

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

ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗИ C–NO<sub>2</sub> НИТРОФЕНОЛОВ*Ключевые слова: квантово-химический расчет, нитрофенол, энергия диссоциации, энтропия.**С использованием метода B3LYP/6-31G(d,p) рассчитаны энтальпии образования и абсолютные энтропии радикалов, образующихся при радикальном распаде нитрофенолов. Полученные данные были использованы для вычисления энергии диссоциации связи C–NO<sub>2</sub> и энтропии реакции. Проанализированы наблюдаемые закономерности.**Keywords: quantum-chemical calculation, nitrophenol, 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 nitrophenols. These data were used to calculate the dissociation energies of C–NO<sub>2</sub>, and the entropy of the reaction. The observed behaviors are analyzed.*

Экспериментально изучено два основных механизма термического распада ароматических нитросоединений: радикальный распад с гомолитическим разрывом наименее прочной в молекуле связи C–NO<sub>2</sub> и процесс изомеризации с внутренним переносом водорода от водородсодержащих заместителей к нитрогруппе с образованием соответствующих аци-нитросоединений [1, 2]. Оба этих механизма являются многостадийными в зависимости от молекулярной структуры соединений и условий эксперимента могут конкурировать друг с другом. Так, например, с увеличением в молекуле количества нитрогрупп снижается энергия диссоциации связи C–NO<sub>2</sub> и энергия активации газофазного радикального распада [3-5]. В этом случае, судя по имеющимся экспериментальным данным, снижается барьер нерадикального распада, однако величина энергии активации существенно слабее зависит от количества нитрогрупп в молекуле. По результатам теоретических исследований, с отмеченными выше механизмами могут конкурировать и другие. Надежно установлено [6-9], что энтальпия активации нитро-нитритной перегруппировки существенно (на 7-12 ккал/моль) ниже D(C–N), что открывает возможность конкуренции этого процесса с радикальным механизмом. За счет существенно более высокого значения предэкспоненциального множителя (A-фактора) реакции в условиях эксперимента (T~300-600 °C) превалирует радикальный механизм. Однако при снижении температуры вклад нитро-нитритной перегруппировки (ННП) в эффективную константу скорости возрастает, и возможность протекания данного механизма следует учитывать при корректной оценке D(C–N) из экспериментальных данных на основе уравнения (1):

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

где E – экспериментальное значение энергии активации радикального распада, R – универсальная газовая постоянная, T – средняя температура интервала, в котором проводилось экспериментальное изучение кинетики термического разложения. Для ароматических нитросоединений надежно оценить

D(C–N) из экспериментальных данных достаточно сложно.

В ряду нитрофенолов конкуренцию радикальному механизму наряду с ННП может оказывать, как уже отмечалось выше, процесс изомеризации с образованием на первичной стадии реакции аци-нитросоединений. Данный механизм реализуется, если OH-группа находится в 1,2-положении к нитрогруппе. С увеличением в молекуле нитрогрупп число соответствующих изомеров возрастает; из 6 изомерных тринитрофенолов образование аци-нитросоединений невозможно только в 3,4,5-тринитрофеноле. Процесс изомеризации в условиях эксперимента протекает с существенно более высокой скоростью, что практически исключает возможность определения D(C–N) на основе уравнения (1).

Вместе с тем, надежные значения D(C–N) и энергии активации радикального газофазного распада можно получить с использованием современных квантово-химических методов. Для большого числа C-, N-, O-нитросоединений было установлено, что расчетные оценки D(C–N) и E хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными значениями [6-23].

В данном сообщении мы приводим расчетные значения D(C–N), полученные с использованием гибридного метода теории функционала плотности B3LYP и базиса 6-31G(d,p). Ранее было показано, что этот вариант позволяет получить хорошо согласующиеся с экспериментом оценки D(C–N) для различных классов C-нитросоединений, в том числе и нитроаренов. Расчеты проводились с использованием пакета прикладных программ Gaussian 09 [24].

Энергии диссоциации оценивались для реакции



на основе энтальпий образования продуктов реакции и исходного соединения с использованием уравнения (3):

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

Энтальпии образования радикалов определялись из полных электронных энергий для оптимальных конформаций. Энтальпии образования нитрофенолов были опубликованы и проанализированы нами в нашей работе [25]. Они также были использованы для расчета  $D(C-N)$  по уравнению (3). Результаты работы [25] были использованы для расчета энтропий реакций из абсолютных энтропий продуктов и исходных соединений. В данном сообщении, также как и в опубликованных ранее работах [26-30], где приведены соответствующие данные для нитротолуолов и нитроанилинов, основное внимание мы уделяли влиянию молекулярной структуры на изменение в ряду энтальпий образования и  $D(C-N)$ .

В ряду нитрофенолов возможно образование достаточно сильных внутримолекулярных водородных связей при 1,2-расположении гидроксильных групп и нитрогрупп. Корректная оценка энергии внутримолекулярной водородной связи в нитрофенолах требует специального исследования, которое мы предполагаем осуществить в дальнейшем. В данном сообщении мы приводим сведения о ее достаточно грубой ориентировочной оценке на основе различия энергий диссоциации в двух вариантах соединений: в одном из них OH-группа повернута в положение, благоприятствующее образованию внутримолекулярной водородной связи; в другом OH-группа повернута так, что образование внутримолекулярной водородной связи маловероятно. На рис. 1 и 2 приведены соответствующие структуры для о-нитрофенола.

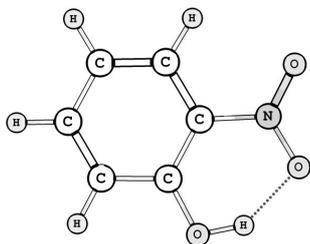


Рис. 1 - OH-группа в положении, благоприятном к образованию внутримолекулярной водородной связи

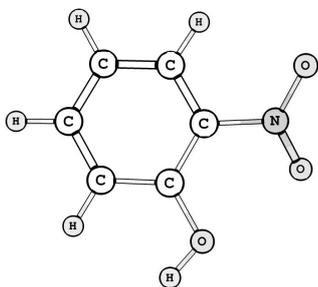


Рис. 2 - OH-группа повернута относительно  $NO_2$ -группы

В работе [25] были проведены два ряда соответствующих значений для энтальпий образования нитрофенолов, которые были использованы для оценки  $D(C-N)$  и  $\Delta S_p$ .

Расчетные значения энтальпий образования и абсолютных энтропий радикалов представлены в табл. 1, а величины энергий диссоциации и энтропий

реакции – в табл. 2 (OH-группа в положении, благоприятном к образованию внутримолекулярной водородной связи).

Таблица 1 - Энтальпии образования и абсолютные энтропии радикалов, образующихся при разрыве связи  $C-NO_2$  в нитрофенолах

Радикал	Позиция отщепления	$\Delta H^0$ (ккал/моль)	$S^0$ (Дж/(моль·К))
о-нитрофенол	2	43,25	75,79
м-нитрофенол	3	42,57	75,87
п-нитрофенол	4	43,83	75,91
2,3-динитрофенол	2	41,33	90,15
2,3-динитрофенол	3	34,25	87,80
2,4-динитрофенол	2	37,98	89,56
2,4-динитрофенол	4	34,06	87,52
2,5-динитрофенол	2	39,72	89,95
2,5-динитрофенол	5	32,37	87,41
2,6-динитрофенол	2(6)	44,86	91,48
3,4-динитрофенол	3	39,25	89,98
3,4-динитрофенол	4	41,67	90,19
3,5-динитрофенол	3(5)	39,26	90,09
2,3,4-тринитрофенол	2	50,06	105,62
2,3,4-тринитрофенол	3	34,88	102,25
2,3,4-тринитрофенол	4	46,35	102,98
2,3,5-тринитрофенол	2	41,26	104,38
2,3,5-тринитрофенол	3	34,69	102,36
2,3,5-тринитрофенол	5	43,72	101,81
2,3,6-тринитрофенол	2	46,43	105,25
2,3,6-тринитрофенол	3	39,58	102,67
2,3,6-тринитрофенол	6	46,38	101,76
2,4,5-тринитрофенол	2	48,82	104,07
2,4,5-тринитрофенол	4	36,28	102,35
2,4,5-тринитрофенол	5	32,84	101,82
2,4,6-тринитрофенол	4	39,88	102,24
2,4,6-тринитрофенол	2(6)	43,15	105,00
3,4,5-тринитрофенол	4	43,84	104,84
3,4,5-тринитрофенол	3(5)	49,70	105,09
$NO_2$	-	5,71	58,76

Таблица 2 – Энергии диссоциации связи  $C-NO_2$  и энтропии реакции газофазного радикального распада изомерных нитрофенолов

Соединения	Позиция отщепления	$D(C-N)$ (ккал/моль)	$\Delta S_p$ (Дж/(моль·К))
о-нитрофенол	2	76,41	48,32
м-нитрофенол	3	69,87	45,96
п-нитрофенол	4	72,46	46,28
2,3-динитрофенол	2	63,94	48,47
2,3-динитрофенол	3	56,86	46,13
2,4-динитрофенол	2	73,43	48,04
2,4-динитрофенол	4	69,51	46,00
2,5-динитрофенол	2	73,10	47,80
2,5-динитрофенол	5	65,75	45,26
2,6-динитрофенол	2(6)	72,92	49,42
3,4-динитрофенол	3	57,91	46,07
3,4-динитрофенол	4	60,33	46,28
3,5-динитрофенол	3(5)	67,14	46,00
2,3,4-тринитрофенол	2	66,03	48,85
2,3,4-тринитрофенол	3	50,85	45,48
2,3,4-тринитрофенол	4	62,32	46,21
2,3,5-тринитрофенол	2	61,55	48,17
2,3,5-тринитрофенол	3	54,98	46,15
2,3,5-тринитрофенол	5	64,01	45,60
2,3,6-тринитрофенол	2	61,48	48,47
2,3,6-тринитрофенол	3	54,63	45,90
2,3,6-тринитрофенол	6	61,43	44,99
2,4,5-тринитрофенол	2	71,73	47,83
2,4,5-тринитрофенол	4	59,19	46,11
2,4,5-тринитрофенол	5	55,75	45,58
2,4,6-тринитрофенол	4	67,22	46,11
2,4,6-тринитрофенол	2(6)	70,49	48,87
3,4,5-тринитрофенол	4	53,14	47,23
3,4,5-тринитрофенол	3(5)	59,00	47,47

При условиях, благоприятствующих образованию внутримолекулярной водородной связи, изменение в ряду энтальпий образования нитрофенильных радикалов не превышает 9

ккал/моль. В то же время, зависимость энтальпии образования от структуры радикала проявляется вполне заметно. По данным расчета, наименьшая в ряду величина энтальпии образования наблюдается для радикала, образующегося при разрыве связи  $C_5-NO_2$  в 2,5-динитрофеноле; наибольшая – в радикале, образующемся при разрыве связей  $C_{2(6)}-NO_2$  в 2,6-динитрофеноле. Интересно, что при одинаковом расположении в нитрофенильных радикалов нитрогрупп величина энтальпии образования радикала существенно зависит от положения связи  $C-NO_2$ , при разрыве которой в молекуле динитрофенола он образовался. Так, например, при разрыве связи  $C_2-NO_2$  в молекулах 2,3-; 2,4-; 2,5- и 2,6-динитрофенолов энтальпии образования различаются более чем на 5 ккал/моль. Существенно больше различаются в этом случае энергии диссоциации связи  $C-NO_2$ . Интервал изменения  $D(C_2-N)$  составляет 9,46 ккал/моль. Максимальное значение  $D(C-N)$  расчет предсказывает для 2,4-динитрофенола (это наибольшая величина среди изомерных динитрофенолов). Наименее прочной, по данным расчета, является связь  $C_2-NO_2$  в 2,3-динитрофеноле. В этом соединении имеется две рядом расположенные соседние нитрогруппы, что вызывает стерические напряжения, для минимизации которых нитрогруппы поворачиваются относительно плоскости кольца, что вызывает нарушение сопряжения и уменьшение  $D(C-N)$ .

Сравнение энтальпий образования соединений и радикалов показывает, что основную роль в уменьшении  $D(C-N)$  при расчете по формуле (3) играет увеличение энтальпии образования соединения (2,3-динитрофенола). По аналогичной причине уменьшается  $D(C-N)$  в 2,3,4-тринитрофеноле; в этом соединении расчет предсказывает наименьшую среди изомерных динитрофенолов величину  $D(C-N)$ . Наличие в молекуле двух нитрогрупп при  $C_3$  и  $C_4$  существенно увеличивает энтальпию образования молекулы (наименьшая величина среди изомерных динитрофенолов). Рост энтальпии образования радикала в этом случае способствует увеличению  $D(C-N)$ . В результате прочность связи  $C_3-NO_2$  на 1 ккал/моль выше, чем прочность связи  $C_2-NO_2$  в близком по структуре соединении – 2,3-динитрофеноле. Однако и в 2,3-динитрофеноле и в 3,4-динитрофеноле снижение  $D(C-N)$  связано с проявлением стерических факторов.

Увеличение  $D(C-N)$  в ряду можно связать с проявлением двух структурных факторов, влияющих на величину энтальпий образования исходных молекул: наличием внутримолекулярной водородной связи при орто-расположении  $OH$ - и  $NO_2$ -группы и проявлением полярного сопряжения при 1,2- и 1,4-расположении этих групп. Влияние внутримолекулярной водородной связи, очевидно, превалирует. Во всяком случае, значение  $D(C-N)$  при разрыве  $C_2-NO_2$  в 2,4-динитрофеноле и 2,6-динитрофеноле, в которых обе нитрогруппы могут участвовать в полярном сопряжении, практически не отличаются от значения, полученного для 2,5-динитрофенола. В этом соединении  $NO_2$ -группа при  $C_5$  в полярном сопряжении с группой  $OH$  участвовать не может [23]. Значительный интерес для понимания

роли различных факторов на величину  $D(C-N)$  в динитрофенолах имеют результаты, полученные для 3,5-динитрофенола. В этом соединении отсутствует возможность образования внутримолекулярной водородной связи, кроме того, не проявляется и полярное сопряжение, поскольку обе нитрогруппы находятся в мета-положении к гидроксильной группе. Сравнение с 2,5-динитрофенолом показывает, что величина  $D(C-N)$  в этой молекуле на 1,39 ккал/моль больше. В то же время,  $D(C_2-N)$  в 2,5-динитрофеноле почти на 6 ккал/моль прочнее связей в 3,5-динитрофеноле. Из приведенных данных следует, что увеличение за счет образования внутримолекулярной водородной связи одной из  $D(C-N)$  в молекуле сопровождается снижением прочности другой связи по сравнению с близким по структуре соединением, в котором оба эти фактора отсутствуют.

Мы не будем рассматривать другие особенности влияния молекулярной структуры на изменение  $D(C-N)$  в ряду динитрофенолов, хотя результаты, представленные в табл. 1 и 2 позволяют это сделать. Отметим только, что наиболее сильное увеличение в ряду динитрофенолов наблюдается за счет образования внутримолекулярной водородной связи. Сравнение с о-нитрофенолом показывает, что увеличение в молекуле числа нитрогрупп снижает  $D(C-N)$  примерно на 3 ккал/моль. Очевидно, примерно на такую же величину снижается и прочность водородной связи.

В тринитрофенолах в большинстве изомеров имеются расположенные в орто-положении нитрогруппы. Единственным исключением является 2,4,6-тринитрофенол, в котором нитрогруппы разделены. Прежде всего, по этой причине расчет предсказывает для 2,4,6-тринитрофенола наименьшее среди изомерных нитрофенолов значение энтальпии образования и величину  $D(C-N)$ .

Среди других факторов, стабилизирующих структуру 2,4,6-тринитрофенола следует отметить возможность образования внутримолекулярной водородной связи, а также возможность полярного сопряжения нитрогрупп с гидроксильной группой. Сравнение полученных расчетных значений  $D(C_2-N)$  в 2,4,6-тринитрофеноле и 2,4,5-тринитрофеноле можно сделать вывод о том, что и прочность внутримолекулярной водородной связи и эффект полярного сопряжения зависит только от геометрических особенностей нитрогрупп в положении 2; прежде всего, от расположения этих групп в плоскости кольца. Если это условие соблюдается, то геометрические особенности других нитрогрупп на прочность связи  $C-NO_2$  влияют слабо. В самом деле, по данным расчета,  $D(C_2-N)$  в 2,4,5-тринитрофеноле даже превышает (на 1,24 ккал/моль) оценку, полученную для  $D(C_2-N)$  в 2,4,6-тринитрофеноле. В то же время прочность связи  $C_4-NO_2$  в 2,4,6-тринитрофеноле почти на 8 ккал/моль выше, чем в 2,4,5-тринитрофеноле.

В других изомерных динитрофенолах связи  $C-NO_2$  менее прочные, чем в рассмотренных выше молекулах. Связано это, прежде всего, с тем, что

нитрогруппы в 1,2- и 1,2,3-положениях препятствует образованию внутримолекулярных водородных связей.

На примере молекул о-нитрофенола, 2,4-динитрофенола и 2,4,6-тринитрофенола можно проследить влияние накопления нитрогрупп, не приводящих к стерическим напряжениям. Можно отметить, что введение дополнительной нитрогруппы снижает  $D(C-N)$  на 2-3 ккал/моль.

### 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. Шапов, *Влияние молекулярной структуры на кинетические параметры мономолекулярного распада С- и О-нитросоединений*. Казань, Фэн, 1997, 224 с.
3. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, *Russian Chemical Reviews*, **78**, 10, 903-943 (2009).
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. А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **74**, 8, 1327-1342 (2004).
7. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, *ЖОХ*, **74**, 6, 983-996 (2004).
8. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, Е.И. Кондратьева, А.Г. Шапов, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 11-20 (2007).
9. А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 36-43 (2003).
10. Л.П. Смирнов, *Успехи химии*, **79**, 5, 466-483 (2010).
11. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 27-33 (2003).
12. А.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 31-36 (2004).
13. G.G. Garifzianova, R.V. Tsyshevskii, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *International Journal of Quantum Chemistry*, **107**, 13, 2489-2493 (2007).
14. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, G.A. Shamov, V.A. Shlyarochnikov, *Russian Chemical Bulletin*, **50**, 6, 952-957 (2001).
15. Г.М. Храпковский, А.Г. Шапов, Г.А. Шапов, В.А. Шляпочников, *Журнал органической химии*, **35**, 6, 891-901 (1999).
16. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, *ЖОХ*, **71**, 9, 1530-1538 (2001).
17. 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).
18. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, *ЖОХ*, **74**, 11, 1835-1841 (2004).
19. Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский, А.Г. Шапов, *Вестник Казанского технологического университета*, 10, 18-21 (2010).
20. Д.Л. Егоров, Е.А. Мазиллов, Е.В. Огурцова, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 13, 12-16 (2011).
21. E.A. Mazilov, E.V. Nikolaeva, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *Mendeleev Commun.*, **17**, 5, 359-361 (2007).
22. Е.В. Николаева, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 9, 68-74 (2010).
23. В.А. Пальм. *Теоретические основы органической химии*. Москва, Высшая школа, 1974, 448 с.
24. 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.
25. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шапов, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 7-9 (2014).
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. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шапов, *Вестник Казанского технологического университета*, 24, 7-10 (2013).

© 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.