

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 фемптосекундной 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): (1) полученные в процессе расчета значения D(C-N), энтропии реакции (2) R-NO₂ → R• + NO₂ (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•K))
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	62.09	205.86
3,4-динитротолуол	3	58.64	195.3
3,4-динитротолуол	4	59.47	191.92
3,5-динитротолуол	3	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	5	67.92	214.68

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]: $E = D(C-N) - RT$ (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	$\Delta_f H^0$ (ккал/моль)	S^0 (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 (NO_2 и CH_3). Небольшое увеличение прочности связи $C-NO_2$ в п-нитротолуоле по сравнению с мета-нитротолуолом (на 0,86 ккал/моль) связано с увеличением на 0,5 ккал/моль энтальпий образования метилфинильного радикала при разрыве связи $C-NO_2$ в п-нитротолуоле по сравнению с изомерным радикалом, образующимся при разрыве связи $C-NO_2$ 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 $C-NO_2$ 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 $C-NO_2$ в 3,5-динитротолуоле (67,92 ккал/моль), а также связи $C-NO_2$ 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 C_4-NO_2 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 C_4-NO_2 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 $C-NO_2$ 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 C_2-NO_2 в ряду 2,3-динитротолуоле. Эта связь почти на 2 ккал/моль менее прочна, чем связь C_3-NO_2 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 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.