

Изучение кинетики термического распада нитроалканов представляет значительный интерес для понимания общих закономерностей влияния молекулярной структуры на изменение в ряду аррениусовских параметров первичного акта и механизма реакций мономолекулярного распада. Наряду с экспериментальными методами для изучения данной проблемы широко используются квантово-химические методы [1-3]. Было установлено, что современные неэмпирические методы и методы теории функционала плотности надежно оценивают параметры геометрической и электронной структуры молекул, энтальпии образования, барьеры химических реакций [4-20].

Существенно более сложной проблемой является расчет констант скоростей химических реакций; основные сложности при этом связаны с теоретической оценкой предэкспоненциального множителя реакции, который можно выразить через энтропию активации (1): (1) В настоящее время отсутствуют расчетные данные по значениям A и $\Delta S^\ddagger$, что в основном связано с принципиальными трудностями оценки структуры переходного состояния этой реакции. Для C-нитросоединений отсутствуют экспериментальные и систематические расчетные данные о значениях энтропий реакций радикального распада (ΔS_p), хотя для ее оценки необходимы только сведения об энтропиях исходных соединений и продуктов. Например, для реакции радикального распада: (2) (3) Поскольку одна из величин уравнения (3) для всех реакций является постоянной, то изменение ΔS_p в ряду определяют разности значений энтропии радикала, образующегося при гомолитическом разрыве связи C-NO₂, и исходного соединения ($S_{\text{спад}} - S_{\text{соед}}$). В работах [21-23] были представлены результаты расчета энтропий исходных соединений, продуктов, а также ΔS_p для реакций радикального газофазного распада нитроалканов (C1-C4), галоиднитрометанов и галоиднитроэтанов, а также монофункциональных производных нитробензола. В данном сообщении мы приводим результаты расчета ΔS_p для реакций радикального распада изомерных нитропентанов. Оценки проводились для оптимальных конформаций молекул и радикалов [24] по методике, описанной в работах [21-23]. При проведении расчетов использовался многошаговый неэмпирический метод G3B3, а также гибридный метод функционала плотности B3LYP/6-31G(d). Полученные результаты представлены в табл. 1, 2. Таблица 1 – Энтропии соединений, радикалов и реакции радикального распада нитропентанов по данным метода G3B3 (Дж/(моль•К))

Соединение	$S_{\text{спад}}$	$S_{\text{соед}}$	ΔS_p
1-нитропентан	472,98	399,83	-73,15
2-нитропентан	470,79	405,21	-65,58
3-нитропентан	474,22	405,97	-68,25
1-нитро-2-метилбутан	470,22	395,21	-75,01
2-нитро-2-метилбутан	459,69	407,85	-51,84
3-нитро-2-метилбутан	462,42	400,89	-61,53
4-нитро-2-метилбутан	475,82	393,31	-82,51
1-нитро-2,2-диметилпропан	456,28	389,28	-67,00
NO ₂	257,27	-	-

Оценки энтропий реагентов и продуктов различными методами достаточно близки; наблюдаемые различия в

большинстве случаев не превышают 4-5 Дж/(моль·К) (энтропийных единиц). Оценки G3B3 превышают результаты B3LYP. Различия в значениях энтропий реакции несколько выше и достигают 6-7 энтропийных единиц, что может быть связано с различиями в геометрических параметрах соединений предсказываемых этими методами.

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

Соединение	S _{соед}	S _{рад}	S _{пад}	S _{пад} – S _{соед}	ΔS _p
1-нитропентан	468,50	396,50	-72,00	190,87	2-нитропентан
466,18	401,91	-64,27	198,6	3-нитропентан	
469,75	402,70	-67,05	195,82	1-нитро- 2-метилбутан	
465,66	391,76	-73,90	188,97	2-нитро- 2-метилбутан	
454,95	404,55	-50,40	212,47	3-нитро- 2-метилбутан	
457,76	397,56	-60,20	202,67	4-нитро- 2-метилбутан	
471,21	389,87	-81,34	181,53	1-нитро- 2,2-диметилпропан	
451,57	385,67	-65,90	196,97	NO ₂ -	
262,87					

Тенденции изменения в ряду оба метода передают практически одинаково. Учитывая это, мы в дальнейшем будем использовать результаты метода B3LYP.

Анализируя изменение в ряду изомеров энтропии нитропентанов, отметим, что максимальную величину расчет предсказывает для 4-нитро-2-метилбутана. Наименьшие значения энтропии по данным расчета наблюдаются для 1-нитро-2,2-диметилпропана, соединения, в котором имеется четвертичный атом углерода. Таким образом, по данным расчета, наибольшее снижение энтропии наблюдается при разветвлении углеродного скелета. При одинаковой степени разветвления наблюдаются различия, связанные с положением нитрогруппы соответственно у первичного, вторичного или третичного атома углерода. В указанном ряду величина энтропии уменьшается. Существенно слабее на величину энтропии влияют другие различия в молекулярной структуре нитропентанов. Например, по данным B3LYP, значения энтропий 2-нитропентана и 3-нитропентана достаточно близки (различия составляют 3,57 энтр. ед.).

Изменения в ряду энтропий образования радикалов, образующихся из нитропентанов при гомолитическом разрыве связи C–NO₂, мало отличаются от интервала изменения энтропий исходных соединений (16,26 и 17,03 энтр. ед. соответственно по данным метода B3LYP). Минимальное значение энтропии расчет предсказывает для радикала, образующегося при распаде 1-нитро-2,2-диметилпропана; максимальное – для радикала, образующегося при распаде 2-нитро-2-метилбутана. Близкие значения наблюдаются и для 2- и 3-пентильных радикалов. Из полученных результатов наибольший интерес естественно представляют данные об изменении в ряду изученных соединений энтропий реакций. По результатам расчета можно достаточно четко выделить реакции радикального распада нитропентанов, имеющих нитрогруппы, соответственно, при первичном, вторичном и третичном атомах углерода. В этом случае для соединений первой группы наблюдаются минимальные, третьей группы – максимальные значения энтропий реакции. Значения энтропий реакций соединений второй группы занимает промежуточное положение. Некоторые

особенности влияния молекулярной структуры можно проследить и внутри указанных 3 групп. Так, например, среди соединений, в которых нитрогруппа присоединена к первичному атому углерода, наименьшее значение энтропии наблюдается для 4-нитро-2-метилбутана. Затем следует реакция 1-нитро-2-метилбутана и 1-нитропентана. Для 4-нитро-2-метилбутана расчет предсказывает максимальное в ряду значение энтропии среди изомерных нитропентанов, что при оценке энтропии реакции по уравнению (3) снижает величину энтропии реакции. Для соединений, в которых нитрогруппа присоединена к вторичному атому углерода, различия в значениях энтропий соединений и радикалов меньше, а соответствующее отрицательное значение $S_{\text{рад}} - S_{\text{соед}}$ – меньшее, чем в случае аналогичных реакций нитропентанов, в которых нитрогруппы присоединены к первичному атому углерода. Соответственно, для данной группы соединений наблюдается большее значение энтропии реакции. Влияние молекулярной структуры на изменение энтропии реакции внутри соединений данной группы изменяется существенно меньше, чем для соединений, в которых нитрогруппа присоединена к первичному атому углерода. В рассматриваемом случае энтропия реакции в ряду изученных соединений изменяется менее чем на 3 энтропийные единицы. Полученные в данной работе результаты наряду с опубликованными нами ранее данными по энтальпиям нитроалканов C1-C4 и реакций радикального отрыва нитрогруппы позволяют получить некоторые дополнительные данные по изменению в ряду энтропий нитроалканов, радикалов и реакций. Так, например, в ряду нитрометан, нитроэтан, 1-нитропропан, 1-нитробутан, 1-нитропентан наблюдается линейное изменение энтропии (рис. 1). Рис. 1 - Зависимость энтропий нитроалканов с первичным атомом углерода от количества атомов углерода. Что касается энтропии реакции, то для указанных выше соединений эта величина изменяется не очень сильно, что объясняется компенсацией изменения энтропий соединений соответствующими изменениями энтропий радикалов (рис. 2). Рис. 2 – Корреляционная зависимость энтропий нитроалканов C1-C5 и соответствующих радикалов (коэффициент корреляции 0,98)