

УДК 541.49

© 1992 г. СОЛОВЬЕВ В. П., ГОВОРКОВА Л. В.

## САМОАССОЦИАЦИЯ НИТРОМЕТАНА И ДИМЕТИЛНИТРАМИНА В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ

Методом калориметрического титрования получены константы устойчивости, энтальпии и энтропии самоассоциации  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в  $\text{CCl}_4$  при 298 К. Показано, что в случае нитросоединений преимущественно образуются самоассоциаты составов  $\text{A}_2$  и  $\text{A}_4$ , а для  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  — кроме указанных ассоциатов  $\text{A}_3$ . Для соединений  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$  с ростом концентрации вещества в растворе содержание мономера и димера уменьшается, а содержание тетрамера возрастает.

Нитрогруппа в соединениях, находящихся в кристаллическом состоянии, может образовывать межмолекулярную водородную связь [1]. В ИК спектрах твердого нитрометана при низких температурах в аргонной матрице расщепляется ряд полос [2]. Это свидетельствует о том, что в данных условиях нитрометан самоассоциирован. Жидкий  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  в длинноволновой ИК области дает широкую полосу с максимумом поглощения около  $65 \text{ см}^{-1}$ , также обусловленную колебаниями ассоциированного комплекса [3]. В спектре другого нитросоединения — диметилнитрамина — прежде всего обращает на себя внимание существенное различие частот колебательных спектров кристаллического и газообразного  $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$ , по-видимому, это явление обусловлено сильным взаимодействием между молекулами вещества в кристаллической решетке. В растворах также можно предположить наличие самоассоциации этих нитросоединений вследствие образования водородной связи с участием нитрогруппы.

В настоящей работе методом калориметрического титрования в  $\text{CCl}_4$  при 298 К оценены термодинамические характеристики самоассоциации  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$ .

Теплоты разбавления растворов  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в  $\text{CCl}_4$  при 298 К в интервалах концентраций 3,5–7,5; 0,35–0,85 и 0,40–0,87 моль/л соответственно измеряли на калориметре LKB-2107 (Швеция). Для надежного фиксирования малых теплот разбавления веществ использовали большие концентрации. Измеряемая теплота эндотермических процессов разбавления растворов  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  составляла  $-0,5 \div -1,1$ ;  $-0,03 \div -0,07$  и  $-0,08 \div -0,12$  Дж соответственно. Средняя погрешность измерения теплоты 2%.

Растворитель  $\text{CCl}_4$  квалификации «х.ч.» осушали в течение 100 ч предварительно прокаленными при 600 К молекулярными ситами 3 А и после декантации перегоняли над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Нитрометан квалификации «х.ч.» осушали над  $\text{P}_2\text{O}_5$  и дважды перегоняли. Диметилнитрамин квалификации «ч.» очищали возгонкой при температуре 350 К в вакууме  $10^3 \text{ Па}$ . Этанол «ректификат» осушали по методике [4].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении самоассоциации нитросоединений различные модели равновесий сравнивали на основании соответствия с экспериментальными данными. Эти модели включали как варьирование стехиометрии отдельных комплексов, так и числа равновесий. Учитывали образование самоассоциатов от  $A_2$  до  $A_6$  в различных сочетаниях.

При моделировании равновесий в растворах предполагали, что вся поглощаемая при разбавлении теплота обусловлена смещением равновесий межмолекулярной ассоциации:

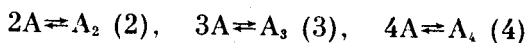
$$Q = V_K \sum_{i=1}^n \Delta H_i c_{iK} (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n) - V_H \sum_{i=1}^n \Delta H_i c_{iH} (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n) \quad (1)$$

где индексы  $n$  и  $k$  относятся соответственно к начальному и конечному состояниям системы (до и после разбавления растворителем),  $Q$  — расчетная теплота процесса;  $V$  — объем раствора;  $\Delta H_i$  — искомая энтальпия  $i$ -го равновесия;  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$  — искомые общие константы равновесий;  $c_i$  — концентрация  $i$ -го компонента;  $n$  — число равновесий самоассоциации.

Исходя из теплот разбавления, начальных концентраций и объемов растворов, рассчитывали термодинамические функции  $\Delta H_i$  и  $\beta_i$  образования самоассоциатов  $CH_3NO_2$  и  $(CH_3)_2NNO_2$  нелинейным методом наименьших квадратов подгонкой расчетных теплот  $Q$  (уравнение (1)) к экспериментальным значениям  $Q_{\text{экс}}$ . Использовали несколько алгоритмов решения этой задачи. Математический аппарат для решения задачи химических равновесий и используемые для этого алгоритмы детально изложены ранее [5].

Характерно, что статистические критерии для данных по разбавлению этих соединений, в частности  $R$ -фактор Гамильтона [6], слабо зависят от выбранной модели, поэтому основным критерием выбора модели, соответствующей реальному процессу, являлась близость оценок термодинамических величин по данным ряда титрований.

Для проверки метода расчета термодинамических характеристик с использованием уравнения (1) была изучена самоассоциация этанола в  $CCl_4$  при 298 К. Оценивали следующие модели образования самоассоциатов:  $(A_2)$ ,  $(A_2, A_4)$ ,  $(A_2, A_3, A_4)$  и  $(A_2, A_3, A_4, A_5, A_6)$ . Наилучшее согласование с экспериментальными калориметрическими данными получено для модели  $(A_2, A_3, A_4)$ . Значения энтальпий и логарифмов констант равновесий образования ассоциатов

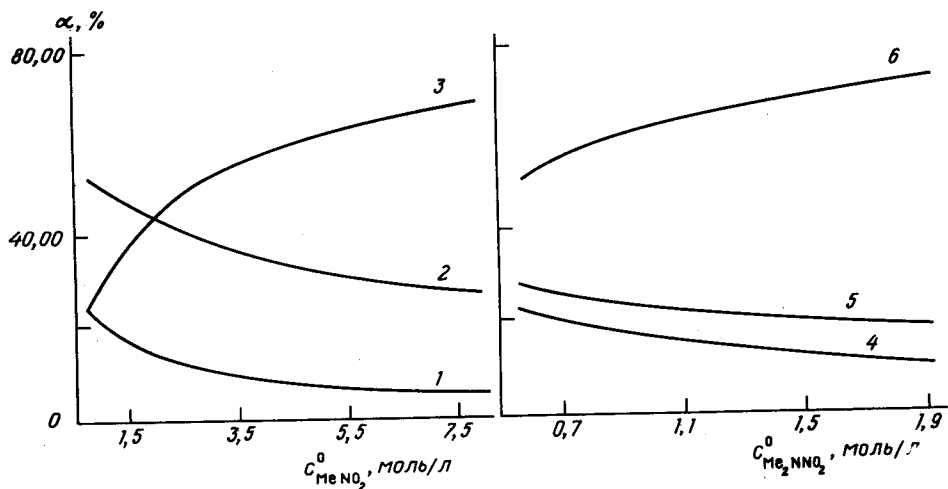


приведены в таблице. Для сравнения в этой же таблице приведены лите-  
Термодинамические характеристики процессов самоассоциации соединений А в  $CCl_4$  при 298 К

| А                                | Равно-<br>весе-<br>ние | $\lg \beta$<br>( $\pm 0,20$ ) | $\Delta H (\pm 3,0)$ ,<br>кДж/моль | $\Delta S$ ,<br>Дж/моль · К | $\Delta G$ ,<br>кДж/моль | $-\Delta H/RT \ln 10$ | $\Delta S/R \ln 10$ |
|----------------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------|
| EtOH [7]                         | 2                      | 0,93                          | -14,5                              | -30,9                       | -5,29                    | 2,54                  | -1,61               |
|                                  | 4                      | 4,97                          | -72,8                              | -149,0                      | -28,38                   | 12,75                 | -7,78               |
| EtOH                             | 2                      | 0,82                          | -17,4                              | -42,7                       | -4,68                    | 3,05                  | -2,23               |
|                                  | 3                      | 1,58                          | -50,6                              | -139,5                      | -9,02                    | 8,86                  | -7,28               |
| MeNO <sub>2</sub>                | 4                      | 3,49                          | -103,0                             | -278,6                      | -19,92                   | 18,04                 | -14,55              |
|                                  | 2                      | 0,78                          | -14,8                              | -34,8                       | -4,45                    | 2,60                  | -1,82               |
| Me <sub>2</sub> NNO <sub>2</sub> | 4                      | 0,86                          | -66,1                              | -205,1                      | -4,92                    | 11,58                 | -10,71              |
|                                  | 2                      | 0,68                          | -13,1                              | -30,8                       | -3,86                    | 2,29                  | -1,61               |
|                                  | 4                      | 1,76                          | -50,3                              | -135,2                      | -10,03                   | 8,82                  | -7,06               |

ратурные данные [7] для самоассоциации этанола в растворе в  $\text{CCl}_4$ , которые в целом согласуются с нашими данными. Таким образом, оценки термодинамических характеристик самоассоциации, полученные нами калориметрическим методом, вполне достоверны.

При оценке термодинамических характеристик самоассоциации нитросоединений  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$  предполагалась возможность образования следующих комбинаций ассоциатов:  $A_2$ ,  $(A_2, A_3)$ ,  $(A_2, A_4)$  или  $(A_2, A_3, A_4)$ . Расчеты показали, что преимущественно образуются малоустой-



Зависимость содержания ( $\alpha$ , %) мономера (1, 4), димера (2, 5), тетрамера (3, 6) от общей концентрации  $\text{MeNO}_2$  (1-3) и  $\text{Me}_2\text{NNO}_2$  (4-6) в растворе

чивые самоассоциаты составов  $A_2$  и  $A_4$  (таблица). Небольшие абсолютные значения энтальпий, характеризующие прочность комплексов, позволяют предположить образование ассоциатов за счет водородных связей нитрогруппы. Сравнение устойчивости ассоциатов нитросоединений показывает, что тетрамер  $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$  более устойчив, чем  $A_4$   $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Для обоих соединений устойчивость ассоциатов определяется энтальпийным вкладом ( $-\Delta H/RT \ln 10$ ) в  $\lg \beta$ , поскольку энтропийный фактор ( $\Delta S/R \ln 10$ ) имеет отрицательные значения (таблица).

Для обоих нитросоединений с ростом общей концентрации вещества в растворе уменьшается содержание мономера (рисунок, кривые 1, 4) и димера (кривые 2, 5), в то время как содержание тетрамера (кривые 3, 6) возрастает и при высоких концентрациях достигает  $\sim 70\%$ .

Авторы благодарят Шляпочникова В. А. и его сотрудников за любезно предоставленные для исследования нитросоединения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев В. Н. и др. // Ж. структур. химии. 1988. Т. 29. № 5. С. 174.
2. Verderame F. D., Lannon J. A. et al. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. No. 6. P. 2638.
3. Шляпочников В. А. Колебательные спектры алифатических нитросоединений. М.: Наука, 1989. 134 с.
4. Раевский О. А., Соловьев В. П. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 3. С. 594.
5. Соловьев В. П., Внук Е. А., Страхова Н. Н., Раевский О. А. // Итоги науки и техники. Химическая термодинамика и равновесия. Т. 7. М.: ВИНТИ, 1991. 373 с.
6. Hartley F. R., Burgess C., Alcock R. M. Solution Equilibria. N. Y.: John Wiley, 1980. 361 p.
7. Brink G., Glasser L. // J. Mol. Struct. 1986. V. 145. No. 3-4. P. 219.

Институт физиологически активных веществ РАН

Поступила в редакцию  
19.09.91

и изменение растворимости порфиринов в зависимости от состава смешанного растворителя, происходит не монотонно, а скачкообразно, ступенчато. Для  $H_2MP$  и  $H_2DP$  наблюдаются одинаковые сдвиги полосы I на 3,1 нм в два этана.

Пересольватация при переходе от  $CCl_4$  к ЭА одной боковой группы спектрально не проявляется. Лишь при пересольватации нескольких боковых заместителей наблюдается гипсохромный сдвиг I полосы поглощения, составляющий 1,5–1,6 нм.

Кривые растворимости, особенно  $H_2DP$  (рисунок, кривая 2), и данные ЭСП (табл. 2) свидетельствуют о том, что заметная сольватация NH-группы реакционного центра порфиринов электронодонорным этилацетатом отсутствует, т. е. имеет место макроциклический эффект сольватации порфиринов, связанный со стерическим экранированием реакционного центра порфирина.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Falk J. Porphyrins and Metalloporphyrins*. Amsterdam: Elsevier Publ. Co., 1964. 266 p.
2. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: ИЛ, 1958. 518 с.
3. *Березин Б. Д., Койфман О. И., Никитина Г. Е.* // Ж. физ. химии. 1980. Т. 54. № 10. С. 2481.
4. *Растворы неэлектролитов в жидкостях* / Под ред. *Крестова Г. А.* М.: Наука, 1989. 263 с.

Институт химии неводных  
растворов РАН

Поступила в редакцию  
27.11.91