

Энтальпия образования является одной из важнейших характеристик органических соединений. Эта величина широко используется при изучении реакционной способности молекул, расчетах констант равновесия и скоростей химических реакций, оценке энергий диссоциации химических связей и проведении самых различных технологических расчетов [1, 2].

Экспериментальные значения энтальпий образования определяются термохимическими методами из энтальпий сгорания изучаемых соединений. В настоящее время широкое распространение получили расчетные методы, прежде всего, аддитивно-групповые схемы. Их достоинством является простота и высокая точность оценок в тех случаях, когда имеется достаточное число надежных экспериментальных данных, необходимых для определения эмпирических параметров, нужных для проведения расчетов. В тех часто встречающихся случаях, когда экспериментальных данных недостаточно для применения надежных аддитивно-групповых схем, предпочтительным для расчета энтальпий образования органических соединений является использование квантово-химических методов. В настоящее время наиболее высокой точностью при расчете энтальпий образования отличаются неэмпирические многошаговые схемы G3, G4, G3B3 [3]. Эти методы успешно использовались при изучении различных классов нитросоединений, в том числе и нитроалканов [4-12]. В данном сообщении мы приводим результаты расчета энтальпий образования алканов C1-C6, необходимые для оценки эффекта замещения водорода на нитрогруппу в ряду нитрометан-нитрогексаны. При проведении расчетов использовался метод G3B3, который дает минимальную погрешность при оценке энтальпий образования нитроалканов. В табл. 1 приведены основные результаты расчета для углеводородов и сравнение их с экспериментальными данными. При этом для конформеров приводилось значение, отвечающее наиболее выгодной конформации. При выборе экспериментальных данных предпочтение отдавалось оценкам, приведенным в работах, опубликованным в последние годы, в которых учитывались и критически анализировались результаты предшествующих работ. Расчетные данные в целом неплохо согласуются с результатами эксперимента; средняя в ряду погрешность не превышает 0,5 ккал/моль. Это в 4-5 раз меньше, чем погрешность расчета энтальпий образования с использованием методов теории функционала плотности, в том числе различных вариантов метода B3LYP, который наиболее широко применяется для оценки энтальпий образования молекул и барьеров химических реакций [13-20].

Соединение	G3B3	Эксперимент	Погрешность
метан	-17,81	-17,89	0,08
этан	-19,92	-20,08	0,16
пропан	-24,73	-25,02	0,29
бутан	-29,69	-30,02	0,33
метилпропан	-31,57	-32,07	0,5
пентан	-34,58	-35,09	0,51
2-метилбутан	-35,99	-36,74	0,75
2,2-диметилпропан	-39,84	-40,13	0,29
гексан	-39,52	-39,94	0,42
2-метилпентан	-40,94	-41,66	0,72
3-метилпентан	-40,26	-41,01	0,75

2,2-диметилбутан -43,62 -44,36 0,74 2,3-диметилбутан -41,56 -42,50 0,94 По данным табл. 1, с увеличением размера молекулы погрешность расчета возрастает, что может быть связано также и с тем, что для углеводородов C4-C6 в экспериментальную величину энтальпии образования вносят все возможные конформации (с определенным статистическим весом). Подобный вклад можно определить по энтальпиям образования конформеров на основе распределения Больцмана. Поскольку, как уже отмечалось выше, в табл. 1 приведены расчетные значения только для наиболее низкой по энергии конформации, учет всего конформационного набора должен несколько повысить величину энтальпии образования и тем самым улучшить согласие с экспериментом. В дальнейшем мы предполагаем провести соответствующие оценки. Однако, и без них представленные в табл. 1 результаты расчета в целом вполне удовлетворительно согласуются с экспериментом. Расчет правильно передает и основные тенденции изменения энтальпий образования в ряду, что подтверждается данными, представленными на рис. 1. Рис. 1 - Корреляция между расчетными и экспериментальными данными по энтальпиям образования алканов. На основе полученных расчетных данных можно отметить, что с увеличением числа атомов углерода в молекулах энтальпии образования изменяются практически линейно. Исключение составляют только первые члены ряда. Соответствующие зависимости наблюдаются и для нитроалканов, в которых нитрогруппы присоединены соответственно к третичному, вторичному или первичному атому углерода. Зависимость энтальпии образования от числа атомов углерода для n-алканов иллюстрируется данными рис. 2. Рис. 2 - Зависимость значения энтальпии образования от количества атомов углерода в n-алканах. Значительный интерес представляют и результаты расчета энтальпий замещения водорода на нитрогруппу (табл. 2). Результаты оценки степени замещения показывают, что эта величина зависит, прежде всего, от положения нитрогруппы в молекуле. Заметно отличаются энтальпии замещения нитрогруппы при первичном, вторичном или третичном атомах углерода. При этом минимальное по абсолютной величине значение энтальпии замещения наблюдается для нитроалканов, в которых NO<sub>2</sub>-группа присоединена к первичному атому углерода, максимальное - для нитроалканов, имеющих нитрогруппу у третичного атома углерода; нитроалканы, в которых нитрогруппа присоединена к вторичному атому углерода, занимают промежуточное положение. Внутри указанных групп энтальпии замещения различаются незначительно; наблюдаемые изменения в большинстве случаев не превышают 1 ккал/моль. В качестве примера рассмотрим энтальпии замещения для нитроалканов, в которых нитрогруппа присоединена к первичному атому углерода, начиная с нитроэтана (нитрометан, как первый представитель ряда, не имеющий в молекуле CH<sub>2</sub>-группы, выпадает, как уже отмечалось выше, из общих закономерностей). Таблица 2 - Влияние замещения водорода на

нитрогруппу в алканах (G3B3, ккал/моль) Соединение Энтальпия нитро-соединения Энтальпия соотв.алкана Фактор замещения нитрометан -18,3 -17,81 - 0,49 нитроэтан -25,5 -19,92 -5,58 нитропропан -30,2 -24,73 -5,47 2-нитропропан - 34,43 -24,73 -9,7 нитробутан -35,2 -29,69 -5,51 2-нитробутан -40,2 -29,69 -10,51 2-метилнитропропан -37,3 -31,57 -5,73 третнитробутан -43,1 -31,57 -11,53 1-нитропентан -41,08 -34,58 -6,5 2-нитропентан -45,34 -34,58 -10,76 3-нитропентан -46,11 -34,58 -11,53 1-нитро-2-метилбутан -42,73 -35,99 -6,74 2-нитро-2-метилбутан -48,48 -35,99 -12,49 3-нитро-2-метилбутан -46,54 -35,99 -10,55 4-нитро-2-метилбутан -41,94 -35,99 -5,95 1-нитро-2,2-диметилпропан -45,17 -39,84 - 5,33 1-нитрогексан -46,09 -39,52 -6,57 2-нитрогексан -50,43 -39,52 -10,91 3-нитрогексан -51,24 -39,52 -11,72 1-нитро-2-метилпентан -47,79 -40,94 -6,85 2-нитро-2-метилпентан -53,62 -40,94 -12,68 3-нитро-2-метилпентан -52,34 -40,94 - 11,4 4-нитро-2-метилпентан -51,15 -40,94 -10,21 5-нитро-2-метилпентан -47,55 - 40,94 -6,61 1-нитро-3-метилпентан -46,27 -40,26 -6,01 2-нитро-3-метилпентан - 50,89 -40,26 -10,63 3-нитро-3-метилпентан -53,73 -40,26 -13,47 4-нитро-3-метилпентан -46,48 -40,26 -6,22 1-нитро-2,2-диметилбутан -49,54 -43,62 -5,92 3-нитро-2,2-диметилбутан -53,18 -43,62 -9,56 4-нитро-2,2-диметилбутан -49,77 - 43,62 -6,15 1-нитро-2,3-диметилбутан -48,36 -41,56 -6,8 2-нитро-2,3-диметилбутан -52,86 -41,56 -11,3 Энтальпии замещения для нитроэтана, н-нитропропана и н-нитробутана очень близки; различия не превышают 0,26 ккал/моль. В н-нитропентане и н-нитрогексане различие энтальпии замещения по сравнению с нитроэтаном возрастает до 1,03 ккал/моль и 1 ккал/моль соответственно. Интересно также отметить, что энтальпии замещения для соединений, в которых нитрогруппа находится у первичного атома углерода, но имеющих различное строение углеводородного скелета, энтальпии замещения различаются не более чем на 0,5-0,6 ккал/моль. Аналогичные закономерности наблюдаются и для нитроалканов, в которых нитрогруппа присоединена к вторичному или третичному атомам углерода. Полученные в данной работе результаты могут быть использованы для определения энтальпий нитрования.