

Экспериментальные данные по энтропиям реакции радикального распада галоиднитроалканов отсутствуют, поэтому значительный интерес представляет получение соответствующих оценок с использованием современных квантово-химических методов. Как объект теоретического изучения, галоиднитроалканы имеют значительное преимущество: сравнительно небольшой размер молекул позволяет детально рассмотреть особенности влияния молекулярной структуры на изменение основных свойств молекул, а также термодинамических и кинетических характеристик химических реакций [1, 2]. В работах [3-7] с использованием различных квантово-химических методов были подробно изучены геометрическая и электронная структура галоиднитроалканов, рассчитаны энтальпии образования и энергии диссоциации связи C-NO<sub>2</sub>, а также энергии активации радикального распада в газообразном состоянии.

Значительная часть результатов была получена гибридным методом теории функционала плотности B3LYP. Этот метод широко применяется для изучения строения и реакционной способности C-, N-, O-нитросоединений, в том числе и для изучения механизмов реакций мономолекулярного распада [8-18].

Результаты расчета энтропий исходных соединений, образующихся при гомолитическом разрыве связи C-NO<sub>2</sub> радикалов, а также полученные на их основе значения энтальпий реакций газофазного распада галоиднитроалканов, представлены в табл. 1. Анализ этих данных позволяет достаточно подробно рассмотреть основные закономерности влияния молекулярной структуры на изменение в ряду галоиднитроалканов, а также галоидалкильных радикалов энтропий образования. Прежде всего, отметим, что замещение в молекулах нитроалканов атомов водорода на галогены приводит к монотонному увеличению энтропии соединений. Причем эффект замещения в большинстве случаев не является аддитивным. Например, замещение атома водорода на фтор в молекулах нитрометана, нитроэтана и 1-нитропропана составляет соответственно 10,6; 19,2; 13,2 энтропийных единиц. При замещении водорода на хлор соответствующие величины равны 24,6; 35,5; 21,6 энтропийных единиц. Для бромнитрометана, 1-нитроэтана и 1-бром-1-нитропропана эффект замещения составляет соответственно 37,1; 43,1; 31,4 энтропийные единицы.

Таблица 1 - Энтропии галоиднитроалканов, алкильных радикалов и реакции радикального газофазного распада по данным метода B3LYP/6-31G(d) (S<sup>°</sup><sub>f</sub>, 298K(NO<sub>2</sub>)=257,1) Дж/(моль\*К)

Соединение	S <sup>°</sup> <sub>f</sub> , 298K	радикала ΔS <sup>°</sup> <sub>f</sub> , 298K	реакции
CH <sub>3</sub> FNO <sub>2</sub>	331,1	251,8	177,8
CH <sub>3</sub> ClNO <sub>2</sub>	361,8	280,1	175,4
CH <sub>3</sub> BrNO <sub>2</sub>	388,8	296,3	164,6
CH <sub>3</sub> INO <sub>2</sub>	344,0	271,3	184,4
CH <sub>2</sub> FNO <sub>2</sub>	383,9	302,8	176,0
CH <sub>2</sub> ClNO <sub>2</sub>	418,5	329,2	167,8
CH <sub>2</sub> BrNO <sub>2</sub>	367,4	290,9	180,6
CH <sub>2</sub> INO <sub>2</sub>	391,6	316,8	182,3
CH <sub>2</sub> FNO <sub>2</sub>	400,3	327,4	184,2
CH <sub>2</sub> BrNO <sub>2</sub>	356,5	277,4	178,0
CH <sub>2</sub> ClNO <sub>2</sub>	368,4	297,0	185,7
CH <sub>2</sub> FNO <sub>2</sub>	396,4	321,2	181,9
CH <sub>2</sub> FCH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	371,7	299,6	185,0
CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	398,4	326,0	184,7
CH <sub>2</sub> BrCH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	424,3	348,0	180,8
CH <sub>2</sub> INO <sub>2</sub>	470,4	398,8	185,5
CH <sub>2</sub> FCH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	384,7	310,6	183,0
CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	412,1	344,0	189,0

$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{NO}_2$  382,5 307,6 182,2  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$  446,8 379,0 189,3  $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{NO}_2$  505,1  
 446,3 198,3  $\text{CH}_3\text{CHBrNO}_2$  392,2 320,9 185,8  $\text{CH}_3\text{CFClNO}_2$  401,6 332,1 187,6  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHFNO}_2$  408,9 337,9 186,1  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClNO}_2$  417,3 353,8 193,6  
 $\text{CH}_3\text{CCl}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$  413,7 351,7 195,1  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrNO}_2$  427,1 360,9 190,9  
 $\text{CH}_3\text{CBr}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$  426,0 362,0 193,1

Увеличение в ряду нитрометан, фторнитрометан, хлорнитрометан, бромнитрометан можно связать с увеличением длины и уменьшением прочности связи в ряду C-H, C-F, C-Cl, C-Br. Кроме того, следует учитывать, что замещение в молекуле нитрометана атомов водорода на атомы фтора, хлора и брома происходит монотонное увеличение длины и снижение прочности связи C-NO<sub>2</sub>. На примере изомерных нитропропанов можно проследить влияние эффекта замещения атома водорода на галоген для нитроалканов, имеющих нитрогруппу у первичного и вторичного атомов углерода. При замещении атомов водорода при C<sub>2</sub> на хлор в 2-хлор-2-нитропропане эффект замещения 6,6 энтропийных единиц превышает эффект замещения в 1-хлор-1-нитропропане. Увеличение в молекуле нитроалканов числа атомов галогенов значительно увеличивает энтропию. Так, например, в ряду нитрометан, фторнитрометан, дифторнитрометан, трифторнитрометан величина энтропии возрастает на 69,4 энтропийных единиц, а при замещении в молекуле нитрометана трех атомов водорода на хлор – на 99,1 Дж/(моль·К). Во всех аналогичных случаях эффект замещения не подчиняется правилам аддитивности. Мы не будем анализировать другие особенности влияния молекулярной структуры на изменение энтропии в ряду галоиднитроалканов, хотя представленные в табл. 1 результаты дают для подобного анализа большой материал, а перейдем к краткому рассмотрению основных особенностей изменения энтропии галоидалкильных радикалов. Отметим, что в ряду изученных соединений энтропия изменяется очень существенно – почти на 150 энтропийных единиц. Изменение энтропии радикалов в ряду в целом напоминает тенденции изменения энтропии галоиднитроалканов, однако, в ряде случаев наблюдаются и определенные различия. Так, например, для фторсодержащих радикалов эффект замещения выражен сильнее, чем для фторнитрометанов: в первом случае эффект последовательного замещения на атомы фтора в метильном радикале составляет 87,7 энтропийных единиц, а в нитрометане – 69,4 энтропийных единиц. В ряду хлорзамещенных метана и метильного радикала соответствующие величины составляют 115,6 и 99,1 энтропийных единиц. В большинстве случаев изменения в ряду в ряду энтропий галоиднитроалканов и радикалов, которые образуются при гомолитическом разрыве связи C-NO<sub>2</sub>, происходит согласованно, что подтверждается данными рис. 1. Рис. 1 – Корреляционная зависимость значений энтропий соединений и энтропий радикалов (коэффициент корреляции 0,987) Отмеченная тенденция является основной причиной того, что энтропии реакции изменяются значительно меньше, чем энтропии реагентов и продуктов реакции. В ряду

изученных соединений энтропии галоиднитроалканов изменяются от 319,4 до 505,1 Дж/(моль·К) (на 185,7 энтропийных единиц); энтропии радикалов – на 232,7 энтропийных единиц. На этом фоне изменение энтропии реакции в ряду изученных соединений (47,2 энтропийных единиц) можно считать сравнительно небольшим. Если же мы исключим данные первых представителей ряда (нитрометана и метильного радикала), то изменение энтальпии реакции уменьшится до 33,7 энтропийных единиц. В то же время, несмотря на сравнительно небольшие изменения в ряду, результаты расчета позволяют проследить влияние молекулярной структуры на величину энтропии реакции. Так для всех изученных реакций замещение атомов водорода на атомы галогенов приводит к небольшому снижению энтропии. Интересно, что для фторнитроалканов и хлорнитрометанов с одинаковым числом атомов галогенов энтропии реакции достаточно близки. В галоидпроизводных этана наблюдаются несколько иная зависимость: энтропия реакции радикального распада 1-фтор-1-нитроэтана несколько выше, чем нитроэтана. В то же время замещение второго атома водорода на в 1,1-дифтор-1-нитроэтаноле вызывает небольшое уменьшение энтропии реакции. Отметим, что аналогичную тенденцию и очень близкие значения расчет предсказывает соответственно для 2-фторнитроэтана и 2,2-дифторнитроэтана. Небольшой рост энтропии расчет предсказывает и для 1-фтор-1-нитропропана. Атом хлора также незначительно увеличивает энтропию реакции 1-хлор-1-нитропропана по сравнению с 1-нитропропаном. Добавление второго атома хлора, как это следует из данных, полученных для 1,1-дихлор-1-нитропропана увеличивает энтропию реакции. В целом же энтропии реакции газофазного радикального распада нитроэтана и нитропропана достаточно близки. Максимальные в ряду значения расчет предсказывает для реакций галоидпроизводных 2-нитропропана.