

УДК 544.18: 544.43

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

**ВЛИЯНИЕ ДОНОРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ
РАДИКАЛЬНОГО ГАЗОФАЗНОГО РАСПАДА АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ
НА ПРИМЕРЕ НИТРОАНИЛИНОВ**

Ключевые слова: квантово-химический расчет, нитроанилин, энтальпия образования, энергия диссоциации.

C использованием метода B3LYP/6-31G(d,p) рассчитаны энтальпии образования ряда аминонитробензолов, радикалов, образующихся при радикальном разрыве связей C–NO₂ и C–NH₂, а также энергии диссоциации этих связей. Проанализировано совместное влияние донорных и акцепторных заместителей.

Keywords: quantum-chemical calculation, nitroaniline, enthalpy of formation, dissociation energy.

With using B3LYP/6-31G(d,p) method are calculated the formation enthalpies of a number of aminonitrobenzenes, the radicals formed in the radical decomposition of C–NO₂ and C–NH₂ bonds, as well as the dissociation energies of this bonds. The combined influence of donor and acceptor substituents are analyzed.

Изучению особенностей влияния молекулярной структуры на энергию активации радикального распада C-нитросоединений посвящено большое число экспериментальных [1-6] и теоретических [7-20] исследований. В большинстве случаев при этом рассматривалось влияние факторов, снижающих энергию активации и прочность связи C–NO₂. Было установлено, в частности, что в ряду нитроалканов наиболее сильное уменьшение энергии диссоциации связи C–NO₂ (D(C–N)) происходит при замещении в молекуле атомов водорода на занимающие значительный объем электроотрицательные атомы и группы (Cl, Br, I, NO₂). В то же время такой сильный электроотрицательный заместитель как атом фтора очень слабо влияет на величину D(C–N). В ряду ароматических нитросоединений наблюдается несколько иная картина. В работе [7] на примере монофункциональных производных нитробензола были подробно проанализированы различные электронные и стерические факторы, влияющие на величину D(C–N), и предложен метод расчета энергии активации радикального газофазного распада, хорошо согласующийся с экспериментом. Было установлено также, что этот метод может быть использован также для контроля результатов эксперимента и исправления ошибок в определении энергии активации.

В последние годы проводилось систематическое изучение молекулярной структуры, энтальпий образования и энергий диссоциации ароматических нитросоединений с использованием современных квантово-химических методов; при этом были использованы и неэмпирические многошаговые методы (G3, G3B3, G4) [21-25]. Изучались, в основном, монофункциональные производные нитробензола. Значительно меньше внимания уделялось изучению полинитробензолов. В работах [26-29] было начато систематическое изучение нитротолуолов и нитроанилинов. В продолжение этих исследований в данном сообщении мы приводим результаты изучения ряда нитро- и аминопроизводных

нитроанилина. Следует отметить, что в теоретических работах очень мало внимания уделялось совместному влиянию нескольких донорных и акцепторных заместителей, и полученные нами результаты позволяют частично восполнить имеющиеся пробелы. Расчеты проводились с использованием гибридного метода функционала плотности B3LYP и базиса 6-31G(d,p). Ранее на примере большого числа нитросоединений было установлено, что эта комбинация метода и базиса позволяет получить хорошо согласующиеся с экспериментальными данными результаты [7, 21-25]. Расчеты проводились с использованием пакета прикладных квантово-химических программ Gaussian 09 [30]. Все приводимые в работе данные получены для оптимальных конформаций соединений, что подтверждалось наличием только положительных значений в матрице Гессе. Энергии диссоциации связи C–NO₂ для реакции радикального распада (1) рассчитывались из энтальпий образования продуктов реакции (1) и исходных соединений с использованием уравнения (2):



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

Энтальпии образования оценивались из полных электронных энергий стандартными методами. Основные результаты расчеты представлены в табл. 1.

При анализе энтальпий образования аминонитробензолов обращает внимание резкое снижение этой величины в молекулах 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола и 1,3,5-триамино-4,6-динитробензола. Для других изученных аминонитробензолов энтальпии образования изменяются незначительно. Наблюдаемые различия не превышают 5 ккал/моль. Существенно более

низкие значения энтальпий образования 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола и 1,3,5-триамино-4,6-тринитробензола можно объяснить образованием внутримолекулярных водородных связей. По данным рентгеноструктурного анализа, в этих соединениях имеется несколько двусторонних водородных связей.

Таблица 1 – Энтальпии образования некоторых аминонитробензолов и радикалов, образующихся при разрыве связи C–NO₂, а также D(C–N) (ккал/моль)

Соединения	ΔH^0 соединения	ΔH^0 радикала	D(C–N)
о-нитроанилин	15,05	83,84	74,5
м-нитроанилин	18,19	82,92	70,44
п-нитроанилин	15,86	84,43	74,28
1,3-диамино-6-нитробензол	13,67	86,71	78,75
1,4-диамино-6-нитробензол	19,07	87,93	74,57
1,5-диамино-6-нитробензол	14,7	86,41	77,42
1,3-диамино-5-нитробензол	19,39	84,6	70,92
1,3,5-диамино-4-нитробензол	13,44	103,13	95,4
1,3,5-диамино-4,6-динитробензол	2,76	86,33	89,28
1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол	-1,35	76,08	83,14
NO ₂	-	5,71	-

Изменения энтальпий образования радикалов также сравнительно невелики (за исключением радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C–NO₂ в 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензоле и 1,3,5-триамино-4,6-динитробензоле) и не превышают 5 ккал/моль.

Связать наблюдаемые изменения с молекулярной структурой соединений и радикалов довольно сложно. Так, например, среди изомерных нитроанилинов наибольшую величину энтальпии образования расчет предсказывает для м-нитроанилина. В этом соединении не проявляется прямое полярное сопряжение донора (аминогруппы) с акцептором (нитрогруппой). В молекулах о-нитроанилина и п-нитроанилина прямое полярное сопряжение проявляется. Более низкое значение энтальпии образования в о-нитроанилине можно объяснить влиянием внутримолекулярной водородной связи.

Введение в молекулы нитроанилинов второй аминогруппы, как мы уже отмечали, слабо влияет на величину энтальпии образования. В то же время отмеченные выше различия сохраняются. Максимальное значение энтальпии образования среди изученных диаминонитроаренов расчет предсказывает для 1,3-диамино-5-нитробензола, соединения, в котором аминогруппы и нитрогруппы разделены, и невозможно по геометрическим особенностям образование внутримолекулярной водородной связи и прямого полярного сопряжения. Минимальное значение энтальпии образования, по данным расчета, наблюдается для 1,3-диамино-6-нитробензола. В этом соединении нитрогруппа находится по отношению к нитрогруппам при C₁ и C₃ соответственно в орто- и пара-положении. Структура молекулы обеспечивает наиболее благоприятные возможности как для образования внутримолекулярной водородной связи с участием аминогруппы при C₁, так и прямого полярного сопряжения с участием двух аминогрупп. Несколько выше (на 1 ккал/моль) величина энтальпии образования в молекуле 1,5-диамино-6-нитробензола.

Этот результат можно объяснить, предположив, что в 1,5-диамино-6-нитробензоле не образуются двухсторонние внутримолекулярные водородные связи, а величина полярного сопряжения с участием аминогрупп при углеродах C₁ и C₃ выше, чем при углеродах положения C₁ и C₅. Влияние эффекта прямого полярного сопряжения нитрогруппы с двумя аминогруппами подтверждают и расчетные данные, полученные для 1,4-диамино-6-нитробензола. В этом соединении величина энтальпии образования на 5,4 ккал/моль превышает энтальпию образования 1,3-диамино-6-нитробензола. Единственное существенное отличие в структуре двух этих соединений в том, что при положении аминогруппы при C₃ возможно, а при C₄ – невозможно ее участие в прямом полярном сопряжении с нитрогруппой.

Мы не будем анализировать различия в энтальпиях образования радикалов, а сосредоточим внимание на влиянии молекулярной структуры на изменения в ряду изученных соединений D(C–N). Прежде всего, можно констатировать, что в большинстве случаев увеличение в молекулах аминонитробензолов числа аминогрупп приводит к увеличению прочности связи C–NO₂ и, следовательно, энергии активации радикального газофазного распада. Например, D(C–N) в 1,3-диамино-6-нитробензоле и 1,4-диамино-6-нитробензоле превышает прочность связи C–NO₂ в о-нитроанилине (1-амино-2-нитробензоле) соответственно на 4,25 и 2,92 ккал/моль.

Наиболее сильно этот эффект проявляется в молекулах 1,3,5-триамино-4-нитробензола, 1,3,5-триамино-4,6-динитробензола, 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола, причем в этом ряду энергия активации уменьшается. На примере этой молекулы совершенно очевидно, что эффект влияния донорных заместителей (аминогрупп) значительно перекрывает влияние накопления в молекуле акцепторов (нитрогрупп). В этом случае следует учитывать и два важных дополнительных фактора, способствующих увеличению прочности связи C–NO₂. Это, прежде всего, возможность образования шести двусторонних внутримолекулярных водородных связей, а также благоприятные условия для проявления прямого полярного сопряжения донорных заместителей (аминогруппы) с акцепторами (нитрогруппы). В тоже время увеличения в триаминонитробензоле числа нитрогрупп заметно уменьшает D(C–N) (более чем на 12 ккал/моль).

Оба эти фактора влияют на величину D(C–N) в аминонитро- и диаминонитробензолах. Среди аминонитробензолов (нитроанилинов) наиболее прочной является связь C–NO₂ в орто-изомере (1-амино-2-нитробензоле). Это связано с тем, что в этой молекуле проявляется прямое полярное сопряжение и возможно образование внутримолекулярных водородных связей.

В ряду изомерных диаминонитробензолов изменение D(C–N) происходит под влиянием тех же самых факторов. Интересно, что для всех изученных соединений в изменении наблюдается антибатная

зависимость (коэффициент корреляции – -0,87). Наличие подобной зависимости легко понять. Мы уже отмечали, что уменьшение энтальпии образования и увеличение $D(C-N)$ в ряду аминонитробензолов происходит под влиянием одних и тех же факторов: наличие внутримолекулярных водородных связей при расположении нитрогруппы в орто-положении к аминогруппе и проявление прямого полярного сопряжения, когда эти группы находятся в 1,2- и 1,4-положениях. В последнем случае прямое полярное сопряжение проявляется относительно сильнее.

Значительный интерес представляет вопрос об изменении в ряду изученных соединений прочности связи $C-NH_2$. Энергию диссоциации этой связи для реакции (3) можно оценить из энтальпий образования реагентов и продуктов реакции на основе уравнения (4):



$$D(C-N) = \Delta_f H_{R'}^0 + \Delta_f H_{NH_2}^0 - \Delta_f H_{R-NH_2}^0 \quad (4)$$

Энтальпии образования аминонитробензолов, необходимые для оценки энергий диссоциации на основе уравнения (4) приведены в табл. 1. Энтальпии образования радикалов и расчетные значения энергий диссоциации представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Энтальпии образования некоторых аминонитробензолов и радикалов, образующихся при разрыве связи $C-NH_2$, а также $D(C-NH_2)$ (ккал/моль)

Соединения	$\Delta_f H^0$ радикала	$D(C-N)$
о-нитроанилин	79,47	107,02
м-нитроанилин	77,66	102,07
п-нитроанилин	77,53	104,27
1,3-диамино-6-нитробензол	77,8	106,73
1,3-диамино-6-нитробензол	74,66	103,59
1,4-диамино-6-нитробензол	81,46	104,99
1,4-диамино-6-нитробензол	76,61	100,14
1,5-диамино-6-нитробензол	76,22	104,12
1,3-диамино-5-нитробензол	78,25	101,46
1,3,5-триамино- 2,4,6-тринитробензол	65,37	109,32
1,3,5-диамино-4-нитробензол	73,81	102,97
1,3,5-диамино-4-нитробензол	74,78	103,94
1,3,5-диамино-4,6-динитробензол	66,96	106,8
1,3,5-диамино-4,6-динитробензол	66,96	106,8
1,3,5-диамино-4,6-динитробензол	69,67	109,51
NH_2	42,6	-

Анализ полученных результатов показывает, что прочность связи $C-NH_2$ значительно (на 20-25 ккал/моль) превышает прочность связи $C-NO_2$. Объясняется это тем, что в первом случае мы имеем связь, образованную с участием донорного заместителя (NH_2 -группы), а во втором – акцептора (NO_2 -группы). Что касается интервала изменения прочности связей $C-NO_2$ и $C-NH_2$, то он достаточно близок (13 ккал/моль). Изменение прочности связей происходит также под влиянием одних и тех же факторов. Как и $D(C-NO_2)$, величина $D(C-NH_2)$ увеличивается при возможности образования внутримолекулярной водородной связи, а также проявления прямого полярного сопряжения аминогруппы с нитрогруппой. В тех случаях, когда из-за структурных особенностей эти факторы не

проявляются (м-нитроанилин, 1,3-диамино-5-нитробензол), мы имеем наименьшие среди изомеров значения прочности связей $C-NO_2$ и $C-NH_2$.

Вместе с тем, имеются и определенные различия. Так, например, на основе расчетных данных можно сделать вывод, что прочность связи $C-NH_2$ практически не снижается при увеличении в молекуле количества нитрогрупп. Наоборот, наиболее прочными являются связи в 1,3,5-диамино-2,4,6-тринитробензоле и 1,3,5-диамино-4,6-динитробензоле. В то же время в ряду 1,3,5-диамино-4-нитробензол, 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол прочность связи $C-NO_2$ заметно (более чем на 12 ккал/моль) снижается.

Расчеты проводились с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного Суперкомпьютерного Центра РАН.

Литература

- 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.
- 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.
- Е.Ю. Орлова *Химия и технология бризантных взрывчатых веществ*. Ленинград, Химия, 1973, 688 с.
- Т.В. Brill, К. James, *Chem. Rev.* **93**, 2667–2692 (1993).
- Г.М. Назин, Г.Б. Манелис, *Успехи химии*, **63**, 4, 327-337 (1994).
- Г.М. Храпковский, А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, **78**, 10, 980–1021 (2009).
- Г.М. Назин, Г.Б. Манелис, *Успехи химии*, **37**, 8, 1443-1461 (1968).
- 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).
- Л.П. Смирнов, *Успехи химии*, **79**, 5, 466-483 (2010).
- А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **74**, 8, 1327-1342 (2004).
- Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, *ЖОХ*, **74**, 6, 983-996 (2004).
- Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 27-33 (2003).
- Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, Е.И. Кондратьева, А.Г. Шапов, *Вестник Казанского технологического университета*, **1**, 11-20 (2007).
- А.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 31-36 (2004).
- G.G. Garifzianova, R.V. Tsyshkevskii, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *International Journal of Quantum Chemistry*, **107**, 13, 2489-2493 (2007).
- G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, G.A. Shamov, V.A. Shlyapochnikov, *Russian Chemical Bulletin*, **50**, 6, 952-957 (2001).
- Г.М. Храпковский, А.Г. Шапов, Г.А. Шапов, В.А. Шляпочников, *Журнал органической химии*, **35**, 6, 891-901 (1999).
- А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 36-43 (2003).
- Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, *ЖОХ*, **71**, 9, 1530-1538 (2001).

20. Е.В. Огурцова, Е.А. Мазилев, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 12-18 (2008).
21. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **81**, 11, 1822-1836 (2011).
22. G.M. Khrapkovskii, D.D. Sharipov, A.G. Shamov, D.L. Egorov, D.V. Chachkov, Nguyen Van Bo, R.V. Tsyshevsky, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1017, 7-13 (2013).
23. G.M. Khrapkovskii, D.D. Sharipov, A.G. Shamov, D.L. Egorov, D.V. Chachkov, Nguyen Van Bo, R.V. Tsyshevsky, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1011, 37-43 (2013).
24. Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский, А.Г. Шапов, *Вестник Казанского технологического университета*, 10, 18-21 (2010).
25. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, I.V. Aristov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **966**, 1-3, 265-271 (2011).
26. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шапов, *Вестник Казанского технологического университета*, 21, 7-9 (2013).
27. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шапов, *Вестник Казанского технологического университета*, 21, 20-23 (2013).
28. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шапов, *Вестник Казанского технологического университета*, 22, 7-9 (2013).
29. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шапов, *Вестник Казанского технологического университета*, 22, 13-16 (2013).
30. 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. Шапов – начальник отделения информатизации КНИТУ.