

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 536.722:541.124.7:541.57:547.232

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИНА

© 2022 г. Е. А. Мирошниченко^{1*}, Т. С. Конькова¹, Ю. Н. Матюшин¹,
А. Б. Воробьев¹, Я. О. Иноземцев¹, А. В. Иноземцев¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: eamir02@mail.ru

Поступила в редакцию 13.04.2021;

после доработки 17.08.2021;

принята в печать 20.08.2021

Объекты данного исследования — нитропроизводные нафталина, из которых только для 1-нитронафталина имелись экспериментально определенные разными исследователями энтальпии образования в газовой фазе. На основе метода “двойной разности” рассчитаны энтальпии образования радикалов нафтил-1 и нафтил-2, которые использованы для корректировки энтальпий образования 1- и 2-нитронафталина и других производных 1- и 2-нафталина. Энергии диссоциации связей $D(C-NO_2)$ в 1- и 2-нитронафталине, рассчитаны на основе полученных данных. В нитробензоле значение этой связи совпадает с аналогичной величиной в 1- и 2-нитронафталине. Совместный расчет энергий связей C—H и C—C в нафталине и бензоле (по энтальпиям атомизации) показал, что значения их одинаковы. Это позволило оценить энергию перестройки радикалов нафталина равной нулю.

Ключевые слова: ароматические соединения, энтальпии образования производных 1- и 2-нафталинов, энтальпия образования радикалов, энергии перестройки радикалов, метод “двойной” разности, энергии диссоциации связей.

DOI: 10.31857/S0207401X22040057

Энтальпии образования нитропроизводных нафталина интересны с точки зрения определения изменений энергетики нитросоединений при переходе в пределах гомологического ряда конденсированных углеводородов. Из литературных данных известны две величины энтальпии образования 1-нитронафталина: 111.2 ± 5.3 [1] и $145.0 \pm \pm 1.9$ кДж · моль⁻¹ [2, 3]. Так как разность между этими величинами (34 кДж · моль⁻¹) значительно превосходит погрешности экспериментальных величин, то необходимо выполнить подробный анализ имеющихся данных.

В справочнике [1] приведено значение энтальпии образования 1-нитронафталина, полученное французскими исследователями — специалистами по термохимии взрывчатых веществ и порохов. Другое значение известно из работы [2], представленной португальскими термохимиками. Аппаратура последних явно лучше, чем калориметры французских ученых, и у авторов накоплен определенный опыт по сжиганию взрывчатых веществ (ВВ) и компонентов порохов. Как показали дальнейшие исследования, их данные по энтальпиям образования соединений с explosофорными группами (NO₂, ONO₂, NNO₂, N₃ и др.), обычно не слишком отличаются от современных исследований этих специфических веществ.

В работе [2] обращает на себя внимание тот факт, что вес навесок бензойной кислоты при калибровке калориметра сжигания, а также исследуемых веществ, определяется по анализу продуктов сгорания на CO₂. При сжигании твердых и жидких соединений в других термохимических центрах массу навесок определяют взвешиванием таблеток или капсул с жидким продуктом, а анализ продуктов сгорания на CO₂ используют для контроля полноты сгорания навески. Опыт сжигания бензойной кислоты на семинарах-презентациях калориметров разных производителей во ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева показывает следующее. При сжигании бензойной кислоты на различных калориметрических установках как в кварцевых, так и в металлических тиглях, на дне тиглей образуется небольшой “мазок” сажи. Его масса зависит только от массы и теплопроводности тигля. Если при этом навеску бензойной кислоты определять по анализу продуктов сгорания на CO₂ после опыта, то это неизбежно приведет к завышению энергетического эквивалента калориметра. Некоторая часть бензойной кислоты распадается только до сажи (с положительным тепловым эффектом), но эта часть энергии превращения навески не фиксируется взвешиванием CO₂ после опыта. Если эксперименты по калиб-

ровке выполнять в обычном режиме (по взвешиванию таблетки бензойной кислоты), то последовательное сжигание 7–8 таблеток при калибровке на порядок снижает эффект от недогорания, так как величина “мазка” примерно сохраняется в каждом опыте, поскольку определяется массой и теплопроводностью тигля.

Горение углеводородов протекает через стадии плавления, испарения из расплавленного слоя и смешения с кислородом в факеле пламени [4]. Вещества с explosофорными группами сгорают не так, как “обычные” углеводороды. Энергии активации термораспада веществ с explosофорными группами в два и более раз меньше, чем у “обычных” углеводородов, поэтому их горение протекает с разложением вещества внутри навески (таблетки) и вбрасыванием в зону факела пламени мелких частичек соединения [4]. Вследствие этого вещества с explosофорными группами на любых поверхностях сгорают более полно, чем углеводородные соединения. В таком случае величины и энергии сгорания веществ с explosофорными группами оказываются несколько завышенными по сравнению с “обычными” углеводородами, сгорающими аналогично бензойной кислоте.

Основным методом проверки достоверности экспериментальных данных является сопоставление их с расчетными величинами. Современные методы расчета энтальпий образования/сгорания или атомизации по вкладам связей, групп, а также квантовохимические методы дают хорошее совпадение с экспериментом в случаях достаточно развитых схем или удачного масштабирования квантовохимических параметров (“scaling”). К сожалению, вклады отдельных связей, групп или квантовохимических параметров в энтальпии образования, сгорания или атомизации зависят от места использованного “реперного” вещества в гомологическом ряду. Первые члены ряда дают, как правило, заметно отличающиеся величины вкладов специфических групп (ОН, NH₂, NO₂ и др.) в термодимические свойства по сравнению с последующими соединениями. Объектами термодимического исследования обычно являются первые члены гомологических рядов, поэтому проверить современными расчетными методами надежность экспериментальных данных часто возможно только с неизвестной погрешностью. В тоже время в качестве опорной величины для расчета можно использовать энтальпию образования соответствующего радикала, которая является величиной, не зависящей от того, из реакции каких веществ она была получена. Если имеются данные хотя бы для двух гомологов, то совпадение или различие в величине энтальпий образования радикала позволяет оценить достоверность полученных величин относительно друг друга. Так как одно из веществ оказывается более исследованным, например, первый член гомологического ря-

да, то становится очевидным необходимость дополнительного исследования другого гомолога.

В случае 1-нитронафталина точное совпадение значений энтальпии в работах [2, 3] показывает, что в качестве энтальпии “реперного” вещества для масштабирования в работе [3] была выбрана экспериментальная величина энтальпии образования 1-нитронафталина из работы [2]. В противном случае величины в работах [2, 3] хотя бы немного отличались, так как любые данные имеют свою специфическую погрешность и совпадают только при использовании одного источника.

В работах [5–8] подробно описана процедура использования величин энтальпий образования радикалов для определения надежности экспериментальных данных, в том числе для ароматических соединений. В данном случае это — радикалы нафтил-1 и нафтил-2. К сожалению, данные разных источников по этим радикалам хотя и совпадают в пределах погрешности, но отличаются по порядку расположения величин (кДж · моль⁻¹): нафтил-1 — 400.4 [9] и 401.7 ± 5.4 [10]; нафтил-2 — 403.1 [9] и 400.4 ± 5.9 [10].

Для уточнения значений энтальпии образования нафтильных радикалов применен метод “двойной разности” расчета энтальпий образования радикалов. Метод основан на использовании величины энтальпии образования наиболее изученного радикала в гомологическом ряду, а также энтальпий образования в газовой фазе соединений данного гомологического ряда. Методика расчетов подробно изложена в наших работах [5–8, 11], поэтому здесь приведены только ключевые элементы расчета.

Основу расчета составляет уравнение, связывающее энергию диссоциации связи с энтальпиями образования радикалов и энтальпиями образования соединений в газовой фазе:

$$D(R_1 - R_2) = \Delta_f H^\circ R_1^\bullet + \Delta_f H^\circ R_2^\bullet - \Delta_f H^\circ (R_1 R_2)_{(g)}, \quad (1)$$

где $D(R_1 - R_2)$ — энергия диссоциации связи между радикалами $R_1^\bullet$ и $R_2^\bullet$, $\Delta_f H^\circ R_1^\bullet$ и $\Delta_f H^\circ R_2^\bullet$ — энтальпии образования радикалов $R_1^\bullet$ и $R_2^\bullet$; $\Delta_f H^\circ (R_1 R_2)_{(g)}$ — энтальпия образования соединения в газовой фазе.

При реализации метода “двойной разности” вначале определяется разность энтальпий атомизации двух веществ (“исследуемого” и “вспомогательного”), $P(R)$, содержащих “исследуемый” радикал R с двумя какими-либо алифатическими радикалами R_1 и R_2 . Далее записывается выражение для разности энтальпий атомизации хорошо известных соединений $P(R_3)$, имеющих радикал R_3 (гомологический с “исследуемым”, в данном случае фенил) с известной энтальпией образова-

ния и два таких же радикала R_1 и R_2 , как в предыдущих веществах:

$$P(R) = \Delta_{at}H(RR_1) - \Delta_{at}H(RR_2), \quad (2)$$

$$P(R_3) = \Delta_{at}H(R_3R_1) - \Delta_{at}H(R_3R_2).$$

Вспомогательные радикалы R_1 и R_2 , по возможности, выбираются с небольшой погрешностью энтальпии образования (H , CH_3 , OH , $COOH$, Cl , NH_2 , NO_2 и др.) для минимизации общей погрешности расчета, а у радикала R_3 — связи ближайшего окружения с радикалами R_1 и R_2 такие же, как и у “исследуемого” радикала R . В следующем шаге записываем разность величин $P(R)$ и $P(R_3)$ в виде энергий диссоциации связей, и по уравнению (1) определяем энтальпию образования “исследуемого” радикала.

В качестве “реперного” радикала для нафталина использован радикал фенил, энтальпия образования которого равна 337.2 ± 1.3 кДж · моль⁻¹ [12]. Для радикалов нафтил-1 и нафтил-2 в качестве “вспомогательных” веществ использованы: нафталин, метилнафталины, нафтолы, гидроксинафталины, хлорнафталины и карбоксинафталины, а в качестве “реперных” пар — бензол и соответствующие производные: толуол, анилин, фенол, хлорбензол и бензойная кислота. Энтальпии образования этих соединений в газовой фазе взяты из работ [1, 13, 14]; энтальпии образования радикалов — из обзорной работы [10]. Определение средней величины энтальпии образования радикалов и ее погрешности выполнено по рекомендациям ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева [15].

Для энтальпии образования радикалов нафтил-1 и нафтила-2 получены одинаковые величины: 405.0 ± 0.7 кДж · моль⁻¹, а с учетом погрешности энтальпии образования фенила они составляют 405.0 ± 2.0 кДж · моль⁻¹. Энтальпия образования 1-нитронафталина с использованием приведенной энтальпии образования радикала (405 кДж · моль⁻¹) определена как 133 ± 2.0 кДж · моль⁻¹ (вместо известных из литературных источников 111.2 и 145 кДж · моль⁻¹). Энтальпия образования 2-нитронафталина получена равной также 133 ± 2.0 кДж · моль⁻¹ (в работе [2] приведена расчетная величина 129.8 кДж · моль⁻¹). В качестве “реперного” вещества использовали нитробензол.

Рассчитаны энтальпии образования в газовой фазе для производных нафталина после коррекции с энтальпией образования радикалов. Они составили (кДж · моль⁻¹): 1-метилнафталин — 118.4 ± 2.0 (115.5 ± 1.5); 1-хлорнафталин — 120.0 ± 2.0 (119.8 ± 9.7); 1-нафтиламин — 154.8 ± 2.0 (157.6 ± 6.8); 1-гидроксинафталин — -28.6 ± 2.0 (-30.4 ± 1.6); 1-карбоксинафталиновая кислота — -226.2 ± 2.0 (-223.1 ± 1.0); 2-метилнафталин — 118.4 ± 2.0

(115.9 ± 2.0); 2-хлорнафталин — 120.0 ± 2.0 (137.4 ± 10.2); 2-нафтиламин — 154.8 ± 2.0 (133.8 ± 4.9); 2-гидроксинафталин — -28.6 ± 2.0 (-29.9 ± 1.7); 2-карбоксинафталиновая кислота — -226.3 ± 2 (-232.5 ± 1.6). В скобках приведены данные из справочника [1]. В расчетах использованы данные для следующих производных бензола: бензол, толуол, хлорбензол, фениламин, фенол и бензойная кислота [1].

В качестве погрешности данных литературных источников авторы использовали среднеквадратические погрешности калориметрических экспериментов, поэтому приведенные величины свидетельствуют только о том, насколько работоспособен калориметр и отработана методика измерений соответствующего класса веществ. Поэтому наиболее значительные погрешности получаются для хлорсодержащих соединений, для которых необходим сложный анализ продуктов горения. Методика определения содержания основного компонента в исследуемом образце по кривым плавления/кристаллизации измерений в настоящее время в калориметрических центрах применяется при измерениях низкотемпературной теплоемкости, а также в центрах производства стандартной бензойной кислоты.

Энтальпии образования радикалов позволили определить по уравнению (1) энергии диссоциации связей $D(C-NO_2)$ в 1- и 2-нитронафталине, которые составили 306 ± 2.0 кДж · моль⁻¹. В нитробензоле эта величина равна 305.4 ± 1.3 кДж · моль⁻¹, что совпадает с аналогичной величиной в нитронафталинах.

Совместный расчет энергий связей $C-H$ и $C-S$ в нафталине и бензоле (по энтальпиям атомизации) показал, что значения их одинаковы. Это позволило оценить энергию перестройки радикалов нафталина равной нулю.

Научно-исследовательская работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания, тема 0082-2019-0006 “Фундаментальные исследования процессов превращения энергоемких материалов и разработка научных основ управления этими процессами”; номер госрегистрации ААААА 21-121011990037-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pedley J.B.* Thermochemical data and structures of organic compounds. V. 1. College Station, Texas, USA: Texas A & M University, 1994.
2. *Ribeiro da Silva M.A.V., Amaral L.M.P.F., Santos A.F.L.O.M. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2006. V. 38. № 6. P. 748; <https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.08.007>
3. *Suntsova M.A., Dorofeeva O.V.* // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. № 1. P. 313; <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00558>

4. *Андреев К.К.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966.
5. *Мирошниченко Е.А., Орлов Ю.Д., Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н., Берлин А.А.* // ДАН. 2015. Т. 465. № 3. С. 325;
<https://doi.org/10.1134/S0012501615110081>
6. *Мирошниченко Е.А., Пащенко Л.Л., Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н., Берлин А.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 1977;
<https://doi.org/10.1007/s11172-016-1539-0>
7. *Мирошниченко Е.А., Матюшин Ю.Н., Конькова Т.С., Орлов Ю.Д., Берлин А.А.* // ДАН. 2017. Т. 477. № 4. С. 429.
8. *Мирошниченко Е.А., Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н., Орлов Ю.Д., Пащенко Л.Л., Воробьев А.Б., Иноземцев А.В.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 3.
9. *Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш.* Термохимия органических свободных радикалов. М.: Наука, 2001.
10. *Luo Y.* Comprehensive handbook of chemical bond energies. Boca Raton—London—New York: CRC Press, 2007;
<https://doi.org/10.1201/9781420007282>
11. *Мирошниченко Е.А., Матюшин Ю.Н., Конькова Т.С., Орлов Ю.Д., Берлин А.А.* // ДАН. 2014. Т. 456. № 6. С. 673.
12. *Stevens W.R., Ruscic B., Baer T.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 50. P. 13134;
<https://doi.org/10.1021/jp107561s>
13. *Yagofarov M.I., Nagrimanov R.N., Ziganshin M.A., Solomonov B.N.* // J. Chem. Thermodyn. 2017. V. 116. P. 152;
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.09.006>
14. *Nagrimanov R.N., Samatov A.A., Buzyurov A.V. et al.* // Thermochim. Acta. 2018. V. 668. P. 152;
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.07.026>
15. *Олейник Б.Н.* Точная калориметрия. М.: Изд-во стандартов, 1973.