37-44
- 6 Шамсутдинов, Т Ф Теоретическое изучение механизма газофазного мономолекулярного распада нитроэфиров / Т Ф Шамсутдинов, Д В Чачков, А Г Шамоу, Г М Храпковский // IX Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем" Сборник статей - Уфа-Казань-Москва-Йошкар-Ола, 2002 - Том 2 - С 281-284
- 7 Шамсутдинов, Т Ф Конкуренция радикального и молекулярного механизмов в процессе термического разложения нитроэфиров алифатических спиртов / Т Ф Шамсутдинов, Д В Чачков, А Г Шамоу, Г М Храпковский // X Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем" Сборник статей - Казань, 2003 - Часть 3 - С 237-240
- 8 Мазилоу, Е А Влияние молекулярной структуры на энергию активации реакций мономолекулярного распада первичных N-нитросоединений / Е А Мазилоу, Е И Кондрагьева, Т Ф Шамсутдинов, А Г Шамоу, Г М Храпковский // XII Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем" Сборник статей - Йошкар-Ола-Уфа-Казань-Москва, 2005 - Часть 2 - С 22-25
- 9 Шамсутдинов, А Ф Влияние загорженного вращения функциональных групп на величину предэкспоненциального множителя реакций газофазного мономолекулярного распада некоторых С- и О-нитросоединений / А Ф Шамсутдинов, Д В Чачков, Т Ф Шамсутдинов, А Г Шамоу, Г М Храпковский // Вестник Казанского технологического университета - Казань, 2004 - № 1-2 - С 31-36
- 10 Храпковский, Г М Теоретическое изучение влияния строения молекул на изменение предэкспоненциального множителя реакций газофазного распада некоторых С- и О-нитросоединений / Г М Храпковский, А Ф Шамсутдинов, Д В Чачков, Г Ф Шамсутдинов, А Г Шамоу // XI Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем" Сборник статей - Москва, 2004 - Часть 2 - С 73-77

- 11 Шамсутдинов, А Ф Влияние молекулярной структуры на изменение предэкспоненциального множителя газофазного распада нитроэфиров алифатических спиртов / А Ф Шамсутдинов, Т Ф Шамсутдинов, Г М Храпковский, А Г Шамо в // XIII Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем" Сборник статей - Уфа, 2006 - Часть 2 - С 399-402
- 12 Шамсутдинов, Т Ф Теоретическое изучение нерадикальных механизмов мономолекулярного распада нитроэфиров алифатических спиртов в газовой фазе / Т Ф Шамсутдинов, Д В Чачков, А Г Шамо в, Г М Храпковский // Вестник Казанского технологического университета - Казань, 2002 - № 1-2 - С 24-28
- 13 Шамсутдинов, Т Ф Теоретическое изучение механизма газофазного элиминирования азотистой кислоты из алифатических С- и О-нитросоединений / Т Ф Шамсутдинов, Д В Чачков, Е В Николаева, А Г Шамо в, Г М Храпковский // Вестник Казанского технологического университета - Казань, 2003 - № 2 - С 27-33
- 14 Khrapkovskii, G M Structure of a transient state and kinetic parameters of gas phase reaction of eliminations HNO_2 C-, N-, O-nitrocompounds / G M Khrapkovskii, Y A Mazilov, D V Chachkov, A G Shamov, T F Shamsutdinov, A F Shamsutdinov // 10th V A Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry Book of abstracts - Kazan, 2006 - P 51
- 15 Шамсутдинов, Т Ф Теоретическая оценка энергий диссоциации связей нитроэфиров β -D-глюкозы / Т Ф Шамсутдинов, Д В Чачков, Е В Николаева, А Г Шамо в, Г М Храпковский // Вестник Казанского технологического университета - Казань, 2004 - № 1-2 - С 24-27
- 16 Шамсутдинов, Т Ф Влияние строения молекул на изменение прочности связей нитроэфиров β -D-глюкозы / Т Ф Шамсутдинов, Д В Чачков, Е В Николаева, А Г Шамо в, Г М Храпковский // XI Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем" Сборник статей - Москва, 2004 - Часть 2 - С 87-90
- 17 Шамсутдинов, Т Ф Влияние строения молекул на изменение прочности связей нитроэфиров β -D-глюкозы / Т Ф Шамсутдинов, Д В Чачков, Е В Николаева, А Г Шамо в, Г М Храпковский // XI Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем" Сборник тезисов - Москва - Йошкар-Ола - Уфа - Казань, 2004 С 277
- 18 Чачков, Д В Теоретическое изучение механизма термического разложения нитратов целлюлозы / Д В Чачков, Т Ф Шамсутдинов, А Ф Шамсутдинов, А Г Шамо в, Г М Храпковский // XIII Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем" Сборник тезисов - Уфа - Казань - Москва - Йошкар-Ола, 2006 - С 273
- 19 Шамсутдинов, А Ф Влияние молекулярной структуры на изменение предэкспоненциального множителя реакций газофазного элиминирования азотистой кислоты из нитроалканов / А Ф Шамсутдинов, Т Ф Шамсутдинов, Д В Чачков, А Г Шамо в, Г М Храпковский // Вестник Казанского технологического университета - Казань, 2005 - № 2 - Часть 2 - С 14-19
- 20 Чачков, Д В Теоретическое изучение влияния строения молекул на изменение барьера внутреннего вращения нитрогруппы для некоторых С-нитросоединений / Д В Чачков, А Ф Шамсутдинов, Т Ф Шамсутдинов, А Г Шамо в, Г М Храпковский // XI Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем" Сборник статей - Йошкар-Ола-Уфа-Казань-Москва, 2005 - Часть 2 - С 304-307

Заказ № *143*

Гираж 80 экз

Оффсетная лаборатория Казанского государственного
технологического университета,
420015, Казань К Маркса, 68