УДК 544.18: 544.43: 544.971

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

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ И АБСОЛЮТНЫЕ ЭНТРОПИИ НИТРОАНИЛИНОВ
ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ*Ключевые слова:* квантово-химический расчет, нитроанилин, энтальпия образования, энтропия.*С использованием метода B3LYP/6-31G(d,p) рассчитаны энтальпии образования и абсолютные энтропии анилина и изомерных нитроанилинов. Проанализированы наблюдаемые закономерности.**Keywords:* quantum-chemical calculation, nitroaniline, enthalpy of formation, entropy.*With using B3LYP/6-31G(d,p) method are calculated the enthalpy of formation and the absolute entropy of aniline and isomeric nitroanilines. The observed behaviors are analyzed.*

Многие нитроанилины различного строения имеют разнообразные практические приложения и выпускаются в промышленных масштабах [1]. Поэтому значительный интерес представляет получение систематических данных об их геометрии, электронной структуре, основных термодинамических характеристиках. Учитывая способность различных нитросоединений самопроизвольно распадаться при сравнительно невысоких температурах, принципиальный научный интерес представляют данные о термической стабильности основных представителей данного класса соединений. Такие сведения нужны для молекул, находящихся в различных агрегатных состояниях, в том числе и в газовой фазе, где наиболее наглядно можно проследить влияние молекулярной структуры на изменение термодинамических функций и скорости термического разложения соединений. Эти данные представляют и несомненный практический интерес. К сожалению, для нитроанилинов подобные систематические экспериментальные данные отсутствуют [2]. Они могут быть получены с использованием современных квантово-химических методов. Ранее было установлено, что метод B3LYP/6-31G(d,p) позволяет достичь достаточно хорошего согласия с имеющимися экспериментальными данными по геометрии молекул, основным термодинамическим функциям и константам скорости газофазного мономолекулярного распада для большого числа молекул различных классов С-, N- и O-нитросоединений [3-23]. В данном сообщении мы приводим расчетные значения энтальпий образования и абсолютных энтропий для изомерных нитро-, динитро- и тринитроанилинов. В литературе подобные систематические данные отсутствуют. В дальнейшем предполагается их использовать для оценки энтальпий и энтропий реакций радикального газофазного распада.

Расчеты проводились с использованием метода B3LYP/6-31G(d,p) и пакета прикладных квантово-химических программ Gaussian 09 [24]. Основные полученные результаты представлены в табл. 1.

При замещении в молекуле нитробензола атома водорода на аминогруппу энтальпия образования изменяется незначительно. Среди изомерных нитроанилинов расчет предсказывает, что наименьшая величина энтальпии образования наблюдается для о-нитроанилина, а наибольшая – для м-нитроанилина. Расчетное значение энтальпии образования п-нитроанилина превышает соответствующую величину о-нитроанилина всего на 0,81 ккал/моль. Подобное различие может быть объяснено наличием в о-нитроанилине достаточно слабой внутримолекулярной водородной связи. Наличие подобной связи подтверждается анализом геометрии электронной структуры молекулы [21, 22].

Таблица 1 – Энтальпии образования и абсолютные энтропии анилина и изомерных нитроанилинов

Соединение	$\Delta_f H^0$ (ккал/моль)	S^0 (Дж/(моль·К))
анилин	23,7	315,91
о-нитроанилин	15,05	380,99
м-нитроанилин	18,19	375,14
п-нитроанилин	15,86	373,86
2,3-динитроанилин	24,52	433,52
2,4-динитроанилин	10,83	428,93
2,5-динитроанилин	13,28	434,92
2,6-динитроанилин	10,9	423,6
3,4-динитроанилин	25	435,92
3,5-динитроанилин	16,25	435,06
2,3,4-тринитроанилин	30,09	483,94
2,3,5-тринитроанилин	25,33	491,31
2,3,6-тринитроанилин	23,13	483,06
2,4,5-тринитроанилин	22,24	489,23
2,4,6-тринитроанилин	10,06	482,65
3,4,5-тринитроанилин	33,89	492,42

Существенно более высокое значение энтальпии образования м-нитроанилина можно объяснить тем, что в этой молекуле в отличие от пара- и орто-нитроанилинов, не проявляется прямое полярное сопряжение, стабилизирующие два других изомера [25].

При анализе расчетных значений энтальпий образования динитроанилинов, кроме отмеченных выше факторов, следует учитывать и стерические напряжения, возникающие при наличии двух расположенных рядом нитрогрупп. Подобное расположение нитрогрупп наблюдается в 2,3- и 3,4-динитроанилинах, для которых расчет предсказывает наибольшие в ряду и достаточно близкие значения энтальпий образования. Небольшое (на 0,48 ккал/моль) снижение энтальпии образования в 2,3-динитроанилине можно связать с проявлением достаточно слабой внутримолекулярной водородной связи. Очень близкие, наименьшие в ряду динитроанилинов значения энтальпий образования, по данным расчета, наблюдаются для 2,4- и 2,6-динитроанилинов. В этих молекулах проявляется эффект прямого полярного сопряжения, а также возможность образования внутримолекулярных водородных связей. Сравнение с данными, полученными для 2,5-динитроанилина, позволяет предположить, что в прямом полярном сопряжении с донором (аминогруппой) участвуют обе нитрогруппы. Кроме того, поскольку энтальпии образования 2,4-динитроанилина и 2,6-динитроанилина по данным расчета практически совпадают, можно полагать, что двусторонняя связь в последнем соединении не образуется. В 3,5-динитроанилине, соединении с разделенными нитро- и аминогруппами, эффект прямого сопряжения не проявляется; не образуются в этом соединении внутримолекулярные водородные связи. С учетом этих факторов энтальпии образования в этом соединении заметно выше, чем в 2,4-; 2,5- и 2,6-динитроанилинах. Вместе с тем, в разделенных нитрогруппах не проявляются и стерические взаимодействия, поэтому энтальпия образования 3,5-динитроанилина на 8-9 ккал/моль ниже, чем расчетные значения, полученные для 2,3- и 3,4-динитроанилинов.

При анализе расчетных значений энтальпий образования изомерных тринитроанилинов следует иметь в виду, что, за исключением 2,4,6-тринитроанилина, во всех других молекулах имеются находящиеся рядом нитрогруппы. По данным расчета, для 2,4,6-тринитроанилина наблюдается наименьшее в ряду значение энтальпии образования (10,06 ккал/моль). Эта величина даже ниже, чем расчетные значения энтальпий образования, полученные для 2,4- и 2,6-динитроанилинов (10,83 и 10,9 ккал/моль соответственно). Энтальпии образования всех других изомерных тринитроанилинов находятся в интервале от 22,4 ккал/моль (2,4,5-тринитроанилин) до 33,89 ккал/моль (3,4,5-тринитроанилин – максимальное среди изомеров значение). Причем, как и следовало ожидать, наибольшие величины энтальпий образования среди тринитроанилинов расчет предсказывает для соединений, в которых имеются 3 расположенные рядом нитрогруппы (2,3,4-тринитроанилин и 3,4,5-тринитроанилин).

Абсолютные энтропии изученных соединений монотонно возрастают при увеличении числа атомов в молекулах. Различия этих величин среди изомеров сравнительно невелики и не превышают 7,1 Дж/(моль·К) для мононитросоединений; 12,3 Дж/(моль·К) для динитроанилинов и 9,3 Дж/(моль·К)

для тринитросоединений. Среди динитроанилинов наибольшая величина абсолютной энтропии наблюдается для 3,4-динитроанилина – соединения, в котором имеется наименее прочная связь C–NO₂. В ряду тринитроанилинов максимальное значение энтропии расчет предсказывает для 3,4,5-тринитроанилина, для которого также расчет предсказывает наименее прочные связи C–NO₂ среди изомеров. Минимальное значение абсолютной энтропии, по данным расчета, наблюдается для 2,4,6-тринитроанилина, наиболее устойчивого среди тринитроанилинов. Анализировать другие более тонкие детали влияния молекулярной структуры на величину абсолютной энтропии в рамках использованного приближения торсионных колебаний (полностью заторможенного вращения функциональных групп) нецелесообразно. Для этой цели необходимо осуществить явный учет заторможенного вращения, что мы и предполагаем сделать в дальнейшем. Энтальпии образования от величины барьеров вращения зависят слабо [21], поэтому полученные нами оценки энтальпий образования можно считать достаточно надежными.

Литература

1. Е.Ю. Орлова *Химия и технология бризантных взрывчатых веществ*. Ленинград, Химия, 1973, 688 с.
2. 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.
3. Г.М. Храпковский, Г.Н. Марченко, А.Г. Шапов, *Влияние молекулярной структуры на кинетические параметры мономолекулярного распада С- и О-нитросоединений*. Казань, ФЭН, 1997, 224 с.
4. А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **74**, 8, 1327-1342 (2004).
5. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, *ЖОХ*, **74**, 6, 983-996 (2004).
6. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 27-33 (2003).
7. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, Е.И. Кондратьева, А.Г. Шапов, *Вестник Казанского технологического университета*, **1**, 11-20 (2007).
8. А.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 31-36 (2004).
9. G.G. Garifzianova, R.V. Tsyshchinskii, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *International Journal of Quantum Chemistry*, **107**, 13, 2489-2493 (2007).
10. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, G.A. Shamov, V.A. Shlyapochnikov, *Russian Chemical Bulletin*, **50**, 6, 952-957 (2001).
11. Г.М. Храпковский, А.Г. Шапов, Г.А. Шапов, В.А. Шляпочников, *Журнал органической химии*, **35**, 6, 891-901 (1999).
12. А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 36-43 (2003).
13. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, *ЖОХ*, **71**, 9, 1530-1538 (2001).
14. Е.В. Огурцова, Е.А. Мазилев, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **3**, 12-18 (2008).
15. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, *ЖОХ*, **74**, 11, 1835-1841 (2004).

16. И.В. Аристов, Д.Л. Егоров, А.Г. Шапов, Г.М. Храповский, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 7-10 (2011).
17. G.M. Khrapkovskii, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **686**, 1-3, 185-192 (2004).
18. 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).
19. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, Г.М. Храповский, *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*, **49**, 9, 38-40 (2006).
20. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, Г.М. Храповский, *Вестник Казанского технологического университета*, 7, 45-52 (2010).
21. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, *Russian Chemical Reviews*, **78**, 10, 903-943 (2009).
22. Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, Р.В. Цышевский, А.Г. Шапов, Г.М. Храповский, *Вестник Казанского технологического университета*, 9, 57-62 (2010).
23. Д.Л. Егоров, Е.А. Мазилев, Е.В. Огурцова, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шапов, Г.М. Храповский, *Вестник Казанского технологического университета*, 13, 12-16 (2011).
24. Gaussian 09, Revision A.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
25. В.А. Пальм. *Теоретические основы органической химии*. Москва, Высшая школа, 1974, 448 с.

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