

Г. М. Храпковский, Д. В. Чачков

**ПРЯМОЕ ПОЛЯРНОЕ СОПРЯЖЕНИЕ И АРРЕНИУСОВСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ
РАДИКАЛЬНОГО РАСПАДА АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ. СООБЩЕНИЕ 2.
ЭНТРОПИИ РЕАКЦИИ, ЭНТРОПИИ АКТИВАЦИИ
И ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫЙ МНОЖИТЕЛЬ РЕАКЦИИ**

Ключевые слова: квантово-химический расчет, ароматические нитросоединения, прямое полярное сопряжение.

Проанализировано влияние структурных факторов на изменение энтропии активации реакции радикального распада ароматических нитросоединений. Основным фактором в увеличении барьера вращения связи C–NO₂ и предэкспоненциального множителя реакции является прямое полярное сопряжение донорных заместителей с акцептором.

Keywords: quantum-chemical calculation, aromatic nitro compounds, direct polar conjugation.

Analyzed the influence of structural factors on the activation entropy of the radical decomposition reaction of aromatic nitro compounds. The main factor in the increase the rotation barrier of the bond C–NO₂ and pre-exponential factor of reaction is the direct polar conjugation donor substituents with acceptor.

Экспериментальные данные по кинетике радикального газофазного распада ароматических нитросоединений показывают, что энергия активации реакции изменяется не очень сильно: от 308 кДж/моль (п-нитроанилин) до 284 кДж/моль (м-динитробензол) [1, 2]. Учитывая, что средняя в ряду погрешность определения энергии активации (Е) составляет 10 кДж/моль, можно утверждать, что использование экспериментальных данных не позволяет надежно выявить тенденции изменения Е в ряду. Существенную помощь при решении этой важной проблемы оказывают результаты квантово-химического расчета энергий диссоциации связи C–NO₂ (D(C–N)), гомолитический разрыв которой является первичным актом изучаемой реакции. Эта проблема подробно рассмотрена в предыдущем сообщении [1]. Дополнительно отметим, что в большинстве случаев расчетные и экспериментальные значения Е достаточно хорошо согласуются между собой (рис. 1).

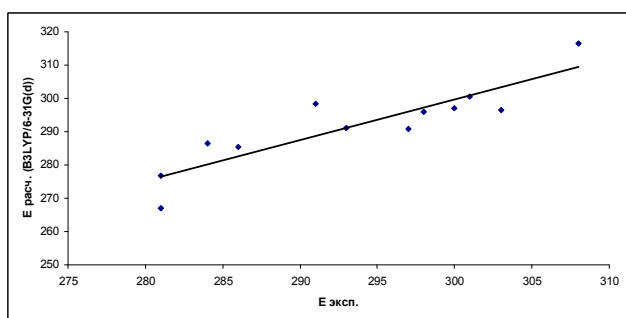


Рис. 1 – Корреляционная зависимость между экспериментальными и расчетными данными Е (коэффициент корреляции 0,89)

Не очень высокий коэффициент корреляции (0,89) может быть связан с тем, что, как уже было отмечено, интервал изменения Е не очень сильно превышает погрешность определения энергии активации.

Для теоретической оценки скорости термического разложения необходимо рассчитать

энергию активации (Е) и предэкспоненциальный множитель (k_0) реакции. Как уже было показано выше, расчет энергии активации реакции радикального распада не представляет каких-либо затруднений и сводится к оценке энергии диссоциации связи C–NO₂. Существенно более сложной проблемой является определение k_0 . В то же время известно, что во многих случаях именно предэкспоненциальный множитель играет решающую роль в конкуренции различных альтернативных механизмов. Так например, с использованием различных квантово-химических методов надежно установлено, что энтропия активации реакции изомеризации ароматических нитросоединений в нитриты (нитро-нитритная перегруппировка - ННП) существенно ниже D(C–N).



Для нитробензола, например, это различие составляет по данным метода B3LYP/6-31G(d) 29 кДж/моль; для п-нитроанилина – 32 кДж/моль и т.д. Однако в интервале 650-750 К, в котором получен основной массив экспериментальных данных, ННП не наблюдается. Это связано с тем, что предэкспоненциальный множитель ННП существенно ниже, чем реакции гомолитического разрыва C–NO₂. Например, для нитробензола $\lg k_0 = 17,3$ (с⁻¹), а в случае ННП по данным теоретического расчета [2] соответствующая величина составляет 13,3 (с⁻¹), т.е. на 4 логарифмические единицы ниже. Аналогичная ситуация наблюдается и для других ароматических нитросоединений. За счет существенно большей величины энергии активации скорость радикального распада в условиях высокотемпературного разложения всегда значительно превышает скорость ННП.

Приведенные выше данные указывают на важность теоретической оценки предэкспоненциального множителя реакции

мономолекулярного распада, прежде всего для обсуждения конкуренции различных механизмов, а также оценка надежности экспериментальных данных.

Строгий теоретический расчет предэкспоненциального множителя реакции мономолекулярного распада всегда предполагает определение структуры активированного комплекса (АК) и определение статсумм, отвечающих различным видам молекулярного движения. В термодинамическом аспекте теории АК рассчитывают составляющие энтропии активации, отвечающие вращательному, колебательному движению и внутреннему вращению. Для реакции радикального распада наиболее сложной проблемой является оценка структуры АК, прежде всего, критического расстояния рвущейся связи.

Квантово-химические расчеты показывают, что на сечении поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции радикального распада вдоль координаты реакции отсутствуют экстремальные точки, а в интервале 350-500 пм энергия практически не изменяется. Это не позволяет осуществить строгий теоретический расчет k_0 , поэтому в данном сообщении мы ограничимся только оценками с использованием ряда упрощающих предположений.

В термодинамическом аспекте теории АК величина k_0 выражается через энтропию активации (2):

$$k_0 = \frac{ek_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (2)$$

Из формулы (2) следует, что при постоянной температуре изменение k_0 в ряду определяется только энтропией активации. При температуре в 700K величина постоянного множителя равна $10^{13,5}$. Энтропия активации $\Delta S^\ddagger$ определяется как разность энтропии АК и энтропии исходной молекулы:

$$\Delta S^\ddagger = S_{\text{АК}} - S_{\text{и.м.}} \quad (3)$$

Поскольку оценка АК связана с большими трудностями, первоначально рассмотрим, как изменяются в ряду ароматических нитросоединений энтропия реакции. Оценить величину значительно проще:

$$\Delta S_p = S_{\text{прод.}} - S_{\text{и.м.}} \quad (4)$$

Результаты оценки ΔS_p представлены в табл. 1. Расчеты проводились с использованием гибридного DFT-метода B3LYP/6-31G(d), который широко используется для изучения реакции мономолекулярного распада различных классов органических соединений [3-16], в том числе и нитроаренов [17-20]. Было установлено, что он хорошо передает барьеры реакций и частоты колебания молекул. Во всех случаях расчеты проводились без учета заторможенного вращения. Прежде чем анализировать тенденции изменения ΔS_p , кратко рассмотрим, как изменяются энтропии молекул и радикалов. Прежде всего, отметим, что замещение в молекуле нитробензола атома водорода на различные функциональные группы и атомы галогенов

увеличение энтропии исходных соединений и радикалов. Энтропии изомеров различаются незначительно. В большинстве случаев энтропии м-изомеров незначительно превышают расчетные значения для п-изомеров.

В связи с компенсацией различий при расчете ΔS_p по формуле (4) энтропии реакции изменяются очень слабо. Наблюдаемые различия энтропий реакции не превышают 18 энтропийных единиц, тогда как энтропии реакции мономолекулярного распада для моонитроалканов C₁-C₄ составляют 52 энтропийные единицы.

Таблица 1 - Энтропии ароматических нитросоединений и радикалов, образующихся при отрыве NO₂-группы по данным B3LYP/6-31G(d), Дж/(моль·К)

Соединение	S° _{г 298K}	Радикал	S° _{г 298K}	ΔS
нитробензол	420,0	фенил	348,5	185,6
м-нитротолуол	472,0	3-метилфенил	403,0	188,1
п-нитротолуол	474,5	4-метилфенил	403,7	186,3
м-нитроанилин	446,5	3-аминофенил	375,9	186,5
п-нитроанилин	445,3	4-аминофенил	376,3	188,1
м-нитрофенол	451,3	3-гидроксифенил	380,3	186,1
п-нитрофенол	449,7	4-гидроксифенил	380,5	187,9
м-динитробензол	496,1	3-нитрофенил	425,0	186,0
п-динитробензол	486,6	4-нитрофенил	424,8	195,3
1,3,5-тринитробензол	559,3	3,5-динитрофенил	496,0	193,8
м-фторнитробензол	445,4	3-фторфенил	374,5	186,2
п-фторнитробензол	445,4	4-фторфенил	374,5	186,2
м-хлорнитробензол	456,0	3-хлорфенил	385,1	186,2
п-хлорнитробензол	455,8	4-хлорфенил	379,2	180,5
м-бромнитробензол	467,0	3-бромфенил	396,0	186,1
п-бромнитробензол	466,7	4-бромфенил	390,2	180,6
		NO ₂	257,1	

При анализе экспериментальных данных по кинетике радикального распада нитроалканов были отмечены три основных фактора, способствующих изменению предэкспоненциального множителя в ряду:

1. При растяжении связи C–NO₂ происходит уменьшение частоты деформационных колебаний, ассоциированных с этой связью. Этот вклад принимается примерно одинаковым для всех нитроалканов.
2. В АК освобождается вращение NO₂-группы, частично заторможенное в исходной молекуле.
3. Освобождается вращение соседних функциональных групп, непосредственно примыкающих к реакционному центру.

С учетом этих факторов удалось объяснить все экспериментально наблюдаемые изменения k_0 в ряду нитроалканов [21]. Квантово-химические расчеты различных моделей АК подтвердили правильность сделанных при анализе допущений [22]. Отметим, что при изменении k_0 в ряду

основную роль играет изменение величины барьеров вращения в АК по сравнению с исходной молекулой. Можно предположить, что аналогичный анализ можно провести и для нитроалканов. Монофункциональные производные нитробензола имеют близкую структуру, поэтому подобный анализ представляется вполне обоснованным.

При этом естественно предположить, что в изменении предэкспоненциального множителя основную роль должен иметь второй фактор, связанный с освобождением барьеров вращения в АК. Проведенное изучение показывает, что в АК величина $r(C-N)$ составляет $\sim 3,2 \text{ \AA}$. При столь большом растяжении по данным расчета во всех соединениях наблюдается практически свободное вращение. Таким образом, увеличение предэкспоненциального множителя должно быть пропорционально величине барьера вращения в исходной молекуле. Поскольку в отличие от нитроалканов, в нитроаренах нитрогруппа и заместители находятся у различных атомов углерода, то в первом приближении 3 фактор, связанный с освобождением в АК барьеров вращения других функциональных групп можно не учитывать.

Таким образом, мы приходим к очень простому уравнению для расчета:

$$\lg k_0 = 15,725 + 0,050V \quad (5)$$

V – величина барьера вращения в кДж/моль. Эмпирические параметры уравнения были получены при обработке экспериментальных данных. Результаты расчета представлены в табл. 2.

Таблица 2 - Рассчитанные значения k_0 (с^{-1}) по уравнению (5)

Соединение	$\lg k_{0,\text{расч}}$	$\lg k_{0,\text{эксп}}^*$
нитробензол	17,30	17,3
м-нитротолуол	17,30	17,3*
п-нитротолуол	17,39	17,4*
м-нитроанилин	17,30	17,5
п-нитроанилин	17,80	17,5
м-нитрофенол	17,23	17,4
п-нитрофенол	17,62	-
м-динитробензол	17,23	17,0
п-динитробензол	17,11	17,1
1,3,5-тринитробензол	17,17	17,2
м-фторнитробензол	17,25	-
п-фторнитробензол	17,45	-
м-хлорнитробензол	17,28	17,4
п-хлорнитробензол	17,36	17,5
м-бромнитробензол	17,28	17,4
п-бромнитробензол	17,36	17,5

* Значения $\lg k_{0,\text{эксп}}$ для м- и п-нитротолуолов приведены с учетом результатов работы [22].

Сопоставление с экспериментальными данными показывают, что расчет, в целом, правильно передает как абсолютные значения, так и изменение в ряду k_0 .

Следует подчеркнуть, что наши оценки, полученные с использованием упрощенной модели, мы считаем в ряде случаев более надежными, чем экспериментальные данные. Прежде всего, потому, что погрешность экспериментального определения $\lg k_0$ находится в интервале 0,3-0,9 логарифмических единиц. Следовательно, погрешность эксперимента превышает наблюдаемые изменения в ряду. Поэтому на основе экспериментальных данных делать какие-либо выводы о влиянии строения молекул на изменение k_0 в ряду не представляется возможным. Описанная расчетная методика оценивает не абсолютные значения, а только изменения в ряду. За счет этого удастся достигнуть более высокой точности. В работе 1 [1] мы отмечали, что основную роль в изменении барьеров вращения нитрогруппы в ряду ароматических нитросоединений играет прямое полярное сопряжение донорного заместителя с акцептором – NO_2 -группой. В данном сообщении мы показали, что этот фактор в значительной мере ответствен за изменение предэкспоненциального множителя в ряду.

В заключение рассмотрим важный в теоретическом и практическом отношении вопрос о существовании компенсационного эффекта – согласованного изменения энергии активации и предэкспоненциального множителя реакции радикального газофазного распада ароматических нитросоединений. При наличии компенсационного эффекта увеличение энергии активации, снижающее величину константы скорости, компенсируется ростом k_0 , который снижает константу скорости.

Ранее мы отмечали рост, что энергии активации происходит в большинстве случаев вследствие прямого полярного сопряжения. Однако этот фактор вызывает и увеличение барьеров вращения NO_2 -группы и связанный с этим рост k_0 . Следовательно, увеличение E и k_0 происходит под влиянием одного и того же фактора. Обработка соответствующих экспериментальных и расчетных данных подтверждает наличие компенсационного эффекта (рис 2, 3).

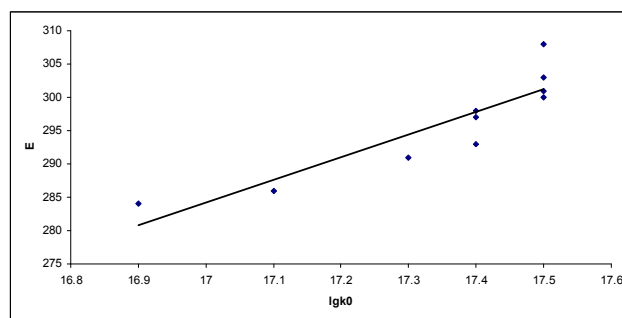


Рис. 2 – Корреляционная зависимость экспериментальных значений $\lg k_0$ и E (коэффициент корреляции 0,90)

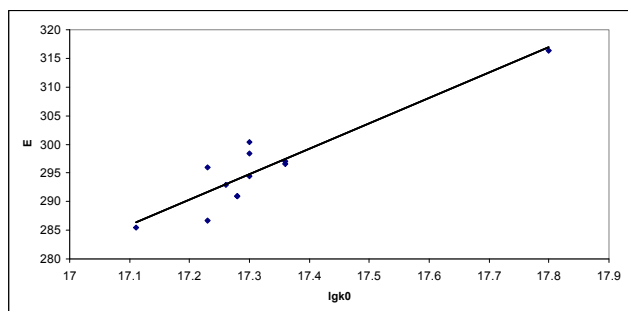


Рис. 3 – Корреляционная зависимость расчетных значений $\lg k_0$ и E (коэффициент корреляции 0,92)

Наличие подобной зависимости может быть использовано для оценки надежности экспериментальных и расчетных данных.

Литература

1. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского технологического университета*, 20, 7-11 (2012).
2. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов, *ЖОХ*, **74**, 6, 983–993 (2004).
3. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 1-2, 37-44 (2002).
4. Е.В. Огурцова, Е.А. Мазиллов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 12-18 (2008).
5. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Известия вузов. Химия и химическая технология*, **49**, 9, 38-40 (2006).
6. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, Г.А. Шамов, В.А. Шляпочников, *Российский химический журнал. Журнал РХО им. Д.И. Менделеева*, **42**, 4, 478 (1997).
7. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, Е.И. Кондратьева, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 11-20 (2007).
8. A.F. Shamsutdinov, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *International Journal of Quantum Chemistry*, **107**, 13, 2343-2352 (2007).
9. G.G. Garifzianova, R.V. Tsyshevskii, 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. Schlyapochnikov, *Russian Chemical Bulletin*, **50**, 6, 952-957 (2001).
11. А.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 31-36 (2004).
12. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 27-33 (2003).
13. G.M. Khrapkovskii, R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, A.G. Shamov, *THEOCHEM*, **958**, 1-6 (2010).
14. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, I.V. Aristov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **966**, 265-271 (2011).
15. И. В. Аристов, Р. В. Цышевский, Д. Л. Егоров, Г. М. Храпковский, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, 23, 7-11 (2011).
16. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 7, 45-53 (2010).
17. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Е.В. Николаева, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 9, 34-40 (2010).
18. Г.М. Храпковский, Е.А. Ермакова, В.П. Рафеев, *Изв. А.Н. Сер.хим.*, 10, 2118-2124 (1994).
19. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, **78**, 10, 980-1021 (2009).
20. Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 13, 17-24 (2011).
21. 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.
22. Г.М. Храпковский, Г.Н. Марченко, А.Г. Шамов, *Влияние молекулярной структуры на кинетические параметры мономолекулярного распада C- и O-нитросоединений*. Казань, Фэн, 1997, 224 с.

© Г. М. Храпковский – д-р хим. наук, проф. каф. катализа КНИТУ; Д. В. Чачков – канд. хим. наук, старший научный сотрудник КНИЦ РАН, office@kstu.ru.