

УДК 544.18: 544.43: 544.971

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

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

Изучение молекулярной структуры и физико-химических свойств нитрофенолов представляет значительный интерес для понимания общих закономерностей реакционной способности С-нитросоединений. Нитрофенолы способны к самопроизвольному разложению при сравнительно невысоких температурах, поэтому значительный интерес представляет изучение кинетики и механизма термического разложения этих соединений [1, 2]. В настоящее время имеются надежные экспериментальные данные по кинетике термического разложения в газообразном состоянии для изомерных нитрофенолов и 2,4,6-тринитрофенола [2, 3]. Однако даже среди этих 4 молекул значение энергии активации радикального газофазного распада и энергию диссоциации связи C–NO₂ (D(C–N)) можно оценить только для м-нитрофенола и п-нитрофенола. Для о-нитрофенола и 2,4,6-тринитрофенола основным каналом термического разложения является нерадикальный механизм, связанный с внутримолекулярным переносом водорода гидроксильной группы к нитрогруппе и дальнейшим многостадийным распадом образующихся аци-нитросоединений [2, 3].

Надежные оценки энергии активации радикального газофазного распада и D(C–N) для нитрофенолов можно получить с использованием современных квантово-химических методов [4-12]. При реализации радикального механизма первичного акта реакции энергия активации практически совпадает с D(C–N) (1):

$$E = D(C-N) + RT \quad (1)$$

В свою очередь D(C–N) можно надежно оценить из энтальпий образования продуктов реакции и исходных соединений реакции (2):

$$D(C-N) = \Delta_f H_{R^*}^0 + \Delta_f H_{NO_2}^0 - \Delta_f H_{R-NO_2}^0 \quad (2)$$

В данном сообщении приводятся и анализируются энтальпии образования изомерных нитро-, динитро- и тринитрофенолов. Кроме того, для 15 молекул мы приводим значения абсолютных энтропий. Полученные результаты в дальнейшем будут использованы для расчета энтропий реакции и D(C–N).

Расчеты проводились с использованием пакета прикладных квантово-химических программ Gaussian 09 [4], методом B3LYP/6-31G(d,p). Ранее было установлено, что этот метод позволяет для различных классов нитросоединений получить оценки, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными [13-22].

Получение надежных расчетных оценок энтальпий образования для большого числа нитрофенолов позволяет оценить влияние внутримолекулярной водородной связи на изменение в ряду значений энтальпий и абсолютных энтропий нитрофенолов. Результаты расчета позволяют получить ориентировочную оценку величины водородной связи. Для этого геометрия молекул задавалась в двух различных вариантах. В первом из них водород OH-группы располагался в наиболее благоприятном положении к образованию внутримолекулярной водородной связи; во втором случае OH-группа была повернута относительно NO₂-группы (рис. 1, 2).

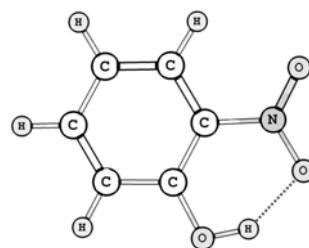


Рис. 1 - OH-группа в положении, благоприятном к образованию внутримолекулярной водородной связи

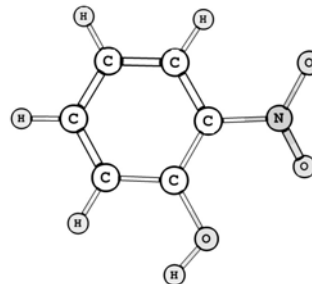


Рис. 2 - OH-группа повернута относительно NO₂-группы

Полученные результаты представлены соответственно в табл. 1.

Таблица 1 – Энтальпии образования и абсолютные энтропии изомерных нитрофенолов (ОН-группа в положении, благоприятном к образованию внутримолекулярной водородной связи)

Соединения	$\Delta_f H^0$ (ккал/моль)	S^0 (кал/(моль·К))
о-нитрофенол	-27,45	86,24
м-нитрофенол	-21,59	88,67
п-нитрофенол	-22,92	88,39
2,3-динитрофенол	-16,9	100,44
2,4-динитрофенол	-29,74	100,28
2,5-динитрофенол	-27,67	100,91
2,6-динитрофенол	-22,35	100,83
3,4-динитрофенол	-12,95	102,67
3,5-динитрофенол	-22,17	102,85
2,3,4-тринитрофенол	-10,26	115,53
2,3,5-тринитрофенол	-14,58	114,97
2,3,6-тринитрофенол	-9,34	115,54
2,4,5-тринитрофенол	-17,2	115,00
2,4,6-тринитрофенол	-21,63	114,89
3,4,5-тринитрофенол	-3,59	116,38

Анализируя результаты расчета, основное внимание мы уделим данным об энтальпиях образования, представленным в табл. 1. Среди изомерных нитрофенолов наименьшее значение энтальпии образования расчета предсказывает для о-нитрофенола, наибольшее – для м-нитрофенола; величина энтальпии образования п-нитрофенола находится между ними. Объяснить полученные результаты можно, учитывая два основных фактора: наличие в о-нитрофеноле сильной внутримолекулярной водородной связи и проявление прямого полярного сопряжения донорного (ОН-группа) и акцепторного (NO₂-группа) заместителей. Ориентировочную оценку эффекта, связанного с проявлением прямого полярного сопряжения можно получить как разность энтальпий образования м-нитрофенола и п-нитрофенола; в мета-изомерах, как известно [23], этот эффект не проявляется. В качестве грубой оценки величины внутримолекулярной водородной связи можно использовать различие энтальпий образования о-нитрофенола и п-нитрофенола. Отметим также, что для изомерных нитрофенолов увеличение энтальпии образования сопровождается ростом абсолютных энтропий молекул.

Закономерности изменения энтальпий образования в ряду динитрофенолов относительно сложнее. По данным расчета, наименьшие значения энтальпии образования наблюдаются для 2,4-изомера; наибольшие – для 3,4-динитрофенола. Наиболее значительное увеличение энтальпии образования среди изомерных динитрофенолов наблюдается при 1,2-расположении соседних нитрогрупп (2,3-динитрофенол, 3,4-динитрофенол). Различия энтальпий образования двух этих изомеров позволяет оценить стабилизирующее влияние внутримолекулярной водородной связи в 2,3-динитрофеноле (~4 ккал/моль). Это несколько меньше, чем различие в значениях энтальпий образования о-нитрофенола и п-нитрофенола. Однако при этом следует учитывать, что в 2,3-динитрофеноле располо-

женные рядом нитрогруппы повернуты относительно плоскости кольца, что приводит к нарушению сопряжения в молекуле.

Сравнение расчетных значений нитрофенолов и динитрофенолов показывает, что накопление нитрогрупп слабо влияет на величину энтальпии образования. Так, например, энтальпии образования м-нитрофенола и 3,5-динитрофенола различаются менее чем на 0,6 ккал/моль. Еще меньше отличаются расчетные значения о-нитрофенола и 2,5-динитрофенола (на 0,22 ккал/моль). Различия значений энтальпии образования 2,4-динитрофенола и 2,5-динитрофенола позволяет ориентировочно оценить влияние прямого полярного сопряжения в 2,4-динитрофеноле. Полученная оценка (2,07 ккал/моль) превышает различие в значениях энтальпий образования о-нитрофенола и п-нитрофенола (1,53 ккал/моль). Отметим, что если мы в 2,4-динитрофеноле и 2,5-динитрофеноле повернем ОН-группы в положения, в которых образование внутримолекулярной водородной связи становится невозможным, то различие в энтальпиях образования 2,4-динитрофенола и 2,5-динитрофенола равно 1,2 ккал/моль.

Таким образом, наблюдаемые изменения энтальпий образования изомерных динитрофенолов можно объяснить с учетом 3 основных структурных факторов: прежде всего, существенный рост энтальпии образования наблюдаются вследствие стерических взаимодействий соседних нитрогрупп при их 1,2-расположении (2,3-динитрофенол, 3,4-динитрофенол); значительная стабилизация молекул происходит вследствие образования внутримолекулярной водородной связи (2,4-динитрофенол, 2,5-динитрофенол); кроме того, следует учитывать возможность снижения энтальпии образования за счет прямого полярного сопряжения (взаимодействия ОН- и NO₂-групп). Как уже отмечалось выше, с этим эффектом связано различие энтальпий образования 2,4-динитрофенола и 2,5-динитрофенола. Из ряда расчетных значений энтальпий образования динитрофенолов выпадает результат, полученный для 2,6-изомера. Возможно, что энтальпии образования 2,6-динитрофенола занижены и отвечает не абсолютному, а одному из локальных минимумов. Для того чтобы ответить на этот вопрос необходимо подробно изучить особенности вращения функциональных групп в этой молекуле, что мы и предполагаем сделать в дальнейшем. Отметим также, что в отличие от нитрофенолов, в изменении энтальпий образования и абсолютных энтропий динитрофенолов отсутствует какая-либо монотонная зависимость.

В большинстве изомерных тринитрофенолов (5 из 6) имеются нитрогруппы в 1,2-положениях, что очевидно и вызывает существенное увеличение энтальпии образования по сравнению 2,4,6-тринитрофенолом, в котором нитрогруппы разделены. На примере этого соединения можно сделать вывод, что в ряду тринитрофенолов накопление в молекуле нитрогрупп (акцепторных заместителей) вызывает снижение величины энтальпии

образования по сравнению с близкими по структуре динитрофенолами.

При анализе данных по абсолютным энтропиям нитрофенолов обращает внимание тот факт, что изменение S^0 в ряду для них меньше, чем для динитрофенолов и тринитрофенолов. Следует также отметить, что для них не наблюдается монотонная зависимость в изменении $\Delta_f H^0$ и S^0 , хотя наибольшему в ряду значению энтальпии образования для 3,4,5-тринитрофенола отвечает максимальное значение абсолютной энтропии. Соответственно для 2,4,6-тринитрофенола расчет предсказывает наименьшие значения энтальпии образования и абсолютной энтропии. При этом из расчетных данных следует, что энтальпия образования более чувствительна к изменению молекулярной структуры, чем абсолютная энтропия.

Полученные в данной работе данные в дальнейшем будут использованы для оценки энтальпий и энтропий реакций радикального распада и анализа их изменения в зависимости от строения молекул, как это было сделано ранее для изомерных нитротолуолов [24, 25] и нитроанилинов [26-28].

Литература

1. 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.
2. Г.М. Храпковский, Г.Н. Марченко, А.Г. Шамо́в, *Влияние молекулярной структуры на кинетические параметры мономолекулярного распада C- и O-нитросоединений*. Казань, Фэн, 1997, 224 с.
3. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, *Russian Chemical Reviews*, **78**, 10, 903-943 (2009).
4. T.B. Brill, K. James, *Chem. Rev.* **93**, 2667-2692 (1993).
5. В.Л. Королев, Т.С. Пивина, А.А. Поролло, Т.В. Петухова, А.Б. Шереметев, В.П. Ившин, *Успехи химии*, **78**, 10, 1022-1047 (2009).
6. Л.П. Смирнов, *Успехи химии*, **79**, 5, 466-483 (2010).
7. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **74**, 8, 1327-1342 (2004).
8. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, *ЖОХ*, **74**, 6, 983-996 (2004).
9. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 27-33 (2003).
10. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, Е.И. Кондратьева, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **1**, 11-20 (2007).
11. А.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 31-36 (2004).
12. G.G. Garifzianova, R.V. Tsyshevskii, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *International Journal of Quantum Chemistry*, **107**, 13, 2489-2493 (2007).
13. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, G.A. Shamov, V.A. Shlyapochnikov, *Russian Chemical Bulletin*, **50**, 6, 952-957 (2001).
14. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Г.А. Шамо́в, В.А. Шляпочников, *Журнал органической химии*, **35**, 6, 891-901 (1999).
15. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 36-43 (2003).
16. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, *ЖОХ*, **71**, 9, 1530-1538 (2001).
17. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*, **49**, 9, 38-40 (2006).
18. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, *ЖОХ*, **74**, 11, 1835-1841 (2004).
19. Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **10**, 18-21 (2010).
20. Д.Л. Егоров, Е.А. Мазиллов, Е.В. Огурцова, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **13**, 12-16 (2011).
21. Е.А. Mazilov, E.V. Nikolaeva, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *Mendeleev Commun.*, **17**, 5, 359-361 (2007).
22. Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **9**, 68-74 (2010).
23. В.А. Пальм. *Теоретические основы органической химии*. Москва, Высшая школа, 1974, 448 с.
24. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **21**, 7-9 (2013).
25. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **21**, 20-23 (2013).
26. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **22**, 7-9 (2013).
27. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **22**, 13-16 (2013).
28. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **24**, 7-10 (2013).

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