

А. Е. Никифоров, О. А. Седова

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ИЗОМЕРОВ ТРИНИТРОТОЛУОЛА

Ключевые слова: изомеры тринитротолуола, дипольный момент, диэлектрическая проницаемость, коэффициент преломления.

Определены дипольные моменты (д.м.) 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5- и 3,4,5-изомеров тринитротолуола путем измерения коэффициентов преломления и диэлектрической проницаемости их разбавленных растворов в бензоле, При 20 °С для указанных изомеров получены значения д.м. 6,85; 3,80; 2,50; 4,27 и 6,51 D.

Key words: isomers of trinitrotoluene, dipole moment, coefficient of Refractions, dielectric Constant.

The dielectric Constants and coefficients of refractions of the dilute solutions of 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 3,4,5-isomers trinitrotoluene in benzol had been measured and their dipole moments calculated.

Технический тротил, состоящий в основном из симметричного тринитротолуола (2,4,6-ТНТ), в качестве примесей содержит динитротолуолы (ДНТ) и несимметричные изомеры ТНТ. Последние по взрывчатым характеристикам не уступают основному компоненту тротила, но, образуя многокомпонентную эвтектику с ним, заметно снижают физическую стабильность заряда [1,2]. Поэтому вынуждены очищать тротил от них различными физическими и химическими методами, хотя при этом теряется часть полезного продукта и усложняется технология его производства. Одним из путей решения проблемы рассматривается введение в состав ВВ добавок, селективно связывающих указанные изомеры, в частности, адсорбентов. Для целенаправленного подбора таких добавок нужно знать дипольные моменты изомеров ДНТ и ТНТ. Эти сведения представляют интерес и для уточнения структур самих изомеров. В работе [5] приводятся дипольные моменты изомеров ДНТ и 2,4,6-ТНТ, а для несимметричных изомеров ТНТ нам не удалось найти такие сведения.

В данной работе определены дипольные моменты несимметричных изомеров ТНТ измерением коэффициентов преломления и диэлектрической проницаемости их разбавленных растворов в бензоле [3-5]. Коэффициенты преломления измерены для С-линии водорода на рефрактометре ИРФ-23, а диэлектрические проницаемости – по методу биений на приборе Верещагина [4]. Опыты проведены при температуре $20 \pm 0,5$ °С. Зависимости измеряемых величин от мольной концентрации изомеров в растворе приведены на рис.1 и 2.

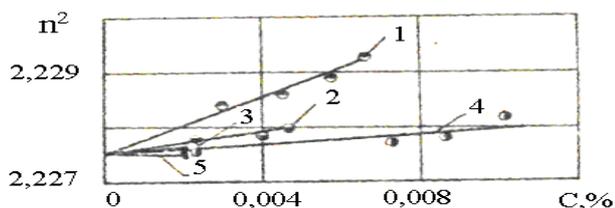


Рис. 1 - Зависимости коэффициента преломления растворов от мольной концентрации изомера: 1 - 2,3,4-ТНТ; 2 - 3,4,5-ТНТ; 3 - 2,3,6-ТНТ; 4 - 2,4,5-ТНТ; 5 - 2,3,5-ТНТ

Как видно, они выражаются прямыми линиями. На их основе по методике [3] вычислены

дипольные моменты - 2,3,4-; 3,4,5-; 2,4,5-, 2,3,5- и 2,3,6- ТНТ, которые представлены в табл.1.

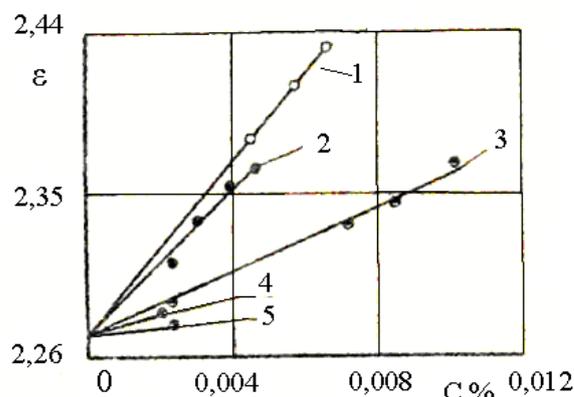


Рис. 2 - Зависимости диэлектрической проницаемости растворов от мольной концентрации изомера: 1 - 2,3,4-ТНТ; 2 - 3,4,5-ТНТ; 3 - 2,4,5-ТНТ; 4 - 2,3,5-ТНТ; 5- 2,3,6-ТНТ

Для сравнения в той же таблице приведены расчетные значения дипольных моментов тех же изомеров, вычисленные как векторные суммы дипольных моментов отдельных заместителей без учета их взаимного влияния.

Таблица 1 – Дипольные моменты и температуры затвердевания T_3 изомеров тринитротолуола

Изомер ТНТ	Дипольный момент в дебаях (D)		
	опытный	расчетный	разница
2,3,4 -	6,85	8,08	1,23
2,3,5 -	3,80	4,16	0,36
2,3,6 -	2,50	3,75	1,25
2,4,5 -	4,27	4,35	008
2,4,6-	1,16 [5]	0,41	0,75
3,4,5 -	6,51	8,29	1,78

Для расчетов дипольный момент метильной группы принят равным 0,41 D, а нитрогруппы – 3,94 D.

Из таблицы 1 видно, что опытные значения дипольных моментов несимметричных изомеров ТНТ меньше, чем расчетные, что вполне объяснимо взаимным влиянием заместителей и пространственными затруднениями в их размещении в плоскости ароматического кольца. Сильно электроноакцепторные нитрогруппы, оттягивая к себе электронное об-

лако бензольного кольца и его заместителей, влияют на их дипольные моменты. Кроме того, три нитрогруппы и метильная группа, связанные с бензольным кольцом, не размещаются на одной с ним плоскости. Анализ литературных сведений по структуре нитроароматических соединений показывает, что нитрогруппа, не имеющая по соседству заместителей (например, в нитробензоле), повернута от плоскости бензольного кольца в среднем на 5° , имеющая рядом одного заместителя – на $35-40^\circ$, а двух заместителей – $60-70^\circ$. Соответственно меняются дипольные моменты заместителей и молекулы в целом.

Существенное влияние оказывает и метильная группа. В кристалле 2,4,6-ТНТ, например [6], нитрогруппы, стоящие в орто-положении, повернуты на $45-60^\circ$ к плоскости кольца, а стоящая в пара-положении – на $24-30^\circ$.

Как и следовало ожидать, минимальная разница между расчетными и измеренными значениями дипольных моментов у 2,3,5- и 2,4,5-ТНТ, содержащих по одной паре рядом стоящих нитрогрупп. Максимальная же разница у 2,3,4- и 3,4,5-ТНТ, все заместители которых расположены в бензольном кольце друг за другом. С увеличением количества рядом стоящих заместителей усиливается их взаимное влияние и возрастают пространственные затруднения в их размещении, что способствует выводу отдельных заместителей из плоскости ароматического кольца и соответствующему изменению дипольного момента молекулы по сравнению с расчетным.

Следует отметить, что дипольные моменты (как расчетные, так и опытные) несимметричных изомеров ТНТ значительно выше, чем у симметричного 2,4,6-ТНТ, что свидетельствует о принципиальной возможности их разделения и селективного связывания с помощью полярных адсорбентов. В подтверждение этого в табл. 2 приводятся результаты опытов по их разделению на стандартных пластинках "Silufol*" размерами 15×15 см. Изомеры наносили на слой адсорбента в виде пятен из 1% растворов в ацетоне.

В качестве элюента использованы растворители разной полярности. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2 - Значения hRf изомеров ТНТ при разделении на пластинках Silufol

Изомер ТНТ	Дипольный момент, D	Значение hRf			
		толуол	ацетон	этанол	этил-ацетат
2,4,6-	1,16	45	79	72	82
2,3,6-	2,5	43	78	69	77
2,3,5-	3,8	36	74	64	75
2,4,5-	4,27	35	70	61	71
3,4,5-	6,51	33	57	49	70
2,3,4-	6,85	30	54	45	69

Они показывают, что независимо от природы элюирующей жидкости между значениями hRf (отношения путей передвижения элюанта и элюента по слою адсорбента) и величинами дипольных моментов изомеров ТНТ наблюдается обратная корреляционная связь. Результаты опытов хорошо согласуются и с практикой разделения изомеров ТНТ методами газо-жидкостной хроматографии. По данным [7,8] они выходят из колонок с силикагелем в таком же порядке, который указан в табл. 2, т.е. среднее время удерживания изомеров возрастает по мере увеличения их дипольных моментов. Все это свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Литература

1. В.Л. Збарский, В.Ф.Жилин. Толуол и его нитропроизводные. М. РХТУ. 1993, 266 с.
2. А.Е., Никифоров, О.А. Седова. Вестник Казан. технол. ун-та. Казань, 2010, 12, 416-421.
3. Э. Гуггенгейм, Дж Пру. Физико-химические расчеты. М., ИЛ. 1958, 100
4. А.Н. Верещагин. Поляризуемость молекул. М.: Наука, 1986, 177
5. R.C. Cass, H. Spedding, H.D. Springell. J. Chem. Soc. 1957, 3451-3456.
6. W.R. Carper, L.P. Davis, M.N. Extlue. J. Phys. Chem. **86**, 4, 459-462 (1982).
7. O. Bohm. Explosivstoffe. **16**, 25-26 (1967).
8. J.A. Kohlbeck, C.D. Chandler, W.T. Bolleter. J. Chromatogr. **46**, 173-176 (1970).