

Г. М. Храпковский, Д. Л. Егоров

## ЭНТРОПИИ РЕАКЦИЙ РАДИКАЛЬНОГО РАСПАДА АЛКАНОВ

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

С использованием метода B3LYP/6-31G(d) рассчитаны абсолютные энтропии углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, углеводородных радикалов, образующихся из углеводородов при отрыве метильного радикала, а также реакций гомолитического разрыва связи C-CH<sub>3</sub>. Проанализированы имеющиеся в ряду изученных соединений закономерности.

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

With using the method B3LYP/6-31G(d) absolute entropy of hydrocarbons C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hydrocarbon radicals generated in the separation of hydrocarbons methyl radical, as well as entropy of reactions due homolytic cleavage C-CH<sub>3</sub> are calculated. Analyzed are available in a number of the compounds studied regularities.

Современные квантово-химические методы широко применяются для изучения строения, основных физико-химических свойств и реакционной способности различных классов органических соединений. В настоящее время имеются подробные расчетные данные по энтальпиям образования в газообразном состоянии  $\Delta_f H_{298(r)}^0$  и барьерам реакции  $\Delta H^\ddagger$  мономолекулярного распада для различных классов углеводородов и нитросоединений [1-12]. Анализ полученных результатов показывает, что расчетные значения  $\Delta_f H_{298(r)}^0$  и  $\Delta H^\ddagger$  хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными [13-15]. Оценка барьеров различных альтернативных механизмов мономолекулярного распада в ряде случаев позволяет уточнить или даже принципиально изменить интерпретацию экспериментальных данных [16, 17]. В константу скорости реакции наряду с энергией активации, которую можно легко оценить, если известно значение энтальпии активации лимитирующей стадии реакции, входит также предэкспоненциальный множитель, расчет которого для реакций радикального распада представляет достаточно сложную проблему [18]. Предэкспоненциальный множитель реакции (A) можно оценить, если известна величина энтропии активации:

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (1)$$

В свою очередь энтропия активации рассчитывается из абсолютных энтропий переходного состояния ( $S_{nc}^0$ ) и исходной молекулы ( $S_{u.m.}^0$ ):

$$\Delta S^\ddagger = S_{nc}^0 - S_{u.m.}^0 \quad (2)$$

Для мономолекулярных процессов разрыва химических связей (в реакции радикального распада очень сложно определить структуру переходного состояния реакции [13], в связи с чем теоретические оценки A и  $\Delta S^\ddagger$  встречаются очень редко [19, 20]). Относительно более простой проблемой является расчет энтропии реакции  $\Delta S_p$ :

$$\Delta S_p = S_{u.m.}^0 - \sum S_{np.p.}^0 \quad (3)$$

где  $\sum S_{np.p.}^0$  - сумма значений абсолютных энтальпий продуктов реакции мономолекулярного распада.

Оценка энтропий реакции также представляет значительный интерес, однако расчет ее из экспериментальных данных затруднен, поскольку в справочниках отсутствуют сколько-нибудь подробные сведения об энтропиях исходных соединений и продуктов реакций радикального распада.

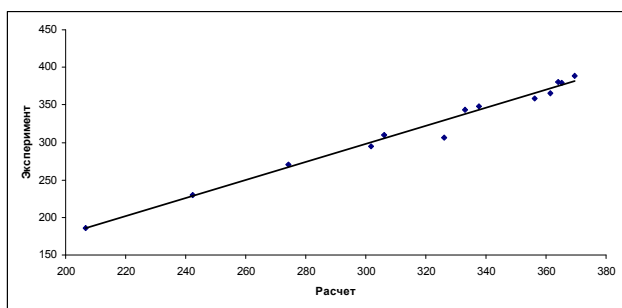
В работах [21-23] нами представлены результаты расчета энтропий реакций радикального распада нитроалканов, галоиднитроалканов и монофункциональных производных нитробензола. В данном сообщении мы приводим соответствующие данные для реакции отрыва метильной группы из ряда предельных углеводородов. Расчеты проводились на основе уравнения (3) с использованием гибридного метода функционала плотности B3LYP/6-31G(d). Ранее было установлено, что этот метод можно успешно использовать для изучения строения и реакционной способности различных классов органических соединений, в том числе и для расчета аррениусовских параметров, энтропий и энтальпий химических реакций.

В табл. 1 приведено сопоставление экспериментальных и расчетных значений абсолютных энтропий углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. Расчеты проводились для оптимальных конформаций соединений, в приближении торсионных колебаний, т.е. без учета заторможенного вращения функциональных групп. Даже в этом, достаточно грубом приближении согласие расчетных и экспериментальных данных можно признать удовлетворительным. Средний модуль погрешности составляет 11,18 Дж/(моль·К) или 4,08 кал/(моль·К). Отметим, что средняя погрешность в определении энтальпий образования этих соединений превышает 11 кДж/моль (2,6 ккал/моль). Расчет правильно передает тенденции изменения в ряду абсолютных энтропий, как это можно видеть из данных рис. 1.

В табл. 1 представлены также расчетные значения энтропий образования ( $\Delta_f S_{298(r)}^0$ ).

**Таблица 1 - Расчетные (B3LYP/6-31G(d)) и экспериментальные значения абсолютных энтропий и энтропий образования углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (Дж/(моль·К))**

Соединение	S <sup>0</sup> <sub>298</sub> (расч.)	S <sup>0</sup> <sub>298</sub> (эксп.) [24, 25]	Погрешн.	Δ <sub>r</sub> S <sup>0</sup> <sub>298(r)</sub> (расч.)
метан	206,74	186,26	20,48	215,88
этан	242,41	229,60	12,81	260,66
пропан	274,17	269,91	4,26	301,31
н-бутан	306,19	310,23	4,04	342,94
i-бутан	301,66	294,83	6,83	338,22
пентан	337,77	348,40	10,63	383,48
2-метилбутан	333,00	343,59	10,59	378,7
2,2-диметилпропан	325,99	306,39	19,6	371,69
гексан	369,63	388,51	18,88	424,48
2-метилпентан	364,06	380,53	16,47	418,91
3-метилпентан	365,26	379,78	14,52	420,11
2,2-диметилбутан	356,37	358,23	1,86	411,21
2,3-диметилбутан	361,34	365,77	4,43	416,19
Средняя погрешность	-	-	11,18	-



**Рис. 1 – Корреляционная зависимость расчетных и экспериментальных значений абсолютных энтропий алканов (Дж/(моль·К)). Коэффициент корреляции 0,991**

Расчетные значения абсолютных энтропий и энтропий образования радикалов представлены в табл. 2. Для радикалов согласие расчетных и имеющихся экспериментальных данных значительно лучше, чем для углеводородов (модуль средней погрешности для радикалов составляет 6,85 Дж/(моль·К) или 1,64 кал/(моль·К)). Несколько выше и коэффициент корреляционной зависимости, связывающей расчетные и экспериментальные значения абсолютных энтропий (рис. 2). Результаты, приведенные в табл. 1 и 2 позволяют оценить энтропию реакции отрыва метильной группы при гомолитическом разрыве связи C-C из разных положений в молекулах углеводородов.

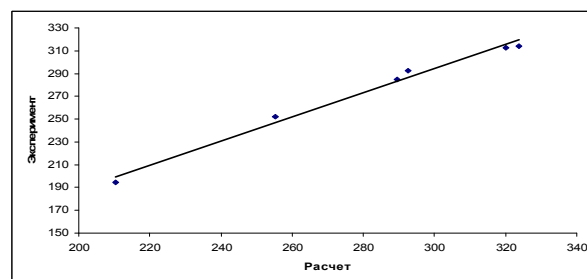
Оценить энтропию реакции (ΔS<sub>p</sub>) можно, соответственно, из экспериментальных и расчетных значений абсолютных энтропий, а также из расчетных оценок энтропий образования исходных соединений и продуктов реакции. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Интересно, что модуль средней погрешности расчета из абсолютных энтропий почти в 2 раза выше аналогичной величины, полученной на основе энтропий образования Δ<sub>r</sub>S<sup>0</sup><sub>298(r)</sub>. Интересно также, что изменение энтропии реакции в ряду изученных соединений значительно меньше, чем изменение абсолютных энтропий соединений и радикалов. Это может быть связано с тем, что изменение абсолютных энтропий (а

также энтропий образования) соединений и радикалов происходит согласованно. Результаты, представленные на рис. 3, показывают, что подобная зависимость действительно имеет место.

**Таблица 2 - Расчетные (B3LYP/6-31G(d)) и экспериментальные значения абсолютных энтропий и энтропий образования радикалов, образующихся при отрыве метильной группы (Дж/(моль·К))**

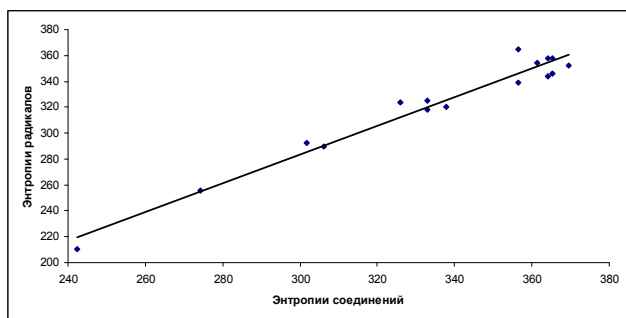
Радикал	S <sup>0</sup> <sub>298</sub> (расч.)	S <sup>0</sup> <sub>298</sub> (эксп.) [19, 25]	Погрешн.	Δ <sub>r</sub> S <sup>0</sup> <sub>298(r)</sub> (расч.)
CH <sub>3</sub>	210,26	194,17	16,09	213,6
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	255,35	252,36	2,99	273,9
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	289,63	285,11	4,52	316,5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	292,6	292,45	0,15	320,03
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	320,18	312,80	7,38	356,75
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	317,89	-	-	354,45
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>	325,25	-	-	361,81
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	323,86	313,91	9,95	360,42
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	352,28	-	-	397,98
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	343,84	-	-	389,54
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>	357,43	-	-	403,14
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub>	345,98	-	-	391,69
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	357,48	-	-	403,18
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	339,25	-	-	384,95
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	364,56	-	-	410,27
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CHCHCH <sub>3</sub>	354,29	-	-	399,99
Средняя погрешность	-	-	6,85	-



**Рис. 2 - Корреляционная зависимость расчетных и экспериментальных значений абсолютных энтропий радикалов (Дж/(моль·К)). Коэффициент корреляции 0,993**

**Таблица 3 – Энтропии реакции отрыва метильной группы при гомолитическом разрыве связи C-C в алканах (Дж/(моль·К))**

Соединение	ΔS <sub>p</sub> (через S <sup>0</sup> <sub>298</sub> )	ΔS <sub>p</sub> (через S <sup>0</sup> <sub>298</sub> ) (эксп.) [19,25]	Погрешн.	ΔS <sub>p</sub> (через Δ <sub>r</sub> S <sup>0</sup> <sub>298(r)</sub> )
этан	178,11	158,74	19,37	166,54
пропан	191,44	176,62	14,82	186,19
н-бутан	193,70	169,05	24,65	187,16
i-бутан	201,20	191,79	9,41	195,41
пентан	192,67	158,57	34,1	186,87
2-метилбутан (отрыв от первичного C)	195,15	-	-	189,35
2-метилбутан (отрыв от вторичного C)	202,51	-	-	196,71
2,2-диметилпропан	208,13	201,69	6,44	202,33
гексан	192,91	-	-	187,10
2-метилпентан (отрыв от первичного C)	190,04	-	-	184,23
2-метилпентан (отрыв от вторичного C)	203,63	-	-	197,83
3-метилпентан (отрыв от первичного C)	190,98	-	-	185,18
3-метилпентан (отрыв от вторичного C)	202,48	-	-	196,67
2,2-диметилбутан (отрыв от первичного C)	193,14	-	-	187,34
2,2-диметилбутан (отрыв от третичного C)	218,45	-	-	212,66
2,3-диметилбутан	203,21	-	-	197,40
Средняя погрешность	-	-	18,13	-



**Рис. 3 – Корреляционная зависимость абсолютных энтропий соединений и радикалов (Дж/(моль·К)). Коэффициент корреляции 0,980**

### Литература

1. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **74**, 8, 1327-1342 (2004).
2. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Г.А. Шамо́в, В.А. Шляпочников, *ЖОХ*, **35**, 6, 891 (1999).
3. А.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 31-36 (2004).
4. G.G. Garifzianova, R.V. Tsyshevskii, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *International Journal of Quantum Chemistry*, **107**, 13, 2489-2493 (2007).
5. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, G.A. Shamov, V.A. Shlyapochnikov, *Russian Chemical Bulletin*, **50**, 6, 952-957 (2001).
6. Е.В. Огурцова, Е.А. Мазиллов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **3**, 12-18 (2008).
7. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 36-43 (2003).
8. Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, Р.В. Цышевский, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **9**, 57-62 (2010).
9. Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **10**, 18-21 (2010).
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.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **81**, 11, 1822-1836 (2011).
12. 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).
13. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, **78**, 10, 980-1021 (2009).
14. В.Л. Королев, Т.С. Пивина, А.А. Поролло, Т.В. Петухова, А.Б. Шереметев, В.П. Ившин, *Успехи химии*, **78**, 10, 1022-1047 (2009).
15. Л.П. Смирнов, *Успехи химии*, **79**, 5, 466-483 (2010).
16. A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *Mendeleev Communications*, **11**, 4, 163-164 (2001).
17. G.M. Khrapkovskii, *Mendeleev Communications*, **7**, 5, 169-171 (1997).
18. Г.М. Храпковский, Г.Н. Марченко, А.Г. Шамо́в, *Влияние молекулярной структуры на кинетические параметры мономолекулярного распада С- и О-нитросоединений*. Казань, ФЭН, 1997, 224 с.
19. Ю.Д. Орлов, Ю.А. Лебедев, И.Ш. Сайфуллин, *Термохимия органических свободных радикалов*. Москва, Наука, 2001, 304 с.
20. V.G. Kiselev, N.P. Gritsan, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 4458-4465 (2008).
21. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **17**, 12-15 (2012).
22. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **17**, 7-10 (2012).
23. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского технологического университета*, **24**, 20-24 (2012).
24. Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке, *Химическая термодинамика органических соединений*. Москва, Мир, 1971, 807 с.
25. Ю.Г. Папулов, М.Г. Виноградова, *Расчетные методы в атом-атомном представлении*. Тверь, Изд-во Тверского университета, 2002, 320 с.