

В работах [1, 2] были рассмотрены некоторые общие закономерности различных альтернативных механизмов термического распада нитротолуолов, а также более подробно обсуждены особенности протекания реакции образования аци-нитротолуолов для нитротолуолов, имеющих водородсодержащий заместитель в орто-положении к нитрогруппе. Среди других процессов нерадикального распада ароматических нитросоединений наиболее теоретически изученными являются реакции изомеризации в нитриты (нитро-нитритные перегруппировки) [3-8]. Данное сообщение посвящено исследованию следующих процессов: (1) (2) (3) (в сообщении [1] эти реакции имеют нумерацию (3), (9) и (14)) для о-нитротолуола, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-динитротолуолов и 2,4,6-тринитротолуола. С учётом литературных данных [9-20] в качестве метода исследования был выбран метод функционала плотности B3LYP с набором базисных функций 6-31+G(2df,p). Надежно установлено, что энтальпия активации процесса нитро-нитритной перегруппировки нитроаренов на 20-40 кДж/моль меньше энергии диссоциации связи C-N ($D(C-N)$), что увеличивает его вклад в суммарную константу скорости при понижении температуры по сравнению с радикальным механизмом [5]. Для замещенных нитротолуолов реакция нитро-нитритной перегруппировки систематически не изучалась, поэтому анализ результатов, приведённых в табл. 3-5 сообщения [1], представляет значительный интерес. Настоящая статья включает в себя этот подробный анализ и строится на сравнении параметров реакций нитро-нитритных перегруппировок и процессов радикального разрыва связи C-N: (4) (5) (6) (в сообщении [1] эти реакции имеют нумерацию (1), (7) и (12)). В табл. 1 приведены данные по $D(C-N)$, энтальпиям активации ($DN\neq$) и энтальпиям реакции ($DN_{реак}$) нитро-нитритных перегруппировок нитротолуолов указанных выше. Анализ этих результатов показывает, что барьер активации реакций (1)-(3) заметно ниже $D(C-N)$. При этом наибольшее различие двух этих величин (33,2 кДж/моль) наблюдается для о-нитротолуола; минимальное (9,5 кДж/моль) - для 2,3-динитротолуола, когда в реакциях участвует нитрогруппа при C3. Таблица 1 - Энергии диссоциации связи C-N ($D(C-N)$) и энтальпия активации ($DN\neq$) и энтальпия реакции ($DN_{реак}$) нитро-нитритной перегруппировки нитротолуолов по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p) (кДж/моль)

Соединение	Положение NO ₂	$D(C-N)$	$DN\neq$	$DN_{реак}$
о-нитротолуол	2	271,9	238,7	-3,0
м-нитротолуол	3	284,8	258,1	8,7
п-нитротолуол	4	288,9	262,1	11,4
2,3-динитротолуол	2	236,2	225,6	-21,2
3	246,3	236,8	-16,1	
2,4-динитротолуол	2	259,9	236,7	-12,6
4	277,0	260,3	2,3	
2,5-динитротолуол	2	259,9	228,9	-15,5
5	272,9	248,4	-3,5	
2,6-динитротолуол	2	252,4	234,0	-14,9
3,4-динитротолуол	3	239,5	224,6	-19,6
4	243,5	229,4	-17,5	
3,5-динитротолуол	3	273,0	255,8	-0,4
2,4,6-тринитротолуол	4	242,7	231,6	-24,0
2	267,7	257,3	-6,0	

Примечание: а) положение группы NO₂ показывает место протекания реакции. При увеличении в молекулах нитротолуолов количества нитрогрупп, различие в значениях $D(C-N)$ и энтальпии активации нитро-нитритной перегруппировки уменьшается [1]. Кроме того,

заметно снижается их разность при наличии нитрогрупп в мета- или пара-положениях (табл. 1). Например, для о-нитротолуола, м-нитротолуола и п-нитротолуола эти разности равны 33,2, 26,7, 26,8 кДж/моль соответственно. В ряду соединений о-нитротолуол, 2,4-динитротолуол, 2,6-динитротолуол, 2,4,6-тринитротолуол для реакций радикального разрыва связи C-N (4) и процесса (1) нитрогруппы, находящейся в положении 2 к метильной группе, эти разности равны 33,2, 23,2, 18,4, 11,1 кДж/моль соответственно. При этом в ряду соединений о-нитротолуол, 2,4-динитротолуол, 2,4,6-тринитротолуол для реакций (6) и (3) нитрогруппы, находящейся в положении 4 к метильной группе, разности принимают значения 33,2, 16,7, 10,4 кДж/моль соответственно. Для 2,3- и 3,4-динитротолуолов наблюдается наибольшее сближение значений $D(C-N)$ и энтальпий активации нитро-нитритных перегруппировок, причем не зависимо от положения нитрогрупп. При этом указанный эффект достигается в основном за счет снижения энергии диссоциации связи C-N. Видимо здесь сказываются стерические напряжения из-за близости функциональных групп. Для 2,5-динитротолуола это влияние второй нитрогруппы практически не сказывается на сближении барьеров радикальных распадов (4) или (5) и нитро-нитритных перегруппировок (1) или (2). Эти отличия составляют 31,0 и 24,5 кДж/моль соответственно, что очень близко к значениям, наблюдаемым для о- и м-нитротолуолов. 3,5-динитротолуол занимает промежуточное положение между 2,3- и 2,5-динитротолуолами. В связи с этим можно предположить, что экспериментально обнаружить вклад процессов (2) и (3) в эффективную константу реакции термического разложения нитротолуолов в газовой фазе, можно будет для мета- или пара-замещенных нитротолуола (табл. 4, 5 сообщения [1]). В этом случае, проводить эксперимент следует при возможно более низких температурах. Однако оценить вклад нитро-нитритной перегруппировки в условиях конкуренции с радикальным механизмом первичного акта реакции очень сложно, поскольку предэкспоненциальный множитель реакции радикального распада на 3-4 порядка превышает соответствующую величину для процессов (2) и (3) [1]. Таким образом, величина энтальпии активации нитро-нитритной перегруппировки существенно зависит от положения нитрогруппы относительно метильной группы. В ряду изомерных нитротолуолов минимальное значение энтальпии активации расчёт предсказывает для орто-замещенных нитротолуолов. Наибольший барьер активации наблюдается для п-нитротолуола. Увеличение в молекулах количества нитрогрупп в большинстве случаев приводит к уменьшению энтальпии активации. Относительно сильнее этот эффект проявляется для молекул, в которых имеется две нитрогруппы, расположенные в орто-положении друг к другу. Среди изученных соединений это 2,3-динитротолуол и 3,4-динитротолуол. Рис. 1 - Корреляция энтальпий активации (DH^1) и энтальпий ($DH_{\text{реакц}}$) реакций нитро-нитритной перегруппировки орто- (1), мета- (2) и пара-

(3) замещенных нитротолуолов (коэф. корреляции 0,77, 0,96 и 0,88 соответственно) по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p) Энтальпии реакций (1), (2) и (3) в большинстве случаев имеют небольшое отрицательное значение, причем изменение этой величины в ряду происходит монотонно с изменением энтальпии активации. Максимальное значение коэффициента корреляции (0,96) наблюдается для нитро-нитритных перегруппировок тогда, когда участвующая в реакции нитрогруппа находится в мета-положении к метильной группе (рис. 1). Для нитрогрупп, находящихся в орто- и пара-положении к метильной группе, значения коэффициентов корреляции заметно снижаются (0,77 и 0,88 соответственно) (рис. 1).

Таблица 2 - Геометрические параметры (длины связи в пм, углы в градусах) и энтальпии образования (кДж/моль) исходных молекул (Р), переходных состояний (ПС) и продуктов (ПР) реакции нитро-нитритной перегруппировки некоторых нитроаренов, имеющих в о-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель B3LYP/6-31+G(2df,p): Соединение C₂N₃ N₃O₄ C₂O₄ DC₂N₃O₄ DH^of,298 о-нитротолуол R₁=CH₂, R₂=R₃= R₄=R₅=H Р 147,4 122,6 232,1 118,2 91,8 ПС 171,0 130,9 180,0 71,8 330,5 ПР 237,2 146,6 138,7 32,7 88,8 2,3-динитротолуол R₁=CH₂, R₂=R₃= R₄=H, R₅=NO₂ Р 148,1 121,8 230,4 116,8 113,0 ПС 166,4 131,3 171,5 68,2 338,6 ПР 243,3 156,7 135,9 31,1 91,8 2,4-динитротолуол R₁=CH₂, R₂=R₃= R₅=H, R₄=NO₂ Р 147,8 122,5 231,8 117,8 80,4 ПС 169,9 131,0 178,1 71,3 317,1 ПР 238,8 149,8 137,8 32,2 67,8 2,5-динитротолуол R₁=CH₂, R₂=R₄= R₅=H, R₃=NO₂ Р 147,8 122,4 231,7 117,8 81,6 ПС 169,0 130,9 176,5 70,8 310,5 ПР 239,4 150,0 137,3 31,9 66,0 2,6-динитротолуол R₁=CH₂, R₃=R₄= R₅=H, R₂=NO₂ Р 147,8 122,4 231,6 117,8 100,5 ПС 169,6 131,1 177,8 71,2 334,5 ПР 238,3 149,4 137,9 32,4 85,6 2,4,6-тринитротолуол R₁=CH₂, R₃=R₅=H, R₂= R₄=NO₂ Р 148,1 122,2 231,3 117,4 102,0 ПС 168,8 131,2 176,2 70,7 333,7 ПР 240,2 152,8 136,9 31,9 78,0

Таблица 3 - Геометрические параметры (длины связи в пм, углы в градусах) и энтальпии образования (кДж/моль) исходных молекул (Р), переходных состояний (ПС) и продуктов (ПР) реакции нитро-нитритной перегруппировки некоторых нитроаренов, имеющих в м-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель B3LYP/6-31+G(2df,p): Соединение C₃N₄ N₄O₅ C₃O₅ DC₃N₄O₅ DH^of,298 м-нитротолуол R₁=CH₃, R₂=R₃= R₄=R₅=H Р 147,5 122,6 231,6 117,8 79,7 ПС 172,5 130,7 179,9 71,3 337,9 ПР 236,8 146,4 138,6 32,8 88,4 2,3-динитротолуол R₁=CH₃, R₂=R₃= R₄=H, R₅=NO₂ Р 147,4 122,2 230,9 117,5 113,0 ПС 166,9 131,3 171,4 69,0 349,8 ПР 241,4 155,0 136,4 31,7 96,9 2,5-динитротолуол R₁=CH₃, R₃=R₄= R₅=H, R₂=NO₂ Р 147,9 122,4 231,3 117,4 81,6 ПС 171,5 130,4 176,5 70,1 329,9 ПР 238,9 149,7 137,2 32,0 78,1 3,4-динитротолуол R₁=CH₃, R₂=R₃= R₅=H, R₄=NO₂ Р 147,7 122,1 230,3 116,9 108,8 ПС 166,4 131,0 170,2 68,6 333,4 ПР 243,1 156,8 135,7 31,1 89,2 3,5-динитротолуол R₁=CH₃, R₂=R₄= R₅=H, R₃=NO₂ Р 147,9 122,4 231,4 117,4 70,1 ПС 171,0 130,8 177,6 70,7 325,9 ПР 238,4 149,6 137,6 32,3 69,7

Барьеры активации обратных реакций изомеризации нитрозотолуолов в нитротолуолы практически для всех

рассматриваемых нами соединений незначительно превышают барьеры прямых реакций (1)-(3). Исключение составляют м- и п-нитротолуолы и 2,4-динитротолуол для реакции нитрогруппы в пара-положении. Анализ изменения геометрических параметров реакционного центра в ходе процессов (1)-(3) показал, что для обратных им реакций несколько больше изменяются длины связей C-N и N-O (табл. 2-4). В отличие от прямых процессов, реакции изомеризации нитрозотолуолов в нитротолуолы протекают с небольшим увеличением барьера активации при переходе от моно- к ди- и три-замещенным соединениям. Исключение наблюдается только для 3,4-динитротолуола, для которого и для прямой и для обратной реакции нитро-нитритной перегруппировки наблюдается снижение энтальпии активации по сравнению с м- и п-нитротолуолами (табл. 1-4). Подводя итоги исследования процесса нитро-нитритной перегруппировки нитротолуолов необходимо еще раз отметить, что этот процесс вероятнее всего не может составлять конкуренции альтернативному механизму образования аци-форм в орто-замещенных соединениях (о-нитротолуоле, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-динитротолуолах, 2,4,6-тринитротолуоле), но может давать вклад в суммарную константу скорости газофазного мономолекулярного распада нитротолуолов с мета- и пара-расположением метильной и нитрогрупп наряду с радикальным механизмом (табл. 1).

Таблица 4 - Геометрические параметры (длины связи в пм, углы в градусах) и энтальпии образования (кДж/моль) исходных молекул (Р), переходных состояний (ПС) и продуктов (ПР) реакции нитро-нитритной перегруппировки некоторых нитроаренов, имеющих в п-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель B3LYP/6-31+G(2df,p):

Соединение	Р	ПС	ПР
Соединение C4N5 N5O6 C4O6 DC4N5O6 DH°f,298 п-нитротолуол R1=CH3, R2=R3= R4=R5=H	147,0 122,6 231,2 117,8 78,0	170,8 131,0 179,2 71,5 340,1	236,7 146,5 138,5 32,8 89,4
2,4-динитротолуол R1=CH3, R2=R3= R4=H, R5=NO2	147,4 122,3 231,1 117,7 80,4	170,6 131,0 177,8 70,9 340,8	237,7 149,1 137,6 32,5 82,8
3,4-динитротолуол R1=CH3, R2=R3= R5=H, R4=NO2	147,1 122,2 230,2 117,2 108,8	165,6 131,3 170,0 68,9 338,2	242,6 156,3 135,8 31,3 91,3
2,4,6-тринитротолуол R1=CH3, R3=R5=H, R2= R4=NO2	147,7 122,2 230,7 117,2 102,0	169,5 131,0 175,9 70,3 359,9	239,5 152,4 136,7 31,9 96,0