

УДК 544.18: 544.43

Г. М. Храпковский, Д. Л. Егоров, Е. В. Николаева,
Д. Д. Шарипов, А. Г. ШамовТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИТРОЭТИЛЕНА*Ключевые слова:* квантово-химический расчет, нитроэтилен, энтальпия образования, энергия диссоциации.*С использованием неэмпирических методов и методов теории функционала плотности рассчитаны геометрические параметры и энтальпии образования нитроэтилена, а также энтальпии образования радикалов, образующихся при его распаде, и энергия диссоциации связи C-NO₂.**Keywords:* quantum-chemical calculation, nitroethylene, enthalpy of formation, dissociation energy.*With using nonempirical methods and density functional theory methods are calculated geometric parameters and the enthalpy of formation of nitroethylene, and the enthalpy of formation of radicals produced in its decay, and the dissociation energy of the C-NO₂.*

Изучение молекулярной структуры и реакционной способности нитроэтилена (НЭ) – простейшего соединения ряда нитроолефинов, – представляет значительный интерес. Долгое время дискуссионным являлся вопрос о механизме реакции термического разложения НЭ [1, 2]. Основываясь на экспериментальных данных по кинетике газофазного мономолекулярного распада, в работах [3, 4] было высказано предположение о том, что первичным актом газофазного распада является элиминирование HNO₂. Одним из аргументов в пользу этого предположения была близость энергии активации и предэкспоненциального множителя реакции для НЭ и нитроэтана, для которого механизм элиминирования HNO₂ был надежно установлен экспериментально и теоретически [1, 5-8]. В дальнейшем были высказаны серьезные сомнения относительно единого механизма газофазного распада нитроэтана и нитроэтилена. Прежде всего, квантово-химические оценки показали, что значительно, почти на 10 ккал/моль, различаются значения D(C–N) в этих молекулах [9-12]. Существенно отличаются и энергии диссоциации других связей в нитроэтаноле и НЭ. Наконец, прямые расчетные оценки энергии активации реакции элиминирования HNO₂ показали, что соответствующие барьеры различаются на 10-20 ккал/моль [13-20]. Важно при этом, что для нитроэтана расчетное значение энергии активации совпадает с экспериментальной оценкой (в зависимости от используемого метода различие в большинстве случаев не превышает 0,5-1,5 ккал/моль, что находится в пределах интервала возможной погрешности эксперимента [21]). Для нитроэтилена расчетные значения энергии активации реакции элиминирования HNO₂ на 10-12 ккал/моль превышают экспериментальные значения. Таким образом, по данным квантово-химических расчетов, два основных механизма термического распада алифатических нитросоединений - гомолитический разрыв связи C–NO₂ и элиминирование HNO₂ - не реализуются при термическом распаде НЭ.

В 1999 году была предложена принципиально иная трактовка механизма термического распада нитроэтилена [22, 23]. Были рассмотрены все возможные альтернативные варианты реакции и установлено, что с экспериментальными данными согласуется не изученный ранее механизм, первичным актом которого является реакция изомеризации с образованием оксазетного цикла, который в дальнейшем распадается по многостадийному бирадикальному механизму. Указанный выше механизм был подробно исследован с использованием различных современных квантово-химических методов, в том числе и мощных неэмпирических [24-29]. Было установлено, что механизм, связанный с образованием оксазетоксидов реализуется и при разложении других α-нитроолефинов [30, 31]. Хорошо согласующийся с имеющимися экспериментальными данными новый механизм распада нитроолефинов в настоящее время является общепризнанным [2, 32].

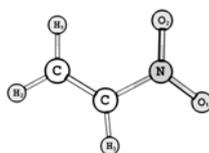
Вместе с тем, имеется целый ряд недостаточно выясненных вопросов, связанных с возможной конкуренцией различных механизмов термического распада нитроэтилена и его производных. Прежде всего следует отметить, что предэкспоненциальный множитель реакции изомеризации НЭ ($\lg A \approx 12,0-12,1$ (с⁻¹)) существенно ниже предэкспоненциального множителя радикального распада для реакции нитроэтилена, который по данным квантово-химических оценок находится в интервале 16,2-16,4 (с⁻¹). В связи с этим актуальной является расчет надежных значений аррениусовских параметров реакции радикального распада. Эти данные свидетельствуют о возможности реализации радикального распада НЭ при высоких температурах (T>1000K).

В данном сообщении рассматривается вопрос о величине энтальпии образования и энергии диссоциации связи C–NO₂ нитроэтилена. Сложность решения этой проблемы связана с отсутствием надежных экспериментальных данных. В то же время имеющиеся в литературе оценки энтальпий образования и D(C–N) нитроэтилена получены в большинстве случаев с использованием метода B3LYP,

который может давать ошибки, в ряде случаев превышающие 20-30 кДж/моль, что соответствует ошибке в оценке константы скорости и предэкспоненциального множителя реакции в условиях эксперимента (Т~600-650К) более чем на порядок.

При отсутствии экспериментальных данных оценить надежность расчетных оценок энтальпии образования и D(C–N) нитроэтилена можно только косвенно, используя результаты расчета и эксперимента указанных выше величин для близких по строению молекул нитросоединений, для которых такие результаты имеются. В качестве эталонных для сравнения соединений мы выбрали молекулы нитрометана и нитроэтана, для которых согласие расчетных и экспериментальных значений подробно проанализировано в опубликованных недавно в работах [33, 34]. Методика исследования и перечень использованных в данном сообщении методов соответствует применяемым в работах [33, 34]. расчеты проводились с использованием пакета Gaussian 09. В табл. 1 приведены расчетные значения геометрических параметров нитроэтилена.

Таблица 1 – Геометрические параметры нитроэтилена



Метод	Длины связи (Å)							Углы (град.)	
	C–C	C–H ₁	C–H ₂	C–H ₃	C–N	N–O ₁	N–O ₂	ONO	CCN
B3LYP/6-31G(d,p)	1.326	1.084	1.084	1.081	1.466	1.232	1.229	125.47	120.84
B3LYP/6-31G(d',p')	1.325	1.085	1.084	1.082	1.471	1.226	1.224	125.68	120.81
wB97xd/tzv	1.320	1.081	1.080	1.077	1.462	1.261	1.259	124.01	121.09
wB97xd/tzvp	1.316	1.082	1.081	1.079	1.470	1.216	1.213	125.35	120.94
wB97xd/qzvp	1.321	1.081	1.081	1.077	1.457	1.257	1.255	124.07	121.16
G3	1.329	1.083	1.083	1.082	1.460	1.244	1.239	125.50	120.73
G3B3	1.327	1.084	1.085	1.082	1.465	1.232	1.229	125.47	120.94
G4	1.322	1.083	1.083	1.080	1.466	1.225	1.223	125.63	120.93

Ранее было установлено [2, 33], что геометрические параметры алифатических нитросоединений, предсказываемые современными неэмпирическими методами или методами теории функционала плотности достаточно близки и хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Учитывая это, мы ограничились в табл. 1 представлением результатов сравнительно небольшого числа методов. Анализ полученных данных показывает, что особенности метода сравнительно слабо влияют на величину геометрических параметров нитроэтилена. При этом различия в значениях длины связи в большинстве случаев не превышает 0,01Å; различие в величинах валентных углов не превышает 1,5°.

При рассмотрении проблем, связанных с изучением механизма термического распада, наибольший интерес представляют геометрические параметры C–NO₂-группы, прежде всего, длина связи C–NO₂ (R(C–N)). Сравнение с результатами, полученными для нитрометана [33], нитроэтана [34] и нитробензола [35] показывают, что расчетное значение R(C–N) в нитроэтилене существенно меньше, чем в нитро-

метане и нитроэтаноле. Что касается сравнения с нитробензолом, то расчет предсказывает для нитроэтилена несколько меньшие (на 0,005-0,007Å) величины. В связи с отмеченными выше особенностями, можно полагать, что реальные значения будут мало отличаться от приведенных в табл. 1 оценок.

Расчетные значения энтальпий образования НЭ, а также продуктов реакции (1) представлены в табл. 2. При этом энтальпии образования рассчитывались из полных электронных энергий стандартными методами [36]. Как уже отмечалось выше, экспериментальные оценки энтальпии образования нитроэтилена в газообразном состоянии отсутствуют. Однако при теоретическом изучении нитроалканов и нитроаренов [37-40] было установлено, что оценки энтальпии образования многошаговыми неэмпирическими методами G3, G3B3, G4 хорошо согласуются с экспериментальными данными. Для соединений небольшого размера различие расчета и эксперимента в большинстве случаев не превышает 1 ккал/моль, т.е. находится в интервале возможных различий экспериментальных значений,

полученных в разных термодимических лабораториях.

Если предположить, что для нитроэтилена сохраняется подобная тенденция, то величина $\Delta_f H^0_{(г)}$ для НЭ 7,5-8,4 ккал/моль. Среднее из трех оценок значение при этом равно 7,84 ккал/моль (32,8 кДж/моль).

Анализ результатов расчета, представленных в табл. 2, показывает, что к этой величине близки оценки методов B3LYP/6-31G(d,p), CAM-B3LYP/6-31G(d',p), а также метода B98 со всеми использованными в работе базисами. Этот факт также, по нашему мнению, увеличивает достоверность приведенных в табл. 2 расчетных значений энтальпии образования нитроэтилена, поскольку аналогичный набор методов дает для нитроалканов и нитроаренов наиболее согласующиеся с экспериментом величины.

Для радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C–NO₂ термодимические и кинетические оценки имеются [41]. Энтальпия образования NO₂ определена с высокой точностью

(7,9±0,1 ккал/моль). Что касается радикала C₂H₃, то по данным справочника [41] приводимые в литературе оценки не являются надежными. То же самое можно сказать о рекомендованном значении 6,80 ккал/моль. К этой величине близки оценки метода CAM-B3LYP и B3LYP с различными базисами. Существенно, что все использованные в данной работе методы дают результаты выше экспериментальной оценки.

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

Метод	$\Delta H_{C_2H_3NO_2}^{298}$	$\Delta H_{C_2H_3}^{298}$	$\Delta H_{NO_2}^{298}$	D(C–N)
B3LYP/6-31G(d,p)	8.35	69.66	5.71	67.02
B3LYP/6-31G(d',p')	5.97	69.24	2.98	66.25
B98/6-31G(d,p)	9.26	72.07	6.51	69.32
B98/6-31G(d',p')	10.41	73.08	6.21	68.88
B98/6-31G(d',p')	7.15	71.77	4.14	68.76
B98/6-31+G(2df,p)	7.12	72.44	3.05	68.37
B98/6-311++G(3df,3pd)	5.54	71.49	1.45	67.4
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	6.43	68.9	7.8	70.27
CAM-B3LYP/6-31G(d',p')	7.69	69.99	7.33	69.63
CAM-B3LYP/6-31G(d',p')	4.09	68.52	5.06	69.49
CAM-B3LYP/6-31+G(2df,p)	5.8	69.62	5.09	68.91
CAM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	4.15	68.65	3.31	67.81
wB97XD/tzv	80.88	87.25	65.26	71.63
wB97XD/tzvp	19.64	74.03	12.88	67.27
wB97XD/qzvp	77.88	87.02	62.65	71.79
G3	8.4	70.72	8.45	70.77
G3B3	7.56	70.47	7.83	70.74
G4	7.56	70.44	7.33	70.21
Эксперимент	-	68.00	7.9	-

С целью получения дополнительных данных по надежности расчетных оценок неопредельных радикалов мы провели расчет всеми использованными методами энтальпии образования радикала HC≡C[•], для которого имеется относительно более надежная экспериментальная оценка. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Энтальпия образования радикала HC≡C[•] (ккал/моль)

Метод	ΔH^0
B3LYP/6-31G(d,p)	141.2
B3LYP/6-31G(d',p')	141.99
B3LYP/6-31G(d',p')	139.9
B3LYP/6-31+G(2df,p)	141.83
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	138.73
B98/6-31G(d,p)	142.97
B98/6-31G(d',p')	143.86
B98/6-31G(d',p')	141.95
B98/6-31+G(2df,p)	142.52
B98/6-311++G(3df,3pd)	139.68
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	142.87
CAM-B3LYP/6-31G(d',p')	144.09
CAM-B3LYP/6-31G(d',p')	141.63
CAM-B3LYP/6-31+G(2df,p)	142.64
CAM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	139.35
G3	136.44
G3B3	134.44
G4	134.52
Эксп.	135.04

Интересно, что все методы теории функционала плотности дают завышенные по сравнению с экспериментальными значения энтальпии образования радикала HC≡C[•], т.е. в этом случае тенденция аналогична рассмотренной нами для радикала C₂H₃. Более того, для этого радикала отличие экспериментального и расчетных значений энтальпии образования меньше, чем для радикала C₂H, для которого экспериментальное значение является относительно более надежным.

Учитывая это, расчетные оценки энтальпии образования радикала C₂H DFT-методами можно считать завышенными, по меньшей мере, на 4–5 ккал/моль. Эту особенность большинства современных квантово-химических методов следует учитывать при оценке энергий диссоциации.

При оценке достоверности расчетных значений D(C–N) в нитроэтилене следует учитывать тенденции изменения погрешностей в определении энтальпий образования самого H[•] и NO₂. Учитывая на основе данных, полученных для большого числа нитроалканов и нитроаренов, что энтальпии исходных нитросоединений и радикалов NO₂ методы G3, G3B3 и G4 передают с экспериментальной точностью, то основная погрешность этих методов может быть связана с завышенным расчетным значением. Энтальпии образования радикала C₂H₃. Эту погрешность мы можем, учитывая сказанное выше, оценить в 4–5 ккал/моль. Поэтому наиболее достоверная оценка D(C–N) в нитроэтилене должна находиться в интервале 64–66 ккал/моль. Эта величина на 7–8 ккал/моль выше, чем D(C–N) в нитрометане и нитроэтаноле, но на 4–5 ккал/моль ниже, чем в нитробензоле.

Литература

1. Г.М. Назин, Г.Б. Манелис, *Успехи химии*, **64**, 313–322 (1994).
2. Г.М. Храповский, А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, **78**, 10, 980–1021 (2009).
3. В.В. Дубихин, Г.М. Назин, Г.Б. Манелис, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1412–1416, (1971).
4. В.В. Дубихин, Г.М. Назин, Г.Б. Манелис, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1416–1420, (1971).
5. A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *Mendeleev Communications*, **11**, 4, 163–164 (2001).
6. А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Г.М. Храповский, *ЖОХ*, **74**, 8, 1327–1342 (2004).
7. А.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шапов, Г.М. Храповский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 31–36 (2004).
8. А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Г.М. Храповский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 36–43 (2003).
9. Г.М. Храповский, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, *ЖОХ*, **74**, 11, 1835–1841 (2004).
10. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, *Russian Chemical Reviews*, **78**, 10, 903–943 (2009).
11. Г.М. Храповский, Е.А. Ермакова, В.А. Захаров, А.Г. Шапов, В.А. Тихомиров, *Журнал физической химии*, **64**, 7, 2247–2252 (1990).
12. А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Г.М. Храповский, *Вестник Казанского технологического университета*, **20**, 79–86 (2011).
13. А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Г.М. Храповский, *Вестник Казанского технологического университета*, **23**, 35–41 (2011).
14. А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Ф.И. Воробьева, Г.М. Храповский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 5–11 (2007).
15. A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, G.M. Khrapkovskii, *Russian Journal of General Chemistry*, **74**, 8, 1227–1242 (2004).
16. Г.М. Храповский, А.Г. Шапов, Г.А. Шапов, В.А. Шляпочников, *Журнал органической химии*, **35**, 6, 891–901 (1999).

17. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *Журнал прикладной химии*, **82**, 10, 1587-1609 (2009).
18. Е.В. Огурцова, Е.А. Мазиллов, И.В. Аристов, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **9**, 50-53 (2010).
19. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **23**, 42-50 (2011).
20. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **24**, 12-19 (2011).
21. 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.
22. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 27-33 (2003).
23. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Г.М. Храпковский, *Структура и динамика молекулярных систем*, **3**, 233 (2003).
24. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **23**, 51-59 (2011).
25. A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, G.M. Khrapkovskii, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **82**, 10, 1741-1762 (2009).
26. E.A. Mazilov, E.V. Ogurtsova, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **82**, 10, 1792-1798 (2009).
27. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **20**, 55-67 (2011).
28. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **23**, 60-65 (2011).
29. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **8**, 7-15 (2013).
30. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, *ЖОХ*, **74**, 6, 983-996 (2004).
31. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **7**, 45-52 (2010).
32. Л.П. Смирнов, *Успехи химии*, **79**, 5, 466-483 (2010).
33. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, **13**, 38-41 (2013).
34. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского технологического университета*, **14**, 22-26 (2013).
35. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **9**, 34-39 (2010).
36. И.В. Аристов, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **1**, 7-10 (2011).
37. G.M. Khrapkovskii, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **686**, 1-3, 185-192 (2004).
38. 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).
39. Г.Г. Гарифзянова, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **1**, 7-11 (2009).
40. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Р.В. Цышевский, Д.Д. Шарипов, *Вестник Казанского технологического университета*, **23**, 66-74 (2011).

© **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; **Д. Д. Шарипов** – аспирант кафедры катализа КНИТУ; **А. Г. Шамо́в** – начальник отделения информатизации КНИТУ, shag51@live.ru.