

В данном сообщении, завершающем серию публикаций по механизму термического распада нитротолуолов [1-4], мы обсудим некоторые особенности влияния молекулярной структуры на энергию диссоциации связи C-NO₂ и энергию активации радикального механизма термического распада нитротолуолов. В табл. 1 приводятся расчетные значения энтальпий образования нитротолуолов, радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C-NO₂ и энергии диссоциации этой связи по данным различных квантово-химических методов. Выбор методов осуществлялся с учетом литературных данных [4-17]. Поскольку при расчете энергий диссоциации используются данные по энтальпиям образования нитротолуолов, необходимо, хотя бы кратко, обсудить основные тенденции их изменения в ряду. Следует также учитывать, что расчётные значения энтальпий образования нитротолуолов, динитротолуолов и тринитротолуолов в газообразном состоянии, полученные с использованием различных квантово-химических методов, могут представлять и самостоятельный интерес. При замещении в молекуле нитробензола атома водорода на метильную группу наблюдается уменьшение энтальпии образования (DH_f, табл. 1). Среди изомерных моонитротолуолов минимальная величина DH_f наблюдается для п-нитротолуола. Максимальное - в о-нитротолуоле, что согласуется с результатами эксперимента [18]. В о-нитротолуоле увеличение энтальпии образования может быть связано с проявлением стерических взаимодействий занимающих значительный объем заместителей - нитро- и метильной групп. В п-нитротолуоле более низкое значение энтальпии образования можно объяснить проявлением прямого полярного сопряжения донорного (CH₃) и акцепторного (NO₂) заместителей. Отмеченные выше факторы влияют и на изменение энтальпий образования в ряду изомерных динитротолуолов. Минимальное в ряду значение энтальпии образования расчёт предсказывает для 3,5-динитротолуола. Это единственного динитрозамещенное толуола, в котором заместители, занимающие большой объём разделены. Сопоставление расчётных данных для 2,4-, 2,5- и 2,6-динитротолуолов позволяет проследить влияние стерических и электронных факторов на величину энтальпии образования. По данным всех использованных в работе методов, максимальное среди трёх указанных выше динитротолуолов значение энтальпии образования наблюдается для 2,6-изомера. Это может быть связано с взаимодействием метильной группы с двумя нитрогруппами. Небольшое уменьшение энтальпии образования 2,4-динитротолуола по сравнению с 2,5-динитротолуолом можно объяснить проявлением, в первом из них, прямого полярного сопряжения. В пользу правильности данного предположения служит близость различий энтальпий образования м-нитротолуола и п-нитротолуола с одной стороны, и 2,5-динитротолуола и 2,4-динитротолуола, с другой стороны. По данным расчёта методом B3LYP/6-31+G(2df,p) указанные величины составляют 1,2 кДж/моль и 1,7 кДж/моль

соответственно. Близкие значения, для указанных различий, дают и другие использованные в работе методы (табл. 1). Таблица 1 - Энтальпии образования (DHf) некоторых ароматических соединений и энергии диссоциации связи CN в них (D(C-N)) по данным различных квантово-химических методов (кДж/моль)

Соединение (C)	DHf (C)	NO ₂ ·	DHf	D(C-N)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	wB97XD/ TZVPp	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31+G(2df,p)	B98/ 6-31G(d,p)	wB97XD/ TZVPp	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31+G(2df,p)	B98/ 6-31G(d,p)	wB97XD/ TZVPp
Ph·	340,7	-	336,7	341,8	292,6	-	301,2	296,4	296,4	296,4	296,4	296,4	296,4	296,4
o-CH ₃ Ph·	306,9	350,5	303,3	311,9	282,3	271,9	291,4	287,5	287,5	287,5	287,5	287,5	287,5	287,5
p-CH ₃ Ph·	307,1	351,3	303,3	311,3	293,4	284,8	302,0	297,2	297,2	297,2	297,2	297,2	297,2	297,2
m-CH ₃ Ph·	309,2	353,6	305,5	313,3	297,0	288,9	305,6	300,9	300,9	300,9	300,9	300,9	300,9	300,9
2,3-динитротолуол	78,3	113,0	62,6	62,0	296,7	335,9	286,6	296,1	242,3	236,2	251,3	256,7	256,7	256,7
1-CH ₃ -2-NO ₂ Ph-3·	304,8	346,0	294,3	304,3	250,4	246,3	258,9	264,9	264,9	264,9	264,9	264,9	264,9	264,9
2,4-динитротолуол	41,4	80,4	26,0	32,6	287,7	327,0	277,8	287,2	270,2	259,9	279,0	277,2	277,2	277,2
1-CH ₃ -2-NO ₂ Ph-4·	302,6	344,1	292,5	301,1	285,1	277,0	293,7	291,1	291,1	291,1	291,1	291,1	291,1	291,1
2,5-динитротолуол	43,0	81,6	27,3	33,8	288,5	328,2	278,6	287,7	269,4	259,9	278,5	276,5	276,5	276,5
1-CH ₃ -2-NO ₂ Ph-5·	299,8	341,1	289,6	297,9	280,7	272,9	289,5	286,7	286,7	286,7	286,7	286,7	286,7	286,7
2,6-динитротолуол	62,9	100,5	46,4	50,5	298,8	339,7	288,7	298,2	259,8	252,4	269,4	270,3	270,3	270,3
3,4-динитротолуол	74,3	108,8	58,7	60,8	295,8	335,0	285,5	294,6	245,3	239,5	254,0	256,4	256,4	256,4
1-CH ₃ -4-NO ₂ Ph-3·	299,2	339,0	289,1	298,1	248,8	243,5	257,5	259,8	29,4	70,1	16,2	23,5	23,5	23,5
3,5-динитротолуол	29,4	70,1	16,2	23,5	289,7	329,8	279,4	288,7	284,2	273,0	290,5	287,8	287,8	287,8
2,4,6-тринитротолуол	68,2	102,0	46,0	48,1	320,4	356,4	303,4	308,3	276,0	242,7	284,6	282,8	282,8	282,8
1-CH ₃ -2,6-(NO ₂) ₂ Ph-4·	294,4	331,4	278,4	286,9	250,0	267,7	259,5	261,5	261,5	261,5	261,5	261,5	261,5	261,5

Максимальное в ряду динитротолуолов значение энтальпии образования расчёт предсказывает для 2,3-изомера. В этом соединении расположенные рядом нитрогруппы значительно увеличивают отталкивание атомов кислорода соседних нитрогрупп, что и приводит к дополнительному увеличению энтальпии образования. При появлении еще одной нитрогруппы в 2,4,6-тринитротолуоле увеличивается энтальпия образования по сравнению с 2,4- и 2,6-динитротолуолами и о- и п-нитротолуолами (табл. 1). Поскольку основной целью настоящего сообщения является оценка барьеров реакции радикального распада, мы не будем обсуждать другие особенности влияния молекулярной структуры на изменения в ряду энтальпий образования нитротолуолов, хотя результаты, приведенные в табл. 1, дают для этого богатый материал. Отметим только, что приведенные нами оценки энтальпий образования, полученные с использованием различных методов, достаточно хорошо согласуются между собой. Вполне согласованно передают они и тенденции изменения в ряду. Так, например, коэффициент корреляции между значениями энтальпий образования нитротолуолов, полученными методами B3LYP/6-31G(d,p) и wB97XD/TZVPp

составляет 0,94. Между B98/6-31G(d,p) и wB97XD/TZVPp - 0,99. Между B98/6-31G(d,p) и B3LYP/6-31G(d,p) - 0,97. Между B3LYP/6-31+G(2df,p) и другими используемыми нами методами - 0,98-0,99. Хорошо иллюстрируют это данные рис. 1. Для оценки энтальпий диссоциации связи C-NO₂ в нитротолуолах, кроме данных об энтальпиях образования молекул, необходимо иметь сведения об энтальпиях образования продуктов реакции. В табл. 1 представлены соответствующие данные, полученные с использованием различных квантово-химических методов и наборов базисных функций. Рис. 1 - Корреляция между значениями энтальпий образования нитротолуолов, полученными различными методами (коэффициент корреляции 0,97) Замещение в молекуле нитробензола атома водорода на метильную группу приводит к изменению энтальпии диссоциации связи C-NO₂. Величина энтальпии диссоциации зависит также от взаимного расположения в молекуле метильной и нитрогрупп. Наибольшее значение D(C-N) среди нитротолуолов расчет предсказывает для пара-изомера. Наименьшее значение имеет соответствующая величина в о-нитротолуоле. Вероятно, это связано со стерическими взаимодействиями близкорасположенных функциональных групп. Анализ данных по энтальпиям образования исходных соединений и радикалов (табл. 1), показывает, что значительное уменьшение D(C-N) в о-нитротолуоле, по сравнению с другими монозамещенными изомерами, определяется в основном различиями в энтальпиях образования молекул. Энтальпии образования изомерных метилфенильных радикалов различаются меньше. Небольшое увеличение прочности связи C-NO₂ в п-нитротолуоле по сравнению с м-нитротолуолом, определяется действием двух, работающих в одном направлении, факторов. По данным расчета, как мы отмечали выше, энтальпия образования п-нитротолуола несколько меньше, чем м-нитротолуола. С другой стороны, энтальпия образования п-метилфенильного радикала превышает энтальпию образования м-метилфенильного радикала. Оба эти эффекта, способствующие увеличению прочности связи C-NO₂ в п-нитротолуоле по сравнению с м-нитротолуолом, выражены достаточно слабо. Мы останавливаемся на них только потому, что в этом простейшем случае они проявляются достаточно наглядно. Таким образом, основные тенденции изменения D(C-N) в мононитротолуолах связаны с проявлением стерических и электронных факторов. Как мы уже отмечали, причины снижения прочности связи C-NO₂ в о-нитротолуоле вероятно связаны со стерическими факторами. С другой стороны, увеличение прочности этой связи в п-нитротолуоле по сравнению с м-нитротолуолом частично связано с проявлением прямого полярного сопряжения слабого донора (метильной группы) с сильным акцептором (нитрогруппой). С учётом этих факторов можно объяснить и изменения D(C-N) в изомерных динитротолуолах. Для этих соединений мы оценили прочность связи C-NO₂ при различном расположении нитрогрупп в молекулах, поэтому число рассчитанных значений D(C-N)

значительно превышает число изученных соединений (11 нитросоединений и 16 значений $D(C-N)$, соответственно). Среди изомерных динитротолуолов наиболее прочными являются связи при атомах углерода в положениях 4 и 5(3), - соответственно в 2,4- и 2,5-динитротолуолах, а также в 3,5-динитротолуоле. По данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p) значения энергий диссоциации указанных соединений равны 273,0 кДж/моль (3,5-динитротолуол), 277,0 кДж/моль (2,4-динитротолуол), 272,9 кДж/моль (2,5-динитротолуол) (табл. 1). Интересно, что связь C4-NO₂ в 2,4-динитротолуоле по данным расчета прочнее, чем связь C3-NO₂ в 3,5-динитротолуоле. С точки зрения анализа структурных различий в исходных молекулах, разную прочность связей можно объяснить тем, что в 2,4-динитротолуоле может проявляться прямое полярное сопряжение, а в 3,5-динитротолуоле оно отсутствует. С другой стороны, анализ расчётных значений энтальпии образования исходных соединений и продуктов их радикального распада позволяет количественно учесть влияние различных вкладов.

Сравнение энтальпий образования нитротолуолов и радикалов показывает, что увеличение прочности связи C4-NO₂ в 2,4-динитротолуоле по сравнению с прочностью связи C3-NO₂ в 3,5-динитротолуоле, объясняется преимущественно более высоким значением энтальпии образования соответствующего радикала. По данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p), который мы преимущественно используем для количественных оценок, различие превышает 14,3 кДж/моль. Этот эффект незначительно превышает различия в значениях энтальпий образования 2,4-динитротолуола и 3,5-динитротолуола (10,3 кДж/моль); в результате прочность связи C4-NO₂ в 2,4-динитротолуоле оказывается на 4 кДж/моль выше, чем в соединении 3,5-динитротолуоле. Наименее прочными связями C-NO₂ являются связи в динитротолуолах, для тех изомеров, в которых имеются расположенные рядом нитрогруппы (2,3-динитротолуол, 3,4-динитротолуол). Минимальное значение $D(C-N)$ в ряду динитротолуолов расчет предсказывает для связи C2-NO₂ в 2,3-динитротолуоле. По данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p) эта связь является менее прочной, чем связь C3-NO₂ в этом соединении, почти на 10,1 кДж/моль (табл. 1). Дополнительное уменьшение прочности связи C-NO₂, находящейся рядом с метильной группой, можно объяснить проявлением стерических взаимодействий (отталкивания) нитро- и метильной групп. Появление еще одной нитрогруппы в 2,4,6-тринитротолуоле приводит к уменьшению энергии диссоциации связей C2-NO₂ в ряду соединений о-нитротолуол, 2,4-динитротолуол, 2,6-динитротолуол, 2,4,6-тринитротолуол и C4-NO₂ в ряду соединений п-нитротолуол, 2,4-динитротолуол, 2,4,6-тринитротолуол. При этом связь C2-NO₂ в тротиле по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p) примерно на 25 кДж/моль менее прочная, чем C4-NO₂ в этом же соединении (табл. 1). Вероятно, это также связано со стерическими эффектами отталкивания групп NO₂ и CH₃ при атомах углерода 1 и 2 и с проявлением прямого полярного сопряжения слабого донора (метильной группы) с сильным

акцептором (нитрогруппой) при атомах углерода 1 и 4. Энергии диссоциации связи C-NO₂ практически не отличаются от энергий активации радикального распада. Поэтому полученные расчётные значения могут служить и для этой цели. Влияние температуры на энергию активации обычно оценивается с использованием формулы: (1) В работе [19] показано, что в отличие от энтальпий образования ароматических нитросоединений и радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C-NO₂, D(C-N) практически не зависит от температуры. Поэтому при оценке энергии активации термического распада нитроаренов на основе формулы (1), можно использовать приведённые в табл. 1 значения энергий диссоциации, рассчитанные для температуры 298 К. Константа скорости термического разложения определяется не только значением энергии активации, но и величиной предэкспоненциального множителя (А-фактора) реакции. Величину А-фактора определяет энтропия активации. В свою очередь, для оценки энтропии активации необходимо рассчитать энтропию исходного реагента (нитротолуола) и энтропию переходного состояния реакции. Для расчёта энтропии переходного состояния необходимы сведения о его геометрии. Для реакций радикального распада определение структуры переходного состояния это достаточно сложная проблема, решение которой связано с преодолением значительных трудностей как технического, так и принципиального характера [20,21]. По этой причине систематические данные по теоретической оценке А-факторов радикального распада нитросоединений отсутствуют. Существенно более простой задачей является теоретическая оценка энтропии реакции радикального распада. В ряде случаев энтропии активации и энтропии реакции изменяются симбатно [22]. Поэтому оценка энтропий реакций радикально распада нитротолуолов представляет определённый интерес. В табл. 2 приведены соответствующие данные, полученные с использованием различных квантово-химических методов.

Таблица 2 - Энтропии реакции газофазного радикального распада нитротолуолов (Дж/(моль•К))

Соединение	Радикал	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31+G(2df,p)	B98/ 6-31G(d,p)	wB97XD/ TZVP
о-нитротолуол	о-СН ₃ Ph·	202,8	198,9	205,7	195,9
п-нитротолуол	п-СН ₃ Ph·	195,4	186,9	188,6	188,7
м-нитротолуол	п-СН ₃ Ph·	191,4	179,3	187,8	193,2
2,3-динитротолуол	1-СН ₃ -3-NO ₂ Ph-2·	198,2	194,7	199,3	196,0
1-СН ₃ -2-NO ₂ Ph-3·		186,1	182,6	187,3	193,0
2,4-динитротолуол	1-СН ₃ -4-NO ₂ Ph-2·	204,0	198,8	206,6	195,7
1-СН ₃ -2-NO ₂ Ph-4·		193,4	184,5	193,0	188,7
2,5-динитротолуол	1-СН ₃ -5-NO ₂ Ph-2·	203,4	194,4	203,9	196,2
1-СН ₃ -2-NO ₂ Ph-5·		193,3	182,7	189,0	187,6
2,6-динитротолуол	1-СН ₃ -6-NO ₂ Ph-2·	205,9	189,6	199,2	193,0
3,4-динитротолуол	1-СН ₃ -4-NO ₂ Ph-3·	195,3	190,3	185,3	191,2
1-СН ₃ -3-NO ₂ Ph-4·		191,9	183,1	187,1	192,0
3,5-динитротолуол	1-СН ₃ -5-NO ₂ Ph-3·	214,7	175,5	186,2	186,9
2,4,6-тринитротолуол	1-СН ₃ -2,6-(NO ₂) ₂ Ph-4·	191,1	183,3	191,1	190,6
1-СН ₃ -4,6-(NO ₂) ₂ Ph-2·		203,6	187,7	199,7	195,3

Прежде всего, следует отметить, что результаты различных методов хорошо согласуются между собой. Это касается

как абсолютных значений энтропий реакции, так и тенденций изменения в ряду. По данным расчёта величина энтропии реакции радикального распада нитротолуолов изменяется не очень сильно, менее чем на 20 энтропийных единиц. Во всяком случае, изменение в ряду энтропии реакции значительно меньше, чем изменения абсолютных энтропий соединений и радикалов. Это может быть связано с тем, что, при вычислении энтропии реакции, наблюдаемые в ряду изменения абсолютных энтропий соединений и радикалов, частично компенсируются. Обращает также внимание, что накопление нитрогрупп практически не влияет на величину энтропии реакции. Это наблюдение можно сопоставить с тем экспериментальным фактом, что величина предэкспоненциального множителя реакции радикального распада ароматических нитросоединений слабо зависит от количества нитрогрупп в молекуле (табл. 2). Приведённые в табл. 2 данные позволяют проследить некоторые особенности влияния молекулярной структуры на изменения в ряду изученных соединений энтропии реакции радикального распада. Прежде всего, обращает внимание близость значений энтропии реакции для процессов разрыва связи C-NO₂ в соединениях, в которых эти связи находятся в близких по структурным особенностям условиях. Так, например, значения энтропии реакции при разрыве связи C₄-NO₂ в п-нитротолуоле, 2,4-динитротолуоле, 3,4-динитротолуоле, 2,4,6-тринитротолуоле достаточно близки и почти не отличаются от расчётного значения энтропии реакции радикального распада, полученной для нитробензола. В свою очередь, мало отличаются энтропии реакций разрыва связи C₂-NO₂ в о-нитротолуоле, 2,4-динитротолуоле, 2,5-динитротолуоле, 2,4,6-тринитротолуоле. В ряду нитротолуолов увеличение прочности связи C-NO₂ сопровождается уменьшением энтропии реакции. В динитротолуолах подобная простая зависимость отсутствует. В то же время, из полученных расчётных данных следует, что при разрыве нескольких связей в одной молекуле, наибольшая величина энтропии реакции соответствует разрыву наименее прочной связи. Отсутствие надёжных экспериментальных данных не позволяет проверить надёжность сделанных выводов. Тем более нет оснований переносить отмеченные выше закономерности на особенности изменения в ряду нитротолуолов энтропий активации радикального распада. В работах [19, 20, 22, 23] было показано, что основные закономерности изменения в ряду монофункциональных производных нитробензола предэкспоненциального множителя реакции радикального газофазного распада можно объяснить различием в барьерах вращения нитрогрупп в соответствующих соединениях. Для монофункциональных производных нитробензола с донорными заместителями было показано, что энтропия реакции в ряду изменяется незначительно. Было установлено также на основе изучения изменения барьера вращения при растяжении связи C-NO₂, что в переходном состоянии барьер практически отсутствует. Следовательно, увеличение барьера вращения в

молекуле производных нитробензола должно приводить к росту энтропии активации и предэкспоненциального множителя реакции. На основе этой простейшей модели в работе [22] удалось с хорошей точностью описать имеющиеся экспериментальные данные, а в ряде случаев и уточнить их. Возможно, что подобный подход можно использовать и для полинитроаренов. К сожалению, отсутствие достаточного числа надёжных экспериментальных данных по кинетике радикального распада в газообразном состоянии не позволяет использовать подобный подход. Возможно, что такие данные будут получены, тогда сведения об изменении в ряду энтропий реакций радикального распада могут быть использованы при построении количественных зависимостей для оценки из структурных данных величины предэкспоненциальных множителей реакций радикального газофазного распада.