

СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 536.722:541.124.7:541.57:547.232

ЭНЕРГИИ ПЕРЕСТРОЙКИ РАДИКАЛОВ

© 2019 г. Е. А. Мирошниченко^{1*}, Т. С. Конькова¹, Ю. Н. Матюшин¹,
Ю. Д. Орлов², Л. Л. Пашенко³, А. Б. Воробьев¹, А. В. Иноземцев¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Тверской государственный университет, Тверь, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: eamir02@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2018;

после доработки 26.09.2018;

принята в печать 22.10.2018

Рассмотрен количественный подход, связывающий воедино величины основных энергетических характеристик соединений: энтальпий образования, энтальпий атомизации, энергий диссоциации химических связей, средних термохимических энергий связей, энергий перестройки фрагментов молекулы при ее распаде на радикалы (энергий перестройки радикалов). Представлены результаты расчетов энергий перестройки более 70 радикалов. Предложен метод “двойной разности” для расчета энтальпий образования радикалов. Проведено сопоставление энергий перестройки алкильных радикалов с полученными ранее величинами.

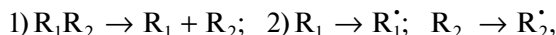
Ключевые слова: энтальпии образования, энергии химических связей, энергии диссоциации связей, энтальпии образования радикалов, энтальпии атомизации, энергии перестройки радикалов.

DOI: 10.1134/S0207401X19030051

ВВЕДЕНИЕ

В работе представлены основные этапы развития исследований по расчету энтальпий перестройки молекулярных фрагментов в радикалы — “энергий перестройки радикалов”. Радикалы являются важнейшими промежуточными соединениями в процессах химических реакций. К сожалению, исследование этих коротко живущих соединений чрезвычайно затруднено из-за их высокой реакционной способности. При описании последовательности химических реакций синтеза или распада каких-либо соединений радикалы являются виртуальными промежуточными продуктами. Реальность того или иного пути протекания реакций зависит, в первую очередь, от энергетики (энтальпий образования) промежуточных продуктов — радикалов. Измерение величин энтальпий образования радикалов калориметрическими методами (кроме стабильных радикалов) невозможно. Их обычно оценивают на основе различных косвенных кинетических методов.

Для радикального мономолекулярного распада соединения R_1R_2 по связи R_1-R_2 процесс, по предположению Н.Н. Семёнова [1], происходит в две стадии:



где R_1 и R_2 — фрагменты молекул, $R_1^{\cdot}$ и $R_2^{\cdot}$ — радикалы, на которые распадается исследуемое соединение. При переходе от фрагмента молекулы R к радикалу $R^{\cdot}$ выделяется (поглощается) энергия перестройки фрагмента молекулы в радикал ϵ (называемая обычно “энергией перестройки радикала”). Энергия распада в первой стадии является энергией активации $E_a = E(R_1-R_2)$ этого процесса, дальнейшее превращение в радикалы дает энергию диссоциации связи

$$D(R_1-R_2) = E(R_1-R_2) + \epsilon_{R_1} + \epsilon_{R_2},$$

где ϵ — энергии перестройки фрагментов молекул в радикалы. Однако энергию перестройки радикалов, так же как и энтальпии образования радикалов, нельзя определить непосредственно из калориметрических измерений. В течение 30 лет после выхода работы акад. Н.Н. Семёнова [1] предполагалось (по умолчанию), что величины ϵ близки к нулю или, по крайней мере, пренебрежимо малы по сравнению с погрешностями энтальпий образования радикалов. Расхождения между кинетическими данными E_a и термодинамическими расчетами D (из энтальпий образования радикалов и веществ) относили за счет погрешности как кинетических измерений, так и энтальпий образования радикалов. По мере уточнения энтальпий образования радикалов и повы-

Таблица 1. Средние термохимические энергии связей в углеводородах (кДж · моль⁻¹)

C _i –H		C _i –C _j				
<i>i</i>	<i>E_i</i>	<i>i</i>	<i>j</i> = 1	<i>j</i> = 2	<i>j</i> = 3	<i>j</i> = 4
0	415.8 (415.79)	1	330.6 (330.59)	342.0 (341.43)	345.2 (347.0)	344.4 (344.55)
1	415.8 (415.79)	2		353.4 (353.6)	355.4 (356.54)	350.8 (351.61)
2	410.3 (410.03)	3			350.4 (353.37)	342.5 (343.09)
3	403.1 (398.50)	4				329.8 (329.30)

Примечание. В скобках приведены значения СТЭС из работы [2].

шения точности экспериментальных кинетических данных появилась возможность оценить величины ϵ .

Уравнения химической физики, связывающие важнейшие термодинамические характеристики соединений, такие как: энергии диссоциации связей D , энтальпию образования вещества в газовой фазе $\Delta_f H^\circ(R_1 R_2)_{(g)}$, энтальпии образования радикалов $\Delta_f H^\circ(R^\bullet)$, средние термохимические энергии связей E_i (СТЭС), получаемые из энтальпий атомизации величины энергий химических связей, энтальпии атомизации соединения $\Delta_{at} H$ (величина обратная энтальпии образования из атомов), энтальпии образования атомов $\Delta_f H_{at}$ и ϵ , имеют вид

$$\begin{aligned} D(R_1-R_2) &= \Delta_f H^\circ(R_1^\bullet) + \Delta_f H^\circ(R_2^\bullet) - \\ &- \Delta_f H^\circ(R_1 R_2)_{(g)}; \quad \Delta_{at} H = \sum \Delta_f H_{at} - \\ &- \Delta_f H^\circ(R_1 R_2)_{(g)} = \sum E_i; \quad E(R_1-R_2) = \\ &= D(R_1-R_2) - \epsilon_{R_1} - \epsilon_{R_2}. \end{aligned} \quad (1)$$

К середине 80-х годов появилось большое количество данных по энергиям диссоциации связей D , энтальпиям образования веществ и энтальпиям образования радикалов алифатических углеводородов. Из этих данных, в соответствии с уравнениями (1), можно получить систему переопределенных уравнений (авторы работы [2] использовали термохимические данные для 56 углеводородов). Компьютерная обработка этих уравнений позволила определить усредненные значения ϵ для углеводородных радикалов и средних термохимических энергий связей E .

В этой работе для расчета величин E и ϵ в углеводородах в энтальпию атомизации вместо величины $E(R_1-R_2)$ вводили ее выражение через $D(R_1-R_2) - \epsilon_{R_1} - \epsilon_{R_2}$, а расчет выполняли последовательно, начиная с метана, этана и т.д. Вместе с более поздними значениями энтальпий образования углеводородных радикалов [3] такой подход привел к получению несколько других значений E и ϵ для углеводородов [4], чем в работе [2] (табл. 1, 2). Полученные здесь ϵ на 13–15 кДж · моль⁻¹ отличаются от величин из работы [2]. Величины E (табл. 1) также несколько различаются, особенно для разветвлен-

ных углеводородов. Это обусловлено не только различием в энтальпиях образования радикалов, приведенных в работе [3] относительно данных работы [2], но и тем, что в работе [2] суммарные величины погрешности выше из-за использования большого количества данных, общая погрешность которых, приходящаяся на каждую рассчитанную величину выше, чем при последовательном индивидуальном расчете. Из табл. 2 видно, что наибольшие величины энергий перестройки имеют те радикалы, в которых неспаренные электроны могут взаимодействовать с кратными связями.

На этапе определения E и ϵ для алкильных радикалов выяснилось, что сумма СТЭС, составляющих радикальную группу в молекуле, $\sum E_R$, не зависит от того, в какую молекулу входит эта группа. В дальнейших расчетах было получено, что это относится не только к соединениям одного класса. Например, СТЭС для CH_3 одинакова для толуола и алканов вплоть до метана. В этом легко убедиться при использовании простейшего разностного метода, где из энтальпии атомизации одного соединения вычитается энтальпия атомизации другого, отличающегося на исследуемую радикальную группу. Это подтверждается также и квантовохимическими расчетами [5–8]. Электронные QTAIM-характеристики фрагментов (групп) и связей в молекулах и радикалах различаются незначительно, при этом указанные различия можно использовать для установления погрешностей постоянства СТЭС. В то же время величины $D(R_1-R_2)$ и соответствующие им $E(R_1-R_2)$ (величины связей C–C), соединяющие различные радикалы, могут значительно изменяться.

Не представляет трудностей расчет ϵ для радикалов таких соединений, в которых содержатся одинаковые связи с энергией E , типа CH_4 , NH_3 , CCl_4 и др. Однако для расчетов ϵ многоатомных соединений иногда требуется знание энтальпий образования радикалов вспомогательных соединений. Наименьшее количество значений энтальпий образования радикалов с наименьшими погрешностями (менее 8 кДж · моль⁻¹) имеется для ароматических радикалов. Для ароматических соединений в настоящее время рекомендуется практически только одна надежная величина

Таблица 2. Энергии перестройки углеводородных радикалов (кДж · моль⁻¹)

Радикал	ε	Радикал	ε
C [•] H ₃	23.4 (23.2)	(C ₂ H ₅)(CH ₃) ₂ C [•]	-2.6
C ^{••} H ₂	54.5	(CH ₃) ₃ CC [•] H ₂	6.5
C ^{•••} H	41.8	cyclo-C ₃ H ₅ [•]	33.7
C ₂ H ₅ [•]	5.1 (-5.6)	cyclo-C ₄ H ₇ [•]	-1.3
n-C ₃ H ₇ [•]	6.8 (-6.2)	cyclo-C ₅ H ₉ [•]	-10.6
n-C ₄ H ₉ [•]	5.5 (-13.0)	cyclo-C ₆ H ₁₁ [•]	7.1 (-10.6)
i-C ₄ H ₉ [•]	6.2 (-9.8)	n-C ₆ H ₁₃ [•]	2.6 (-13.0)
s-C ₄ H ₉ [•]	1.2 (-14.6)	HC≡C [•]	177.4
t-C ₄ H ₉ [•]	-2.8 (-13.5)	CH ₃ C≡C [•]	166.9
n-C ₅ H ₁₁ [•]	5.5 (-13.0)	HC≡CC [•] H ₂	-10.5
(C ₂ H ₅) ₂ C [•] H	0.8	H ₂ C=C [•] H	57.3
(n-C ₃ H ₇)(CH ₃)C [•] H	4.9	H ₂ C=CHC [•] H ₂	10.4
		H ₂ C=C ^{••}	-42.7

Примечание. В скобках приведены значения энергий перестройки из работы [2].

энтальпии образования — для радикала фенила: (337.2 ± 1.3) кДж · моль⁻¹ [9]. Учитывая, что погрешность энтальпий образования соединений низка по сравнению с погрешностями энтальпий образования радикалов (средние величины погрешностей для радикалов на порядок выше, чем у органических соединений), перспективной может быть оценка энтальпий образования радикалов и энергий диссоциации связей через энтальпии образования веществ. На примере ароматических соединений (хотя возможно применение и для соединений других классов) была разработана методика расчета энергий диссоциации связей D и энтальпий образования радикалов методом “двойной разности” [10, 11].

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Вначале рассчитывается разность энтальпий атомизации двух веществ (“исследуемого” и “вспомогательного”), содержащих исследуемый радикал с двумя какими-либо радикалами, $P(R_1)_{cyc}$. Далее записывается выражение для разности энтальпий атомизации хорошо известных соединений, имеющих радикал с известной энтальпией образования того же класса (алифатические или ароматические соединения, для ароматических — фенил), что и исследуемый, и два таких же радикала, как в предыдущих веществах, $P(R)_{cyc}$:

$$\begin{aligned} P(R)_{cyc} &= \Delta_{at}H(R_1R_2) - \Delta_{at}H(R_1R_3), \\ P(R)_{cyc'} &= \Delta_{at}H(RR_2) - \Delta_{at}H(RR_3), \end{aligned} \quad (2)$$

где R_1 — ароматический радикал, для которого необходимо рассчитать энтальпию образования; R_2 и R_3 — атом водорода или радикальная группа, имеющие, по возможности, небольшую погрешность энтальпии образования радикала (H, CH₃, C₂H₅, NO₂ и др.) для минимизации общей погрешности расчета; R — ароматическая группа с минимальной погрешностью энтальпии образования радикала $R^{\bullet}$; энтальпии атомизации “исследуемого” соединения, $\Delta_{at}H(R_1R_2)$, “вспомогательного” вещества, $\Delta_{at}H(R_1R_3)$ и “реперных” соединений, $\Delta_{at}H(RR_2)$, и $\Delta_{at}H(RR_3)$. Из $P(R_1)_{cyc}$ вычитается $P(R)_{cyc}$. Энтальпии атомизации записываются через суммы энергий связей радикальных групп, $\sum E_R$, и энергии перестройки радикалов, D и ϵ . После упрощения суммарного выражения получено соотношение, из которого можно оценить энергию диссоциации связи в соединении R_1R_2 :

$$\begin{aligned} D(R_1-R_2)_{cyc} &= D(R-R_2)_{cyc'} + \\ &+ [P(R_1)_{cyc} - P(R)_{cyc'}]. \end{aligned} \quad (3)$$

Энтальпия образования ароматического радикала бифенил-4-ила из пяти соединений по этой схеме получена равной (431.0 ± 1.2) кДж · моль⁻¹, а величина ϵ равна нулю [11]. Исследование производных 4-бифенила показало, что если “исследуемое” и “вспомогательное” вещества поменять местами, то получаются разные энтальпии образования радикала, так как энтальпии образования “исследуемого” соединения исключается из расчета и в него входит погрешность энтальпии об-

разования только “вспомогательного” вещества. Поскольку энтальпия образования радикала является термодинамической константой, то расчет ее из разных пар веществ позволяет определить соединения, для которых энтальпии образования были определены с погрешностью большей, чем разброс экспериментальных величин. При расчете энтальпии образования радикала бифенил-4-ила из энтальпии образования 4-нитробифенила (“вспомогательное” вещество) была получена величина $425.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а погрешность энтальпии образования 4-нитробифенила составила $\pm 7.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что заметно выше, чем погрешности для других производных 4-бифенила (от 1.3 до $2.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Поэтому результаты расчета через 4-нитробифенил не учитывались при определении средней величины энтальпии образования радикала бифенил-4-ила.

При исследовании данных по дифенилоксиду (BPhO) и трет-бутилдифенилоксиду (tr-BBPhO) [12] было получено, что энтальпия образования радикала на основе данных для BPhO (“вспомогательное” вещество) составляет $307.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а полученная из энтальпии образования tr-BBPhO — $296.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Для расчета значения ϵ радикала BPhO использована величина энтальпии образования радикала, равная $307.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, так как данные для BPhO, по нашему мнению, более надежные. Энергия перестройки радикала BPhO, рассчитанная через данные по BPhO, получена равной нулю.

Приведенные примеры показывают, что двойной разностный метод оценки энтальпий образования радикалов позволяет выявлять в экспериментальных данных гомологических рядов менее надежные величины энтальпий образования веществ в газовой фазе. Вклады отдельных групп в энтальпию образования (или атомизации) действительно зависят от места вещества в гомологическом ряду и первые члены ряда, как правило, имеют другие величины вкладов специфических групп в термодинамические характеристики, чем в последующих соединениях ряда. Поэтому данные по вкладам групп можно применять для оценок характеристик соединений только для высших членов гомологических рядов. Для первых членов гомологической серии сопоставлять вклады групп, как это сделано в работе [12], не имеет смысла. Энтальпия образования радикала не зависит от места расположения в гомологическом ряду вещества, в которое входит данный радикал. Обратный расчет (по энтальпиям образования радикалов) может дать возможность определять энтальпийные характеристики для первых членов рядов, если они необходимы, а получение этих свойств затруднено по каким-либо их специфическим свойствам (высокая летучесть, опасность в обращении, неопределенное физическое состояние при 298 К и др.).

Для расчетов ϵ и E ароматических углеводородов сопоставили величины D и энтальпии атомизации производных бензола и пиридина. Рассмотрим разности энергий диссоциации связей в соединениях бензола и пиридина с различными группами: бензол—пиридин; толуол—4-метилпиридин; бензойная кислота—4-пиридинкарбоновая кислота; метилбензоат—4-метилпиридинкарбоксилат (метилэфир 4-пиридинкарбоновой кислоты $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{COOCH}_3$); ацетофенон—4-пиридилацетон ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$); бензонитрил—4-нитрилпиридин, которые соответственно равны (в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) [4]:

$$D(\text{C}_\text{B}-\text{R}) - D(\text{C}_{4\text{Py}}-\text{R}) = \\ = +4.0; -0.8; +5.4; -3.3; -3.8; +6.7.$$

Эти величины находятся в пределах погрешности энтальпий образования радикалов, использованных при расчете величин D . Энергии диссоциации связей в производных бензола и 4-пиридила в пределах погрешности этих величин равны между собой. Таким образом, имеем

$$[E(\text{C}_\text{B}-\text{R}) + \epsilon_\text{ph} + \epsilon_\text{R}] - \\ - [E(\text{C}_{4\text{Py}}-\text{R}) + \epsilon_{4\text{Py}} + \epsilon_\text{R}] = \sim 0.$$

Это может произойти в том случае, когда энергии перестройки радикалов фенила ϵ_ph и пирида-4-ила $\epsilon_{4\text{Py}}$ одинаковы. Можно предположить, что величины СТЭС $E(\text{C}_\text{B}-\text{R})$ и $E(\text{C}_{4\text{Py}}-\text{R})$, а также энергии перестройки радикалов фенила и пирида-4-ила изменяются на одинаковые величины и синхронно, так что их разности остаются близкими к нулю.

Исследование разностным методом сумм СТЭС, входящих во фрагмент молекулы, превращающийся при распаде в радикал, показало постоянство этих величин независимо от природы соединений, также как для углеводородов. При этом энергии диссоциации связей между радикалами и соответствующими СТЭС могут изменяться в широких пределах в зависимости от связанных ими радикалов, также как указано выше для углеводородов. Это свойство величин $\sum E_\text{R}$ (сумм средних термодинамических связей в радикальных фрагментах молекул), а также такие характеристики как равенство нулю для ϵ атомов, постоянство значений ϵ и $D = E$ для двухатомных молекул, позволяет существенно расширить количество радикалов, для которых возможно рассчитывать ϵ и $\sum E_\text{R}$.

Для азидонитроароматических соединений вначале определяли энергии диссоциации связей $\text{R}-\text{N}_3$ (табл. 3). Далее решали совместно уравнения (1) для соединений, содержащих связи $\text{C}-\text{N}$, в предположении, что $E(\text{C}-\text{N})$ в различных молекулах могут быть близкими. Совместное решение уравнений (1) для фенилазида и анилина, а также фенилазида и фенилгидразина привели к

Таблица 3. Термодинамические характеристики азидосодержащих соединений (кДж · моль⁻¹)

Соединение	$\Delta_f H^\circ_{(cond)}$	$\Delta_{vap} H^\circ$	$\Delta_f H^\circ_{(g)}$	$D(C-N_3)$
I(l)	345.2 ± 2.5	44.8 ± 0.8	389.9 ± 3.4	362.3
II(l)	368.2 ± 1.2	48.1 ± 0.4	416.3 ± 1.7	205.8
III(cr)	486.2 ± 1.2	120.5 ± 1.2	606.7 ± 2.5	199.6
IV(l)	306.3 ± 5.4	46.0 ± 2.1	352.3 ± 6.2	286.6
V(l)	196.6 ± 2.9	56.5 ± 0.8	253.1 ± 3.8	270.3

Таблица 4. Энтальпии перестройки радикалов (кДж · моль⁻¹)

Радикал	ε	Радикал	ε
N [•] H ₂	59.3	C [•] F ₃	52.7
N ^{••} H	27.4	C ^{••} F ₂	-110.5
NH ₂ N [•] H	24.9	C ^{•••} F	-12.1
CH ₃ N [•] H	34.6	C [•] Cl ₃	-33.1
(CH ₃) ₂ N [•]	16.3	C ^{••} Cl ₂	-60.2
CH ₃ N [•] NO ₂	-36.8	C ^{•••} Cl	-29.9
(NO ₂) ₂ N [•]	-30.8	C [•] Br ₃	-27.4
NO ₂	0.0	C [•] I ₃	45.1
ONO ₂	0.0	C ₆ H ₅ [•]	0.0
(NO ₂) ₃ C [•]	-16.3	Pyrid-4-yl	0.0
(NO ₂) ₂ C ^{••}	34.5	Pyrid-3-yl	-4.0
NO ₂ C ^{•••}	24.2	Pyrid-2-yl	-33.0
NO ₂ C [•] H ₂	23.5	BPh-4-yl	0.0
(NO ₂) ₂ [•] CH	1.2	BPhO-4-yl	0.0
(NO ₂) ₃ CC [•] (NO ₂) ₂	-49.5	C ₆ H ₅ O [•]	-100.8
HO [•]	33.6	(N=NC ₆ H ₅) [•]	-54.8
HOO [•]	-34.5	C ₆ H ₅ CH ₂ [•]	-40.5
CH ₃ O [•]	-23.2	(C ₆ H ₅) ₃ C [•]	-85.4
C ₂ H ₅ O [•]	-24.1	CH ₃ (NO ₂) ₂ C [•]	-8.5
HO [•] C [•] H ₂	-13.7	C ₆ H ₅ C [•] HNO ₂	-27.0
N ₃ [•]	0.0	4-NO ₂ C ₆ H ₄	-15.3
3-NO ₂ C ₆ H ₄	-10.0	2-CH ₃ -4-O ₂ C ₆ H ₃	15.5
3,5-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃	-9.2	3,5-(NO ₂) ₂ -4-H ₃ C ₆ H ₂	-14.7
2-CH ₃ C ₆ H ₄	9.6		

значениям энергии перестройки азидного радикала в -14.6 и 9.2 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$, соответственно. При совместном решении уравнений (1) для фенилгидразина и азобензола получено, что энергия перестройки азидного радикала равна нулю. Так как связь C—N в азобензоле по химической природе более близка к связи C—N в фенилазиде, чем соответствующие связи в анилине и фенилгидразине, то за энергию перестройки азидного радикала принята величина равная нулю [13]. Обозначения в табл. 3: соединение I — фенилазид $C_6H_5N_3$; соединение II — бензилазид $C_6H_5CH_2N_3$; соединение III — трифенилазидометан $(C_6H_5)_3CN_3$; соединение IV — тринитрометилазид $(NO_2)_3CN_3$; соединение V — 1-азидо-1,1-динитроэтан $CH_3(NO_2)_2CN_3$; (*l*) и (*cr*) — жидкое или кристаллическое стандартные состояния вещества; $\Delta_f H^\circ_{(cond)}$ — энтальпии образования соединений в конденсированном состоянии и $\Delta_{vap} H^\circ$ — энтальпии парообразования веществ.

Для сложных нитроароматических радикалов подбирали молекулы, которые делили на радикальные фрагменты, определяли в них величины E и далее по энтальпиям атомизации и значениям D рассчитывали ϵ (табл. 4). В табл. 4 приведены энергии перестройки фрагментов молекул в радикалы для соединений разных классов (для углеводородов — см. табл. 2).

Энергия перестройки радикала фенила дает возможность (впервые со времени проф. Ф.А. Кекуле) определить СТЭС в бензоле: $E(C-H) = 472.8$ и $E(C-C) = 448.1$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$. В пиридине связи C—H и C—C — такие же как в бензоле, а энергия связи C—N составляет 424.5 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$.

В работе для расчетов энергий перестройки радикалов и СТЭС использовали энтальпии образования радикалов из компиляции данных работы [3], а энтальпии образования соединений брали из справочника [14]. Для энтальпии образования радикала фенила использованы более поздние рекомендации работы [9], а энтальпии образования для нитропроизводных бензола взяты из обзора в работе [15].

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод расчета энергий перестройки радикалов на основе соотношений химической физики, позволяющий рассчитывать эти величины для радикалов углеводородов, полирадикалов и радикалов с гетероатомами.

2. Свойства энергий перестройки радикалов и выявленное постоянство средних термодинамических энергий связей фрагментов молекул, перестраивающихся в радикалы, позволяет существенно расширить количество радикалов, для которых возможна оценка энергии перестройки.

3. Определение величин энергий перестройки радикалов позволяет находить средние термодинамические энергии связей в молекулах, для которых известна общая энергетика соединения (энтальпия атомизации).

4. Энергии перестройки радикалов вместе с энтальпиями образования радикалов позволяют оценить энергии активации радикальных реакций, которые необходимо учитывать в термодинамических и кинетических расчетах.

5. Двойной разностный метод расчета позволяет оценивать энергии диссоциации связей, энтальпии образования радикалов и определять в гомологических рядах надежность термодинамических данных.

Работа выполнена в рамках госзадания ФАНО России (темы: 44.8, 0082-2016-0011, № АААА-А17-117040610346-5 и 49.23, 0082-2018-0004, № АААА-А18-118031590088-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семёнов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш. Термохимия органических свободных радикалов. М.: Наука, 2001.
3. Luo Y. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. Boca Raton, USA: CRC Press, 2007. P. 1655.
4. Мирошниченко Е.А., Орлов Ю.Д., Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н., Берлин А.А. // ДАН. 2015. Т. 465. № 3. С. 1.
5. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая химия. М.: Мир, 2001.
6. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 1. С. 3.
7. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 7. С. 29.
8. Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Туровцев Р.В., Орлов Ю.Д. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 7. С. 1188.
9. Stevens W.R., Ruscic B., Baer T. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 13134.
10. Мирошниченко Е.А., Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н., Берлин А.А. // ДАН. 2014. Т. 456. № 6. С. 1.
11. Мирошниченко Е.А., Пащенко Л.Л., Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н., Берлин А.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 1977.
12. Druzhinina A.I., Pimenova S.M., Lukyanova V.A. // J. Chem. Thermodyn. 2017. V. 105. P. 312.
13. Мирошниченко Е.А., Матюшин Ю.Н., Конькова Т.С., Орлов Ю.Д., Берлин А.А. // ДАН. 2017. Т. 477. № 4. С. 429.
14. Pedley J.B. Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds. V. 1. Texas, USA: Thermodynamic Research Center, 1994. P. 209.
15. Suntsova M.A., Dorofeeva O.V. // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. № 1. P. 313.