

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

ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗИ C–NO₂ НИТРОАНИЛИНОВ*Ключевые слова: квантово-химический расчет, нитроанилин, энергия диссоциации, энтропия.**С использованием метода B3LYP/6-31G(d,p) рассчитаны энтальпии образования и абсолютные энтропии радикалов, образующихся при радикальном распаде изомерных нитроанилинов. Полученные данные были использованы для вычисления энергии диссоциации связи C–NO₂ и энтропии реакции. Проанализированы наблюдаемые закономерности.**Keywords: quantum-chemical calculation, nitroaniline, dissociation energy, entropy.**With using B3LYP/6-31G(d,p) method are calculated the enthalpy of formation and the absolute entropy of the radicals formed in the radical decomposition of isomeric nitroaniline. These data were used to calculate the dissociation energies of C–NO₂, and the entropy of the reaction. The observed behaviors are analyzed.*

В настоящее время имеются экспериментальные данные по кинетике термического распада нитроанилинов в различных агрегатных состояниях, в том числе и в газовой фазе, где связь аррениусовских параметров первичного акта реакции с молекулярной структурой проявляется наиболее просто и наглядно [1-4]. Однако сведения по газофазному распаду нитроанилинов являются отрывочными; надежные значения аррениусовских параметров имеются только для 4 соединений: изомерных моонитроанилинов и 2,4,6-тринитроанилина. Современные квантово-химические методы позволяют восполнить имеющиеся пробелы и получить хорошо согласующиеся с экспериментом значения энергии активации и предэкспоненциального множителя первичного акта реакции газофазного мономолекулярного распада различных классов C-, N-, O-нитросоединений [5-26]. В данном сообщении мы приводим расчетные оценки энергии диссоциации связи C–NO₂ для 15 нитроанилинов, имеющих, соответственно, одну, две или три нитрогруппы, и энтропии реакций. Из полученных данных легко можно будет определить значение энергии активации радикального газофазного распада. При реализации механизма реакции с гомолитическим разрывом связи C–NO₂ энергия активации может быть определена с помощью уравнения (1):

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

где $D(C-N)$ – энергия диссоциации связи C–NO₂, T – средняя температура интервала, в котором поведилось экспериментальное изучение. В тех часто встречающихся случаях, когда экспериментальные данные отсутствуют, величину интервала можно заимствовать из близких по структуре соединений. С другой стороны, следует иметь в виду, что величина RT вносит малый вклад в энергию активации. Например, при температуре 500K $RT < 1$ ккал/моль, а $D(C-N)$ моонитроанилинов составляет около 72-73 ккал/моль. С учетом этих данных можно полагать, что для нитроанилинов, содержащих от 1 до 3 нитрогрупп, с хорошей точностью можно считать, что $E \approx D(C-N)$.

Величина $D(C-N)$ рассчитывается из энтальпий образования исходного соединения и

продуктов реакции на основе уравнения, которое для реакции



можно представить в следующем виде

$$D(C-N) = \Delta_f H_{R'}^0 + \Delta_f H_{NO_2}^0 - \Delta_f H_{R-NO_2}^0 \quad (3)$$

Энтальпии образования продуктов реакции рассчитываются с использованием гибридного метода теории функционала плотности B3LYP/6-31G(d,p). Энтальпии образования и абсолютные энтропии нитроанилинов, рассчитанные этим методом были приведены и подробно проанализированы в работе [27]. Расчеты проводились с использованием пакета квантово-химических программ Gaussian 09 [28].

Анализ данных по энтальпиям образования радикалов (табл. 1) показывает, что наблюдаемые изменения в ряду сравнительно невелики: для моно-, ди- и тринитроанилинов они составляют, соответственно, 1,51; 6,8 и 15,85 ккал/моль. Эти изменения даже меньше, чем для исходных молекул: 3,14; 14,1 и 23,83 ккал/моль соответственно. Влияние молекулярной структуры на величину энтальпии образования радикалов проследить достаточно сложно. Вместе с тем, по данным расчета можно отметить, что при гомолитическом разрыве связи C–NO₂ наибольшие значения энтальпии образования наблюдается для радикала, образующегося при разрыве связи C₄–NO₂; наименьшее – если радикал образуется при разрыве связи в м-нитроанилине (C₃–NO₂).

Среди радикалов, образующихся при газофазном распаде динитроанилинов, максимальное значение энтальпии образования расчет предсказывает для радикала, который образуется при разрыве связи C₄–NO₂ в 3,4-динитроанилине. Если в этом соединении разрывается связь C₃–NO₂, то энтальпия образования радикала будет на 3,66 ккал/моль ниже и наименьшей среди всех аминонитрофенильных радикалов. Обращает внимание, что энтальпия образования 3,4-динитроанилина наибольшая среди изомерных динитроанилинов. Минимальное

значение энтальпии образования расчет предсказывает для радикала, образующегося при разрыве связи C₅–NO₂ в 2,5-динитроанилине. Если в этом соединении разрывается связь C₂–NO₂, то энтальпия образования радикала увеличивается на 4,25 ккал/моль.

Среди аминодинитрофенильных радикалов наибольшая величина энтальпии образования наблюдается для изомера, образующегося при разрыве связи C₃–NO₂ в 2,3,6-тринитроанилине. Если в этом соединении разрывается связь C₂, то энтальпии образующихся радикалов значительно увеличиваются: на 4,46 ккал/моль. Различия в значения энтальпий образования радикалов в этом случае с проявлением стерических взаимодействий. Стерические факторы преимущественно влияют на значительные различия энтальпий образования радикалов, образующихся при разрыве различных связей в 2,3,4-тринитроанилине, 2,3,5-тринитроанилине, 3,4,5-тринитроанилине. При отсутствии в радикалах, находящихся в орто-положении, расчетные значения энтальпий образования различаются незначительно. При анализе наблюдаемых различий следует учитывать и другие факторы: влияние полярного сопряжения аминогруппы с нитрогруппой, а также возможность образования внутримолекулярной водородной связи.

Изменения энергии диссоциации связи C–NO₂ (D(C–N)) в ряду изомеров определяются различиями в значениях энтальпий образования соединений и радикалов. Представленные в табл. 2 расчетные значения D(C–N) позволяют проанализировать изменение прочности рвущейся в реакции радикального газофазного распада связи в зависимости от структуры исходных молекул. Прежде всего, отметим, что накопление в молекуле нитрогрупп приводит к небольшому снижению D(C–N). Эта тенденция в разной степени проявляется при разрыве связи C–NO₂ у различных атомов углерода. Например, в ряду м-нитроанилин, 3,5-динитроанилин, 2,3,5-тринитроанилин (разрыв связи C₅–NO₂) расчетные значения D(C–N) равны соответственно 70,44; 67,71 и 65,31 ккал/моль. Следовательно, в этом случае при переходе от нитроанилина к динитроанилину D(C–N) снижается на 2,73 ккал/моль, а введение в молекулу третьей нитрогруппы уменьшает прочность связи C–NO₂ еще на 2,4 ккал/моль.

Для связи в положении 2 (в отсутствие расположенной в положении 3 нитрогруппы) наблюдается аналогичная тенденция, которую можно проследить, например, в ряду о-нитроанилин, 2,4-динитроанилин, 2,4,6-тринитроанилин. В этом ряду D(C₂–N) равна, соответственно, 74,5; 71,63 и 68,88 ккал/моль; следовательно, при переходе от нитроанилина к динитроанилину D(C–N) снижается на 2,87 ккал/моль, а при переходе от динитроанилина к тринитроанилину – на 3,86 ккал/моль. Аналогичная тенденция наблюдается и при разрыве нитрогруппы в других положениях. Например, в положении 4. В этом случае для п-нитроанилина, 2,4-динитроанилина и 2,4,6-тринитроанилина расчетные значения D(C₄–N) и их изменения (Δ) при накоплении в молекулах нитрогрупп равны соответственно 74,28; 71,49 (Δ=2,79), 68,88 (Δ=2,61) ккал/моль. Уменьшение прочности связи C–NO₂ при накоплении в молекуле

количества нитрогрупп можно связать с проявлением достаточно сильных акцепторных свойств NO₂-группы.

Таблица 1 – Энтальпии образования и абсолютные энтропии радикалов, образующихся при газофазном радикальном распаде изомерных нитроанилинов

Соединение	Положение разрыва связи C–NO ₂	ΔH ⁰ (ккал/моль)	S ⁰ (Дж/(моль·К))
о-нитроанилин	2	83.84	321.21
м-нитроанилин	3	82.92	321.33
п-нитроанилин	4	84.43	321.45
2,3-динитроанилин	2	80.95	381.75
2,3-динитроанилин	3	76.23	386.85
2,4-динитроанилин	2	76.75	379.31
2,4-динитроанилин	4	76.61	383.21
2,5-динитроанилин	2	78.91	380.47
2,5-динитроанилин	5	74.66	381.95
2,6-динитроанилин	2 (6)	75.79	386.84
3,4-динитроанилин	3	77.8	381.18
3,4-динитроанилин	4	81.46	381.74
3,5-динитроанилин	3 (5)	78.25	380.8
2,3,4-тринитроанилин	2	87.78	447.41
2,3,4-тринитроанилин	3	75.04	437.41
2,3,4-тринитроанилин	4	87.88	446.2
2,3,5-тринитроанилин	2	79.51	441.44
2,3,5-тринитроанилин	3	75.1	440.32
2,3,5-тринитроанилин	5	84.93	438.19
2,3,6-тринитроанилин	2	76.49	442.49
2,3,6-тринитроанилин	3	72.03	428.65
2,3,6-тринитроанилин	6	85.67	438.66
2,4,5-тринитроанилин	2	86.54	441.47
2,4,5-тринитроанилин	4	77.27	441.6
2,4,5-тринитроанилин	5	73.28	435.41
2,4,6-тринитроанилин	4	73.23	429.17
2,4,6-тринитроанилин	2 (6)	72.12	435.02
3,4,5-тринитроанилин	4	82.27	443.07
3,4,5-тринитроанилин	3 (5)	87.16	446.02
NO ₂	-	5.71	245.86

К еще более значительному уменьшению D(C–N) приводят стерические взаимодействия, которые проявляются в 2,3- и 3,4-динитроанилинах, а также в 5 изомерных тринитроанилинах. Среди тринитроанилинов особое место занимает 2,4,6-тринитроанилин, не имеющий расположенных рядом нитрогрупп. По данным расчета, в этом соединении имеются достаточно прочные связи с близкими значениями D(C–N). В ряду динитроанилинов с проявлением стерических взаимодействий можно связать C–NO₂ в 2,3-динитроанилине и 3,4-динитроанилине. Существенно при этом, что в этих соединениях связи в положении 3, по данным расчета, значительно менее прочные, чем связи в положении C₄–NO₂ и C₆–NO₂ соответственно. Данные табл. 1 позволяют объяснить эти различия тем, что при сохранении в радикалах связей C₂–NO₂ и C₄–NO₂ сохраняется возможность проявления полярного сопряжения аминогруппы (донор) с акцептором (нитрогруппой), что приводит к дополнительной стабилизации образующихся радикалов и уменьшению энтальпии образования. В результате значение D(C₃–N) уменьшается по сравнению с D(C₂–N) и D(C₄–N). Судя по всему, по аналогичной

причине заметно различается прочность связей C₂–NO₂ и C₅–NO₂ в 2,5-динитроанилине, а также во многих изомерах тринитроанилина, в которых, как мы уже отмечали, достаточно сильно проявляются стерические взаимодействия.

Таблица 2 – Энергии диссоциации связи C–NO₂ и энтропии реакции газофазного радикального распада изомерных нитроанилинов

Соединение	Положение разрыва связи C–NO ₂	D(C–N) (ккал/моль)	Энтропия реакции (Дж/(моль·К))
о-нитроанилин	2	74.5	186.08
м-нитроанилин	3	70.44	192.05
п-нитроанилин	4	74.28	193.45
2,3-динитроанилин	2	62.14	194.09
2,3-динитроанилин	3	57.42	199.19
2,4-динитроанилин	2	71.63	196.24
2,4-динитроанилин	4	71.49	200.14
2,5-динитроанилин	2	71.34	191.41
2,5-динитроанилин	5	67.09	192.89
2,6-динитроанилин	2 (6)	70.6	209.1
3,4-динитроанилин	3	58.51	191.12
3,4-динитроанилин	4	62.17	191.68
3,5-динитроанилин	3 (5)	67.71	191.6
2,3,4-тринитроанилин	2	63.4	209.33
2,3,4-тринитроанилин	3	50.66	199.33
2,3,4-тринитроанилин	4	63.5	208.12
2,3,5-тринитроанилин	2	59.89	195.99
2,3,5-тринитроанилин	3	55.48	194.87
2,3,5-тринитроанилин	5	65.31	192.74
2,3,6-тринитроанилин	2	59.07	205.29
2,3,6-тринитроанилин	3	54.61	191.45
2,3,6-тринитроанилин	6	68.25	201.46
2,4,5-тринитроанилин	2	70.01	198.1
2,4,5-тринитроанилин	4	60.74	198.23
2,4,5-тринитроанилин	5	56.75	192.04
2,4,6-тринитроанилин	4	68.88	192.38
2,4,6-тринитроанилин	2 (6)	67.77	198.23
3,4,5-тринитроанилин	4	54.09	196.51
3,4,5-тринитроанилин	3 (5)	58.98	199.46

Мы не будем подробно анализировать другие особенности влияния молекулярной структуры на изменение прочности связей в молекулах нитроанилинов, хотя представленный в табл. 1 и 2 обширный материал и позволяет это сделать.

В заключительном разделе работы очень кратко рассмотрим некоторые особенности изменения в ряду изученных соединений энтропии реакции радикального распада. Отметим, что по данным расчета (табл. 2), эти изменения сравнительно невелики – 22,04 Дж/(моль·К) (5,27 кал/(моль·К)). Для нитроанилинов энтропия реакции изменяется на 7,37 Дж/(моль·К), а для динитро- и тринитроанилинов, соответственно, на 18,2 и 16,7 Дж/(моль·К) (энтропийных единиц – э.е.). При разрыве близких по строению связей влияние накопления нитрогрупп проявляется слабо. Например, в ряду м-нитроанилин, 3,5-динитроанилин, 2,3,5-тринитроанилин (связь C₅–NO₂, разделенная от соседней нитрогруппы) энтропии реакции составляют, соответственно, 192,05; 191,6; 192,74 э.е. В других случаях они могут возрастать. Например, для ряда п-нитроанилин, 2,4-динитроанилин (связь C₄–NO₂), 2,4,6-тринитроанилин (связь C₄–NO₂) энтропии реакции равны, соответственно, 193,45; 200,14 и 192,38 э.е.

Если сравнить энтропии реакций изомеров, то можно отметить, что в ряду нитроанилинов наибольшую величину расчет предсказывает для

реакции п-нитроанилина, наименьшую – для о-нитроанилина. Анализ данных табл. 1 показывает, что наблюдаемые различия определяются значениями абсолютных энтропий исходных соединений, поскольку для образующихся в процессе реакции радикалов абсолютные энтропии практически совпадают.

В случае реакций динитроанилинов вклад и изменение энтропии реакции вносят как абсолютные энтропии исходных соединений, так и радикалов. При этом изменение в ряду молекул составляет 12,32 э.е., а радикалов – 7,53 э.е. Для тринитроанилинов изменение в абсолютных энтропий исходных соединений составляет 9,77 э.е., а радикалов – 17,37 э.е., следовательно, абсолютные энтропии радикалов изменяются сильнее, чем исходных молекул.

Отсутствие достаточного числа надежных экспериментальных данных по оценке энтальпий и энтропий реакций радикального распада нитроалканов не позволяет оценить возможные погрешности расчета. Можно отметить только, что для м-нитроанилина и п-нитроанилина расчетные оценки D(C–N) практически совпадают с экспериментальными значениями энергии активации радикального распада. С учетом этих данных, можно предположить, что и для других изученных соединений расчетные значения энергий диссоциации связи C–NO₂ также будут достаточно надежными.

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. Шамов, *Влияние молекулярной структуры на кинетические параметры мономолекулярного распада С- и О-нитросоединений*. Казань, ФЭН, 1997, 224 с.
3. Е.Ю. Орлова *Химия и технология бризантных взрывчатых веществ*. Ленинград, Химия, 1973, 688 с.
4. T.V. 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. Шамов, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **74**, 8, 1327-1342 (2004).
8. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов, *ЖОХ*, **74**, 6, 983-996 (2004).
9. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, А.Г. Шамов, 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. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, **1**, 11-20 (2007).
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. G.G. Garifzhanova, R.V. Tsyshkevskii, 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. Е.В. Огурцова, Е.А. Мазиллов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 12-18 (2008).
18. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, *ЖОХ*, **74**, 11, 1835-1841 (2004).
19. И.В. Аристов, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 7-10 (2011).
20. G.M. Khrapkovskii, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **686**, 1-3, 185-192 (2004).
21. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, R.V. Tsyshesky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, I.V. Aristov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **966**, 1-3, 265-271 (2011).
22. 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).
23. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 7, 45-52 (2010).
24. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, *Russian Chemical Reviews*, **78**, 10, 903-943 (2009).
25. Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, Р.В. Цышевский, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 9, 57-62 (2010).
26. 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).
27. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, (2013).
28. 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.

© **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.