

Квантово-химические методы широко используются для изучения кинетики и механизма термического разложения различных классов нитросоединений [1-10]. В настоящее время подробно изучены основные особенности влияния молекулярной структуры на изменение энергии активации радикального газофазного распада нитроалканов [1, 11-18]. Вместе с тем, работы, посвященные теоретической оценке предэкспоненциального множителя реакции, практически отсутствуют. Основная проблема здесь связана с определением структуры активированного комплекса (АК) реакции. Рис. 1 - Изменение энергии при растяжении (сжатии) С-N-связи в нитрометане (B3LYP/6-31G(d))

Полное теоретическое изучение показало, что при растяжении (сжатии) рвущейся связи С-NO₂, которую можно принять в качестве координаты реакции радикального распада, на сегменте поверхности потенциальной энергии реакции отсутствуют экстремальные точки, соответствующие максимуму; в интервале от 3,6 до 5,0 Å энергия системы не изменяется (рис. 1). Отмеченные особенности не позволяют стандартными методами определить структуру АК, оценить энтропию активации и предэкспоненциальный множитель реакции. В подобной ситуации значительный интерес представляет оценка энтропии реакции. Следует также иметь в виду, что сведения об энтропиях нитроалканов и углеводородных радикалов могут представлять и самостоятельный интерес. В данном сообщении мы приводим результаты оценки энтропии реакции гомолитического разрыва связи С-NO₂ для нитроалканов С₁-С₄, а также расчетные значения энтропий исходных соединений и продуктов реакции. Расчеты проводились с использованием гибридного метода функционала плотности B3LYP/6-31G(d). Этот метод достаточно надежно передает геометрические и энергетические характеристики нитросоединений [1]. Расчет проводился с полной оптимизацией геометрических параметров. Расчетные значения энтропий соединений и продуктов, а также энтропии реакции представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Энтропии нитроалканов, алкильных радикалов и реакции радикального газофазного распада по данным метода B3LYP/6-31G(d) (S₀^f, 298K(NO₂)=257,1) Дж/(моль·K))

Соединение	S ^o _f , 298K	радикала ΔS ^o _f , 298K	реакции
CH ₃ NO ₂	319,4	213,6	151,3
CH ₃ CH ₂ NO ₂	349,2	273,9	181,8
CH ₃ CH ₂ CH ₂ NO ₂	395,7	316,5	177,9
CH ₃ CHNO ₂ CH ₃	385,5	319,7	191,3
CH ₃ (CH ₂) ₃ NO ₂	436,3	357,4	178,2
CH ₃ CH ₂ CH(NO ₂)CH ₃	424,5	361,2	193,8
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ NO ₂	425,9	354,6	185,8
(CH ₃) ₃ CNO ₂	414,9	361,1	203,3

Полученные результаты позволяют проанализировать некоторые особенности влияния молекулярной структуры на величину энтропии исходных соединений, продуктов и реакции в целом. Прежде всего, отметим, что с увеличением в молекулах числа атомов углерода величина энтропии монотонно увеличивается. Для нитроалканов, имеющих нормальное строение углеводородного скелета, наблюдаются наибольшие среди изомеров значения. На примере изомерных нитробутанов можно проследить не только влияние положения нитрогруппы и

различных атомов углерода, но и изменение энтропии за счет разветвления углеродного скелета. В последнем случае наблюдается значительное (на 10 Дж•(моль/К)) уменьшение энтропии по сравнению с н-нитробутаном. Наименьшее значение энтропии, по данным расчета, наблюдается для трет-нитробутана (2-метил-2-нитропропана). Энтропия 2-нитробутана на 11,8 энтропийных единиц ниже, чем у н-нитробутана. Достаточно близко к этой величине и отличие в значениях энтропии образования н-нитропропана и 2-нитропропана (10,2 энтропийных единиц). С увеличением в н-нитроалканах числа CH₂-групп энтропия монотонно возрастает, однако, аддитивность в этом случае не наблюдается. Для 2-нитроалканов увеличение энтропии меньше, чем для 1-нитроалканов. В алкильных радикалах эффект увеличения энтропии с ростом числа атомов углерода выражен сильнее, чем для нитроалканов. Так, например, в ряду нитрометан, нитроэтан, 1-нитропропан, 1-нитробутан энтропия возрастает на 116,9 энтропийных единиц, тогда как изменение в ряду: метильный, этильный, н-пропильный, н-бутильный радикалы составляет 143,8 энтропийных единиц. Существенно различаются и тенденции изменения энтропии среди изомерных нитроалканов и алкильных радикалов. По данным расчета, максимальное значение энтропии среди изомерных нитробутанов наблюдается для н-нитробутана, а минимальное – для третнитробутана; среди бутильных радикалов энтропии различаются слабо, причем энтропия трет-бутильного радикала превышает расчетную оценку для н-бутильного радикала. Значительный интерес представляет анализ изменения энтропии реакции радикального распада нитроалканов. В ряду нитрометан, нитроэтан, н-нитропропан, н-нитробутан энтропия реакции изменяется на 27 энтропийных единиц. Основное увеличение связано с переходом от нитрометана к нитроэтану. В то же время энтропия реакции нитроэтана, н-нитропропана и н-нитробутана практически совпадают (178; 179,9; 178,2 энтропийных единиц соответственно). Это происходит потому, что изменение энтропии соединений и радикалов в этих реакциях происходит согласованно. На примере изомерных нитропропанов и нитробутанов можно проследить изменение энтропии реакции в зависимости от расположения NO₂-группы соответственно у первичного, вторичного или третичного (для нитробутанов) атома углерода. Следует отметить, что энтальпия реакций 2-нитропропана и 2-нитробутана различаются незначительно (191,3 и 193,8 энтропийных единиц соответственно), но существенно выше (на 23-25 энтропийных единиц), чем энтропии реакции изомерных н-нитроалканов. Подробное увеличение связано с проявлением двух эффектов: в случае реакции 2-нитроалканов энтропии исходных соединений существенно ниже, а образующихся алкильных радикалов – выше, чем для реакций 1-нитроалканов. Оба эти эффекта способствуют росту энтропии реакции. Максимальное в ряду изученных соединений значение энтропии реакции наблюдается для третнитробутана. Это связано с тем, что для данного

соединения расчет предсказывает наиболее низкую величину энтропии образования. Среди полученных данных следует также обратить внимание на то, что энтропия реакции изонитробутана ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NO}_2$, в котором нитрогруппа присоединена к первичному атому углерода) заметно превышает соответствующую величину для н-нитробутана (185,8 и 178,2 энтропийных единиц соответственно), хотя энтальпии реакции для них практически совпадают [1]. Этот результат указывает на то, что разветвление углеводородного скелета увеличивает энтропию реакции. В ряду изученных соединений энтропия реакции изменяются значительно меньше, чем энтропии соединений и радикалов; соответствующие изменения составляют 52,0; 116,9 и 146,6 Дж/(моль·К) соответственно. Как уже отмечалось выше, это может быть связано с тем, что энтропии соединений и радикалов в ряду изученных соединений изменяются согласованно. Это подтверждается данными рис. 2. Рис. 2 – Корреляционная зависимость значений энтропий соединений и энтропий радикалов (коэффициент корреляции 0,976) В дальнейшем мы предполагаем сравнить расчетные значения энтропии реакции с экспериментальными данными по изменению в ряду нитроалканов энтропии активации