

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

АБСОЛЮТНЫЕ ЭНТРОПИИ МОНОНИТРОАЛКАНОВ

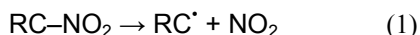
Ключевые слова: квантово-химический расчет, мононитроалканы, абсолютная энтропия.

С использованием метода B3LYP/6-31G(d) рассчитаны абсолютные энтропии нитроалканов C₁-C₆, радикалов, образующихся из нитроалканов при отрыве нитрогруппы, а также реакций гомолитического разрыва связи C-NO₂. Проанализированы имеющиеся в ряду изученных соединений закономерности.

Keywords: quantum-chemical calculation, mononitroalkanes, absolute entropy.

With using the method B3LYP/6-31G(d) absolute entropy of nitroalkanes C₁-C₆, radicals generated in the separation of nitroalkanes nitro group, as well as entropy of reactions due homolytic cleavage C-NO₂ are calculated. Analyzed are available in a number of the compounds studied regularities.

В работе [1] были приведены расчетные значения энтропий образования ряда простейших нитроалканов. Однако, оценить качество этих расчетов достаточно сложно, поскольку в справочниках обычно приводятся экспериментальные значения абсолютных энтропий. В данном сообщении с использованием гибридного метода функционала плотности B3LYP/6-31G(d) приводятся результаты теоретической оценки абсолютных энтропий (S_{298}^0) для нитроалканов C₁-C₆. Из значений абсолютных энтропий нитроалканов, алкильных радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C-NO₂, и нитрогруппы рассчитывались также энтропии реакции радикального газофазного распада:



Результаты расчета представлены в табл. 1. Сопоставление с имеющимися экспериментальными данными показывают, что расчет правильно передает абсолютные энтропии нитроалканов; средний модуль погрешности ($|S_{\text{экс}}^0 - S_{\text{расч}}^0|/6$) составляет 17,16 Дж/(моль·К) или 4,1 кал/(моль·К), что существенно превышает соответствующие величины для предельных углеводородов (11,18 Дж/(моль·К) или 2,6 кал/(моль·К)) [2]. Расчет правильно передает также тенденции изменения в ряду S_{298}^0 (r) (рис. 1). Поэтому можно предполагать, что и для нитроалканов, для которых экспериментальные данные отсутствуют, расчетные оценки являются достаточно надежными. Отметим также, что метод B3LYP/6-31G(d) неплохо передает энтальпии образования нитроалканов и других C-нитросоединений, а также барьеры химических реакций, а в ряде случаев и константы скоростей реакций мономолекулярного распада [4-20]. В работе [2] отмечается, что метод B3LYP/6-31G(d) удовлетворительно передает и абсолютные энтропии углеводородных радикалов, причем в этом случае средний модуль погрешности для радикалов (18,13 Дж/(моль·К)) незначительно превышает расчетную погрешность для нитроалканов.

Результаты расчета позволяют проанализировать тенденции изменения абсолютной энтропии в ряду. Для нитроалканов, в которых нитрогруппа присоединена к первичному атому углерода и имеющих нормальное строение углеродного скелета, накопление нитрогрупп приводит

к монотонному (практически линейному, коэффициент корреляции 0,980) росту энтропии.

Таблица 1 – Расчетные (B3LYP/6-31G(d)) значения энтропий нитроалканов и соответствующих радикалов, энтропии реакций и экспериментальные значения энтропий нитроалканов (Дж/(моль·К))

Соединение	S_{298}^0 (соедин.)		Погрешн.	S_{298}^0 (радикал) (расчет)	ΔS_p
	расчет	эксп. [3]			
нитрометан	297,94	275,01	22,93	210,26	158,18
нитроэтан	320,45	315,43	5,02	255,59	181,00
нитропропан	342,17	355,64	13,47	286,72	190,41
2-нитропропан	341,63	347,69	6,06	292,23	196,46
нитробутан	353,99	394,47	40,48	320,62	212,49
2-нитробутан	368,32	383,34	15,02	326,21	203,75
1-нитро-2-метилпропан	374,81	-	-	317,76	188,81
третнитробутан	361,76	-	-	323,42	207,52
1-нитропентан	405,78	-	-	350,79	190,87
2-нитропентан	403,47	-	-	356,21	198,60
3-нитропентан	407,03	-	-	357,00	195,83
1-нитро-2-метилбутан	402,95	-	-	346,05	188,96
2-нитро-2-метилбутан	392,23	-	-	358,85	212,48
3-нитро-2-метилбутан	395,04	-	-	351,86	202,68
4-нитро-2-метилбутан	408,50	-	-	344,17	181,53
1-нитро-2,2-диметилпропан	388,85	-	-	339,97	196,98
1-нитрогексан	436,62	-	-	382,42	191,66
2-нитрогексан	435,56	-	-	387,93	198,23
3-нитрогексан	438,92	-	-	388,90	195,84
1-нитро-2-метилпентан	434,89	-	-	376,27	187,24
2-нитро-2-метилпентан	422,95	-	-	397,34	220,25
3-нитро-2-метилпентан	426,46	-	-	384,12	203,52
4-нитро-2-метилпентан	419,45	-	-	380,66	207,07
5-нитро-2-метилпентан	432,39	-	-	378,46	191,93
1-нитро-3-метилпентан	440,03	-	-	375,23	181,06
2-нитро-3-метилпентан	426,53	-	-	383,14	202,47
3-нитро-3-метилпентан	421,90	-	-	387,45	211,41
4-нитро-3-метилпентан	423,67	-	-	378,38	200,57
1-нитро-2,2-диметилбутан	421,11	-	-	369,56	194,31
3-нитро-2,2-диметилбутан	412,54	-	-	373,78	207,10
4-нитро-2,2-диметилбутан	428,02	-	-	366,86	184,70
1-нитро-2,3-диметилбутан	431,08	-	-	374,57	189,35
2-нитро-2,3-диметилбутан	421,41	-	-	385,89	210,34
NO ₂	-	-	-	245,86	-

Данные, полученные для изомеров, позволяют проследить влияние строения молекул (прежде всего, углеводородного скелета) на величину абсолютной энтропии. Если нитрогруппа присоединена к вторичному атому углерода, то различия с расчетными значениями н-нитроалканов

невелики. Наличие нитрогруппы у третичного атома углерода снижает величину абсолютной энтропии. Для нитрометана и нитроэтана расчетные значения абсолютных энтропий ниже экспериментальных. Для других нитросоединений наблюдается обратная зависимость. Результаты, представленные в табл. 1, позволяют проследить и другие особенности влияния молекулярной структуры на величину абсолютной энтропии нитроалканов, в частности, отметить связь степени разветвленности углеводородного скелета и уменьшения энтропии соединения. В данном сообщении мы не будем на них специально останавливаться.

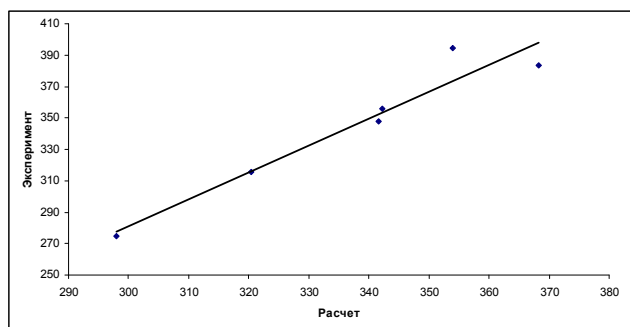


Рис. 1 – Корреляционная зависимость расчетных и экспериментальных значений абсолютных энтропий нитроалканов (Дж/(моль·К)). Коэффициент корреляции 0,964

Сопоставление расчетных и экспериментальных оценок энтропий реакций, полученных из абсолютных энтропий исходных соединений и продуктов реакции (1), показывает, что эти величины удовлетворительно согласуются между собой. Средний модуль погрешности для энтропий реакций составляет 18,36 Дж/(моль·К).

Следует также отметить, что интервал изменения энтропий реакции значительно (в 2-3 раза) меньше, чем интервал изменения абсолютных энтропий соединений и радикалов (62,07; 142,09; 187,08 Дж/(моль·К) соответственно). Это связано с тем, что в ряду изученных соединений и радикалов их абсолютные энтропии изменяются согласованно (рис. 2).

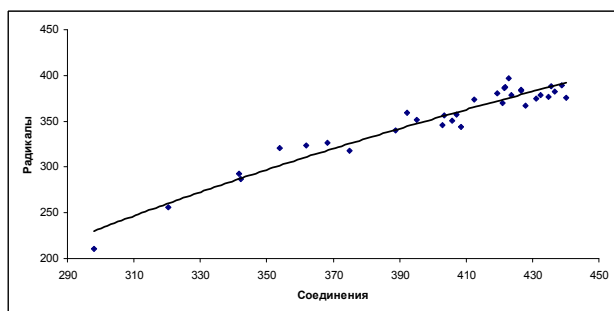


Рис. 2 – Корреляционная зависимость значений абсолютных энтропий соединений и радикалов (Дж/(моль·К)). Коэффициент корреляции 0,960

Результаты расчета энтропий реакций позволяют выявить некоторые тенденции влияния

строения молекул на их изменение в ряду. Прежде всего, отметим, что достаточно четко разделяются энтропии гомолитического разрыва связи C–NO₂, соответственно, у первичного, вторичного и третичного атомов углерода. При отрыве нитрогруппы от первичного атома углерода энтропия реакции имеет минимальное значение; если отрыв произошел от третичного атома углерода, наблюдается максимальная величина энтропии реакции. Величина энтропии реакции отрыва нитрогруппы от вторичных атомов углерода находится между ними.

В заключение обратим внимание на одну интересную особенность изменения в ряду энтропий реакций радикального отрыва нитрогруппы из нитроалканов и метильной группы из алканов. Расчетные значения реакций отрыва метильной группы из алканов, полученные с использованием метода B3LYP/6-31G(d), приводятся в нашей работе [2]. Для нитроалканов соответствующие сведения представлены в данном сообщении. Обращает внимание близость энтропий реакций, продуктами которых являются одинаковые радикалы. Это иллюстрируется данными рис. 3.

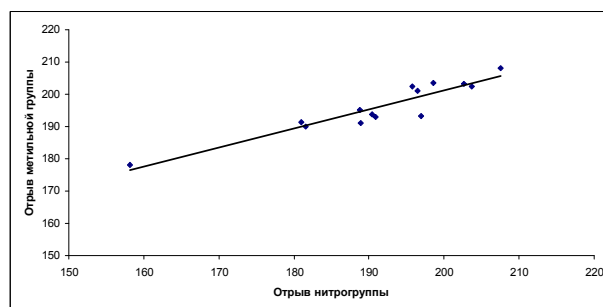


Рис. 3 – Корреляционная зависимость значений энтропий реакций отрыва нитрогруппы от нитроалканов и метильной группы от алканов (Дж/(моль·К)). Коэффициент корреляции 0,934

Подобная зависимость, очевидно, является в значительной мере следствием отмеченного в работе [2] и данном сообщении связи изменения в ряду абсолютных энтропий соответственно углеводородов и нитроалканов с соответствующими изменениями алкильных радикалов. Наблюдаемый достаточно высокий коэффициент корреляции для изменения этих величин в ряду представляет определенный интерес. Особенно, если учесть, что абсолютные энтропии соединений и радикалов и определенные на их основе энтропии реакций рассчитывались с использованием достаточно грубого приближения: в процессе расчета специально не учитывалось заторможенное вращение функциональных групп, а рассчитывались только соответствующие торсионные колебания.

Интересно также сопоставить симбатность изменения энтропий реакций радикального распада алканов и нитроалканов и близость для этих реакций значений предэкспоненциальных множителей [21-23]. Величина предэкспоненциального множителя реакции

мономолекулярного распада определяется произведением $\frac{K_B T}{h}$ на $e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$. Следовательно, при данной температуре изменение предэкспоненциального множителя в ряду зависит от энтропии активации $\Delta S^\ddagger$ реакции. Таким образом, можно ожидать связь изменения в ряду энтропии активации и энтропии реакции. Эта сложная и важная проблема нуждается в специальном обсуждении и будет нами в дальнейшем рассмотрена в ряде последующих публикаций.

Литература

1. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, А.Г. Шапов, *Вестник Казанского технологического университета*, 17, 12-15 (2012).
2. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, *Вестник Казанского технологического университета* (2013).
3. Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке, *Химическая термодинамика органических соединений*. Москва, Мир, 1971, 807 с.
4. Г.М. Храпковский, А.Г. Шапов, Г.А. Шапов, В.А. Шляпочников, *Журнал органической химии*, **35**, 6, 891 (1999).
5. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, *ЖОХ*, **71**, 9, 1530 (2001).
6. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, G.A. Shamov, V.A. Shlyapochnikov, *Russian Chemical Bulletin*, **50**, 6, 952-957 (2001).
7. А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 36-43 (2003).
8. G.M. Khrapkovskii, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, *Computational and Theoretical Chemistry*, 686, 1-3, 185-192 (2004).
9. А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **74**, 8, 1327-1342 (2004).
10. А.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 31-36 (2004).
11. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, Е.И. Кондратьева, А.Г. Шапов, *Вестник Казанского технологического университета*, 11-20 (2007).
12. G.G. Garifzianova, R.V. Tsyshevskii, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *International Journal of Quantum Chemistry*, **107**, 13, 2489-2493 (2007).
13. Е.В. Огурцова, Е.А. Мазиллов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 12-18 (2008).
14. Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, Р.В. Цышевский, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 9, 57-62 (2010).
15. Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский, А.Г. Шапов, *Вестник Казанского технологического университета*, 10, 18-21 (2010).
16. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 7, 45-52 (2010).
17. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, I.V. Aristov, *Computational and Theoretical Chemistry*, 966, 1-3, 265-271 (2011).
18. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, 81, 11, 1822-1836 (2011).
19. И.В. Аристов, Д.Л. Егоров, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 7-10 (2011).
20. 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).
21. Г.Б. Манелис, Г.М. Назин, Ю.И. Рубцов, В.А. Струнин, *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов*. Москва, Наука, 1996, 222 с.
22. Г.М. Храпковский, Г.Н. Марченко, А.Г. Шапов, *Влияние молекулярной структуры на кинетические параметры мономолекулярного распада C- и O-нитросоединений*. Казань, Фэн, 1997, 224 с.
23. Г.М. Храпковский, А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, **78**, 10, 980-1021 (2009).

© Г. М. Храпковский – д.х.н., проф. каф. катализа КНИТУ; Д. Л. Егоров – к.ф.-м.н., н.с. НИОКХ КНИТУ, office@kstu.ru; А. Г. Шапов – нач. отделения информатизации КНИТУ.