

Д. Л. Егоров, И. В. Аристов, А. Г. Шамов,
Г. М. Храпковский

ЭНТРОПИИ РЕАКЦИЙ РАДИКАЛЬНОГО ГАЗОФАЗНОГО РАСПАДА НИТРОГЕКСАНОВ

Ключевые слова: квантово-химический расчет, нитроалканы, энтропия реакции.

С использованием методов G3B3 и B3LYP/6-31G(d) рассчитаны энтропии нитрогексанов и радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C–NO₂, а также энтропии реакции. Анализируется влияние молекулярной структуры на изменения в ряду энтропий соединений, радикалов и реакций.

Keywords: quantum-chemical calculation, nitroalkane, the entropy of reaction.

With the use of G3B3 and B3LYP/6-31G (d) calculated entropy of nitro hexanes and radicals formed in the homolytic disconnected C–NO₂, and the entropy of the reaction. Analysis of the influence of the molecular structure changes in a number of entropies of compounds, radicals and reactions.

В работах [1, 2] были изучены закономерности изменения энтропии реакции радикального отрыва нитрогруппы от нитроалканов C₁–C₅. В данном сообщении мы приводим аналогичные сведения для реакций нитрогексанов. Расчеты проводились с использованием многошагового метода G3B3 и гибридного метода функционала плотности B3LYP/6-31G(d). Ранее этим методы успешно использовались для оценки реакционной способности нитросоединений [3-23]. Полученные результаты приводятся в табл. 1, 2.

Таблица 1 – Энтропии соединений, радикалов и реакции радикального распада нитрогексанов по данным метода G3B3 (Дж/(моль·К))

Соединение	S _{соед}	S _{рад}	S _{рад} – S _{соед}	ΔS _p
1-нитрогексан	513,79	441,44	-72,35	184,92
2-нитрогексан	512,8	446,91	-65,89	191,38
3-нитрогексан	516,24	447,86	-68,38	188,89
1-нитро-2-метилпентан	512,18	436,62	-75,56	181,71
2-нитро-2-метилпентан	500,37	456,3	-44,07	213,2
3-нитро-2-метилпентан	503,82	443,21	-60,61	196,66
4-нитро-2-метилпентан	496,72	439,72	-57,00	200,27
5-нитро-2-метилпентан	509,6	437,59	-72,01	185,26
1-нитро-3-метилпентан	515,71	434,4	-81,31	175,96
2-нитро-3-метилпентан	503,89	442,18	-61,71	195,56
3-нитро-3-метилпентан	499,33	456,99	-42,34	214,93
4-нитро-3-метилпентан	501,01	437,59	-63,42	193,85
1-нитро-2,2-диметилбутан	498,51	428,83	-69,68	187,59
3-нитро-2,2-диметилбутан	490,08	433,3	-56,78	200,49
4-нитро-2,2-диметилбутан	506,99	426,12	-80,87	176,4
1-нитро-2,3-диметилбутан	508,47	433,81	-74,66	182,61
2-нитро-2,3-диметилбутан	498,97	444,99	-53,98	203,29
NO ₂	-	257,27	-	-

Основные тенденции изменения энтропий изомерных нитрогексанов, радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C–NO₂, а также реакций радикального распада, предсказываются использованными методами в большинстве случаев одинаково. Учитывая это, мы в дальнейшем будем использовать результаты метода B3LYP, отмечая в отдельных случаях наблюдаемые различия с данными метода G3B3.

Анализируя расчетные значения энтропий нитрогексанов, следует отметить, что наиболее высокие величины энтропий наблюдаются для 1-нитро-3-метилпентанов и 1-нитрогексанов.

Таблица 2 – Энтропии соединений, радикалов и реакции радикального распада нитрогексанов по данным метода B3LYP/6-31G(d) (Дж/(моль·К))

Соединение	S _{соед}	S _{рад}	S _{рад} – S _{соед}	ΔS _p
1-нитрогексан	508,48	437,27	-71,21	191,66
2-нитрогексан	507,41	442,77	-64,64	198,23
3-нитрогексан	510,77	443,75	-67,02	195,85
1-нитро-2-метилпентан	506,74	431,11	-75,63	187,24
2-нитро-2-метилпентан	494,8	452,18	-42,62	220,25
3-нитро-2-метилпентан	498,31	438,97	-59,34	203,53
4-нитро-2-метилпентан	491,3	435,51	-55,79	207,08
5-нитро-2-метилпентан	504,25	433,3	-70,95	191,92
1-нитро-3-метилпентан	511,88	430,07	-81,81	181,06
2-нитро-3-метилпентан	498,38	437,99	-60,39	202,48
3-нитро-3-метилпентан	493,75	442,29	-51,46	211,41
4-нитро-3-метилпентан	495,52	433,22	-62,3	200,57
1-нитро-2,2-диметилбутан	492,96	424,4	-68,56	194,31
3-нитро-2,2-диметилбутан	484,39	428,63	-55,76	207,11
4-нитро-2,2-диметилбутан	499,87	421,71	-78,16	184,71
1-нитро-2,3-диметилбутан	502,94	429,41	-73,53	189,34
2-нитро-2,3-диметилбутан	493,26	440,74	-52,52	210,35
NO ₂	-	262,87	-	-

Таким образом, приведенные данные показывают, что энтропия возрастает для нитрогексанов с неразветвленной структурой или при минимальной степени разветвления при наличии нитрогруппы при первичном атоме углерода, пространственно удаленной от метильной группы при третичном атоме углерода (1-нитро-3-метилпентан).

Наименьшая величина энтропии наблюдается, по данным метода B3LYP, для 3-нитро-2,2-диметилбутана, соединения с максимально разветвленной структурой углеродного скелета, имеющего четвертичный атом углерода, в котором нитрогруппа присоединена к вторичному атому углерода. Указанные два структурных фактора и приводят к наибольшему снижению энтропии. Сравнение расчетных данных для этого соединения, а также близких по структуре 1-нитро-2,2-диметилбутана и 4-нитро-2,2-диметилбутиана, в которых нитрогруппа присоединена к первичному атому углерода, позволяет выявить роль отдельных структурных факторов на величину энтропии изомерных гексанов. В этом случае существенное значение

имеет не только положение нитрогруппы у первичного или вторичного (менее выгодное) атомов углерода, но и расстояние, разделяющее нитрогруппу и четвертичный атом углерода. В 3-нитро-2,2-диметилбутане эти структурные элементы расположены рядом, что вызывает снижение (15,48 Дж/(моль·К)) энтропии по сравнению с 4-нитро-2,2-диметилбутаном.

Поскольку основной интерес для нас представляет анализ изменения в ряду энтропии реакции радикального распада, мы не будем больше обсуждать влияние молекулярной структуры на энтропию нитрогексанов, хотя полученные результаты дают для подобного анализа обширный материал. Отметим только, что в ряду нитрогексанов энтропия изменяется на 27,49 энтропийных единицы. Это существенно больше, чем в ряду нитропентанов (19,43 энтропийных единиц по данным работы [2]). Использование полученных в данной работе и опубликованных нами ранее [1, 2] данных показывает, что рост энтропии с увеличением в молекуле атомов углерода для простейших нитроалканов, имеющих соответственно нитрогруппы при первичном и вторичном атомах углерода, происходит линейно (рис. 1).

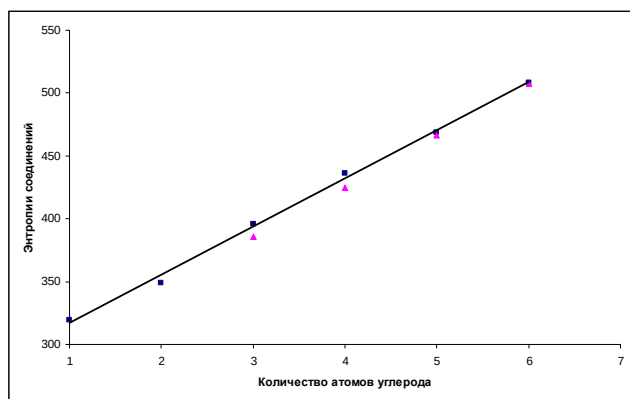


Рис. 1 - Зависимость энтропий нитроалканов с первичным («квадратики») и вторичным («треугольники») атомом углерода от количества атомов углерода

Изменение энтропии в ряду радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C–NO₂ из нитрогексанов (30,47 энтр. ед.), мало отличаются от оценки, приведенной для исходных соединений. Наибольшие в ряду значения энтропии расчет предсказывает для радикалов, образующихся в процессе распада 2-нитро-2-метилпентана, 3-нитрогексана и 2-нитрогексана. Отметим, что эти результаты вполне согласуются с данными, полученными ранее для радикалов C₃–C₅ [1, 2]. Наименьшие значения энтропии расчет предсказывает для максимально разветвленных радикалов (изомерных 2,2-диметилбутильных и 2- и 3-метилбутильных).

Изменение энтропии реакции гомолитического разрыва связи C–NO₂ в ряду нитрогексанов составляет 39,19 энтр. ед., что существенно превышает интервал изменения энтропий

соединений и радикалов. Подобная ситуация существенно отличается от изменения энтропий реакции радикального распада нитроалканов C₁–C₄ [1] и галоиднитроалканов [24]. Минимальное в ряду значение энтропии реакции наблюдается для 1-нитро-3-метилпентана (181,06 энтр. ед.), максимальное – для 2-нитро-2-метилпентана (220,25 энтр. ед.). Отмеченные тенденции подтверждаются и данными метода G3B3. Этот метод предсказывает несколько меньший интервал изменения энтропии реакции в ряду (36,69 энтр. ед.). Более существенным является значительные различия, наблюдаемые для соединений, имеющих нитрогруппы, соответственно, у первичных, вторичных и третичных атомов углерода. В первом случае энтропия реакции находится на уровне 180–190 энтр. ед. Для соединений, в которых нитрогруппа присоединена к вторичному атому углерода, энтропия реакции заметно возрастает и находится в большинстве случаев в интервале 200–206 энтр. ед. Наибольшую величину энтропии реакции расчет предсказывает для реакций с участием нитроалканов, в которых нитрогруппа присоединена к третичному атому углерода. В этом случае энтропия реакции находится на уровне 210–218 энтр. ед.

Внутри указанных интервалов можно также выявить определенные различия, на которых мы в данном случае останавливаться не будем. В дальнейшем мы предполагаем обсудить эту проблему и сравнить также энтропии реакций отрыва нитрогруппы и метильных групп.

Литература

1. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, 17, 12–15 (2012).
2. Д.Л. Егоров, И.В. Аристов, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 4, (2013).
3. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, **78**, 10, 980–1021 (2009).
4. T.B. Brill, K.J. James, *Chem. Rev.*, **93**, 2667–2717 (1993).
5. Г.М. Назин, Г.Б. Манелис, *Успехи химии*, **63**, 327–341 (1994).
6. V.G. Kiselev, N.P. Gritsan, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 4458–4464 (2008).
7. M.J.S. Dewar, P.J. Ritchie, J. Alster, *J. Org. Chem.*, **50**, 1031–1043 (1985).
8. M.L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5784–5799 (1986).
9. M.T. Nguyen, H.T. Le, B. Hajgato, T.V. eszpremi, M.C. Lin, *J. Phys. Chem.*, **107**, 4286–4398 (2003).
10. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, I.V. Aristov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **985**, 80–89 (2012).
11. Д.Л. Егоров, Е.А. Мазиллов, Е.В. Огурцова, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 13, 12–16 (2011).
12. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *Журнал общей химии*, **74**, 8, 1327–1342 (2004).
13. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Г.А. Шамо́в, В.А. Шляпочников, *Журнал органической химии*, **35**, 8, 891 (1999).

14. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **81**, 11, 1822-1836 (2011).
15. Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, 10, 18-21 (2010).
16. А.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 31-36 (2004).
17. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, G.A. Shamov, V.A. Shlyapochnikov, *Russian Chemical Bulletin*, **50**, 6, 952-957 (2001).
18. Е.В. Огурцова, Е.А. Мазиллов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 12-18 (2008).
19. А.Г. Шамов, Е.А. Николаева, Д.В. Чачков, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 36-43 (2003).
20. G.G. Garifzianova, R.V. Tsyshchevskii, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *International Journal of Quantum Chemistry*, **107**, 21, 2489-2493 (2007).
22. И.В. Аристов, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 7-10 (2011).
23. Храпковский Г.М., Чачков Д.В., Николаева Е.В., Шамов А.Г., *Вестник Казанского технологического университета*, 17, 20-24 (2012).
24. Храпковский Г.М., Чачков Д.В., Николаева Е.В., Шамов А.Г., *Вестник Казанского технологического университета*, 17, 7-10 (2012).

© Д. Л. Егоров – к.ф.-м.н., н.с. НИОКХ КНИТУ, office@kstu.ru; И. В. Аристов - м.н.с. НИОКХ ЦНИТ КНИТУ; А. Г. Шамов – начальник отделения информатизации КНИТУ; Г. М. Храпковский – д.х.н., профессор кафедры катализа КНИТУ.