

Г. М. Храпковский, Д. Л. Егоров, Е. В. Николаева,
А. Г. Шамов

ЭНТАЛЬПИИ, ЭНТРОПИИ СОЕДИНЕНИЙ, РАДИКАЛОВ И РЕАКЦИЙ ГАЗОФАЗНОГО РАДИКАЛЬНОГО РАСПАДА ФТОР- И ХЛОРНИТРОЭТИЛЕНОВ

Ключевые слова: квантово-химический расчет, нитроэтилен, энтальпия реакции, энтропия реакции.

С использованием методов B3LYP/6-31G(d) и G3 рассчитаны энтальпии образования, абсолютные энтропии галоиднитроэтиленов, радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C–NO₂, а также реакций радикального газофазного распада.

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

With using the methods B3LYP/6-31G(d) and G3 enthalpy of formation, absolute entropy of halogen nitroethylene, radicals formed in the homolytic cleavage of bond C–NO₂, as well as the reactions of radical gas-phase decomposition..

В отличие от нитроалканов и нитроаренов, экспериментальные данные по кинетике термического распада нитроэтиленов в газообразном состоянии являются очень неполными и ограничиваются только нитроэтиленом и несколькими его простейшими производными [1-9]. Практически полностью отсутствуют и сведения об экспериментальных значениях энтальпий и энтропий соединений, а также радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C–NO₂ в нитроэтиленах, и энергиях диссоциации этой связи ($D(C-N)$). Учитывая подобное положение, значительный интерес представляет теоретическая оценка указанных выше характеристик с использованием современных квантово-химических методов.

Эти методы были успешно использованы для изучения геометрии, электронной структуры, термохимических характеристик, а также механизмов реакций газофазного мономолекулярного распада нитроалканов [10-13], нитроаренов [14-18], алифатических O- и N-нитросоединений [19-23]. Важные результаты были получены и при изучении различных альтернативных механизмов термического распада нитроэтиленов [24]. Было, в частности, убедительно доказано, что основным каналом термического распада нитроэтилена и ряда его производных является реакция изомеризации в различные оксазет-оксиды, которые в дальнейшем распадаются по многостадийным бирадикальным механизмам. Все эти процессы протекают с барьерами существенно меньшими, чем для реакции элиминирования HNO₂, которая ранее принималась в качестве основного канала термического распада нитроэтиленов. Существенно при этом, что расчетные значения аррениусовских параметров реакции изомеризации в оксазет-оксиды хорошо согласуются с экспериментальными значениями соответственно энергии активации и предэкспоненциального множителя реакции газофазного распада этих соединений. Было также установлено, что для некоторых нитроалкенов, в которых метильная группа находится в цис-положении к нитрогруппе, наиболее выгодным механизмом первичного акта реакции может быть процесс внутримолекулярного переноса

водорода с образованием соответствующих аци-нитроалканов [4, 23].

Согласно расчетным и экспериментальным оценкам, реакция гомолитического разрыва C–NO₂ не может конкурировать с указанными выше процессами изомеризации при умеренных температурах (600-700K), при которых были получены основные экспериментальные данные по кинетике газофазного распада. В то же время при более высоких температурах (800-1000K) радикальный механизм первичного акта нитроаренов может стать основным каналом реакции термического разложения. В связи с этим, получение теоретических оценок $D(C-N)$ для нитроэтилена и его производных представляет значительный интерес для понимания особенностей конкуренции различных механизмов мономолекулярного распада нитроэтиленов. Кроме того, эти данные могут представлять интерес для понимания общих закономерностей влияния молекулярной структуры на реакционную способность различных классов нитросоединений.

В данном сообщении мы приводим результаты теоретической оценки энтальпий образования, абсолютных энтропий для нитроэтилена, его различных фтор- и хлорпроизводных, а также радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C–NO₂. Эти сведения были использованы для оценки энтальпий и энтропий реакции, а также $D(C-N)$. Согласно работе [7], барьер реакции рекомбинации радикалов, образующихся в процессе гомолитического разрыва связи C–NO₂ в нитроэтилене, равен нулю, следовательно, величина $D(C-N)$ совпадает с энтальпией реакции, которая в этом случае равна энтальпии активации. С учетом этих данных, рассчитывались значения $D(C-N)$ и для галоидпроизводных нитроэтилена. Расчеты проводились с использованием многошагового неэмпирического метода G3, который наиболее точно передает энтальпии образования нитроалканов [24] и нитроаренов [25-27]. Мы приводим также оценки, полученные методом B3LYP/6-31G(d), которым была получена основная

часть из имеющихся в литературе данных по энергетическим характеристикам нитросоединений. При проведении расчетов не учитывалось заторможенное вращение нитрогрупп в нитроэтиленах. Проведенное для нитроэтилена изучение показало, что соответствующие поправки в энтальпии образования и абсолютные энтропии малы, поэтому приближение торсионных колебаний дает вполне удовлетворительные результаты. Это связано с тем, что барьер вращения NO_2 -группы в нитроэтилене достаточно велик (5-6 ккал/моль по разным теоретическим оценкам), поэтому приближение торсионных колебаний при вычислении колебательной составляющей статсуммы является в данном случае вполне обоснованным. Используемые в работе результаты были получены для оптимальных конформаций молекул.

Расчетные значения энтальпий образования представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1 - Энтальпии образования соединений (ккал/моль)

Соединения	G3	B3LYP/ 6-31G(d)	Модуль разницы
$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2$	8,4	11,41	3,01
цис- CHFCHNO_2	-30,79	-30,52	0,27
транс- CHFCHNO_2	-33,96	-33,44	0,52
CH_2CFNO_2	-33,51	-32,97	0,54
CF_2CHNO_2	-79,32	-81,91	2,59
CHFCHFNO_2	-72,01	-73,47	1,46
CFHCFNO_2	-68,4	-70,75	2,35
$\text{C}_2\text{F}_3\text{NO}_2$	-113,78	-118,61	4,83
цис- CHClCHNO_2	7,78	14,41	6,63
транс- CHClCHNO_2	4,41	10,44	6,03
$\text{CH}_2\text{CCINO}_2$	6,45	14,25	7,8
$\text{CCl}_2\text{CHNO}_2$	4,38	16,73	12,35
CHClCCINO_2	2,47	14,38	11,91
CClHCCINO_2	6,68	19,52	12,84
$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{NO}_2$	3,72	24,21	20,49

Таблица 2 - Энтальпии образования радикалов, образующихся при разрыве связи C–N (ккал/моль)

Радикалы	G3	B3LYP/ 6-31G(d)	Разница между методами	Эксп.
$\text{C}_2\text{H}_3\cdot$	70,72	72,92	2,2	68,00
цис- $\text{CHFCH}\cdot$	28,41	29,31	0,9	-
транс- $\text{CHFCH}\cdot$	28,81	29,34	0,53	-
$\text{CH}_2\text{CF}\cdot$	26,15	25,24	0,91	-
$\text{CF}_2\text{CH}\cdot$	-18,65	-20,79	2,14	-
$\text{CHFCHF}\cdot$	-10,67	-12,86	2,19	-21,51
$\text{CFHCF}\cdot$	-10,29	-13,02	2,73	-
$\text{C}_2\text{F}_3\cdot$	-53,93	-58,98	5,05	-58,32
цис- $\text{CHClCH}\cdot$	66,78	71,16	4,38	-
транс- $\text{CHClCH}\cdot$	65,67	69,67	4	-
$\text{CH}_2\text{CCl}\cdot$	62,12	66,34	4,22	59,99
$\text{CCl}_2\text{CH}\cdot$	62,62	71,47	8,85	-
$\text{CHClCCl}\cdot$	58,02	65,25	7,23	56,17
$\text{CClHCCl}\cdot$	59,98	67,22	7,24	-
$\text{C}_2\text{Cl}_3\cdot$	55,91	68,53	12,62	-
$\text{NO}_2\cdot$	8,45	5,71	2,74	7,9

Для нитроалкенов надежные экспериментальные данные отсутствуют, поэтому мы можем сравнить оценки двух используемых в работе методов. Учитывая, что многошаговый неэмпирический метод G3 с хорошей точностью передает энтальпии образования нитроалканов и нитроаренов, можно полагать, что его использование для нитроэтиленов также позволяет получить надежные оценки. Что касается результатов

метода B3LYP/6-31G(d), то для фторнитроэтиленов его предсказания достаточно близки к результатам метода G3: среднее в ряду из 7 соединений различие составляет 1,79 ккал/моль, а максимальное отличие – 4,83 ккал/моль. Увеличение числа атомов фтора вызывает рост различий.

Для хлорнитроэтиленов различия в значениях энтальпий образования, предсказываемых методами B3LYP/6-31G(d) и G3, существенно выше. В этом случае среднее в ряду различие составляет 11,84 ккал/моль, а максимальное – 20,49 ккал/моль. Существенно при этом, что метод B3LYP/6-31G(d) во всех случаях завышает значения энтальпий образования по сравнению со значениями, предсказываемыми методом G3. Отметим, что аналогичная тенденция наблюдается и при расчетах нитроалканов и нитроаренов. Она может быть связана с тем, что метод B3LYP переоценивает взаимодействие валентно несвязанных атомов с участием хлора.

Различия в значениях энтальпий образования радикалов, рассчитанных с использованием методов G3 и B3LYP/6-31G(d), несколько меньше, чем для исходных нитроэтиленов. Для радикалов, в молекулы которых входят атомы хлора, энтальпии, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d), всегда выше оценок G3. Для фторсодержащих радикалов наблюдается более сложная зависимость: с накоплением атомов фтора оценки B3LYP превышают результаты G3. Среднее в ряду различие в значениях G3 и B3LYP для всех изученных радикалов меньше, чем для соединений (4,34 ккал/моль и 6,24 ккал/моль соответственно). В случаях фтор- и хлорсодержащих молекул и радикалов соответствующие модули равны (1,79 ккал/моль – 2,06 ккал/моль и 11,15 ккал/моль и 6,93 ккал/моль соответственно).

Расчетные значения $D(\text{C–N})$ представлены в табл. 3.

Таблица 3 - Расчетные значения $D(\text{C–N})$ (ккал/моль)

Соединения	G3	B3LYP/ 6-31G(d)	Модуль разницы
$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2$	70,77	67,22	3,55
цис- CHFCHNO_2	67,65	65,54	2,11
транс- CHFCHNO_2	71,22	68,49	2,73
CH_2CFNO_2	68,11	63,92	4,19
CF_2CHNO_2	69,12	66,83	2,29
CHFCHFNO_2	69,79	66,32	3,47
CFHCFNO_2	66,56	63,44	3,12
$\text{C}_2\text{F}_3\text{NO}_2$	68,3	65,34	2,96
цис- CHClCHNO_2	67,45	62,46	4,99
транс- CHClCHNO_2	69,71	64,94	4,77
$\text{CH}_2\text{CCINO}_2$	64,12	57,8	6,32
$\text{CCl}_2\text{CHNO}_2$	66,69	60,45	6,24
CHClCCINO_2	64	56,58	7,42
CClHCCINO_2	61,75	53,41	8,34
$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{NO}_2$	60,64	50,03	10,61

Тенденции изменения прочности связи C–NO_2 в ряду оба использованных в работе метода передают согласованно. Оценки метода G3 во всех случаях выше, чем B3LYP/6-31G(d). Средний модуль различия значений $D(\text{C–N})$ для двух методов составляет 4,87 ккал/моль. Частично наблюдаемые различия связаны с тем, что энтальпия образования

NO₂ по данным метода G3 на 2,73 ккал/моль превышает оценку метода B3LYP/6-31G(d). Отметим, что предсказания $\Delta H^0_{NO_2}$ методом G3 хорошо согласуется с имеющимися термодимическими данными (7,9±0,1 ккал/моль) [26]. Ранее нами было установлено, что метод G3 с высокой точностью передает энтальпии образования нитроалканов и нитроаренов и вместе с тем систематически (на 2-3 ккал/моль) завышает энтальпии образования алкильных и галоидалкильных радикалов и D(C–N). С учетом полученных в данной работе результатов можно полагать, что подобная тенденция сохраняется и для нитроэтилена и его галоидпроизводных. Оценки энтальпий образования соединений методом G3, очевидно, близки к реальным значениям, и их можно использовать в качестве справочных данных. Что касается энтальпий образования радикалов и D(C–N), то, видимо, метод G3 их систематически завышает примерно на 2-3 ккал/моль.

В расчетных значениях энтропий образования различия в предсказаниях двух используемых методов не превышают 6,2 Дж/(моль·К) (1,49 кал/(моль·К)) (табл. 4).

Таблица 4 - Абсолютные энтропии соединений (Дж/(моль·К))

Соединения	G3	B3LYP/ 6-31G(d)	Модуль разницы
C ₂ H ₃ NO ₂	294,84	294,25	0,59
цис-CHFCHNO ₂	318,61	317,32	1,29
транс-CHFCHNO ₂	314,93	314,7	0,23
CH ₂ CFNO ₂	313,48	312,56	0,92
CF ₂ CHNO ₂	334,32	334,07	0,25
CHFCHFNO ₂	333,42	333,06	0,36
CFHCFNO ₂	335,5	333,56	1,94
C ₂ F ₃ NO ₂	352,3	351,73	0,57
цис-CHClCHNO ₂	331,64	329,21	2,43
транс-CHClCHNO ₂	326,85	326,16	0,69
CH ₂ CClNO ₂	326,68	324,73	1,95
CCl ₂ CHNO ₂	362,34	358,44	3,9
CHClCClNO ₂	357,02	354,66	2,36
CClHCClNO ₂	359,65	365,85	6,2
C ₂ Cl ₃ NO ₂	390,83	385,46	5,37

Средний в ряду модуль погрешности составляет 1,94 Дж/(моль·К) (0,46 кал/(моль·К)). Для нитроэтилена и его фторпроизводных эта величина существенно меньше (1,08 Дж/(моль·К) и 0,26 кал/(моль·К)). Абсолютные энтропии радикалов различаются еще меньше: 0,50 Дж/(моль·К) и 0,12 кал/(моль·К) (табл. 5).

Мы не будем специально останавливаться на тенденциях изменения в ряду абсолютных энтропий соединений и радикалов, хотя полученные результаты и позволяют это сделать. Отметим только, что замещение атомов водорода на фтор и хлор увеличивает абсолютные энтропии соединений и радикалов, для хлорпроизводных этот эффект выражен относительно сильнее.

Интересно, что максимальные в ряду изменения для соединений и радикалов достаточно близки (по данным метода G3 – 96 и 100,4 Дж/(моль·К) соответственно).

Энтропии реакций в ряду изученных соединений изменяются незначительно (менее, чем на

10 Дж/(моль·К)), существенно меньше, чем изменения в ряду абсолютных энтропий соединений и радикалов (табл. 6).

Таблица 5 - Абсолютные энтропии радикалов, образующихся при разрыве связи C–N (Дж/(моль·К))

Радикалы	G3	B3LYP/ 6-31G(d)	Модуль разницы
C ₂ H ₃ •	233,98	233,59	0,39
цис-CHFCH•	257	256,88	0,12
транс-CHFCH•	257,95	257,87	0,08
CH ₂ CF•	256,77	256,23	0,54
CF ₂ CH•	276,91	277,11	0,2
CHFCH•	281,1	280,83	0,27
CFHCH•	279,27	278,4	0,87
C ₂ F ₃ •	300,49	300,92	0,43
цис-CHClCH•	269,01	269,12	0,11
транс-CHClCH•	269,74	269,94	0,2
CH ₂ CCl•	268,78	267,73	1,05
CCl ₂ CH•	301,04	300,79	0,25
CHClCCl•	303,24	302,55	0,69
CClHCCl•	303,24	302,06	1,18
C ₂ Cl ₃ •	334,4	333,26	1,14
NO ₂ •	244,79	245,86	1,07

Таблица 6 - Энтропии реакций (Дж/(моль·К))

Соединения	G3	B3LYP/ 6-31G(d)	Модуль разницы
C ₂ H ₃ NO ₂	183,93	185,2	1,27
цис-CHFCHNO ₂	183,18	185,42	2,24
транс-CHFCHNO ₂	187,81	189,03	1,22
CH ₂ CFNO ₂	188,08	189,53	1,45
CF ₂ CHNO ₂	187,38	188,9	1,52
CHFCHFNO ₂	192,47	193,63	1,16
CFHCFNO ₂	188,56	190,7	2,14
C ₂ F ₃ NO ₂	192,98	195,05	2,07
цис-CHClCHNO ₂	182,16	185,77	3,61
транс-CHClCHNO ₂	187,68	189,64	1,96
CH ₂ CClNO ₂	186,89	188,86	1,97
CCl ₂ CHNO ₂	183,49	188,21	4,72
CHClCClNO ₂	191,01	193,75	2,74
CClHCClNO ₂	188,38	182,07	6,31
C ₂ Cl ₃ NO ₂	188,36	193,66	5,3

Можно поэтому предположить, что для изученных соединений изменения в ряду абсолютных энтропий молекул и радикалов происходит согласованно. Данные рис. 1 подтверждают это предположение.

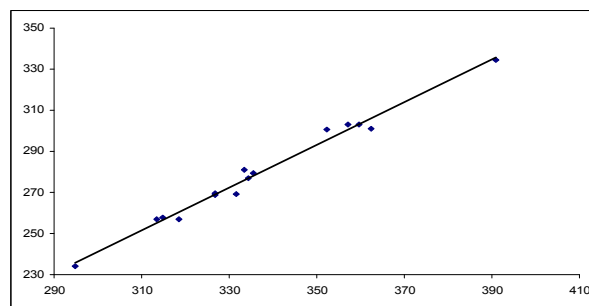


Рис. 1 – Корреляционная зависимость расчетных (G3) значений абсолютных энтропий соединений и радикалов (коэффициент корреляции 0,99)

По данным расчета величина энтропии реакции заметно зависит от особенностей молекулярной структуры. Так, например, для цис-фтор(хлор)нитроэтиленов энтропия реакции

существенно (на 4,5-5,5 энтропийных единиц) меньше, чем для соответствующих транс-изомеров. Наблюдается зависимость энтропий реакции от особенностей геометрии группы CHF(Cl). В других близких по структуре фторнитроэтиленах и хлорнитроэтиленах, имеющих в молекулах одинаковое число атомов галогенов, величина энтропии зависит от стерических напряжений. О наличии в трихлорнитроэтилене значительных стерических напряжений свидетельствует значительный поворот кислородов нитрогруппы из плоскости C=C-N. Учитывая, что для нитроалканов и нитроаренов отмечается связь изменения в ряду энтропии реакции и энтропии активации радикального распада, полученные в данной работе результаты могут быть использованы для оценок предэкспоненциального множителя реакции.

Литература

1. 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.
2. Г.М. Храпковский, Г.Н. Марченко, А.Г. Шамо́в, *Влияние молекулярной структуры на кинетические параметры мономолекулярного распада C- и O-нитросоединений*. Казань, Фэн, 1997, 224 с.
3. Г.М. Назин, Г.Б. Манелис, *Успехи химии*, **64**, 313-322 (1994).
4. В.В. Дубихин, Г.М. Назин, Г.Б. Манелис, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1412-1416, (1971).
5. В.В. Дубихин, Г.М. Назин, Г.Б. Манелис, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1416-1420, (1971).
6. В.В. Дубихин, Г.М. Назин, Г.Б. Манелис, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1554-1558, (1971).
7. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, **78**, 10, 980-1021 (2009).
8. 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).
9. Л.П. Смирнов, *Успехи химии*, **79**, 5, 466-483 (2010).
10. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, *ЖОХ*, **71**, 9, 1530 (2001).
11. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, *ЖОХ*, **74**, 11, 1835-1841 (2004).
12. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Г.А. Шамо́в, В.А. Шляпочников, *Журнал органической химии*, **35**, 6, 891 (1999).
13. 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).
14. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, G.A. Shamov, V.A. Shlyapochnikov, *Russian Chemical Bulletin*, **50**, 6, 952-957 (2001).
15. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **7**, 45-52 (2010).
16. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **9**, 34-39 (2010).
17. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **81**, 11, 1822-1836 (2011).
18. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, *ЖОХ*, **74**, 6, 983-996 (2004).
19. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, Е.И. Кондратьева, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **1**, 11-20 (2007).
20. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 36-43 (2003).
21. G.M. Khrapkovskii, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **686**, 1-3, 185-192 (2004).
22. E.A. Mazilov, E.V. Nikolaeva, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *Mendeleev Communications*, **17**, 6, 359-361 (2007).
23. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*, **49**, 9, 38-40 (2006).
24. G.M. Khrapkovskii, R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, A.G. Shamov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **958**, 1-3, 1-6 (2010).
25. 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).
26. G.M. Khrapkovskii, D.D. Sharipov, A.G. Shamov, D.L. Egorov, D.V. Chachkov, Nguyen Van Bo, R.V. Tsyshevsky, *Computational and Theoretical Chemistry*, **1017**, 7-13 (2013).
27. G.M. Khrapkovskii, D.D. Sharipov, A.G. Shamov, D.L. Egorov, D.V. Chachkov, Nguyen Van Bo, R.V. Tsyshevsky, *Computational and Theoretical Chemistry*, **1011**, 37-43 (2013).
28. Ю.Д. Орлов, Ю.А. Лебедев, И.Ш. Сайфуллин, *Термохимия органических свободных радикалов*. Москва, Наука, 2001, 304 с.

© Г. М. Храпковский – д.х.н., профессор кафедры катализа КНИТУ, office@kstu.ru; Д. Л. Егоров – к.ф.-м.н., н.с. НИОКХ КНИТУ; Е. В. Николаева – к.х.н., доцент кафедры катализа КНИТУ А. Г. Шамо́в – начальник отделения информатизации КНИТУ.