

В предыдущем сообщении [1] мы рассмотрели некоторые общие закономерности различных альтернативных механизмов термического распада нитротолуолов. Было отмечено, в частности, что для соединений, имеющих метильный заместитель в орто-положении к нитрогруппе минимальный барьер наблюдается для реакции внутримолекулярного переноса водорода группы CH₃ к группе NO₂ с образованием аци-нитротолуолов. В работе [1] мы привели оценки барьеров этой реакции, полученных с использованием метода B3LYP/6-31+G(2df,p). Таблица 1 - Энтальпии активации (DH_≠), энтальпии реакций (DH_{реакц}) и энтальпии активации обратных реакций (DH_{≠обр}) образования аци-форм некоторых нитроаренов, имеющих водородсодержащий заместитель в п-положении к нитрогруппе (кДж/моль) по данным метода различных квантово-химических методов Соединение wB97XD/6-31G(d,p) wB97XD/6-311+G(df,p) wB97XD/6-31+G(2df,p) DH_≠ DH_{реакц} DH_{≠обр} DH_≠ DH_{реакц} DH_{≠обр} DH_≠ DH_{реакц} DH_{≠обр} о-нитротолуол 192,2 177,2 15,0 189,8 168,8 21,0 188,4 170,2 18,2 2,3-динитротолуол 192,0 177,9 14,1 191,5 170,2 21,3 191,0 172,1 18,9 2,4-динитротолуол 186,2 170,1 16,1 185,0 162,2 21,8 183,3 166,1 17,2 2,5-динитротолуол 192,3 170,2 22,1 190,8 162,8 28,0 189,3 164,8 24,6 2,6-динитротолуол 187,6 171,7 15,9 186,6 165,5 21,1 185,6 166,1 19,4 2,4,6-тринитротолуола 178,9 160,6 18,3 176,7 153,2 23,6 178,0 156,6 21,4 Соединение B3LYP/6-31G(d) B3LYP/6-31+G(2df,p) B3LYP/6-311++G(3df,3pd) DH_≠ DH_{реакц} DH_{≠обр} DH_≠ DH_{реакц} DH_{≠обр} DH_≠ DH_{реакц} DH_{≠обр} о-нитротолуол 184,9 174,6 10,3 169,3 154,6 14,7 169,1 151,5 17,6 2,3-динитротолуол 183,8 171,9 11,9 171,4 154,5 16,9 171,3 151,5 19,8 2,4-динитротолуол 179,0 165,7 13,3 164,3 147,1 17,2 164,1 144,1 20,0 2,5-динитротолуол 184,2 168,0 16,2 169,8 149,1 20,6 169,7 146,3 23,4 2,6-динитротолуол 174,1 159,2 14,9 164,9 146,2 18,8 165,1 143,3 21,8 2,4,6-тринитротолуола 171,1 153,2 17,9 159,0 137,5 21,4 159,0 134,8 24,3 С целью получения дополнительной информации об особенностях механизма реакции образования аци-нитротолуолов, мы провели исследование для наиболее важных в практическом отношении представителей ряда (о-нитротолуола, 2,4-динитротолуола, 2,6-динитротолуола, 2,4,6-тринитротолуола), а также 2,3- и 2,5-динитротолуолов, с использованием различных методов и наборов базисных функций. Поскольку целью работы было изучение механизма реакции в ряду соединений достаточно большого размера, при выборе метода мы ориентировались на различные варианты методов функционала плотности. С учётом литературных данных [2-20] и результатов проведённых предварительных оценок барьеров реакций нитротолуолов мы выбрали для дальнейших дополнительных исследований метод wB97XD с наборами базисных функций 6-31G(d,p), 6-311+G(df,p) и 6-31+(2df,p). С целью получения возможно более полных данных был использован также метод B3LYP с существенно различающимися по размеру базисами 6-31G(d) и 6-311++G(3df,3pd) (табл. 1). Таблица 2 - Геометрические параметры (длины связи в пм) и энтальпии

образования (кДж/моль) исходных молекул (P), переходных состояний (ПС) и продуктов (ПР) и их изменения (D) для реакции образования аци-форм некоторых нитроаренов с, B3LYP/6-31+G(2df,p) (wB97XD/6-31+G(2df,p)):

Соединение C1C2 C2N3 N3O4 O4H6 H6R1 R1C1 DH^of,298 о-нитротолуол R1=CH₂, R2=R3= R4=R5=H P 140,6 (140,0) 147,4 (146,9) 122,6 (121,7) 256,8 (258,5) 109,3 (109,2) 150,8 (150,5) 91,8 (138,8) ПС 144,2 (143,5) 138,7 (138,0) 132,2 (130,8) 113,9 (112,5) 149,7 (149,9) 141,5 (140,7) 261,1 (327,2) ПР 147,3 (146,8) 134,6 (133,9) 139,4 (137,5) 97,9 (97,4) 210,6 (211,4) 136,7 (135,9) 246,4 (309,3) 2,3-динитротолуол R1=CH₂, R2=R3= R4=H, R5=NO₂ P 139,8 (139,2) 148,1 (147,4) 121,8 (121,0) 274,2 (274,0) 109,4 (109,3) 150,8 (150,6) 113,0 (194,6) ПС 144,3 (143,5) 138,9 (138,2) 131,7 (130,2) 114,8 (113,7) 147,7 (147,6) 141,2 (140,3) 284,4 (385,7) ПР 147,2 (147,2) 134,2 (133,2) 139,2 (137,2) 98,0 (97,5) 206,5 (208,3) 136,0 (135,0) 267,5 (366,8) 2,4-динитротолуол R1=CH₂, R2=R3= R5=H, R4=NO₂ P 140,7 (140,0) 147,8 (147,3) 122,5 (121,6) 257,6 (257,3) 109,4 (109,2) 150,6 (150,3) 80,4 (165,4) ПС 144,3 (143,7) 139,7 (138,9) 131,6 (130,2) 115,2 (113,6) 148,4 (148,8) 141,1 (140,3) 244,8 (348,7) ПР 147,4 (147,2) 135,5 (134,3) 138,6 (136,7) 98,0 (97,6) 210,6 (210,1) 136,3 (135,4) 227,5 (331,5) 2,5-динитротолуол R1=CH₂, R2=R4= R5=H, R3=NO₂ P 140,5 (139,8) 147,8 (147,3) 122,4 (121,5) 259,9 (258,3) 109,3 (109,2) 150,8 (150,5) 81,6 (166,5) ПС 143,9 (143,2) 139,2 (138,5) 131,8 (130,4) 114,8 (113,3) 148,6 (149,0) 141,5 (140,6) 251,3 (355,8) ПР 147,2 (146,5) 134,7 (134,5) 139,5 (137,7) 97,7 (97,2) 216,4 (220,8) 136,6 (136,6) 230,7 (331,2) 2,6-динитротолуол R1=CH₂, R3=R4= R5=H, R2=NO₂ P 140,5 (139,8) 147,8 (147,2) 122,4 (121,5) 284,8 (284,5) 109,3 (109,2) 150,8 (150,5) 100,5 (182,3) ПС 145,0 (144,4) 139,7 (138,9) 131,5 (130,1) 114,9 (113,3) 148,0 (148,6) 140,9 (140,2) 265,5 (367,8) ПР 148,1 (147,8) 134,9 (133,6) 139,1 (137,3) 97,9 (97,4) 214,4 (216,4) 135,6 (134,8) 246,7 (348,5) 2,4,6-тринитротолуол R1=CH₂, R3=R5=H, R2= R4=NO₂ P 140,6 (139,9) 148,1 (147,4) 122,2 (121,4) 284,9 (284,5) 109,4 (109,2) 150,6 (150,3) 102,0 (222,5) ПС 145,1 (144,5) 140,8 (140,0) 130,9 (129,5) 116,2 (114,4) 146,8 (147,6) 140,5 (139,8) 261,0 (400,5) ПР 148,2 (147,8) 135,8 (134,5) 138,4 (136,6) 98,0 (97,5) 214,9 (216,2) 135,4 (134,6) 239,6 (379,2)

Основные выводы о влиянии заместителей на изменение в ряду энтальпии активации реакции образования аци-нитросоединений передаются согласованно всеми использованными в работе методами, что говорит о надежности полученных результатов. Так, например, интервал различий изменения в ряду энтальпий активации, по данным использованных нами разных методов и базисов не превышает 12-14 кДж/моль (табл. 1). По оценкам всех методов минимальный барьер активации наблюдается для 2,4,6-тринитротолуола. Наибольшее значение по данным расчёта предсказывается для о-нитротолуола или 2,3-динитротолуола или 2,5-динитротолуола. Во всех случаях, увеличение размера базиса уменьшает абсолютное значение барьера активации. Объяснить наблюдаемые изменения энтальпии активации позволяет анализ изменений геометрических параметров

переходного состояния по сравнению с исходной молекулой (D_r , табл. 2 и 3) в ряду изученных нитротолуолов. При увеличении количества нитрогрупп в ряду молекул о-нитротолуол, 2,4-динитротолуол, 2,6-динитротолуол, 2,4,6-тринитротолуол изменения длин связей $D_r(C2-N3)$, $D_r(N3-O4)$, $D_r(R1-H6)$ реакционного центра уменьшаются. Противоположная тенденция наблюдается для изменений длин связей $D_r(C1-C2)$, $D_r(R1-C1)$. Первая тенденция преобладает, поэтому мы и наблюдаем уменьшение энтальпии активации при увеличении в молекулах о-нитротолуола, 2,4- и 2,6-динитротолуолов, 2,4,6-тринитротолуола количества нитрогрупп. Однако наличие противоположной тенденции приводит к тому, что эффект уменьшения барьера активации для процесса образования аци-нитросоединений выражен очень слабо. Кроме того, малая величина изменения барьера активации в ряду изученных соединений связана ещё и с тем, что изменения геометрических параметров в ряду ($D_{рядпрям} = |D_r(ПС-Р)|_{max} - |D_r(ПС-Р)|_{min}$) не превышают 2,5 пм (табл. 3).

Таблица 3 - Изменения геометрических параметров (длин связей) реакционного центра (D_r , пм) при протекании реакции образования аци-форм некоторых нитроаренов, ВЗLYP/6-31+G(2df,p) (wB97XD/6-31+G(2df,p)) (см. табл. 2) Соединение Изменение C1C2 C2N3 N3O4 O4H6 H6R1 R1C1 о-нитротолуол R1=CH2, R2=R3= R4=R5=H $D_r(ПС-Р)$ 3,6 (3,5) -8,7 (-8,9) 9,6 (9,1) -142,9 (-146,0) 40,4 (40,7) -9,3 (-9,8) $D_r(ПС-ПР)$ -3,1 (-3,3) 4,1 (4,1) -7,2 (-6,7) 16,0 (15,1) -60,9 (-61,5) 4,8 (4,8) 2,3-динитротолуол R1=CH2, R2=R3= R4=H, R5=NO2 $D_r(ПС-Р)$ 4,5 (4,3) -9,2 (-9,2) 9,9 (9,2) -159,4 (-160,3) 38,3 (38,3) -9,6 (-10,3) $D_r(ПС-ПР)$ -2,9 (-3,7) 4,7 (5,0) -7,5 (-7,0) 16,8 (16,2) -58,8 (-60,7) 5,2 (5,3) 2,4-динитротолуол R1=CH2, R2=R3= R5=H, R4=NO2 $D_r(ПС-Р)$ 3,6 (3,7) -8,1 (-8,4) 9,1 (8,6) -142,4 (-143,7) 39,0 (39,6) -9,5 (-10,0) $D_r(ПС-ПР)$ -3,1 (-3,5) 4,2 (4,6) -7,0 (-6,5) 17,2 (16,0) -62,2 (-61,3) 4,8 (4,9) 2,5-динитротолуол R1=CH2, R2=R4= R5=H, R3=NO2 $D_r(ПС-Р)$ 3,4 (3,4) -8,6 (-8,8) 9,4 (8,9) -145,1 (-145) 39,3 (39,8) -9,3 (-9,9) $D_r(ПС-ПР)$ -3,3 (-3,3) 4,5 (4,0) -7,7 (-7,3) 17,1 (16,1) -67,8 (-71,8) 4,9 (4,0) 2,6-динитротолуол R1=CH2, R3=R4= R5=H, R2=NO2 $D_r(ПС-Р)$ 4,5 (4,6) -8,1 (-8,3) 9,1 (8,6) -169,9 (-171,2) 38,7 (39,4) -9,9 (-10,3) $D_r(ПС-ПР)$ -3,1 (-3,4) 4,8 (5,3) -7,6 (-7,2) 17,0 (15,9) -66,4 (-67,8) 5,3 (5,4) 2,4,6-тринитротолуол R1=CH2, R3=R5=H, R2= R4=NO2 $D_r(ПС-Р)$ 4,5 (4,6) -7,3 (-7,4) 8,7 (8,1) -168,7 (-170,1) 37,4 (38,4) -10,1 (-10,5) $D_r(ПС-ПР)$ -3,1 (-3,3) 5,0 (5,5) -7,5 (-7,1) 18,2 (16,9) -68,1 (-68,6) 5,1 (5,2)

В ряду рассматриваемых соединений $|D_r(ПС-Р)|_{max}$ 4,5 (4,6) 9,2 (9,2) 9,9 (9,2) 169,9 (171,2) 40,4 (40,7) 10,1 (10,5) $D_r(ПС-Р)_{min}$ 3,4 (3,4) 7,3 (7,4) 8,7 (8,1) 142,4 (143,7) 37,4 (38,3) 9,3 (9,8) $D_r(ПС-ПР)_{max}$ 3,3 (3,7) 5,0 (5,5) 7,7 (7,3) 18,2 (16,9) 68,1 (71,8) 5,3 (5,4) $D_r(ПС-ПР)_{min}$ 2,9 (3,3) 4,1 (4,0) 7,0 (6,5) 16,0 (15,1) 58,8 (60,7) 4,8 (4,0) $D_{рядпрям} = |D_r(ПС-Р)|_{max} - |D_r(ПС-Р)|_{min}$ 1,1 (1,2) 1,9 (1,8) 1,2 (1,1) 27,5 (27,5) 3,0 (2,4) 0,8 (0,7) $D_{рядобр} = |D_r(ПС-ПР)|_{max} - |D_r(ПС-ПР)|_{min}$ 0,4 (0,4) 0,9 (1,5) 0,7 (0,8) 2,2 (1,8) 9,3 (11,1) 0,5 (1,4)

Здесь надо отметить, что в анализе мы не рассматриваем образующуюся в ходе реакции связь O4-H6, т.к. в исходном соединении она отсутствует, а на больших расстояниях взаимодействие атомов

существенного вклада не вносит. Однако это расстояние, вероятнее всего сказывается на увеличении энергии активации реакции образования аци-форм в 2,5-динитротолуоле по сравнению с о-нитротолуолом, 2,4-динитротолуолом, 2,6-динитротолуолом, 2,4,6-тринитротолуолом. Хотя оно фактически меньше в 2,5-динитротолуоле, чем в 2,6-динитротолуоле и 2,4,6-тринитротолуоле, но в нем нет дополнительного стерического взаимодействия близлежащих заместителей - нитрогрупп в положении 2 и 6 и метильной группы в положении 1 в 2,6-динитротолуоле и 2,4,6-тринитротолуоле. Как уже отмечалось выше, также максимальное значение барьера активации процесса образования аци-формы наблюдается для 2,3-динитротолуола. Связано это, скорее всего с тем, что в этом случае геометрические параметры переходного состояния по сравнению с исходными молекулами изменяются сильнее, чем в случае какого-либо другого нитротолуола. В результате даже для о-нитротолуола барьер активации рассматриваемого процесса ниже, чем для 2,3-динитротолуола (169,3 и 171,4 кДж/моль по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p) (табл. 1)). Барьеры обратных реакций (процессов изомеризации аци-нитротолуолов в нитротолуолы) очень малы и изменения химического строения молекул нитротолуолов, в частности накопление нитрогрупп практически не влияет на величину энтальпии активации. Анализ геометрических параметров реакционного центра в переходном состоянии и аци-нитротолуолах находит этому простое объяснение. Дело в том, что и изменения геометрических параметров в ходе реакций для соединений ($D_r(\text{ПС-ПР})$) и изменения геометрических параметров в ряду рассматриваемых соединений ($D_{\text{рядобр}} = |D_r(\text{ПС-П})|_{\text{max}} - |D_r(\text{ПС-П})|_{\text{min}}$), в этом случае значительно меньше, чем для прямых реакций ($D_{\text{рядпрям}}$) образования аци-нитротолуолов. Структура продуктов реакции изомеризации нитротолуолов значительно ближе по координате реакции к структуре переходного состояния, чем к структуре исходных соединений. Например, длина формирующейся связи O4-N6 в о-нитротолуоле отличается от её величины в переходном состоянии, по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p), на 142,9 пм; аналогичная величина для обратной реакции составляет только 16 пм (табл. 3). Кроме того, в ряду изученных соединений изменение длины связи $D_{\text{рядпрям}}(\text{C2-N3})$ в ходе реакций образования аци-нитротолуолов составляет 1,9 пм. Для обратной реакции эта величина будет уже почти в два раза меньше ($D_{\text{рядобр}} = 0,9$ пм). Для других геометрических параметров наблюдается подобная картина. Например, для связи R1-C1 указанные выше величины составляют 0,8 пм и 0,5 пм; для связи N3-O4 они равны 1,2 пм и 0,7 пм соответственно (табл. 3). Поэтому неудивительно, что в отличие от реакций внутримолекулярного переноса водорода с образованием аци-форм нитротолуолов, которые все являются ярко выраженными эндотермическими процессами, обратные реакции изомеризации нитроновых кислот в нитроарены по данным расчёта должны протекать с выделением значительного количества тепла. Завершая обсуждение механизма

реакции внутримолекулярного переноса водорода метильной группы к нитрогруппе нитротолуолов нужно отметить, что этот процесс, очевидно, является первичным актом мономолекулярного распада о-нитротолуола и его нитропроизводных. Этому процессу соответствует минимальный барьер из всех приведённых в нашем предыдущем сообщении ([1], табл. 3) барьеров реакций мономолекулярного распада нитротолуолов. С другой стороны, оценки барьеров активации указанного процесса, полученные с использованием различных методов и наборов базисных функций, значительно превышают экспериментально наблюдаемые энергии активации нитротолуолов, имеющих водородсодержащий заместитель в орто-положении к нитрогруппе [1]. Отсюда следует вывод, что первичный акт термического распада для этих соединений не является лимитирующей стадией механизма процесса разложения.