

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 $\Delta_f H_{0298}(г)$ и барьерам реакции $\Delta H^\ddagger$ мономолекулярного распада для различных классов углеводов и нитросоединений [1-12]. Анализ полученных результатов показывает, что расчетные значения $\Delta_f H_{0298}(г)$ 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: (1) В свою очередь энтропия активации рассчитывается из абсолютных энтропий переходного состояния ($S_{0пс}$) и исходной молекулы ($S_{0и.м.}$): (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 ΔS_p : , (3) где - 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 углеводов. 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 углеводов C1-C6. 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 ($\Delta_f S_{0298}(г)$).

Таблица 1 - Расчетные (B3LYP/6-31G(d)) и экспериментальные значения абсолютных энтропий и энтропий образования углеводородов C1-C6 (Дж/(моль·К))

Соединение	S0298 (расч.)	S0298 (эксп.)	Погрешн.	$\Delta_f S_{0298}(г)$ (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_p) 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 $\Delta_f S_{0298}(г)$. 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 S0298 (расч.) S0298 (эксп.) [19, 25] Погрешн. $\Delta fS0298(r)$ (расч.) CH_3 210,26 194,17 16,09 213,6 CH_3CH_2 255,35 252,36 2,99 273,9 $CH_3CH_2CH_2$ 289,63 285,11 4,52 316,5 $(CH_3)_2CH$ 292,6 292,45 0,15 320,03 $CH_3CH_2CH_2CH_2$ 320,18 312,80 7,38 356,75 $(CH_3)_2CHCH_2$ 317,89 - - 354,45 $CH_3CH_2CHCH_3$ 325,25 - - 361,81 $C(CH_3)_3$ 323,86 313,91 9,95 360,42 $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2$ 352,28 - - 397,98 $(CH_3)_2CH(CH_2)_2$ 343,84 - - 389,54 $CH_3(CH_2)_2CHCH_3$ 357,43 - - 403,14 $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2$ 345,98 - - 391,69 $CH_3CH_2CHCH_2CH_3$ 357,48 - - 403,18 $C(CH_3)_3CH_2$ 339,25 - - 384,95 $C(CH_3)_2CH_2CH_3$ 364,56 - - 410,27 $(CH_3)_2CHCHCH_3$ 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_r (через S0298) ΔS_r (через S0298) (эксп.) [19,25] Погрешн. ΔS_r (через $\Delta fS0298(r)$) 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