

УДК 536.722:541.124.7:541.57:547.232

ЭНЕРГИИ ПЕРЕСТРОЙКИ ЦИКЛИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ

© 2022 г. Е. А. Мирошниченко^{1*}, Т. С. Конькова¹, Ю. Н. Матюшин¹,
А. Б. Воробьев¹, Я. О. Иноземцев¹, А. В. Иноземцев¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия

*E-mail: eamir02@mail.ru

Поступила в редакцию 25.07.2022;
после доработки 14.09.2022;
принята в печать 20.09.2022

На основе величин энтальпий образования циклических и полициклических соединений, их радикалов в газовой фазе и энергий связей в алифатических алканах определены энергии перестройки радикалов от циклопропана ($\epsilon = 34.5$ кДж · моль⁻¹) до циклододекана ($\epsilon = -0.5$ кДж · моль⁻¹), а также радикалов адамантана (адамантан-1-ил, C₁₀H₁₅[•], $\epsilon = 6.5$ кДж · моль⁻¹), кубана (кубан-1-ил, C₈H₇[•], $\epsilon = 78.9$ кДж · моль⁻¹) и других полициклических соединений.

Ключевые слова: энтальпии образования и атомизации, радикалы циклических углеводородов, энергии перестройки радикалов.

DOI: 10.31857/S0207401X22120135

Радикалы являются важнейшими промежуточными соединениями в процессах химических реакций, однако исследование этих короткоживущих соединений чрезвычайно затруднено из-за их высокой реакционной способности. При описании последовательности химических превращений (при синтезе или распаде соединений) пути их протекания зависят, в первую очередь, от энергетических свойств (энтальпий образования) радикалов. Измерение величин энтальпий образования радикалов экспериментальными калориметрическими методами (кроме стабильных радикалов) невозможно, и обычно их оценивают на основе различных косвенных кинетических методов или с помощью термодинамических расчетов. Однако определение энтальпий образования радикалов дополнительно осложняется тем обстоятельством, что по модели Н.Н. Семёнова [1] распад молекулы R₁R₂ по связи R₁–R₂ состоит из разделения фрагментов R₁ и R₂ и превращения их

в радикалы R₁[•] и R₂[•]: R₁R₂ → R₁–R₂ + ϵ = R₁[•] + R₂[•], где R₁ и R₂ – фрагменты молекул, ϵ – возможная величина изменения энергий фрагментов молекул при переходе их в радикалы (энергия перестройки радикалов), а R₁[•] и R₂[•] – радикалы, на которые распадается исследуемое соединение. Длительное время после выхода работы [1] предполагалось, что величины ϵ для радикалов равны нулю или не превышают погрешности энтальпий образования радикалов. Современные данные по

энтальпиям образования веществ, радикалов и по энергиям диссоциации связей $D(R_1-R_2)$ и прочностям связей $E(R_1-R_2)$ (средним термодинамическим энергиям связей) [2, 3] позволяют определять величины ϵ , используя соотношение $D(R_1-R_2) = E(R_1-R_2) + \epsilon_{R_1} + \epsilon_{R_2}$ и формулы химической физики, связывающие энтальпии атомизации, энтальпии образования атомов, веществ, радикалов с энергиями связей. При расчетах величин ϵ используются значения энергий перестройки ϵ , которые зависят только от вида радикала R[•], а для одноатомных фрагментов молекул энергия перестройки равна нулю. Для двухатомных молекул энергии диссоциации связей совпадают со средними термодинамическими энергиями связей $D(R_1-R_2) \equiv E(R_1-R_2)$. Для расчета величин ϵ в энтальпию атомизации $\Delta_{at}H$, вместо величины $E(R_1-R_2)$, вводили ее выражение через энергию диссоциации связи

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

Суммы энергий связей во фрагментах молекул, $\sum E_{R_1}$ и $\sum E_{R_2}$ необходимые для расчетов, являются величинами постоянными и не зависят от

Таблица 1. Значения средних термохимических энергий связей C_i-H в предельных алканах

i	E_i , кДж · моль ⁻¹
0	415.8
1	415.8
2	410.3
3	403.1

Таблица 2. Значения средних термохимических энергий связей C_i-C_j в предельных алканах

i	E_i , кДж · моль ⁻¹			
	$j=1$	$j=2$	$j=3$	$j=4$
1	330.6	342.0	345.2	344.4
2		353.4	355.4	350.8
3			350.4	342.5
4				329.8

Таблица 3. Значения энергии напряжения E_n , энергии связей $E(C_2'-C_2')$, энергии перестройки радикалов ϵ циклических углеводородов

Углеводород	E_n , кДж · моль ⁻¹	$E(C_2'-C_2')$, кДж · моль ⁻¹	ϵ , кДж · моль ⁻¹
Циклопропан	117.1	314.2	34.5
Циклобутан	112.9	325.2	6.8
Циклопентан	30.1	347.4	-10.1
Циклогексан	4.4	352.7	6.4
Циклогептан	31.2	348.9	-23.7
Циклооктан	54.4	346.6	-16.9
Циклононан	59.0	346.8	-7.2
Циклодекан	59.0	347.5	-5.7
Циклоундекан	54.9	348.4	-5.3
Циклододекан	25.4	351.3	-0.5

того, какой молекуле они соответствуют. В этом можно убедиться, например, после преобразования уравнения для энтальпии атомизации соединения $CaHbOcNd$. Тогда получим

$$\begin{aligned} \Delta_{at}H &= a(\Delta_f H_C^\circ) + b(\Delta_f H_H^\circ) + c(\Delta_f H_O^\circ) + \\ &+ d(\Delta_f H_N^\circ) + \Delta_f H_{R_1}^\circ + \Delta_f H_{R_2}^\circ + \Delta_f H_{R_1 R_2}^\circ = \\ &= \Sigma E_{R_1} + \Sigma E_{R_2} + \Delta_f H_{R_1}^\circ + \Delta_f H_{R_2}^\circ - \\ &- \Delta_f H_{R_1 R_2}^\circ - \epsilon_{R_1} - \epsilon_{R_2}. \end{aligned} \quad (2)$$

После преобразования (2) получается уравнение

$$\begin{aligned} a(\Delta_f H_C^\circ) + b(\Delta_f H_H^\circ) + c(\Delta_f H_O^\circ) + d(\Delta_f H_N^\circ) = \\ = \Sigma E_{R_1} + \Sigma E_{R_2} + \Delta_f H_{R_1}^\circ + \Delta_f H_{R_2}^\circ - \epsilon_{R_1} - \epsilon_{R_2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Из (3) следует, что сумма $\Sigma E_{R_1} + \Sigma E_{R_2}$ состоит только из постоянных величин, относящихся к R_1 и R_2 :

$$\begin{aligned} \Sigma E_{R_1} + \Sigma E_{R_2} &= a(\Delta_f H_C^\circ) + b(\Delta_f H_H^\circ) + c(\Delta_f H_O^\circ) + \\ &+ d(\Delta_f H_N^\circ) - (\Delta_f H_{R_1}^\circ + \Delta_f H_{R_2}^\circ) + (\epsilon_{R_1} + \epsilon_{R_2}). \end{aligned} \quad (4)$$

Например, рассчитанная сумма энергий связей для фрагмента фенила равна $\Sigma E_{C_6H_5} = (5052.83 \pm \pm 0.03)$ кДж · моль⁻¹, для чего используются термохимические данные из различных по химическим свойствам веществ: C_6H_6 , $C_6H_5CH_3$, C_6H_5OH , $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5NH_2$, C_6H_5COOH , $C_6H_5C_6H_5$, C_6H_5I , C_6H_5Br , C_6H_5Cl , C_6H_5F . Энтальпии образования этих соединений взяты из [4], атомов и радикалов — из [5], а радикала фенила $C_6H_5^\bullet$ — из [6]: (337.2 ± 1.3) кДж · моль⁻¹.

Для примера оценим энергетические свойства циклопропана и энергию перестройки радикала циклопропила. Энтальпия образования циклопропана в газовой фазе составляет $(53.3 \pm \pm 0.5)$ кДж · моль⁻¹ [4], а радикала циклопропила — (279.9 ± 10.5) кДж · моль⁻¹ [5]. Энтальпия атомизации циклопропана равна 3404.9 кДж · моль⁻¹. Используя данные табл. 1, 2 [7], определяем энергию напряжения циклопропана E_n относительно суммы углеводородных связей из этих таблиц (относительно энтальпий атомизации соответствующих алканов), которая равна $E_n = 117.1$ кДж · моль⁻¹. Из данных табл. 1, 2 по энергии связи $E(C_2-H)$ в предельных углеводородах можно оценить энергии связей $E(C_2'-C_2')$ в циклопропане: 314.2 кДж · моль⁻¹. Исходя из величин энтальпий образования радикала циклопропила, водорода и пропана, получаем значение энергии диссоциации связи $D(C_3H_5-H)$, равное 444.8 кДж · моль⁻¹, а энергия перестройки радикала циклопропила равна 34.5 кДж · моль⁻¹. Аналогичным образом получены данные по энергетическим свойствам циклических углеводородов (табл. 3).

Одним из наиболее эффективных способов вычисления значений E и ϵ является совместный их расчет для связей с одинаковым ближайшим окружением, для которых реально предположить близость величин энергии связей E . Этот способ мы использовали при расчете энергии перестройки азидного радикала [8].

В качестве примера определения энергий перестройки радикалов каркасных соединений на основе совместного расчета можно привести расчеты значений ϵ радикалов адамантила-1 и адамантила-2. Довольно прост расчет для адамантила-2, когда для оценки ϵ можно сопоставить величину $E(C_2-H)$ из табл. 1, 2 ($410.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) с величиной энергии диссоциации связи $D(C_2-H)$ в адамантане, рассчитанной по уравнению (1) из энтальпий образования адамантила-2 ($61.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [5]), атома водорода ($(217.998 \pm 0.006) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [5]) и адамантана ($(-132.3 \pm 2.2) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [9]) в газовой фазе. При такой оценке энергия перестройки радикала адамантила-2 равна $1.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Для расчета энергии перестройки адамантила-2 можно выбрать радикал циклогексила и молекулу циклогексана и, исходя из данных по их энтальпиям образования (для циклогексана и циклогексила — это (-123.4 ± 0.8) [4] и $(75.3 \pm 6.3) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [5] соответственно) и используя данные табл. 1, 2 ($E(C_2-C_2) = 353.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), из значения энтальпии атомизации находим $E(C_2-H) = 409.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в циклогексане при энергии диссоциации $D(C_2-H) 416.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и получаем для циклогексила $\epsilon = 6.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Энергия диссоциации $D(C_2-H)$ в адамантане составляет $412.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Принимая одинаковыми величины $E(C_2-H)$ в циклогексане ($409.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и адамантане, получаем для адамантила-2 равной $\epsilon = 2.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Для расчета величины ϵ адамантила-1 также можно использовать два варианта. Вначале сопоставим энергию диссоциации связи $D(C_3-H)$ в адамантане с величиной $E(C_3-H)$ для углеводородов из табл. 1, 2 ($403.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Величина $D(C_3-H)$ в адамантане, полученная из энтальпий образования адамантила-1 ($51.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [5]), атомарного водорода и адамантана составила $401.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Энергия перестройки радикала адамантила-1 получена равной $-1.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В другом варианте расчета адамантан сопоставляется со структурами, содержащими связи C_3-H . К сожалению, авторам неизвестны величины энтальпии образования циклических ненасыщенных структур со связями C_3-H и соответствующими радикалами при атоме $C_3^\bullet$, поэтому для сопоставления с адамантаном и радикалом адамантила-1 лучше всего использовать транс-октагидронафталин и его радикал в положении $C_3^\bullet$. Однако данные по энтальпии образования такого радикала в литературе отсутствуют. Для алкильных радикалов $C_3^\bullet$ можно сопоставить значения энтальпий образования 2-метилпропана ($(-134.2 \pm 0.6) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [4]) и радикала

Таблица 4. Значения энергии перестройки ϵ полициклических (каркасных) радикалов

Радикал	ϵ , кДж $\cdot$ моль $^{-1}$
Норборнил-1-ил (бицикло [2, 2, 1]гепт-1-ил), $C_7H_{11}^\bullet$	6.1
Кубан-1-ил, $C_8H_7^\bullet$	78.9
Бициклооктан-1-ил, $C_8H_{13}^\bullet$	6.1
Тетралин-1-ил (1,2,3,4-тетрагидронафталин-1-ил), $C_{10}H_{11}^\bullet$	8.2
Адамантан-1-ил, $C_{10}H_{15}^\bullet$	6.5
Адамантан-2-ил, $C_{10}H_{15}^\bullet$	2.2
Транс-октагидронафталин-1-ил, $C_{10}H_{17}^\bullet$	6.5

$(CH_3)_3C^\bullet$ ($(48 \pm 3) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [5]), разница между которыми составляет $182.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Для 2-метилбутана ($(-153.6 \pm 0.9) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [4]) и $(C_2H_5)(CH_3)_2C^\bullet$ ($29 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [5]) разница значений энтальпий образования составила $182.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Сопоставление энтальпий образования в газовой фазе адамантана ($(-132.3 \pm 2.2) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [9]) и адамантила-1 ($51.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [5]) дает разницу в энтальпиях образования в $183.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что близко к двум предыдущим величинам (они совпадают не только в пределах для погрешности радикалов, но даже в пределах для погрешности соединений из [4]). Если принять для бициклической структуры транс-октагидронафталина (декалина) разницу в энтальпиях образования этого соединения равной $(-182.1 \pm 2.3) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [4] и для соответствующего радикала принять эту разницу такой же, как и для адамантана и его радикала, то получим значение энтальпии образования транс-октагидронафталин-1-ила, равное $1.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Эта величина дает возможность определить энергию диссоциации связи $D(C_3-H)$ в транс-октагидронафталине равной $401.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Энергия связи $E(C_3-H)$ в транс-октагидронафталине, полученная из его энтальпии атомизации и энергий связей (по табл. 1, 2), равна $408.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Найденная из этих величин энергия перестройки радикала транс-октагидронафталин-1-ила составила $-6.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Если принять $E(C_3-H)$ в адамантане по величине такой же, как в транс-октагидронафталине ($408.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), то из $D(C_3-H) = 401.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в адамантане для адамантила-1 определяем $\epsilon = -6.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Эта величина, полученная для наиболее близкой по строению структуры, более предпочтительна,

чем предыдущая, хотя в пределах погрешности энтальпий образования радикалов они совпадают.

Аналогичным способом с использованием данных по энтальпиям образования соединений [4], их радикалов [5] и табл. 1, 2 были рассчитаны энергии перестройки ϵ ряда каркасных радикалов (табл. 4). Из величин энергий перестройки радикалов каркасных структур можно заключить, что образование радикалов при атомах углерода C_2 и C_3 несколько снижает энергетику радикалов относительно углеводородных радикалов, а появление радикальной частицы в кубане и соответствующая перестройка межатомных связей значительно напрягают каркас кубана и увеличивают энергетику его радикала.

Работа выполнена по теме госзадания (регистрационный номер ААА-А21-121011990037-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семёнов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. Каранетьянец М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. М.: Высш. шк., 1970.
3. Коттрелл Т.Л. Прочность химических связей. М.: Изд-во иностр. лит., 1956.
4. Pedley J.B. Thermochemical data and structures of organic compounds. TRC data ser. V. 1. College Station, TX, USA: Thermodynamic Research Center. Texas, 1994.
5. Luo Y. Comprehensive handbook of chemical bond energies. Boca Raton—London—New York: CRC Press, 2007; <https://doi.org/10.1201/9781420007282>
6. Stevens W.R., Ruscic B., Baer T. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114(50). P. 13134; <https://doi.org/10.1021/jp107561s>
7. Мирошниченко Е.А., Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19030051>
8. Мирошниченко Е.А., Матюшин Ю.Н., Конькова Т.С., Орлов Ю.Д., Берлин А.А. // ДАН. 2017. Т. 477. № 4. С. 429; <https://doi.org/10.7868/S0869565217340096>
9. Emel'yanenko V.N., Nagrimanov R.N., Solomonov B.N., Verevkin S.P. // J. Chem. Thermodyn. 2016. V. 101. P. 130.