

В предыдущих статьях настоящей серии [1-3] мы подробно рассмотрели некоторые общие закономерности различных альтернативных механизмов термического распада нитротолуолов, а также более подробно обсудили особенности протекания реакций образования аци-форм для нитротолуолов, имеющих водородсодержащий заместитель в орто-положении к нитрогруппе, и нитро-нитритной перегруппировки. Сравнительно недавно начали исследовать новый интересный молекулярный механизм распада ароматических нитросоединений, связанный с изомеризацией нитроаренов в бициклические интермедиаты [4-7]. В данном сообщении рассмотрены следующие процессы замещенных и изомерных нитротолуолов: (1) (2) где $R_1=CH_2$, $R_2=R_3=R_4=R_5=H$ для о-нитротолуола; $R_1=CH_2$, $R_2=R_3=R_4=H$, $R_5=NO_2$ для 2,3-динитротолуола; $R_1=CH_2$, $R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=NO_2$ для 2,4-динитротолуола; $R_1=CH_2$, $R_2=R_4=R_5=H$, $R_3=NO_2$ для 2,5-динитротолуола; $R_1=CH_2$, $R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=NO_2$ для 2,6-динитротолуола; $R_1=CH_2$, $R_3=R_4=H$, $R_2=R_5=NO_2$ для 2,4,6-тринитротолуола; (3) (4) где $R_1=CH_2$, $R_2=R_3=R_4=R_5=H$ для м-нитротолуола; $R_1=CH_2$, $R_2=R_3=R_4=H$, $R_5=NO_2$ для 2,3-динитротолуола; $R_1=CH_2$, $R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=NO_2$ для 2,5-динитротолуола; $R_1=CH_2$, $R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=NO_2$ для 3,4-динитротолуола; $R_1=CH_2$, $R_2=R_4=R_5=H$, $R_3=NO_2$ для 3,5-динитротолуола; (5) (6) где $R_1=CH_2$, $R_2=R_3=R_4=R_5=H$ для п-нитротолуола; $R_1=CH_2$, $R_2=R_3=R_4=H$, $R_5=NO_2$ для 2,4-динитротолуола; $R_1=CH_2$, $R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=NO_2$ для 3,4-динитротолуола; $R_1=CH_2$, $R_3=R_4=H$, $R_2=R_5=NO_2$ для 2,4,6-тринитротолуола. С учётом литературных данных [8-18] в качестве метода исследования был выбран метод функционала плотности B3LYP с набором базисных функций 6-31+G(2df,p). Для каждой нитрогруппы процессы бициклизации замещенных нитротолуолов могут иметь по два альтернативных варианта. Так, для нитрогруппы, находящейся во втором положении (при углероде C2) процесс бициклизации может протекать в вариантах (1) и (2), т.е. с участием соседних к углероду 2 углеродов 1 и 3 соответственно. Для нитрогруппы, находящейся при C3 - в вариантах (3) и (4) с участием углеродов 2 и 4. А для нитрогруппы, находящейся при C4 - в вариантах (5) и (6) с участием углеродов 3 и 5. В табл. 1 приведены энтальпии активаций и энтальпии реакций указанных выше процессов (1)-(6). Таблица 1 - Энтальпии активации ($DH^\ddagger$) и энтальпии реакций (DH_{reak}) реакций бициклизации (1)-(6) замещенных и изомерных нитротолуолов (кДж/моль) по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p)

Соединение	Процесс	$DH^\ddagger$	DH_{reak}
о-нитротолуол	(1)	247,2	221,7
	(2)	240,4	220,9
м-нитротолуол	(3)	256,2	231,2
	(4)	261,1	236,4
п-нитротолуол	(5)	257,4	238,9
	(6)	257,4	238,9
2,3-динитротолуол	(1)	232,7	195,8
	(2)	219,6	194,4
	(3)	232,4	199,0
	(4)	243,8	209,1
2,4-динитротолуол	(1)	231,7	213,8
	(2)	225,8	209,0
	(5)	244,8	227,9
	(6)	249,3	236,6
2,5-динитротолуол	(1)	250,6	220,6
	(2)	244,1	220,0
	(3)	257,9	229,1
	(4)	266,2	241,0
2,6-динитротолуол	(1)	221,3	196,5
	(2)	215,7	200,8
3,4-динитротолуол	(3)	232,9	196,2
	(4)	233,7	202,3
	(5)	227,1	202,1
	(6)	233,4	205,2
3,5-динитротолуол	(3)	240,6	221,8
	(4)	248,6	227,6

2,4,6-тринитротолуол (1) 207,3 187,8 (2) 203,4 189,0 (5) 239,3 225,6 (6) 239,3 225,6 Как показывает табл. 1, наиболее энергетически выгодно протекание процесса (2) для нитротолуолов, имеющих водородсодержащий заместитель в о-положении к нитрогруппе (о-нитротолуол, 2,3-, 2,4-, 2,5- и 2,6-динитротолуолы, 2,4,6-тринитротолуол); процесса (3) для соединений с м-расположением указанных групп (м-нитротолуол, 3,5-динитротолуол), и процесса (5) для соединений с их п-расположением (п-нитротолуол и 3,4-динитротолуол). Барьеры альтернативных процессов (2), (3) и (5) для реакций (1), (4) и (6), в которых бициклические интермедиаты образуются с участием атомов углерода C1 и C2, C3 и C4 и C4 и C5 соответственно, на 2-13 кДж/моль выше [1].

Таблица 2 - Геометрические параметры (длины связи в пм, углы в градусах) и энтальпии образования (кДж/моль) исходных молекул (Р), переходных состояний (ПС) и продуктов (ПР) реакции образования замещенных 6-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (1) нитроаренов, имеющих в о-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель Соединение C1C2 C2N5 N5O6 O6C1 DC2N5O6 DH°f,298 о-нитротолуол R1=CH3, R2=R3= R4=R5=H Р 140,6 147,4 122,6 282,7 118,2 91,8 ПС 147,5 134,9 136,2 181,4 101,5 339,0 ПР 149,5 132,5 147,3 149,3 94,6 313,5 2,3-динитротолуол R1=CH3, R2=R3= R4=H, R5=NO2 Р 139,8 148,1 121,8 300,9 116,8 113,0 ПС 147,4 136,5 134,7 185,3 102,1 345,7 ПР 149,8 133,0 147,2 148,7 94,3 308,9 2,4-динитротолуол R1=CH3, R2=R3= R5=H, R4=NO2 Р 140,7 147,8 122,5 283,5 117,8 80,4 ПС 147,7 136,2 135,3 179,8 100,8 312,1 ПР 149,4 133,5 145,2 150,4 94,8 294,2 2,5-динитротолуол R1=CH3, R2=R4= R5=H, R3=NO2 Р 140,5 147,8 122,4 284,0 117,8 81,6 ПС 147,2 135,4 136,0 181,2 101,3 332,1 ПР 149,4 132,6 148,2 148,4 94,2 302,1 2,6-динитротолуол R1=CH3, R3=R4= R5=H, R2=NO2 Р 140,5 147,8 122,4 286,9 117,8 100,5 ПС 148,1 136,2 134,7 181,2 101,2 321,8 ПР 150,0 133,2 145,6 149,2 94,7 297,1 2,4,6-тринитротолуол R1=CH3, R3=R5=H, R2= R4=NO2 Р 140,6 148,1 122,2 287,4 117,4 102,0 ПС 148,3 137,4 133,9 180,6 100,8 309,3 ПР 149,9 134,3 143,8 150,0 94,9 289,8

Таблица 3 - Геометрические параметры (длины связи в пм, углы в градусах) и энтальпии образования (кДж/моль) исходных молекул (Р), переходных состояний (ПС) и продуктов (ПР) реакции образования замещенных 2-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (2) нитроаренов, имеющих в о-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель Соединение C2C3 C2N5 N5O7 O7C3 DC2N5O7 DH°f,298 о-нитротолуол R1=CH3, R2= R3 = R4=R5=H Р 136,6 147,4 122,6 269,9 117,7 91,8 ПС 146,9 134,7 137,2 176,7 100,7 332,2 ПР 148,9 132,6 147,7 148,6 94,4 312,7 2,3-динитротолуол R1=CH3, R2=R3= R4=H, R5=NO2 Р 139,5 148,1 122,0 309,2 116,6 113,0 ПС 145,2 135,4 137,2 176,7 100,7 332,6 ПР 147,5 132,5 151,6 145,8 93,3 307,5 2,4-динитротолуол R1=CH3, R2=R3= R5=H, R4=NO2 Р 139,1 147,8 122,3 270,0 117,4 80,4 ПС 147,2 135,9 136,1 175,4 100,4 306,2 ПР 149,5 133,2 145,8 148,5 94,8 289,4 2,5-динитротолуол R1=CH3, R2=R4= R5=H, R3=NO2 Р 139,4 147,8 122,4 272,2 117,3 81,6 ПС 146,6 135,2 137,0 176,6

100,5 325,7 ПР 148,7 132,7 148,7 147,5 94,0 301,6 2,6-динитротолуол $R_1=CH_3$, $R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=NO_2$ Р 139,2 147,8 122,4 274,9 117,1 100,5 ПС 146,8 136,2 135,9 176,0 100,3 316,2 ПР 148,6 133,7 145,3 149,5 94,7 310,3 2,4,6-тринитротолуол $R_1=CH_3$, $R_3=R_5=H$, $R_2=R_4=NO_2$ Р 138,8 148,1 122,2 275,1 117,0 102,0 ПС 147,1 137,4 134,9 175,4 100,2 305,4 ПР 149,2 134,4 144,0 149,2 94,9 291,1 Другими словами, для о-замещенных нитротолуолов наиболее энергетически выгодными процессами являются процессы для нитрогрупп, расположенных максимально близко к донорному заместителю CH_3 и в сторону к акцепторному заместителю, если таковой имеется, либо противоположно донорному заместителю. Для м-замещенных и п-замещенных нитротолуолов - для нитрогрупп, расположенных максимально близко к донорному заместителю CH_3 (за исключением 3,4-динитротолуола, где наблюдается обратная картина) и в сторону ближайшего к нему углерода, как, например, для 2,5-динитротолуола. В случае 3,4-динитротолуола наиболее энергетически выгодным процессом из возможных для него вариантов бициклизации является реакция для нитрогруппы, расположенной далеко от донорного заместителя CH_3 и в сторону акцепторного заместителя NO_2 .

Таблица 4 - Геометрические параметры (длины связи в пм, углы в градусах) и энтальпии образования (кДж/моль) исходных молекул (Р), переходных состояний (ПС) и продуктов (ПР) реакции образования замещенных 5-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (3) нитроаренов, имеющих в м-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель

Соединение $C_2C_3C_3N_5N_5O_6C_3O_6$ $\Delta C_3N_5O_6$ $DH^\circ_f, 298$ м-нитротолуол $R_1=CH_3$, $R_2=R_3=R_4=R_5=H$ Р 139,3 147,5 122,6 271,9 117,8 79,7 ПС 146,3 134,8 137,3 178,1 100,7 335,9 ПР 148,5 132,5 148,9 148,0 94,0 310,9 2,3-динитротолуол $R_1=CH_3$, $R_2=R_3=R_4=H$, $R_5=NO_2$ Р 139,5 147,4 122,2 280,0 117,5 113,0 ПС 145,0 135,5 137,1 178,4 100,8 345,4 ПР 147,5 132,3 153,3 145,1 92,8 312,0 2,5-динитротолуол $R_1=CH_3$, $R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=NO_2$ Р 138,8 147,9 122,4 271,7 117,7 81,6 ПС 145,9 135,2 137,1 177,8 100,4 339,5 ПР 148,2 132,5 149,8 147,3 93,5 310,6 3,4-динитротолуол $R_1=CH_3$, $R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=NO_2$ Р 138,5 147,7 122,1 283,3 116,9 108,8 ПС 146,0 136,3 136,0 181,5 101,1 341,7 ПР 148,8 133,0 149,1 147,2 93,6 305,0 3,5-динитротолуол $R_1=CH_3$, $R_2=R_4=R_5=H$, $R_3=NO_2$ Р 139,1 147,9 122,4 271,7 117,4 70,1 ПС 146,4 136,0 136,3 177,1 100,2 310,7 ПР 148,4 133,5 146,7 148,9 94,2 291,9

Таблица 5 - Геометрические параметры (длины связи в пм, углы в градусах) и энтальпии образования (кДж/моль) исходных молекул (Р), переходных состояний (ПС) и продуктов (ПР) реакции образования замещенных 3-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (4) нитроаренов, имеющих в м-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель

Соединение $C_3C_4C_4N_5N_5O_6C_3O_6$ $\Delta C_4N_5O_6$ $DH^\circ_f, 298$ м-нитротолуол $R_1=CH_3$, $R_2=R_3=R_4=R_5=H$ Р 139,0 147,5 122,5 272,0 117,7 79,7 ПС 146,3 134,7 137,5 177,5 100,6 340,9 ПР 148,6 132,4 148,9 147,9 94,0 316,1 2,3-динитротолуол $R_1=CH_3$, $R_2=R_3=R_4=H$, $R_5=NO_2$ Р 139,0 147,4 122,3 271,6 117,2

113,0 ПС 146,0 135,9 136,2 180,3 100,0 356,8 ПР 148,7 132,9 148,8 147,2 93,8 322,1
2,5-динитротолуол R1=CH3, R3=R4= R5=H, R2=NO2 P 139,0 147,9 122,4 271,6
117,4 81,6 ПС 146,2 135,2 137,3 176,4 100,2 347,8 ПР 148,5 132,7 149,2 147,3 93,7
322,6 3,4-динитротолуол R1=CH3, R2=R3= R5=H, R4=NO2 P 139,5 147,7 122,0
292,3 116,8 108,8 ПС 144,7 135,6 137,4 177,5 100,6 342,6 ПР 147,4 132,4 153,1
144,8 92,7 311,1 3,5-динитротолуол R1=CH3, R2=R4= R5=H, R3=NO2 P 138,8
147,9 122,3 271,0 117,5 70,1 ПС 146,8 135,9 136,4 175,6 100,1 318,7 ПР 149,3 133,1
147,0 147,8 91,3 297,8 Как показывает табл. 1 накопление нитрогрупп при
переходе от монозамещенных к ди- и три-замещенным нитротолуолам
энтальпия активации всех вариантов процессов изомеризации в бициклические
интермедиаты снижается. Исключением здесь является (как и в случае реакций
образования аци-форм [2]) 2,5-динитротолуол. Для него наблюдаются
максимальные значения энтальпий активации процессов (1)-(4) среди всех
исследуемых нами соединений. Анализ геометрических параметров исходных
соединений и их изменений в ходе реакций (табл. 2-7), к сожалению, не дает
объяснений этому факту. Таблица 6 - Геометрические параметры (длины связи в
пм, углы в градусах) и энтальпии образования (кДж/моль) исходных молекул (P),
переходных состояний (ПС) и продуктов (ПР) реакции образования замещенных
4-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (5)
нитроаренов, имеющих в п-положении к нитрогруппе водородсодержащий
заместитель Соединение C3C4 C4N5 N5O6 C3O6 DC4N5O6 DH°f,298 п-
нитротолуол R1=CH3, R2=R3= R4=R5=H P 139,2 147,0 122,6 272,4 117,8 78,0 ПС
146,6 134,6 137,5 176,4 100,4 335,4 ПР 148,6 132,6 147,7 148,8 94,3 316,9 2,4-
динитротолуол R1=CH3, R2=R3= R4=H, R5=NO2 P 138,5 147,4 122,3 271,7 117,7
80,4 ПС 146,5 135,9 136,3 175,1 99,9 325,2 ПР 148,8 133,2 146,1 148,6 94,4 308,3
3,4-динитротолуол R1=CH3, R2=R3= R5=H, R4=NO2 P 139,5 147,1 122,2 285,6
117,2 108,8 ПС 144,9 135,4 137,4 176,8 100,5 335,9 ПР 147,3 132,5 151,6 145,8 93,1
310,9 2,4,6-тринитротолуол R1=CH3, R3=R5=H, R2= R4=NO2 P 138,6 147,7 122,2
271,6 117,2 102,0 ПС 146,3 136,8 135,8 174,6 99,5 341,3 ПР 148,3 134,0 145,0 149,0
94,3 327,6 Таблица 7 - Геометрические параметры (длины связи в пм, углы в
градусах) и энтальпии образования (кДж/моль) исходных молекул (P),
переходных состояний (ПС) и продуктов (ПР) реакции образования замещенных
4-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (6)
нитроаренов, имеющих в п-положении к нитрогруппе водородсодержащий
заместитель Соединение C4C5 C4N6 N6O8 C5O8 DC4N6O8 DH°f,298 п-
нитротолуол R1=CH3, R2=R3= R4=R5=H P 139,2 147,0 122,6 272,4 117,8 78,0 ПС
146,6 134,6 137,5 176,4 100,4 335,4 ПР 148,6 132,6 147,7 148,8 94,3 316,9 2,4-
динитротолуол R1=CH3, R2=R3= R4=H, R5=NO2 P 139,1 147,4 122,5 272,4 117,3
80,4 ПС 146,4 135,9 136,9 173,4 99,4 329,8 ПР 148,3 133,5 146,0 149,5 94,3 317,0
3,4-динитротолуол R1=CH3, R2=R3= R5=H, R4=NO2 P 138,8 147,1 122,3 277,9
117,0 108,8 ПС 146,5 136,1 136,1 179,7 100,9 342,2 ПР 149,0 133,1 147,7 148,0 94,0

314,1 2,4,6-тринитротолуол $R_1=CH_3$, $R_3=R_5=H$, $R_2=R_4=NO_2$ P 138,5 147,7 122,2 271,6 117,2 102,0 PC 146,3 136,8 135,8 174,6 99,5 341,3 PP 148,3 134,0 145,0 149,0 94,3 327,6 Все варианты реакций бициклизации являются сильно эндотермическими реакциями. Связано это с тем, что изменения геометрических параметров для всех рассматриваемых нами соединений в случае обратных реакций изомеризации бициклических интермедиатов в нитротолуолы гораздо меньше, чем в прямом направлении (табл. 2-7). При этом энтальпии реакций (1)-(6) изменяются монотонно с изменением энтальпии активации. Значения коэффициентов корреляции колеблются в пределах от 0,9 до 0,96 (рис. 1). Подводя итоги исследования механизмов изомеризации нитротолуолов в бициклические интермедиаты, надо отметить еще одну их особенность, которая может оказаться решающей при выборе основного механизма термического распада исследуемых нами соединений. Для этих реакций при накоплении нитрогрупп в молекулах нитротолуолов барьеры снижаются сильнее, чем для альтернативных им реакций нитро-нитритной перегруппировки [1-3]. Так, например, для о-нитротолуола энтальпии активации реакций образования бициклов (247,2 и 240,4 кДж/моль) и нитро-нитритной перегруппировки (238,7 кДж/моль) отличаются незначительно. А для 2,4,6-тринитротолуола, расчётные значения барьеров активации изомеризации в нитрит и процессов бициклизации (1) и (2) с участием нитрогруппы при C_2 равны 231,6, 207,3 и 203,4 кДж/моль соответственно. Заметим, что последнее значение 203,4 кДж/моль для процесса (2) с экспериментальной точностью (12 кДж/моль) согласуется с экспериментально определенной энтальпией активации для тротила 191,2 кДж/моль [24-26]. В этом случае процессы циклизации, наряду с реакциями радикального распада и нитро-нитритной перегруппировки, для мета- и пара-замещенных нитротолуолов могут давать вклад в суммарную константу скорости процессов термического разложения. Особенно это утверждение касается 3,5-динитротолуола, где процессы (3) и (4) имеют энтальпию активации на 7-15 кДж/моль ниже барьера реакции нитро-нитритной перегруппировки [1].

Рис. 1 - Корреляция энтальпий активации (DN^1) и энтальпий ($DN_{реакц}$) реакций образования бициклических интермедиатов: 1 - реакции образования замещенных 6-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (1); 2 - реакции образования замещенных 2-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (2); 3 - реакции образования замещенных 5-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (3); 4 - реакции образования 3-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (4); 5 - реакции образования замещенных 4-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (5); 6 - реакции образования 4-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов (6) (коэффициенты корреляции 0,9, 0,96, 0,93, 0,96, 0,96 и 0,92 соответственно) по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p) Кроме того, для орто-замещенных нитротолуола эти процессы могут

конкурировать с реакциями внутримолекулярного переноса водорода с образованием аци-нитротолуолов в качестве основного канала термического разложения соответствующих тринитротолуолов, в том числе и тротила. Это будет возможным в том случае, если вторичные стадии реакций разложения нитротолуолов, первичным актом которых является образование бициклов, не лимитируют процесс разложения в целом. Результаты, полученные нами, например, для динитробензола это демонстрируют [4, 5]. К сожалению, на данный момент исследование вторичных процессов для 2,4,6-тринитротолуола мы проводили только для канала, связанного, связанного с образованием аци-нитросоединения, в котором более высокий барьер отвечает вторичным реакциям [21-23]. Поэтому точку в этом вопросе пока ставить рано.