

СТРУКТУРА ВЕЩЕСТВА И ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 544.18: 544.43: 544.971

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

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭНТРОПИИ НИТРОТОЛУОЛОВ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Ключевые слова: квантово-химический расчет, нитротолуол, энтальпия образования, энтропия.

С использованием метода B3LYP/6-31G(d,p) рассчитаны энтальпии образования и абсолютные энтропии бензола, толуола и изомерных нитротолуолов. Проанализированы наблюдаемые закономерности.

Keywords: quantum-chemical calculation, nitrotoluene, enthalpy of formation, entropy.

With using B3LYP/6-31G(d,p) method are calculated the enthalpy of formation and the absolute entropy of benzene, toluene and isomeric nitrotoluenes. The observed behaviors are analyzed.

2,4,6-тринитротолуол (тротил) является одним из важнейших взрывчатых веществ, широко применяемом как в военных целях, так и в народном хозяйстве [1]. Тротил, как известно, в промышленных масштабах получают в процессе нитрования толуола. На различных стадиях реакции нитрования образуются моонитро- и динитротолуолы. В конечном продукте, наряду с 2,4,6-тринитротолуолом, могут присутствовать небольшие количества других изомерных тринитротолуолов. Определение основных термодинамических характеристик (энтальпий и энтропий) образования, абсолютных энтропий) нитротолуолов различного строения представляет значительный интерес как для совершенствования технологии их получения, так и для изучения влияния структуры на основные термодинамические характеристики молекул. Систематические экспериментальные данные для молекул нитротолуолов в газообразном состоянии отсутствуют. Имеющиеся для моонитросоединений результаты не отличаются высокой точностью [2, 3]. В данном сообщении для восполнения имеющихся пробелов мы приводим результаты квантово-химического исследования.

Расчеты проводились с использованием гибридного метода теории функционала плотности B3LYP и базиса 6-31G(d,p). Ранее для большого числа различных нитросоединений было установлено, что данный набор (метод-базис) позволяет получить хорошее согласие с термохимическими данными [4-23]. Основные полученные результаты представлены в табл. 1. При проведении расчетов использовался пакет прикладных программ Gaussian 09. Из приведенных расчетных характеристик молекул основное внимание мы уделим анализу изменения в ряду энтальпии образования ($\Delta_f H^0_{298}$) и абсолютной энтропии (S^0) в газообразном состоянии.

При замещении в молекуле нитробензола атома водорода на метильную группу наблюдается уменьшение энтальпии образования. Среди изомерных нитротолуолов минимальная величина энтальпии наблюдается у п-нитротолуола; максимальная величина по данным расчета наблюдается для о-нитротолуола. В о-нитротолуоле увеличение

энтальпии может быть связано с проявлением стерических взаимодействий, занимающих значительный объем заместителей (нитрогруппы и метильной группы). В п-нитротолуоле снижение энтальпии образования может быть связано с проявлением прямого полярного сопряжения донорного (CH_3) и акцепторного (NO_2) заместителя. Отметим, что эксперимент для изомерных нитротолуолов предсказывает аналогичное изменение энтальпий образования в ряду.

Таблица 1 – Энтальпии образования и абсолютные энтропии бензола, толуола, нитробензола и изомерных нитротолуолов

Соединение	$\Delta_f H^0$ (ккал/моль)	S^0 (Дж/(моль·К))
бензол	21,88	288,82
толуол	13,41	310,29
нитробензол	17,19	348,15
о-нитротолуол	11,6	379,9
м-нитротолуол	8,98	392,06
п-нитротолуол	8,62	394,73
2,3-динитротолуол	18,72	446,12
2,4-динитротолуол	9,9	438,29
2,5-динитротолуол	10,28	438,57
2,6-динитротолуол	15,03	433,17
3,4-динитротолуол	17,76	451,02
3,5-динитротолуол	7,02	430,29
2,3,4-тринитротолуол	27,57	493,8
2,3,6-тринитротолуол	19,43	515,23
2,3,5-тринитротолуол	23,79	499,5
2,4,5-тринитротолуол	21,44	498,64
2,4,6-тринитротолуол	16,31	493,31
3,4,5-тринитротолуол	25,88	507,26

Рассмотренные выше факторы влияют и на изменение энтальпии образования в ряду изомерных динитротолуолов. Наименьшую величину энтальпии образования расчет предсказывает для 3,5-динитротолуола, - единственного соединения, в котором разделены объемные заместители. Сопоставление данных для 2,4-; 2,5- и 2,6-динитротолуолов позволяет проследить влияние

стерических и электронных факторов на величину энтальпии образования. По данным расчета, наибольшая величина энтальпии образования среди трех указанных выше динитротолуолов наблюдается для 2,6-изомера, что может быть связано с взаимодействием метильной группы с двумя нитрогруппами. В 2,4- и 2,5-изомерах стерическое влияние метильной группы проявляется только на одну нитрогруппу. Небольшое различие в значениях энтальпий образования 2,4- и 2,5-динитротолуолов может быть связано с проявлением прямого полярного сопряжения, которое отсутствует в 2,5-динитротолуоле. Подтверждением предположения может быть близость значений энтальпий образования м-нитротолуола и п-нитротолуола с одной стороны и 2,5- и 2,6-динитротолуолов (0,36 ккал/моль и 0,38 ккал/моль соответственно). Следовательно, эффект накопления нитрогрупп на изменение энтальпий образования в ряду изомеров в данном случае практически не проявляется. Для всех изученных тринитротолуолов значения энтальпий образования превышает расчетные оценки, полученные для близких по структуре динитротолуолов.

В изомерных тринитротолуолах основным фактором, влияющим на величину энтальпии образования является стерическое взаимодействие соседних нитрогрупп. Максимальной величины они достигают в 2,3,4- и 3,4,5-тринитротолуолах. В первом из них проявляются и дополнительные стерические взаимодействия метильной группы и нитрогруппы в положении 2. Соответственно, в 2,3,4-тринитротолуоле величина энтальпии образования почти на 3 ккал/моль превышает соответствующие значения в 3,4,5-тринитротолуоле. Наименьшую величину энтальпии образования расчет предсказывает для 2,4,6-тринитротолуола, единственного среди изомерных тринитротолуолов соединения с разделенными нитрогруппами.

При увеличении количества нитрогрупп в молекуле наблюдается монотонный рост абсолютной энтропии (S^0). Соответствующий рост может быть связан с увеличением числа атомов в молекуле и соответствующим ростом числа колебаний ($3N-6$, где N – число атомов в молекуле) и колебательной составляющей энтропии. Закономерности изменения S^0 в ряду изомеров более сложные. Среди моонитротолуолов максимальную величину S^0 расчет предсказывает для п-нитротолуола, наиболее устойчивого из изомеров, имеющего минимальную величину энтальпии образования и наиболее прочную связь C–NO₂. Среди изомерных динитротолуолов, наоборот, минимальное значение S^0 расчет предсказывает для 3,5-изомера, соединения, имеющего минимальную в ряду величину энтальпии образования и наиболее прочную связь C–NO₂. В то же время наибольшую величину S^0 расчет предсказывает для 2,3- и 3,4-динитротолуолов; в этих соединениях наблюдается максимальная величина энтальпии образования и наименьшие в ряду значения энергий диссоциации связей C–NO₂. Для 2,4- и 2,5-динитротолуолов, соединений, имеющих очень близкие энтальпии образования, расчет предсказывает практически совпадающие значения S^0 (438,29 и

438,57 энтропийных единиц соответственно). Следовательно, для динитротолуолов и тринитротолуолов значения S^0 тем больше, чем меньше соответствующие прочности связей C–NO₂.

Полученные результаты в дальнейшем были использованы нами для оценки энтальпий и энтропий реакций радикального газофазного распада нитротолуолов. Соответствующие результаты будут представлены в следующем сообщении.

Литература

1. Е.Ю. Орлова *Химия и технология бризантных взрывчатых веществ*. Ленинград, Химия, 1973, 688 с.
2. 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.
3. 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.
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. 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. 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. Мазилов, 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. Храпковский, *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. Tsyshevskii, 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. Храпковский, *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. Храпковский, *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. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 9, 57-62 (2010).

23. 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).

© **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.