

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 моонитросоединений; 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-NO<sub>2</sub>. В ряду тринитроанилинов максимальное значение энтропии расчет предсказывает для 3,4,5-тринитроанилина, для которого также расчет предсказывает наименее прочные связи C-NO<sub>2</sub> 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.