

УДК 541.6

## ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АМИНОВ: ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЁТЫ И НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов, Г.С. Куликов

Тверской государственный университет  
Кафедра физической химии

Приведены численные расчеты энтальпии образования аминов. Сделаны предсказания. Результаты расчетов согласуются с экспериментом. Выявлены определенные закономерности.

**Ключевые слова:** энтальпия образования, взаимодействия атомов, численные расчёты.

Феноменологические методы – эффективный инструмент исследования закономерностей, связывающих свойства (Р) веществ со строением молекул, и неиссякаемый источник новых данных [1]. Однако аддитивные схемы расчета развиты в основном для алканов. Поэтому важно их распространение на другие классы соединений, что делается в настоящей работе для аминов.

Простые схемы игнорируют взаимное влияние между несвязанными атомами

$$P_{C_nH_{2n+2}X_m} = h_{cc}p_{c-c} + h_{cn}p_{c-n} + h_{cx}p_{c-x} \quad (1)$$

Здесь  $p_{c-c}$ ,  $p_{c-n}$  и  $p_{c-x}$  – эффективные валентные взаимодействия пар соответствующих атомов,  $X = NH_2$ ,  $h_{cc} = (n-1)$ ,  $h_{cn} = (2n+2-m)$ ,  $h_{cx} = m$ . Эти схемы являются и самыми грубыми схемами.

В первом приближении учитывается взаимное влияние атомов, удалённых не далее чем через один скелетный атом по цепи молекулы.

$$P_{C_nH_{2n+2}X_m} = h_{cc}p_{c-c} + h_{cn}p_{c-n} + h_{cx}p_{c-x} + x_{cc_1}\Gamma_{cc} + x_{cx_1}\Gamma_{cx} + x_{xx_1}\Gamma_{xx} + x_{ccc_1}\Delta_{ccc} + x_{ccx_1}\Delta_{ccx} + x_{cxx_1}\Delta_{cxx} + x_{xxx_1}\Delta_{xxx} \quad (2)$$

где  $\Gamma_{cc}$ ,  $\Gamma_{cx}$ ,  $\Gamma_{xx}$ ,  $\Delta_{ccc}$ ,  $\Delta_{ccx}$ ,  $\Delta_{cxx}$ ,  $\Delta_{xxx}$  – эффективные взаимодействия пар и троек соответствующих атомов через один атом углерода.

Во втором приближении учитывается взаимное влияние атомов, удалённых не далее чем через два скелетных атома по цепи молекулы.

$$P_{C_nH_{2n+2}X_m} = h_{cc}p_{c-c} + h_{cn}p_{c-n} + h_{cx}p_{c-x} + x_{cc_1}\Gamma_{cc} + x_{cx_1}\Gamma_{cx} + x_{xx_1}\Gamma_{xx} + x_{ccc_1}\Delta_{ccc} + x_{ccx_1}\Delta_{ccx} + x_{cxx_1}\Delta_{cxx} + x_{xxx_1}\Delta_{xxx} + x_{cc_2}\tau_{cc} + x_{cx_2}\tau_{cx} + x_{xx_2}\tau_{xx} \quad (3)$$

где  $\tau_{cc}$ ,  $\tau_{cx}$ ,  $\tau_{xx}$  – эффективные взаимодействия соответствующих пар атомов через два атома углерода по цепи молекулы.

В третьем приближении учитывается взаимное влияние атомов, удалённых не далее чем через три скелетных атома по цепи молекулы.

$$P_{C_nH_{2n+2}X_m} = h_{cc}p_{c-c} + h_{cn}p_{c-n} + h_{cx}p_{c-x} + x_{cc_1}\Gamma_{cc} + x_{cx_1}\Gamma_{cx} + x_{xx_1}\Gamma_{xx} + x_{ccc_1}\Delta_{ccc} + x_{ccx_1}\Delta_{ccx} + x_{cxc_1}\Delta_{cxc} + x_{xxx_1}\Delta_{xxx} + x_{cc_2}\tau_{cc} + x_{cx_2}\tau_{cx} + x_{xx_2}\tau_{xx} + x_{cc_3}\omega_{cc} + x_{cx_3}\omega_{cx} + x_{xx_3}\omega_{xx} \quad (4)$$

где  $\omega_{cc}$ ,  $\omega_{cx}$ ,  $\omega_{xx}$  – эффективные взаимодействия соответствующих пар атомов через три атома углерода по цепи молекулы и т.д.

При определённых допущениях схема (4) переходит в схему (3), схема (3) – в схему (2), а последняя – в схему (1).

Формулы (1)–(4) и т.д. удобны для массового расчёта и прогнозирования различных свойств аминов.

Таблица 1.

Энтальпии образования аминов в газовой фазе (в кДж/моль)

Молекула	$\Delta_f H^0$ (г, 298 К), (кДж/моль)
CH <sub>5</sub> N	-23,0±0,5 [2]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-47,4±0,7 [2]
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-17,6±0,6 [2]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	-18,6±0,8 [2]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-70,2±0,4 [2]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHNH <sub>2</sub>	-83,0±0,6 [2]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	-23,7±0,57 [2]
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	-53,6±0,5 [2]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-92,0±1,2 [2]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	-104,9±1,0 [2]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-98,7±0,5 [2]
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	-72,4 [3]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-74,0±0,8 [2]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(NH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-90,2±0,7 [2]
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	-92,8±0,6 [2]

В табл. 2. представлены найденные МНК значения энтальпийных параметров и результаты расчета энтальпий образования ряда аминов по схемам (1) – (4). Рассчитанные величины, в общем согласуются с экспериментальными. Параметры  $\Gamma_{xx}$ ,  $\Delta_{xxx}$ ,  $\Delta_{cx}$  выпадают из-за нехватки экспериментальных данных. По значениям 12 параметров табл. 2 выполнен расчёт энтальпий образования аминов с числом атомов С от 1 до 4 (см табл. 3.)

Анализ экспериментальных данных по энтальпиям образования  $\Delta_f H^0$ (г, 298 К) аминов позволяет установить следующие зависимости:

1. Энтальпия образования зависит от длины цепи молекулы, причем для гомологов аналогичного строения (*n*-амины и т.п.) эта зависимость носит линейный характер, что свидетельствует о постоянном энергетическом вкладе  $\text{CH}_2$ -группы.

2. Разности энергий между структурными изомерами аминов достигают 50 кДж/моль, причем наименьшие значения  $-\Delta_f H^0_{298(\text{г})}$  (или  $\Delta_a H^0_{298}$ ) имеют амины с третичным атомом азота (табл. 1).

Таблица 2.  
 Параметры схем и результаты расчета энтальпий образования аминов (кДж/моль) в разных приближениях

Параметр	Значения параметров оценки $\Delta_f H^0$ (г, 298 К)				
	2	4	7	10	12
$p_{c-c}$	-28,845	-34,822	-61,855	-38,321	-37,129
$p_{c-x}$	-4,577	-7,803	-23,104	-16,699	-16,955
$\rho_{xx}$		0,634	31,872	13,865	14,639
$\rho_{xj}$		8,883	39,529	6,081	4,568
$\Delta_{xxx}$			-19,940	-8,554	-11,908
$\Delta_{xxj}$			-32,485	-13,562	-12,228
$\Delta_{xjj}$			-51,064	-15,668	-17,424
$\tau_{xx}$				4,760	-0,619
$\tau_{xj}$				-1,567	-2,123
$\tau_{jj}$				41,589	43,060
$\omega_{xx}$					11,215
$\omega_{jj}$					3,794
$ \bar{\varepsilon} $	11,8	9,6	6,3	2,3	2,1
$\varepsilon_{\text{max}}$	-21,7	24,8	-15,4	6,3	6,0

Табл. 2 даёт сравнительную характеристику схем, последовательно учитывающих валентные и невалентные взаимодействия (по мере удаленности последних). Видно, что в зависимости от полноты учета влияния несвязанных атомов согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями  $\Delta_f H^0(\text{г}, 298 \text{ К})$  улучшается, причем показатели, как  $|\bar{\varepsilon}|$ , так и  $\varepsilon_{\text{max}}$ , стремятся к некоторому пределу. Существенное улучшение согласия расчёта с экспериментом начинается с учёта невалентных 1,2-взаимодействий (через два атома).

Таблица 3.

Результаты расчета по формуле (4) энтальпий образования  
ряда аминов с C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (кДж/моль)

№	Молекула	$\Delta_f H^0_{298}$ (г)	
		Опыт	Расчет
1	2	3	4
1	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	-23,0±0,5 [2]	-17,0
2	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	---	-9,1
3	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-47,4±0,7 [2]	-49,5
4	CH <sub>3</sub> CH(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	----	-33,8
5	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-17,6±0,6 [2]	-18,8,0
6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	-18,6±0,8 [2]	-19,3
7	CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	---	-5,2
8	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-70,2±0,4 [2]	-74,1
9	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	---	-51,9
10	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	---	-46,3
11	CH <sub>3</sub> CHNH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-83,8±0,6 [2]	-79,7
12	CH <sub>3</sub> CHNH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-53,6±0,5 [2]	-51,1
13	CH <sub>3</sub> C(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	---	-89,5
14	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	-23,7±0,57 [2]	-24,4
15	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	---	3,7
16	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	---	-44,9
17	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	---	-27,2
18	CH <sub>3</sub> (NH <sub>2</sub> )CHNHCH <sub>3</sub>	---	-25,3
19	H <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	---	-18,2
20	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-92,0±1,2 [2]	-93,4
21	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	---	-121,6
22	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-74,0±0,8 [2]	-72,6
23	CH <sub>3</sub> CH(NH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	---	-115,6
24	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	---	-104,2
25	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	-104,9±1,0 [2]	-104,9
26	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	---	-161,9
27	CH <sub>3</sub> CH(NH <sub>2</sub> )CH(NH <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	---	-84,0
28	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-98,7±0,5 [2]	-96,0
29	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	----	-130,1
30	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(NH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-90,2±0,7 [2]	-92,9
31	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	---	-99,3
32	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C(NH <sub>2</sub> )	---	-119,3
33	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	---	-80,5
34	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	--	-61,0
35	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )NHCH <sub>3</sub>	---	-99,9
36	CH <sub>3</sub> CH(NH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	---	-41,2
37	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	---	-80,4
38	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	---	-81,1

1	2	3	4
39	$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$	---	-17,1
40	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	-72,4 [3]	-74,4
41	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	---	-39,9
42	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$	---	-102,6

### Список литературы

1. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчетные методы в атом-атомном представлении / Тверь: Твер. гос. ун-т., 2002. 232 с.
2. Pedley I.B., Naylor R.D., Kirly S.P. Thermochemical data of organic compounds. London; New-York: Chapman and Hall, 1986. P. 87–232.
3. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 944 с.

## ENTHALPY OF FORMATION OF AMINES: NUMERICAL CALCULATIONS AND SOME REGULARITIES

**M.G. Vinogradova, Yu.G.Papulov, G. S. Kulikov**

Tver State University  
Department of physical chemistry

Numerical calculations of an enthalpy of formation of amines are given. Predictions are made. Results of calculations will be coordinated with experiment. Certain regularities are revealed.

**Keywords:** *enthalpy of education, interaction of atoms, numerical calculations.*

*Об авторах :*

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: mgvinog@mail.ru

ПАПУЛОВ Юрий Григорьевич – профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой физической химии Тверского государственного университета, e-mail: papulov\_yu@mail.ru

КУЛИКОВ Глеб Сергеевич – студент магистратуры кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: Kylikov1992@mail.ru