

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_{0298}) 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: RC-NO₂ → RC• + NO₂ (1) Результаты расчета представлены в табл. 1. Сопоставление с имеющимися экспериментальными данными показывают, что расчет правильно передает абсолютные энтропии нитроалканов; средний модуль погрешности ($|S_{0эксп} - S_{0расч}|/6$) 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_{0298} (г) (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_{0298} (соедин.) Погрешн. S_{0298} (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 NO₂ - - 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 n-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 на $\exp(-\Delta S^\ddagger / RT)$. Следовательно, при данной температуре изменение предэкспоненциального множителя в ряду зависит от энтропии активации ΔS^\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.