

Г. М. Храпковский, Д. Л. Егоров, А. Г. Шамов

ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗИ C–NO₂ НИТРОТОЛУОЛОВ

Ключевые слова: квантово-химический расчет, нитротолуол, энергия диссоциации, энтропия.

С использованием метода B3LYP/6-31G(d,p) рассчитаны энтальпии образования и абсолютные энтропии радикалов, образующихся при радикальном распаде нитробензола и изомерных нитротолуолов. Полученные данные были использованы для вычисления энергии диссоциации связи C–NO₂ и энтропии реакции. Проанализированы наблюдаемые закономерности.

Keywords: quantum-chemical calculation, nitrotoluene, dissociation energy, entropy.

With using B3LYP/6-31G(d,p) method are calculated the enthalpy of formation and the absolute entropy of the radicals formed in the radical decomposition of nitrobenzene and isomeric nitrotoluenes. These data were used to calculate the dissociation energies of C–NO₂, and the entropy of the reaction. The observed behaviors are analyzed.

Изучение влияния химического строения молекул на изменение прочности различных связей органических соединений представляет значительный теоретический и практический интерес [1, 2]. Для молекул различных классов нитросоединений сведения об энергиях диссоциации связей C–NO₂ (D(C–N)), наименее прочных в молекуле, важны также для понимания основных особенностей конкуренции различных механизмов термического распада [3-10]. Для нитротолуолов, имеющих нитрогруппы в орто-положении к метильной группе, основным каналом термического распада является нерадикальный механизм, первичный акт которого связан с внутримолекулярным переносом водорода метильной группы к кислороду с образованием соответствующих аци-нитросоединений. Возможность реализации данного механизма подтверждается кинетическими данными [11, 12], многочисленными расчетными оценками энтальпии активации современными квантово-химическими методами [13-26], а также результатами исследования механизма газофазного распада о-нитротолуола с использованием фемтосекундной спектроскопии. Вместе с тем, радикальный распад с гомолитическим разрывом связи C–NO₂ превалирует при достаточно высоких температурах (~800K). Оценка D(C–N) из кинетических данных для соединений, в молекулах которых в орто-положении к метильной группе имеются нитрогруппы, связана с большими трудностями. Поэтому значительный интерес представляет возможность теоретического расчета D(C–N) с использованием современных квантово-химических методов. В данном сообщении приводятся соответствующие результаты, полученные с использованием гибридного метода функционала плотности B3LYP/6-31G(d,p), который позволяет получить хорошо согласующиеся с экспериментальными значения энтальпий образования соединений и D(C–N). Для нитротолуолов систематические расчетные данные отсутствовали. В работе [27] мы привели и проанализировали расчетные оценки энтальпий образования и абсолютных энтропий для 15 нитротолуолов. Эти результаты были использованы для оценки D(C–N) на основе уравнения (1):

$$D(C-N) = \Delta_f H_R^0 + \Delta_f H_{NO_2}^0 - \Delta_f H_{R-NO_2}^0 \quad (1)$$

полученные в процессе расчета значения D(C–N), энтропии реакции (2)



приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Энергии диссоциации связи C–NO₂ и энтропии реакции газофазного радикального распада нитробензола и изомерных нитротолуолов

Соединение	Положение разрыва связи C–NO ₂	D(C–N) (ккал/моль)	Энтропия реакции (Дж/(моль·К))
нитробензол	1	69.94	191.46
о-нитротолуол	2	67.46	202.79
м-нитротолуол	3	70.13	195.43
п-нитротолуол	4	70.99	191.43
2,3-динитротолуол	2	57.91	198.18
2,3-динитротолуол	3	59.85	186.1
2,4-динитротолуол	2	64.57	203.96
2,4-динитротолуол	4	68.14	193.35
2,5-динитротолуол	2	64.39	203.4
2,5-динитротолуол	5	67.09	193.25
2,6-динитротолуол	2 (6)	62.09	205.86
3,4-динитротолуол	3	58.64	195.3
3,4-динитротолуол	4	59.47	191.92
3,5-динитротолуол	3 (5)	67.92	214.68
2,3,4-тринитротолуол	2	58.04	210.5
2,3,4-тринитротолуол	3	52.24	200.74
2,3,4-тринитротолуол	4	59.43	207.68
2,3,5-тринитротолуол	2	56.38	188.08
2,3,5-тринитротолуол	3	58.55	179.38
2,3,5-тринитротолуол	5	65.98	181.45
2,3,6-тринитротолуол	2	54.51	194.4
2,3,6-тринитротолуол	3	58.93	189.52
2,3,6-тринитротолуол	6	61.06	200.42
2,4,5-тринитротолуол	2	62.79	205.57
2,4,5-тринитротолуол	4	57.86	192.03
2,4,5-тринитротолуол	5	56.96	192.41
2,4,6-тринитротолуол	4	65.97	191.14
2,4,6-тринитротолуол	2 (6)	59.76	203.56
3,4,5-тринитротолуол	4	52.82	201.4
3,4,5-тринитротолуол	3 (5)	59.99	197.52

Использованные для их определения расчетные значения энтальпий образования и абсолютных энтропий, образующихся при гомолитическом разрыве связи C–NO₂ радикалов, приведены в табл. 2. Квантово-химические расчеты проводились с использованием пакета прикладных программ

Gaussian 09. Учитывая цель работы, основное внимание в дальнейшем мы уделим обсуждению основных особенностей влияния молекулярной структуры на изменение прочности связи C–NO₂ и энергии активации радикального газофазного распада нитротолуолов. Известно, что при реализации радикального механизма первичного акта реакции энергия (энтальпия) диссоциации рвущейся связи (в интересующем нас случае речь идет о связи C–NO₂) практически не отличается от энергии активации [2]:

$$E = D(C-N) - RT \quad (3)$$

Таблица 2 – Энтальпии образования и абсолютные энтропии радикалов, образующихся при газофазном радикальном распаде нитробензола и изомерных нитротолуолов

Соединение	Положение разрыва связи C–NO ₂	$\Delta_f H^\circ$ (ккал/моль)	S° (Дж/(моль·К))
нитробензол	1	81.42	293.75
о-нитротолуол	2	73.35	336.83
м-нитротолуол	3	73.4	341.63
п-нитротолуол	4	73.9	340.3
2,3-динитротолуол	2	70.92	398.44
2,3-динитротолуол	3	72.86	386.36
2,4-динитротолуол	2	68.76	396.39
2,4-динитротолуол	4	72.33	385.78
2,5-динитротолуол	2	68.96	396.11
2,5-динитротолуол	5	71.66	385.96
2,6-динитротолуол	2 (6)	71.41	393.17
3,4-динитротолуол	3	70.69	400.46
3,4-динитротолуол	4	71.52	397.08
3,5-динитротолуол	3 (5)	69.23	399.11
2,3,4-тринитротолуол	2	79.9	458.44
2,3,4-тринитротолуол	3	74.1	448.68
2,3,4-тринитротолуол	4	81.29	455.62
2,3,5-тринитротолуол	2	70.1	457.45
2,3,5-тринитротолуол	3	72.27	448.75
2,3,5-тринитротолуол	5	79.7	450.82
2,3,6-тринитротолуол	2	72.59	448.04
2,3,6-тринитротолуол	3	77.01	443.16
2,3,6-тринитротолуол	6	79.14	454.06
2,4,5-тринитротолуол	2	78.52	458.35
2,4,5-тринитротолуол	4	73.59	444.81
2,4,5-тринитротолуол	5	72.69	445.19
2,4,6-тринитротолуол	4	76.57	438.59
2,4,6-тринитротолуол	2 (6)	70.36	451.01
3,4,5-тринитротолуол	4	72.99	462.8
3,4,5-тринитротолуол	3 (5)	80.16	458.92
NO ₂	-	5.71	245.86

Замещение в молекуле нитробензола атома водорода на метильную группу приводит к изменению энтальпии реакции, которая, как известно [2], совпадает с энтальпией диссоциации рвущейся связи (в рассматриваемом нами случае – D(C–N)). Наибольшее значение D(C–N) среди нитротолуолов расчет предсказывает для пара-изомера. Наименьшей среди изомеров является величина D(C–N) в о-нитротолуоле.

Анализ данных по энтальпиям образования исходных соединений [27] и радикалов (табл. 2), показывает, что значительное уменьшение D(C–N) в о-нитротолуоле связано с большой величиной энтальпии образования. В свою очередь, рост энтальпии образования орто-изомера связан с проявлением стерических взаимодействий двух, занимающих значительный объем заместителей (NO₂ и CH₃). Небольшое увеличение прочности связи C–NO₂ в п-нитротолуоле по сравнению с мета-нитротолуолом (на 0,86 ккал/моль) связано с

увеличением на 0,5 ккал/моль энтальпии образования метилфинильного радикала при разрыве связи C–NO₂ в п-нитротолуоле по сравнению с изомерным радикалом, образующимся при разрыве связи C–NO₂ в м-нитротолуоле. Небольшое различие в энтальпиях образования радикалов можно объяснить тем, что во втором случае место разрыва связи находится ближе к метильной группе, что обеспечивает относительно более благоприятные условия для делокализации неспаренного электрона. Другим фактором увеличения прочности связи C–NO₂ в п-нитротолуоле является небольшим (на 0,3 ккал/моль) уменьшение энтальпии образования этого соединения по сравнению с мета-изомером. Этот эффект, очевидно, является проявлением прямого полярного сопряжения слабого донорного заместителя (метильной группы) с сильным акцептором (нитрогруппой).

Таким образом, основные тенденции изменения D(C–N) в изомерных нитротолуолах можно объяснить на основе анализа электронных и стерических факторов в молекулах и радикалах. С учетом этих факторов можно объяснить и изменения D(C–N) в изомерных динитротолуолах и тринитротолуолах. Для этих соединений мы оценили прочность связи при различных положениях нитрогруппы в молекулах, поэтому число рассчитанных значений D(C–N) существенно превышает число изученных соединений (16 соединений и 30 значений D(C–N) соответственно). Среди изомерных динитротолуолов наиболее прочными по данным расчета являются связи C–NO₂ в 3,5-динитротолуоле (67,92 ккал/моль), а также связи C–NO₂ в 2,4-динитротолуоле и 2,5-динитротолуоле, соответственно при 4 (68,14 ккал/моль) и 5 (67,92 ккал/моль) атомах углерода. Интересно, что связь C₄–NO₂ в 2,4-динитротолуоле по данным расчета даже несколько прочнее, чем в 3,5-динитротолуоле.

Сравнение энтальпий образования исходных соединений и радикалов показывает, что увеличение D(C–N) в C₄–NO₂ связи 2,4-динитротолуола объясняется, в основном, относительно более высоким значением энтальпии образования соответствующего радикала (на 3 ккал/моль). Этот эффект перекрывает различие в энтальпиях образования 2,4- и 3,5-динитротолуолах (2,9 ккал/моль). Наименее прочными по данным расчета являются связи C–NO₂ в изомерах, в которых имеются расположенные рядом нитрогруппы (2,3-динитротолуол, 3,4-динитротолуол). Минимальное в ряду значение D(C–N) расчет предсказывает для связи C₂–NO₂ в ряду 2,3-динитротолуоле. Эта связь почти на 2 ккал/моль менее прочна, чем связь C₃–NO₂ в этом соединении. На 0,7 и 1,5 ккал/моль соответственно это меньше, чем прочность связей C₃–NO₂ и C₄–NO₂ в 3,4-динитротолуоле. Уменьшение прочности связи C–NO₂, находящейся рядом с метильной группой, связано с проявлением дополнительных стерических взаимодействий нитрогруппы с метильной группой.

Аналогичные факторы влияют на изменение прочности связи C–NO₂ в тринитротолуолах. Наименее прочными по данным расчета являются центральные связи C–NO₂ в трех расположенных рядом C–NO₂-группах (связь C₃–NO₂ в 2,3,4-тринитротолуоле, связь C₄–NO₂ в 3,4,5-тринитротолуоле). Наибольшее различие в прочности этих связей (0,6 ккал/моль) определяется небольшим дополнительным поворотом нитрогруппы при C₂, связанным с проявлением стерических взаимодействий нитрогруппы с метильной группой.

Наиболее прочными являются группы C–NO₂ с участием нитрогруппы, отдаленной от соседних NO₂-групп. Такие связи имеются в 2,4,6-тринитротолуоле (C₄–NO₂) в 2,3,5-тринитротолуоле (C₅–NO₂). Таким образом, в ряду тринитротолуолов наибольшее снижение прочности связи C–NO₂ связано с проявлением стерических взаимодействий соседних нитрогрупп. Гомолитический разрыв центральных связей C–NO₂ в 2,3,4-тринитротолуоле и 3,4,5-тринитротолуоле приводит к существенному снижению энтальпий образования образующихся радикалов по сравнению с изомерными радикалами.

Что касается энтропий реакций, то их изменение в ряду изученных соединений невелики. Во всяком случае, они значительно меньше, чем изменения в ряду абсолютных энтропий соединений и радикалов. Это может быть связано с тем, что при вычислении $\Delta S = S_R^0 + S_{NO_2}^0 - S_{R-NO_2}^0$ изменения в ряду соединений и радикалов взаимно компенсируются. Данные, представленные на рис. 1, показывают, что подобная компенсация действительно имеет место для всех изученных соединений.

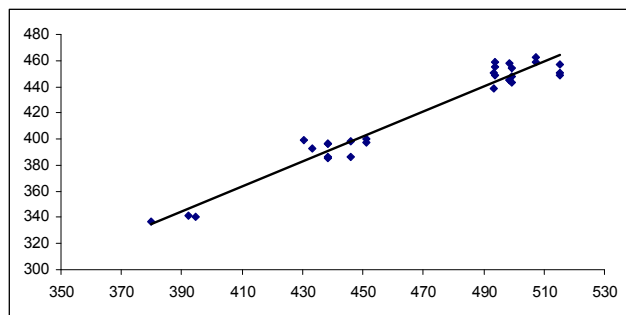


Рис. 1 – Корреляционная зависимость абсолютных энтропий изомерных нитротолуолов и радикалов, образующихся при разрыве связи C–NO₂ (коэффициент корреляции 0,978)

Более корректным, однако, является сравнение для близких по структуре соединений. Соответствующие данные для реакции разрыва связи C–NO₂ при C₂ представлены на рис. 2. Как и следовало ожидать, в этом случае коэффициент корреляции увеличивается.

Обращает также внимание тот факт, что накопление нитрогрупп в молекуле практически не влияет на величину энтропии реакции.

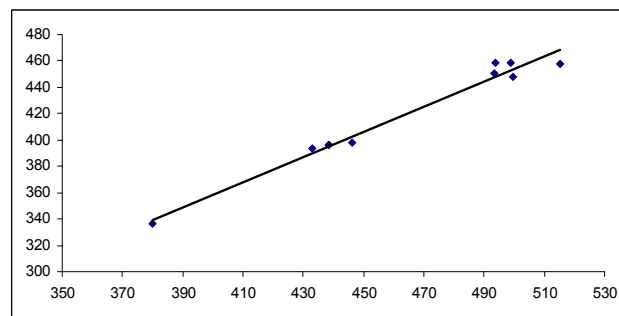


Рис. 2 – Корреляционная зависимость абсолютных энтропий изомерных нитротолуолов и радикалов, образующихся при разрыве связи C₂–NO₂ (коэффициент корреляции 0,989)

Это наблюдение можно сопоставить с тем фактом, что величина предэкспоненциального множителя радикального распада ароматических нитросоединений слабо зависит от количества нитрогрупп в молекуле.

Литература

1. Г.Б. Манелис, Г.М. Назин, Ю.И. Рубцов, В.А. Струнин, *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов*. Москва, Наука, 1996, 222 с.
2. Г.М. Храпковский, Г.Н. Марченко, А.Г. Шамоу, *Влияние молекулярной структуры на кинетические параметры мономолекулярного распада C- и O-нитросоединений*. Казань, Фэн, 1997, 224 с.
3. Е.Ю. Орлова *Химия и технология бризантных взрывчатых веществ*. Ленинград, Химия, 1973, 688 с.
4. T.B. Brill, K. James, *Chem. Rev.* **93**, 2667–2692 (1993).
5. В.Л. Королев, Т.С. Пивина, А.А. Поролло, Т.В. Петухова, А.Б. Шереметев, В.П. Ившин, *Успехи химии*, **78**, 10, 1022–1047 (2009).
6. Л.П. Смирнов, *Успехи химии*, **79**, 5, 466–483 (2010).
7. А.Г. Шамоу, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **74**, 8, 1327–1342 (2004).
8. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамоу, *ЖОХ*, **74**, 6, 983–996 (2004).
9. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, А.Г. Шамоу, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 27–33 (2003).
10. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, Е.И. Кондратьева, А.Г. Шамоу, *Вестник Казанского технологического университета*, **1**, 11–20 (2003).
11. А.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шамоу, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 31–36 (2004).
12. G.G. Garifzianova, R.V. Tsyshkevskii, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *International Journal of Quantum Chemistry*, **107**, 13, 2489–2493 (2007).
13. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, G.A. Shamov, V.A. Shlyapochnikov, *Russian Chemical Bulletin*, **50**, 6, 952–957 (2001).
14. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамоу, Г.А. Шамоу, В.А. Шляпочников, *Журнал органической химии*, **35**, 6, 891–901 (1999).
15. А.Г. Шамоу, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 36–43 (2003).
16. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, А.Г. Шамоу, *ЖОХ*, **71**, 9, 1530–1538 (2001).
17. Е.В. Огурцова, Е.А. Мазилев, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **3**, 12–18 (2008).

18. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, *ЖОХ*, **74**, 11, 1835-1841 (2004).
19. И.В. Аристов, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **1**, 7-10 (2011).
20. G.M. Khrapkovskii, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **686**, 1-3, 185-192 (2004).
21. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, I.V. Aristov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **966**, 1-3, 265-271 (2011).
22. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*, **49**, 9, 38-40 (2006).
23. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **7**, 45-52 (2010).
24. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, *Russian Chemical Reviews*, **78**, 10, 903-943 (2009).
25. Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, Р.В. Цышевский, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **9**, 57-62 (2010).
26. Д.Л. Егоров, Е.А. Мазиллов, Е.В. Огурцова, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **13**, 12-16 (2011).
27. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **21**, 7-9 (2013).

© **Г. М. Храпковский** – д.х.н., профессор кафедры катализа КНИТУ, office@kstu.ru; **Д. Л. Егоров** – к.ф.-м.н., н.с. НИОКХ КНИТУ; **А. Г. Шамо́в** – начальник отделения информатизации КНИТУ.