

# СТРУКТУРА ВЕЩЕСТВА И ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 544.18: 544.43: 547.414

Г. М. Храпковский, Д. В. Чачков, Е. В. Николаева,  
А. Г. Шамо

## ЭНТРОПИИ РЕАКЦИЙ РАДИКАЛЬНОГО ГАЗОФАЗНОГО РАСПАДА ГАЛОИДНИТРОАЛКАНОВ

*Ключевые слова: квантово-химический расчет, галоиднитроалканы, энтропия реакции.*

*С использованием гибридного метода функционала плотности B3LYP/6-31G(d) рассчитаны энтропии реакции радикального газофазного распада галоиднитроалканов C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.*

*Keywords: quantum-chemical calculations, halogen nitroalkanes, entropy of reaction.*

*With using hybrid density functional method B3LYP/6-31G (d) calculate the entropy of the reaction of the radical gas-phase destruction of halogen nitroalkanes C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.*

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>o</sup><sub>f</sub>,<sub>298K</sub>(NO<sub>2</sub>)=257,1) Дж/(моль\*К)**

Соединение	S <sup>o</sup> <sub>f, 298K, соединения</sub>	S <sup>o</sup> <sub>f, 298K, радикала</sub>	ΔS <sup>o</sup> <sub>f, 298K, реакции</sub>
CH <sub>2</sub> FNO <sub>2</sub>	331,1	251,8	177,8
CHF <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	361,8	280,1	175,4
CF <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	388,8	296,3	164,6
CH <sub>2</sub> ClNO <sub>2</sub>	344,0	271,3	184,4
CHCl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	383,9	302,8	176,0
CCl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	418,5	329,2	167,8
CHFClNO <sub>2</sub>	367,4	290,9	180,6
CF <sub>2</sub> ClNO <sub>2</sub>	391,6	316,8	182,3
CFCl <sub>2</sub> NO <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>3</sub> CHFNO <sub>2</sub>	368,4	297,0	185,7
CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> NO <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
CHF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	398,4	326,0	184,7
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	424,3	348,0	180,8
CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	470,4	398,8	185,5
CH <sub>3</sub> CHClNO <sub>2</sub>	384,7	310,6	183,0
CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	412,1	344,0	189,0
CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	382,5	307,6	182,2
CCl <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	446,8	379,0	189,3
CCl <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	505,1	446,3	198,3
CH <sub>3</sub> CHBrNO <sub>2</sub>	392,2	320,9	185,8
CH <sub>3</sub> CFCINO <sub>2</sub>	401,6	332,1	187,6
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHFNO <sub>2</sub>	408,9	337,9	186,1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHClNO <sub>2</sub>	417,3	353,8	193,6
CH <sub>3</sub> CCl(NO <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	413,7	351,7	195,1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHBrNO <sub>2</sub>	427,1	360,9	190,9
CH <sub>3</sub> CBr(NO <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	426,0	362,0	193,1

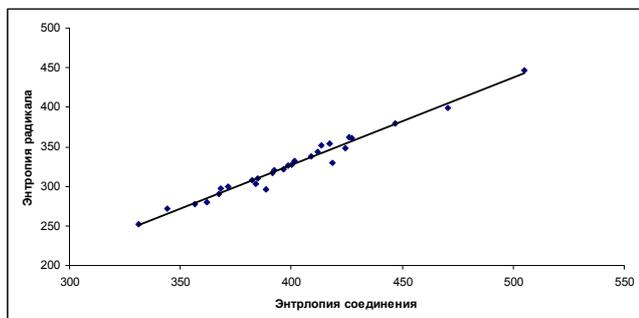
Увеличение в ряду нитрометан, фторнитрометан, хлорнитрометан, бромнитрометан можно связать с увеличением длины и уменьшением прочности свя-

зи 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.

## Литература

1. Г.М. Храпковский, А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, **78**, 10, 980–1021 (2009).
2. Г.М. Храпковский, А.Г. Шапов, Г.А. Шапов, В.А. Шляпочников, *Российский химический журнал. Журнал РХО им. Д.И. Менделеева*, **42**, 4, 478 (1997).
3. Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, Р.В. Цышевский, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 9, 57-62 (2010).
4. Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский, А.Г. Шапов, *Вестник Казанского технологического университета*, 10, 18-21 (2010).
5. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, R.V. Tsyshesky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, I.V. Aristov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **985**, 80-89 (2012).
6. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, *ЖОХ*, **71**, 9, 1530-1538 (2001).
7. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, *ЖОХ*, **74**, 11, 1835-1841 (2004).

8. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 1-2, 37-44 (2002).
9. Е.В. Огурцова, Е.А. Мазиллов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 12-18 (2008).
10. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Известия вузов. Химия и химическая технология*, **49**, 9, 38-40 (2006).
11. G.M. Khrapkovskii, R.V. Tsyshesky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, A.G. Shamov, *THEOCHEM*, **958**, 1-6 (2010).
12. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, R.V. Tsyshesky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, I.V. Aristov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **966**, 265-271 (2011).
13. G.M. Khrapkovskii, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, *THEOCHEM*, **686**, 185-192 (2004).
14. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, Е.И. Кондратьева, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 11-20 (2007).
15. A.F. Shamsutdinov, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *International Journal of Quantum Chemistry*, **107**, 13, 2343-2352 (2007).
16. А.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 31-36 (2004).
17. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 27-33 (2003).
18. Е.А. Мазиллов, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, 3, 425-438 (2009).

---

© **Г. М. Храпковский** – д-р хим. наук, проф. каф. катализа КНИТУ; **Д. В. Чачков** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. КНЦ РАН; **Е. В. Николаева** – канд. хим. наук, доц. каф. катализа КНИТУ, office@kstu.ru; **А. Г. Шамо́в** – нач. отделения информатизации КНИТУ, shamov\_ag@kstu.ru.