

2,4,6-тринитротолуол (тротил) является одним из важнейших взрывчатых веществ, широко применяемом как в военных целях, так и в народном хозяйстве [1]. Тротил, как известно, в промышленных масштабах получают в процессе нитрования толуола. На различных стадиях реакции нитрования образуются моонитро- и динитротолуолы. В конечном продукте, наряду с 2,4,6-тринитротолуолом, могут присутствовать небольшие количества других изомерных тринитротолуолов. Определение основных термодинамических характеристик (энтальпий и энтропий образования, абсолютных энтропий) нитротолуолов различного строения представляет значительный интерес как для совершенствования технологии их получения, так и для изучения влияния структуры на основные термодинамические характеристики молекул. Систематические экспериментальные данные для молекул нитротолуолов в газообразном состоянии отсутствуют. Имеющиеся для моонитросоединений результаты не отличаются высокой точностью [2, 3]. В данном сообщении для восполнения имеющихся пробелов мы приводим результаты квантово-химического исследования. Расчеты проводились с использованием гибридного метода теории функционала плотности B3LYP и базиса 6-31G(d,p). Ранее для большого числа различных нитросоединений было установлено, что данный набор (метод-базис) позволяет получить хорошее согласие с термохимическими данными [4-23]. Основные полученные результаты представлены в табл. 1. При проведении расчетов использовался пакет прикладных программ Gaussian 09. Из приведенных расчетных характеристик молекул основное внимание мы уделим анализу изменения в ряду энтальпии образования ($\Delta_f H_{0298}$) и абсолютной энтропии (S_0) в газообразном состоянии. При замещении в молекуле нитробензола атома водорода на метильную группу наблюдается уменьшение энтальпии образования. Среди изомерных нитротолуолов минимальная величина энтальпии наблюдается у п-нитротолуола; максимальная величина по данным расчета наблюдается для о-нитротолуола. В о-нитротолуоле увеличение энтальпии может быть связано с проявлением стерических взаимодействий, занимающих значительный объем заместителей (нитрогруппы и метильной группы). В п-нитротолуоле снижение энтальпии образования может быть связано с проявлением прямого полярного сопряжения донорного (CH_3) и акцепторного (NO_2) заместителя. Отметим, что эксперимент для изомерных нитротолуолов предсказывает аналогичное изменение энтальпий образования в ряду. Таблица 1 – Энтальпии образования и абсолютные энтропии бензола, толуола, нитробензола и изомерных нитротолуолов

Соединение	$\Delta_f H_0$ (ккал/моль)	S_0 (Дж/(моль•К))
бензол	21,88	288,82
толуол	13,41	310,29
нитробензол	17,19	348,15
о-нитротолуол	11,6	379,9
м-нитротолуол	8,98	392,06
п-нитротолуол	8,62	394,73
2,3-динитротолуол	18,72	446,12
2,4-динитротолуол	9,9	438,29
2,5-динитротолуол	10,28	438,57
2,6-динитротолуол	15,03	433,17
3,4-динитротолуол	17,76	451,02
3,5-динитротолуол	7,02	430,29
2,3,4-тринитротолуол	27,57	493,8

2,3,5-тринитротолуол 19,43 515,23 2,3,6-тринитротолуол 23,79 499,5 2,4,5-тринитротолуол 21,44 498,64 2,4,6-тринитротолуол 16,31 493,31 3,4,5-тринитротолуол 25,88 507,26 Рассмотренные выше факторы влияют и на изменение энтальпии образования в ряду изомерных динитротолуолов. Наименьшую величину энтальпии образования расчет предсказывает для 3,5-динитротолуола, - единственного соединения, в котором разделены объемные заместители. Сопоставление данных для 2,4-; 2,5- и 2,6-динитротолуолов позволяет проследить влияние стерических и электронных факторов на величину энтальпии образования. По данным расчета, наибольшая величина энтальпии образования среди трех указанных выше динитротолуолов наблюдается для 2,6-изомера, что может быть связано с взаимодействием метильной группы с двумя нитрогруппами. В 2,4- и 2,5-изомерах стерическое влияние метильной группы проявляется только на одну нитрогруппу. Небольшое различие в значениях энтальпий образования 2,4- и 2,5-динитротолуолов может быть связано с проявлением прямого полярного сопряжения, которое отсутствует в 2,5-динитротолуоле. Подтверждением предположения может быть близость различий энтальпий образования м-нитротолуола и п-нитротолуола с одной стороны и 2,5- и 2,6-динитротолуолов (0,36 ккал/моль и 0,38 ккал/моль соответственно). Следовательно, эффект накопления нитрогрупп на изменение энтальпий образования в ряду изомеров в данном случае практически не проявляется. Для всех изученных тринитротолуолов значения энтальпий образования превышает расчетные оценки, полученные для близких по структуре динитротолуолов. В изомерных тринитротолуолах основным фактором, влияющим на величину энтальпии образования является стерическое взаимодействие соседних нитрогрупп. Максимальной величины они достигают в 2,3,4- и 3,4,5-тринитротолуолах. В первом из них проявляются и дополнительные стерические взаимодействия метильной группы и нитрогруппы в положении 2. Соответственно, в 2,3,4-тринитротолуоле величина энтальпии образования почти на 3 ккал/моль превышает соответствующие значения в 3,4,5-тринитротолуоле. Наименьшую величину энтальпии образования расчет предсказывает для 2,4,6-тринитротолуола, единственного среди изомерных тринитротолуолов соединения с разделенными нитрогруппами. При увеличении количества нитрогрупп в молекуле наблюдается монотонный рост абсолютной энтропии (S_0). Соответствующий рост может быть связан с увеличением числа атомов в молекуле и соответствующим ростом числа колебаний ($3N-6$, где N – число атомов в молекуле) и колебательной составляющей энтропии. Закономерности изменения S_0 в ряду изомеров более сложные. Среди моонитротолуолов максимальную величину S_0 расчет предсказывает для п-нитротолуола, наиболее устойчивого из изомеров, имеющего минимальную величину энтальпии образования и наиболее прочную связь C-NO₂. Среди изомерных динитротолуолов, наоборот, минимальное значение S_0 расчет предсказывает

для 3,5-изомера, соединения, имеющего минимальную в ряду величину энтальпии образования и наиболее прочную связь C-NO₂. В то же время наибольшую величину S₀ расчет предсказывает для 2,3- и 3,4-динитротолуолов; в этих соединениях наблюдается максимальная величина энтальпии образования и наименьшие в ряду значения энергий диссоциации связей C-NO₂. Для 2,4- и 2,5-динитротолуолов, соединений, имеющих очень близкие энтальпии образования, расчет предсказывает практически совпадающие значения S₀ (438,29 и 438,57 энтропийных единиц соответственно). Следовательно, для динитротолуолов и тринитротолуолов значения S₀ тем больше, чем меньше соответствующие прочности связей C-NO₂. Полученные результаты в дальнейшем были использованы нами для оценки энтальпий и энтропий реакций радикального газофазного распада нитротолуолов. Соответствующие результаты будут представлены в следующем сообщении