

Д. Л. Егоров, Г. М. Храпковский, А. Г. Шамов

**ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭФФЕКТ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМА ВОДОРОДА В МОЛЕКУЛАХ АЛКАНОВ НА НИТРОГРУППУ***Ключевые слова: квантово-химический расчет, алканы, эффект замещения.**С помощью многошагового метода G3B3 проведен расчет энтальпий образования алканов. Проанализирован эффект замещения атома водорода нитрогруппой.**Keywords: quantum-chemical calculations, alkanes, the substitution effect.**With the multi-step method G3B3 calculated enthalpies of alkanes. Analyzed the effect of substitution of a hydrogen atom on the nitro group.*

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 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, 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].

**Таблица 1 – Энтальпии образования алканов (ккал/моль)**

| 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 C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> 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.

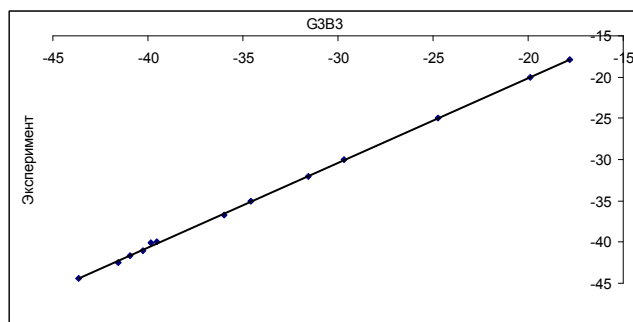


Рис. 1 – Корреляция между расчетными и экспериментальными данными по энтальпиям образования алканов

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 н-алканов иллюстрируется данными рис. 2.

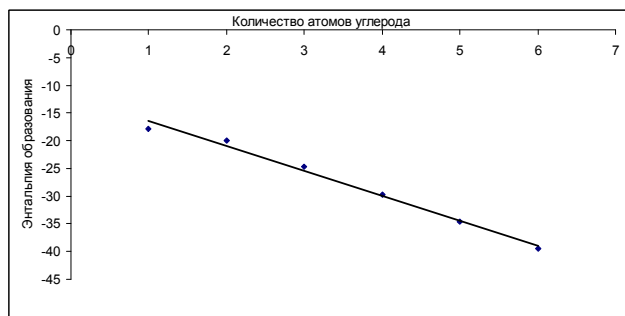


Рис. 2 – Зависимость значения энтальпии образования от количества атомов углерода в н-алканах

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  $\text{NO}_2$ -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  $\text{CH}_2$ -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            |
| третинитробутан           | -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 атому углерода. Полученные в данной работе результаты могут быть использованы для определения энтальпий нитрования.

## Литература

1. Г.М. Храпковский, А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, **78**, 10, 980–1021 (2009).
2. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, G.A. Shamov, V.A. Schlyapochnikov, *Russian Chemical Bulletin*, **50**, 6, 952–957 (2001).
3. G.M. Khrapkovskii, R.V. Tsyshesky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, A.G. Shamov, *THEOCHEM*, **958**, 1–6 (2010).

4. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, I.V. Aristov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **966**, 265-271 (2011).
5. И.В. Аристов, Р.В. Цышевский, Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **23**, 7-11 (2011).
6. 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).
7. Д.Д. Шарипов, Р.В. Цышевский, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **13**, 36-40 (2012).
8. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **11**, 1822-1836 (2011).
9. Д.Л. Егоров, Е.А. Мазилов, Е.В. Огурцова, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **13**, 12-17 (2011).
10. Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **10**, 7-11 (2012).
11. И.В. Аристов, Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **12**, 34-37 (2012).
12. И.В. Аристов, Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **12**, 37-40 (2012).
13. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **1-2**, 37-44 (2002).
14. Е.В. Огурцова, Е.А. Мазилов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **3**, 12-18 (2008).
15. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Известия вузов. Химия и химическая технология*, **49**, 9, 38-40 (2006).
16. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Г.А. Шамо́в, В.А. Шляпочников, *Российский химический журнал. Журнал РХО им. Д.И. Менделеева*, **42**, 4, 478 (1997).
17. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, Е.И. Кондратьева, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **1**, 11-20 (2007).
18. 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).
19. G.G. Garifzianova, R.V. Tsyshevskii, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *International Journal of Quantum Chemistry*, **107**, 13, 2489-2493 (2007).
20. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, G.A. Shamov, V.A. Schlyapochnikov, *Russian Chemical Bulletin*, **50**, 6, 952-957 (2001).

---

© Д. Л. Егоров – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр НИОКХ КНИТУ; Г. М. Храпковский – д-р хим. наук, проф. каф. катализа КНИТУ, office@kstu.ru; А. Г. Шамо́в – нач. отделения информатизации КНИТУ, shamov\_ag@kstu.ru.