

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 С-, N-, O-нитросоединений [5-26]. В данном сообщении мы приводим расчетные оценки энергии диссоциации связи C-NO<sub>2</sub> 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-NO<sub>2</sub> энергия активации может быть определена с помощью уравнения (1):  $E = D(C-N) + RT$  (1) где  $D(C-N)$  – энергия диссоциации связи C-NO<sub>2</sub>,  $T$  – средняя температура интервала, в котором проводилось 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  $R-NO_2 \rightarrow R\cdot + NO_2$  (2) можно представить в следующем виде (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-NO<sub>2</sub> наибольшие значения энтальпии образования наблюдается для радикала, образующегося при разрыве связи C<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub>; наименьшее – если радикал образуется при разрыве связи в м-нитроанилине (C<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>). Среди радикалов, образующихся при газофазном распаде динитроанилинов, максимальное значение энтальпии образования расчет предсказывает для радикала, который образуется при разрыве связи C<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub> в 3,4-динитроанилине. Если в этом соединении разрывается связь C<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>, 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 C<sub>5</sub>-NO<sub>2</sub> в 2,5-динитроанилине. Если в этом соединении разрывается связь C<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>, то энтальпия образования радикала увеличивается на 4,25 ккал/моль. Среди аминодинитрофенильных радикалов наибольшая величина энтальпии образования наблюдается для изомера, образующегося при разрыве связи C<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub> в 2,3,6-тринитроанилине. Если в этом соединении разрывается связи C<sub>2</sub>, 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-NO<sub>2</sub> (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-NO<sub>2</sub> у различных атомов углерода. Например, в ряду м-нитроанилин, 3,5-динитроанилин, 2,3,5-тринитроанилин (разрыв связи C<sub>5</sub>-NO<sub>2</sub>) 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-NO<sub>2</sub> еще на 2,4 ккал/моль. Для связи в положении 2 (в отсутствии

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 ( $\Delta$ ) при накоплении в молекулах нитрогрупп равны соответственно 74,28; 71,49 ( $\Delta=2,79$ ), 68,88 ( $\Delta=2,61$ ) ккал/моль. Уменьшение прочности связи  $C-NO_2$  при накоплении в молекуле количества нитрогрупп можно связать с проявлением достаточно сильных акцепторных свойств  $NO_2$ -группы. Таблица 1 – Энтальпии образования и абсолютные энтропии радикалов, образующихся при газофазном радикальном распаде изомерных нитроанилинов

Соединение	Положение разрыва связи $C-NO_2$ $\Delta_f H^0$ (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  $C-NO_2$  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  $C4-NO_2$  и  $C6-NO_2$  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-NO2	$D(C-N)$ (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) (энтروпийных 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 энтальпии 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  $C-NO_2$  также будут достаточно надежными.