

УДК 536.66:541.28:541.369:541.394:547.232

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НИТРОАЛКАНОВ НА МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКУ ИХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ*

© 2006 г. В. Г. Киселев, Н. П. Грицан

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Российской академии наук
Новосибирский государственный университет

Поступила в редакцию 07.04.2006

Методами B3LYP/6-311G(d,p) и MP2(full)/6-31G(d) (в рамках процедуры G3) оптимизированы геометрии нитро-, динитро-, тринитрометана и нитроэтана, некоторых промежуточных продуктов их распада и локализованы переходные состояния для некоторых первичных реакций термоллиза (диссоциации и изомеризации) этих соединений. Теплоты реакций рассчитаны методами G3 и B3LYP/6-311G(d,p). Константы скорости в пределе высоких давлений рассчитаны в диапазоне температур от 300 до 2000 К по теории переходного состояния или ее вариационного аналога. Согласно проведенным расчетам, первичной стадией термоллиза нитропроизводных метана является реакция радикального распада, следующей по величине энергии активации – изомеризация нитропроизводных метана в соответствующие аци-формы. Установлено, что изомеризация нитроалканов в аци-форму может эффективно катализироваться водой.

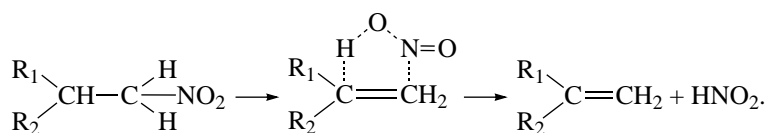
Алифатические нитросоединения представляют значительный интерес для синтеза высокоэнергетических материалов и окислителей для ракетных топлив. Например, одним из предложенных недавно перспективных окислителей является нитроформат гидразина [1–3]. Отметим, что проблема замены перхлората аммония на не содержащий хлора окислитель очень актуальна в связи с задачей снижения экологического ущерба от запусков твердотопливных ракет.

В связи с этим исследование термического разложения алифатических нитросоединений представляет значительный интерес. К настоящему времени накоплен достаточно богатый экспериментальный материал по этим реакциям. Например, в обзоре [4] приведены экспериментально полученные кинетические параметры процессов разложения в газовой фазе (энергии активации и

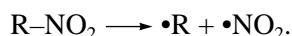
предэкспоненциальные множители) для более чем 80 различных моно- и полинитроалканов.

Наиболее важными, определяющими весь дальнейший кинетический механизм разложения являются первичные реакции. Известно, что газофазное разложение нитроалканов в зависимости от строения молекулы может происходить по нескольким конкурирующим механизмам [4]. Термоллиз нитроалканов (R–NO₂) может начинаться либо с реакции распада по молекулярному или радикальному механизму, либо с изомеризации в нитрит (R–ONO) или аци-форму (R'–NOOH) с их последующим распадом.

Молекулярный механизм заключается в концертном элиминировании азотистой кислоты HNO₂ через пятичленное переходное состояние



Радикальный механизм реализуется посредством разрыва связи C–N с образованием свободных радикалов.

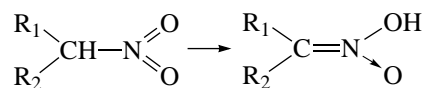


По первому механизму могут разлагаться нитроалканы, имеющие атом водорода в α-положении к нитрогруппе, например нитроэтан C₂H₅(NO₂). Для производных метана и нагруженных нитрогруппами соединений преобладает второй механизм

[4]. В частности, для простейшего нитроалкана, нитрометана (НМ), энергия разрыва связи разными авторами оценивается от 54.4 до 59.8 ккал/моль [4–6], в то время как для нагруженного нитрогруппами тринитрометана $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ энергия активации процесса термоллиза, которая должна быть близка к энергии связи C–N, заметно ниже и равна около 42 ккал/моль [7].

Однако при термоллизе одновременно могут протекать несколько реакций, а в эксперименте обычно изучается брутто-процесс, например регистрируется изменение давления. Известно, что существенный вклад в газофазный распад нитроалканов может вносить гетерогенная реакция на поверхности, что приводит к разбросу литературных данных [8]. Таким образом, приводимые в литературе экспериментальные константы скорости различных реакций зачастую описывают не элементарный акт, а брутто-процесс, в результате чего иногда возникают противоречия между результатами разных авторов.

Например, при рассмотрении механизма горения НМ принимается, что первичная стадия распада – это разрыв C–N связи [4, 9, 10]. В то время как эксперименты по многофотонной диссоциации НМ [11, 12] указывают на то, что следует также учитывать возможность изомеризации в метилнитрит CH_3ONO , который затем распадется. Кроме того, в некоторых случаях существенный вклад может вносить реакция изомеризации в аци-форму, которая, как будет показано ниже, эффективно катализируется водой:



Определить вклад различных реакций в механизм разложения, а также проследить зависимость констант скорости элементарных реакций от структуры соединений можно с помощью теоретических расчетов. В связи с бурным прогрессом вычислительной техники в последнее время стали доступными квантовохимические расчеты высокого уровня, которые дают достаточную информацию (величины активационных барьеров, частоты нормальных колебаний и т.д.) для вычисления констант скорости элементарных реакций.

В последние 10–15 лет были созданы сложные многоуровневые теоретические процедуры, например G1–G3 [13–15], позволяющие рассчитывать такие свойства, как теплоты образования, высоты потенциальных барьеров, тепловые эффекты реакций с точностью, близкой к экспериментальной (~1–2 ккал/моль). К сожалению, многоуровневые квантовохимические расчеты могут быть проведены только для небольших молекул, число атомов (за исключением H) в которых не превышает десяти.

В литературе имеется несколько работ, посвященных теоретическому изучению мономолекулярных газофазных реакций распада и изомеризации моонитрозамещенных аналогов метана [16–19], этана и пропана [20]. Работы по расчету свойств динитроалканов в литературе отсутствуют, первичные стадии при термическом разложении тринитрометана $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ рассмотрены в [21].

Наибольшее количество работ посвящено теоретическому исследованию реакций простейшего из нитроалканов – нитрометана [16–19]. Тем не менее на сегодняшний день остается принципиальное расхождение между теорией и оценками, проведенными на основании экспериментов по многофотонной диссоциации. Расчеты показывают, что барьер изомеризации в метилнитрит примерно на 5 ккал/моль выше энергии связи C–N [17], а из анализа данных по многофотонной диссоциации сделан противоположный вывод, что барьер изомеризации примерно на 6–7 ккал/моль ниже [11].

Хотя, как отмечено выше, в литературе имеется ряд работ по теоретическому рассмотрению первичных стадий разложения некоторых нитроалканов, они выполнены с использованием различных квантовохимических методов, в связи с чем сравнение результатов различных авторов затруднено. Поэтому теоретическое исследование первичных элементарных стадий при термоллизе характерных представителей нитрозамещенных алканов (моно-, ди-, тринитрометана и нитроэтана) с использованием единого квантовохимического подхода с целью установления связи механизма разложения и констант скоростей первичных стадий со строением нитроалканов является актуальным. Дополнительной задачей данной работы является также тестирование точности используемых методик расчета на системах, для которых имеются наиболее достоверные экспериментальные данные.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчеты теплового эффекта реакций и других термодинамических характеристик, например свободной энергии Гиббса, а также барьеров (энтальпий активации при 0 K) реакций проводили одним из наиболее точных на сегодняшний день методов – G3 [15]. Методика G3 является довольно затратной в плане вычислительных ресурсов, и для сложных систем (содержащих более 10–12 атомов, за исключением H) она неприменима. С целью тестирования точности методов теории функционала плотности и возможности их применения для расчета свойств более сложных систем тепловые эффекты и энтальпии активации были рассчитаны также методом B3LYP/6-311G(d,p) [22, 23]. Все вычисления были проведены с использованием пакета программ GAUSSIAN98 [24].

Для уточнения природы стационарных точек на ППЭ (минимум или переходное состояние) проводили расчет собственных значений матрицы вторых производных – матрицы Гессе. Для проверки того, какие структуры связывают полученные переходные состояния, выполнены расчеты координаты реакции по стандартной процедуре IRC.

Термодинамические потенциалы, такие как внутренняя энергия (U), энтальпия (H) и свободная энергия Гиббса (G) реагентов, продуктов и переходных состояний в газе при давлении $P = 1$ атм и различных температурах рассчитывали по стандартным формулам статистической физики с использованием расчетных значений колебательных частот и моментов инерции молекул.

В отдельных случаях мы рассчитывали температурные зависимости констант скорости мономолекулярных реакций распада или изомеризации в пределе высоких давлений с помощью теории переходного состояния:

$$k_{\infty}(T) = \alpha \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}(T)}{kT}\right), \quad (I)$$

где α – статистический фактор (число эквивалентных реакционных каналов), ΔG^{\ddagger} – свободная энергия активации в стандартном состоянии.

В случае, когда на сечении поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль координаты реакции (s) не имеется активационного барьера, что характерно для реакций распада молекул на радикалы или для обратной реакции рекомбинации радикалов, применяли каноническую вариационную теорию переходного состояния [25]. Согласно этой теории, за переходное состояние принимается точка s^{\ddagger} на сечении ППЭ вдоль координаты реакции, в которой достигается максимальная величина свободной энергии активации $\Delta G^{\ddagger}(T, s)$:

$$\Delta G^{\ddagger}(T) = \max_s(\Delta G^{\ddagger}(T, s)). \quad (II)$$

Для получения температурной зависимости константы скорости реакции проводили расчет по формуле (I) для серии температур в интервале 298–2000 К с шагом 250 К. Полученные зависимости затем были аппроксимированы уравнением Аррениуса

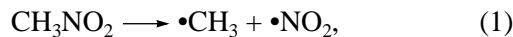
$$k = A \exp(-E_a/RT). \quad (III)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Первичные реакции распада нитрометана

Нитрометан (CH_3NO_2 , НМ) является простейшим представителем нитроалканов, и поэтому его реакции изучены наиболее подробно. При экспериментальном изучении и моделировании [10] процессов горения НМ радикальный распад (1) обычно считается первой стадией термолиза. Экспери-

менты по многофотонной диссоциации НМ [11, 12], однако, показывают, что с процессом (1) может конкурировать реакция (2) изомеризации в метилнитрит $\text{CH}_3(\text{ONO})$, который затем распадается на CH_3O и NO . Более того, согласно оценкам работы [11] с использованием теории РПКМ [25], барьер изомеризации НМ в метилнитрит лежит ниже энергии диссоциации связи почти на 6 ккал/моль. Наряду с вышеперечисленными процессами, также возможна изомеризация НМ в аци-форму $\text{CH}_2\text{N}(\text{O})\text{OH}$ (3).



Изучению данных процессов, и прежде всего конкуренции реакций (1) и (2), посвящено большое количество теоретических работ. Ранние исследования (например, [18, 19]) проводили либо методами достаточно низкого уровня, либо с использованием небольших базисных наборов, поэтому точность этих результатов вызывает сомнения. Однако в последние годы были проведены расчеты с использованием современных методик высокого уровня и достаточно обширных базисных наборов [16, 17]. Тем не менее эти работы не снимают приведенного выше противоречия. Например, в [17] с помощью расчетов различными методами высокого уровня (такими как CCSD(T) и CASSCF(10, 10)) показано, что барьер реакции (2) по меньшей мере на 6 ккал/моль выше теплоты реакции (1). Расчеты методом G2MP2//B3LYP/6-311++G(2d,2p) [16] предсказывают, что барьер реакции (2) выше на 2.7 ккал/моль.

Мы также провели расчеты данных процессов в едином ключе с изучением реакций других нитропроизводных метана для того, чтобы иметь возможность сравнивать результаты, полученные для разных нитропроизводных алканов. Кроме того, необходимо было сравнить данные расчетов выбранными нами методами (G3 и B3LYP) с результатами, полученными при использовании других современных методик, а также с имеющимися экспериментальными данными.

Оптимизация геометрии реагентов и продуктов была проведена методами MP2 (в рамках методики G3) и B3LYP/6-311G(d,p); в тех случаях, когда для реакции характерно наличие активационного барьера, были локализованы переходные состояния. Далее с использованием полученных значений электронной энергии и частот нормальных колебаний были рассчитаны теплоты реакций и величины активационных барьеров.

Реакция (1) представляет собой радикальный распад молекулы, поэтому, как и следовало ожидать, активационный барьер для нее отсутствует. При движении вдоль координаты реакции электронная энергия (рассчитанная неограниченным

методом с использованием процедуры guess = mix) монотонно приближается к суммарной энергии двух радикальных фрагментов. Реакция изомеризации (2) и (3) отвечает энергетические барьеры на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), что находится в соответствии с общими представлениями. Соответствующие расчетные значения энтальпии реакций (1)–(3) и барьеров реакций (2) и (3) приведены в таблице.

Из таблицы видно, что реакция (2) характеризуется высоким барьером, который заметно выше энтальпии реакции (1). Это хорошо согласуется с представлениями о том, что именно реакция (1) является первичной при термическом разложении НМ [10]. Однако, как уже упоминалось выше, это противоречит выводам работы по многофотонной диссоциации НМ [11]. Отметим, что энтальпия реакции (1), предсказанная методом G3 (таблица), находится в согласии с данными, полученными другими наиболее точными квантово-химическими методами (60 ± 2 ккал/моль [17]). Метод V3LYP при этом занижает энтальпию реакции (1), однако приводит к значениям энтальпии и барьера реакции (2), очень близким к предсказанным методом G3.

Энергию активации и предэкспоненциальный множитель реакции (1) рассчитали, исходя из представлений канонической вариационной теории переходного состояния [25]. Для этого при различных температурах в интервале 298–2000 К находили максимум на сечении поверхности свободной энергии Гиббса, как описано ранее [21]. Рассчитанная по формулам (I)–(III) температурная зависимость константы скорости реакции (1) приведена на рис. 1. Определенные из этой зависимости величины энергии активации и предэкспоненциального множителя составляют $E_a = 60.03 \pm 0.05$ ккал/моль и $A = 10^{15.44 \pm 0.02} \text{ c}^{-1}$ соответственно. Расчетная энергия активации очень хорошо согласуется с экспериментально измеренной энергией активации термического разложения НМ – 58.4 [5] и 59.8 ккал/моль [6], а расчетное значение A в свою очередь согласуется с величиной, принятой в литературе для простых реакций диссоциации C–N связи $A = 10^{15.6} \text{ c}^{-1}$ [11].

На рис. 2 приведена геометрия переходного состояния реакции (2), рассчитанная как методом V3LYP, так и методом MP2 (в рамках методики G3). Видно, что результаты расчетов двумя методами несколько различаются, метод V3LYP приводит к более “рыхлому” переходному состоянию, т.е. длины разрываемой и вновь образуемой связи получаются длиннее на 0.1–0.14 Å. Отметим, что длины связи в переходном состоянии, рассчитанные методами CCSD(T)/cc-pVDZ и CASSCF(10, 10)/cc-pVTZ [17], близки к приведенным на рисунке 2.

Рассчитана также температурная зависимость константы скорости реакции (2) в пределе высо-

Активационные барьеры реакций (1)–(11) и энтальпии этих реакций при 0 К, рассчитанные методами G3 и V3LYP/6-311G(d,p)

Реакция	Метод G3		Метод V3LYP/6-311G(d,p)	
	$\Delta H_{0\text{K}}^{\text{реак}}$	$\Delta H_{0\text{K}}^{\neq}$	$\Delta H_{0\text{K}}^{\text{реак}}$	$\Delta H_{0\text{K}}^{\neq}$
1	58.2 62.3 ^a 63.0 ^b 59.9 ^b		52.6	–
2	2.2	66.8 66.2 ^a 69.0 ^b	1.3	66.0
3	14.6	63.8	14.1	61.5
4	49.0	–	40.6	–
5	–8.1	62.7	–9.4	60.6
6	10.2	55.7	4.7	52.2
7	49.5 ^г	–	35.4	–
8	–11.1 ^г	59.2 ^г	–13.3	58.6
9	15.9 ^г	51.4 ^г	10.0	47.1
10	19.0	47.4	17.2 17.2 ^д	42.3 42.0 ^д
11	60.4	–	52.7 53.8 ^д	–
12	2.1	63.4	1.7 1.9 ^д	62.1 64.5 ^д
13	11.5	62.9	11.2 9.9 ^д	60.5 59.8 ^д

Примечание. Все величины – в ккал/моль.

^a Данные расчетов методом G2M [17].

^b Данные расчетов методом CCSD(T)/cc-pVTZ [17].

^в Данные расчетов методом MRCISD [17].

^г Данные расчетов методом G2 [21].

^д Данные расчетов методом V3LYP/6-311 + G(3df,2p) [20].

ких давлений. Полученные на основании расчетов методом G3 величины параметров E_a и A равны соответственно 68.0 ± 0.1 ккал/моль и $10^{13.70 \pm 0.04} \text{ c}^{-1}$.

Кроме первичных реакций (1)–(3) мы рассмотрели также реакции распада первичных продуктов реакций (2) и (3) – CH_3ONO и $\text{CH}_2=\text{N}(\text{O})\text{OH}$. На рис. 3 приведены стационарные точки на ППЭ, соответствующие этим превращениям.

Таким образом, расчеты методом G3 и V3LYP так же, как и данные работ [16, 17], предсказывают, что первичной реакцией термического разложения НМ в соответствии с общепринятым механизмом является радикальный распад (реакция 1). Барьер реакции (3) заметно выше, причем аци-форма, скорее всего, будет распадаться также по радикальному механизму. Еще больший барьер имеет реакция

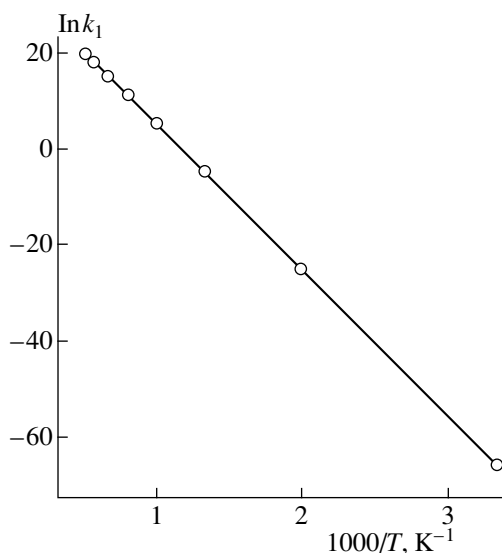


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции (I) в пределе высоких давлений от температуры в координатах закона Аррениуса.

(2). При этом продукт этой реакции метилнитрит может распадаться как по радикальному, так и по молекулярному механизму (рис. 3).

Природа расхождений между наиболее точными расчетами и общепринятыми представлениями о механизме термоллиза НМ [4], с одной стороны, и оценками, сделанными на основе анализа данных по многофотонной диссоциации [11] – с другой, пока не ясна. В [17] предполагается, что это может быть вызвано использованием неправильных величин предэкспоненциальных множителей констант скорости реакций (1) и (2), взятых авторами [11] из работы [18]. Однако рассчитанные нами в данной работе величины практически совпадают с использованными в [11]. Таким образом, для решения данного вопроса нужны дополнительные эксперименты.

Реакция (3) представляет особый интерес, так как она эффективно катализируется водой и может играть существенную роль при термоллизе НМ в жидкой фазе или при разложении на поверхности. Катализируемая водой миграция атома водорода – это достаточно распространенный процесс (см., например, [26]). Проведенные нами расчеты показывают, что НМ образует комплекс с молекулой воды, теплота образования которого составляет по данным G3 около -4 ккал/моль, что характерно для комплексов с водородной связью. Геометрия комплекса НМ с водой и переходного состояния его превращения в комплекс воды с аци-формой приведены на рис. 4. Барьер реакции изомеризации (3) понижается в комплексе с водой значительно: на 19.9 ккал/моль, по данным метода G3, и на 24.3 ккал/моль, согласно V3LYP расчетам.

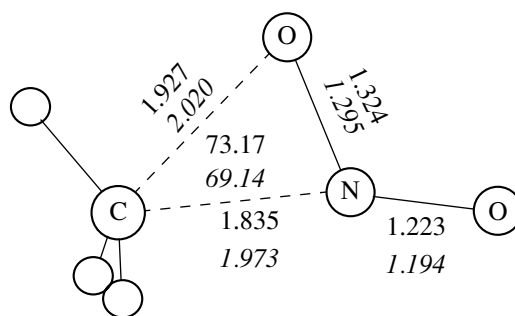
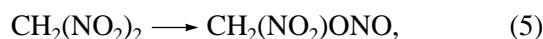
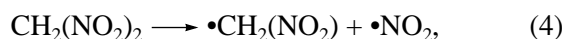


Рис. 2. Рассчитанные методом G3 и V3LYP/6-311G(d,p) (курсив) длины связей (в ангстремах) и углы (в градусах) в переходном состоянии реакции изомеризации нитрометана в метилнитрит (2).

2. Первичные реакции распада динитрометана

Для динитрометана ($\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$, ДНМ) также рассчитаны барьеры и энтальпии трех первичных реакций (4)–(6) и приведены в таблице.



Из таблицы видно, что введение второй нитрогруппы значительно понижает энтальпию реакции радикального распада (на 9.2 ккал/моль, по данным метода G3, и на 12 ккал/моль, согласно V3LYP расчетам). Столь же значительно уменьшается барьер реакции изомеризации в аци-форму (реакции (3) и (6)). Барьер реакции изомеризации в метилнитрит уменьшается не столь существенно (табл.). Стоит отметить, что образование аци-формы для ДНМ стало еще более выгодным процессом по отношению к изомеризации в нитрит (соответствующий барьер стал ниже на 7 ккал/моль ниже), чем для НМ, для которого он был ниже на 3 ккал/моль. Таким образом, при термоллизе динитрометана, как и в случае НМ, доминирует радикальный распад (гомолитическая диссоциация по связи C–N).

Изомеризация ДНМ также может катализоваться водой. Энтальпия образования комплекса $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ составляет при 0 К -6.0 и -7.1 ккал/моль, по данным расчетов методами G3 и V3LYP соответственно. Энтальпия активации последующей реакции изомеризации комплекса при 0 К (барьер реакции) равна 40.2 (G3) или 30.9 ккал/моль (V3LYP), что практически совпадает с данными для реакции НМ. Таким образом, процесс (6) может катализоваться молекулами H_2O и протекать очень эффективно на поверхности и в растворе в присутствии следов воды.

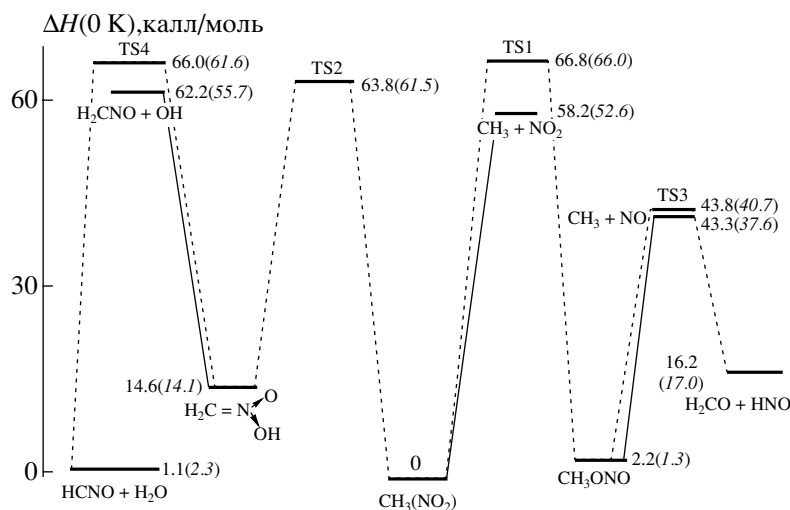


Рис. 3. Некоторые стационарные точки на поверхности потенциальной энергии для превращения нитрометана. Расчеты проведены методами G3 и B3LYP/6-311G(d,p) (в скобках, курсив).

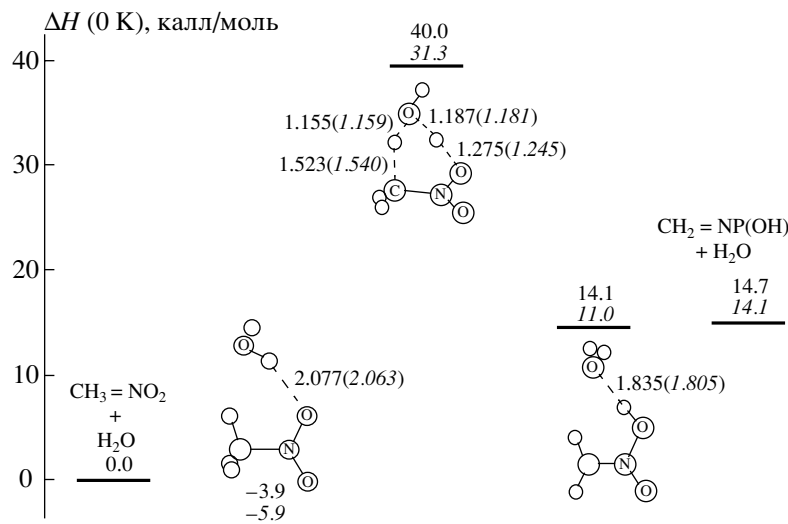
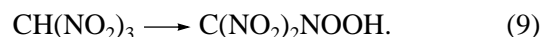


Рис. 4. Стационарные точки на поверхности потенциальной энергии для превращения нитрометана в аци-форму в присутствии воды. Длины связей (в ангстремах) в комплексах нитрометана и его аци-формы с водой и в переходном состоянии рассчитаны методом G3 и B3LYP/6-311G(d,p) (курсив).

3. Первичные реакции распада тринитрометана

Первичные стадии термического распада тринитрометана (нитроформ, ТНМ) (7) и (8) подробно рассмотрены в [21]. Как и в случае НМ и ДНМ, преобладает радикальный распад с элиминированием радикала NO₂, энтальпия этой безбарьерной реакции при 0 К составляет 49.5 ккал/моль (табл.), что значительно ниже энтальпии реакции (1) и практически совпадает с энтальпией реакции (4). Следует отметить, что экспериментальная энергия активации термолита ТНМ оказалась заметно ниже – 42.4 ккал/моль [7].

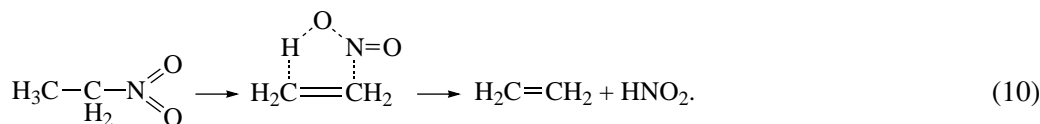


Имеющая важное значение реакция (9) ранее не рассматривалась [21]. Согласно расчетам (табл.), энтальпия активации реакции (9) составляет величину 51.4 ккал/моль. Таким образом, для тринитрометана радикальный распад и изомеризация в аци-форму должны иметь близкие энергии активации. Тем не менее ввиду большей величины предэкспоненциального множителя в константе скорости [21] радикальный распад, по видимому, будет доминировать. При этом активационный барьер изомеризации в нитрит лежит выше почти на 10 ккал/моль.

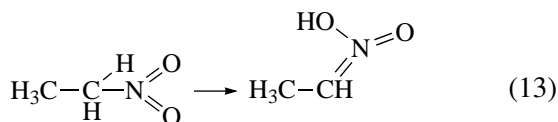
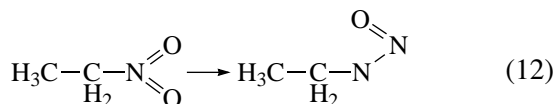
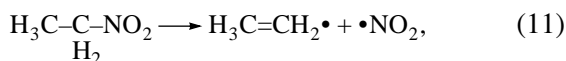
В жидкой фазе, а также на поверхности, может иметь место катализ водой. Энтальпия образования комплекса ТНМ с H_2O составляет -8.5 ккал/моль при 0 К (метод ВЗЛҮР). Барьер реакции изомеризации комплекса равен 28.9 ккал/моль, по данным расчетов методом ВЗЛҮР, что близко к аналогичным значениям для НМ и ДНМ.

4. Термолиз нитроэтана

В случае нитроэтана (НЭ) механизм распада коренным образом меняется. Установлено, что в отличие от нитрозамещенных аналогов метана, для которых характерна гомолитическая диссоциация связи $C-N$, в случае нитроэтана лимитирующей является реакция молекулярного распада (10), проходящая через пятичленное переходное состояние:



Энтальпия активации данной реакции при 0 К составляет 47.4 ккал/моль (метод G3), в то время как энтальпия реакции (11) и барьеры процессов (12) и (13) превышают 60 ккал/моль (табл.):



Полученные результаты находятся в неплохом согласии как с экспериментальными данными [11, 26], так и с недавними теоретическими расчетами методом ВЗЛҮР/6-311 + G(3df,2p) [20]. Следует отметить, что использование существенно большего базиса [20] не привело к заметному изменению величин, рассчитываемых методом ВЗЛҮР. Экспериментальные величины энергии активации термолиза НЭ варьируются от 45 [27] до 46 ккал/моль [11] и хорошо согласуются с величиной барьера реакции (10), рассчитанной нами методом G3, что подтверждает предложенный ранее механизм термолиза НЭ [4].

На основе анализа данных по многофотонной диссоциации НЭ в пучках авторы работы [11] получили также оценку энергии связи $C-N$, которая оказалась равна 56.4 ккал/моль, что несколько ниже рассчитанной нами методом G3 – 60.4 ккал/моль, но выше результата расчета методом ВЗЛҮР – 52.7 ккал/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, согласно проведенным расчетам и в соответствии с предложенными ранее механизмами термолиза [4] нитрозамещенных производных метана, первичной стадией является реакция радикального распада. Как и следовало

ожидать, согласно данным расчетов с использованием наиболее точной на сегодняшний день методики G3, с увеличением числа NO_2 -групп энергия связи $C-N$ уменьшается от 58.2 ккал/моль в нитрометане (НМ) до 49.5 ккал/моль в тринитрометане (ТНМ). При этом экспериментальная энергия активации термолиза НМ прекрасно согласуется с расчетным значением энергии активации радикального распада. В случае тринитрометана экспериментальное значение энергии активации оказалось заметно ниже расчетного.

Согласно расчетам, следующей по величине энергии активации является изомеризация нитропроизводных метана в соответствующие аци-формы, барьер которой также заметно снижается по мере увеличения числа NO_2 -групп – от 63.8 ккал/моль для НМ до 51.4 ккал/моль в ТНМ. В то же время барьер изомеризации в нитрит меняется весьма незначительно (от 66.8 ккал/моль в случае нитрометана до 59.2 ккал/моль для нитроформа). Таким образом, по мере роста количества NO_2 -групп роль изомеризации в нитрит падает, в то время как активационный барьер изомеризации в аци-форму приближается к энергии разрыва $C-N$ связи. Тем не менее радикальный распад должен преобладать за счет большей величины предэкспоненциального множителя константы скорости реакции распада по сравнению с таковым для реакции изомеризации в аци-форму.

Установлено, что изомеризация в аци-форму может очень эффективно катализироваться водой. Поэтому эта реакция может играть важную роль при изучении химии данных веществ в жидкой фазе. Она может объяснить, например, существенное влияние поверхности на термическое разложение ТНМ [8]. Энтальпия образования комплексов нитропроизводных метана с водой возрастает по мере увеличения количества нитро-групп от -5.9 ккал/моль для НМ до -8.5 ккал/моль для ТНМ (метод ВЗЛҮР). Активационный барьер последующей изомеризации изменяется в ряду НМ – ТНМ весьма незначительно и составляет около 40 ккал/моль (G3). Следует отметить, что в дан-

ном случае расхождение между результатами ВЗЛУР и G3 расчетов весьма существенно и составляет около 10 ккал/моль для НМ и ДНМ.

При переходе от нитрозамещенных аналогов метана к этану появляется возможность нового молекулярного канала реакции – распада на этилен и азотистую кислоту. При этом барьер молекулярного канала распада примерно на 13–16 ккал/моль ниже энтальпии реакции радикального распада и барьеров реакций изомеризации. Однако следует отметить, что при очень высоких температурах (≥ 2000 К) константа скорости радикального канала распада (11) за счет большей величины предэкспонента может сравниться с константой скорости реакции молекулярного распада (10).

Сравнение теоретически рассчитанных и экспериментальных величин показывает, что метод G3, как и ожидалось, с точностью $\sim(1-2)$ ккал/моль воспроизводит экспериментальные величины. Исключение составляет энергия активации термолиза ТНМ. Метод ВЗЛУР/6-311G(d,p), несмотря на верную передачу качественной картины, систематически недооценивает величины энергетических барьеров (расхождение с G3 достигает ~ 5 ккал/моль).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Louwers J., van der Heijden A.E.D.M. EP 0 959 085. 1998.
2. Schoyer H.F.R., Welland-Veltmans W.H.M., Louwers J. et al. // J. Propulsion and Power. 2002. V. 18. № 1. P. 131.
3. Schoyer H.F.R., Welland-Veltmans W.H.M., Louwers J. et al. // J. Propulsion and Power. 2002. V. 18. № 1. P. 138.
4. Назин Г.М., Манелис Г.Б. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 4. С. 327.
5. Заслонко И.С., Петров Ю.П., Смирнов В.Н. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. С. 353.
6. Glanzer K., Troe J. // Helvetica Chimica Acta. 1972. V. 55. P. 2884.
7. Назин Г.М., Манелис Г.Б., Дубовицкий Ф.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 1035.
8. Дубихин В.В., Назин Г.М., Манелис Г.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 1412.
9. Zhang Y.-X., Bauer S.H. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 8717.
10. Melius C.F. // J. Physique IV. 1995. V. 5. C4-535.
11. Wodtke A.M., Hintsa E.J., Lee Y.T. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 3549.
12. Петров А.К., Чесноков Е.Н., Горелик С.Р., Штрауб К.Д. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1998. С. 739.
13. Pople J.A., Head-Gordon M., Fox D., Raghavachari K., Curtiss L.A. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 5622.
14. Curtiss L.A., Raghavachari K., Trucks G.W., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 7221.
15. Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Rassolov V., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 7764.
16. Hu W.-F., He T.-J., Chen D.-M., Liu F.-C. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 7294.
17. Nguen M.T., Le H.T., Hajgato B. et al. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 4286.
18. Dewar M.J.S., Ritchie J.P. // J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 1031.
19. McKee M.L. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 7365.
20. Denis P., Ventura O., Le H.T., Nguyen M.T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 1730.
21. Киселев В.Г., Зарко В.Е., Грицан Н.П. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 3. С. 357.
22. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
23. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B 1988. V. 37. P. 785.
24. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 98. Revision A.6. Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc., 1998.
25. Holbrook K., Pilling M., Robertson S. Unimolecular reactions. Chichester: Wiley, 1996.
26. Melius C.F. Chemistry and physics of energetic materials / Ed. Bulusu S.N. Netherlands: Kluiver academic publishers, 1990. P. 21.
27. Benson S.W., O'Neal H.E. // Kinetic data on gas phase unimolecular reactions, Natl. Stand. Ref. Data Ser. Washington, DC: National Bureau of Standards, 1970.