

УДК.536.722:541.124.7:541.57:547.232

DOI 10.26456/vtchem2022.1.7

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАДИКАЛОВ НАФТАЛИНА

Е.А. Мирошниченко¹, Е.М. Чернова², В.В. Туровцев³,
Т.С. Конькова¹, Ю.Д. Орлов², Ю.Н. Матюшин¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

²Тверской государственный университет, г. Тверь

³Тверской государственный медицинский университет, г. Тверь

Для определения энтальпий образования радикалов нафталина (нафтил-1 и нафтил-2) применили метод двойной разности. Получены для нафтил-1 и нафтил-2 одинаковые энтальпии образования $405,0 \pm 2,0$ кДж·моль⁻¹. Эти величины энтальпий образования радикалов нафтил-1 и нафтил-2 использовали для корректировки имеющихся энтальпий образования производных нафталина в газовой фазе. Энтальпии образования радикалов позволили рассчитать энергии диссоциации связей D(C – NO₂) в 1- и 2-нитронафталине, которая составила $306 \pm 2,0$ кДж·моль⁻¹. Для определения идентичности связей в нафталине и бензоле был выполнен квантово-химический расчет связевых параметров в нафталине и бензоле, которые практически совпадали, что позволило предположить идентичность соответствующих связей и оценить энергию перестройки радикалов нафталина в 0 кДж·моль⁻¹.

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

Целью работы является определение энтальпии образования и энергии перестройки радикалов нафталина на основе предложенного нами расчетного метода двойной разности, а также определение энергий связей в производных нафталина и корректировка энтальпий образования производных нафталина в соответствии с энтальпиями образования радикалов.

Данные разных источников по радикалам нафтил-1 и нафтил-2, хотя и совпадают в пределах погрешности, но отличаются по порядку расположения величин (кДж·моль⁻¹): нафтил-1 400,4 [1] и 401,7 ± 5,4[2]; нафтил-2 403,1 [1] и 400,4 ± 5,9 [2]. Очевидно, что требуется дополнительное исследование для уточнения этих величин.

Методика двойной разности для расчета энтальпии образования радикалов в гомологических рядах, связывающая энергии диссоциации связей с энтальпиями образования соединений и энтальпиями

образования радикалов изложена в работах [3–7]. Полученная величина энтальпии образования радикала позволяет далее прокорректировать имеющиеся данные для соединений – производных исследуемого радикала. В качестве первого гомолога для нафталинов использовали радикал фенил, энтальпия образования которого $337,2 \pm 1,3$ кДж·моль⁻¹ [8].

Для радикалов нафтила-1 и нафтила-2 в качестве вспомогательных веществ использовали нафталин, метилнафталины, нафтолы, гидроксинафталины, нитронафталины и карбоксинафталины, а в качестве “реперных” пар бензол и его соответствующие производные. Энтальпии образования этих соединений в газовой фазе приведены в работе [9], энтальпии образования вспомогательных радикалов из работы [2]. Для энтальпии образования радикалов нафтила-1 и нафтила-2 получены одинаковые величины $405,0 \pm 0,7$ кДж·моль⁻¹. С учетом погрешности энтальпии образования радикала фенила, энтальпия образования радикалов нафтила-1 и нафтила-2 составила $405,0 \pm 2,0$ кДж·моль⁻¹.

Энтальпии образования в газовой фазе для производных нафталина, после коррекции с энтальпией образования радикалов составили (кДж·моль⁻¹): 1-метилнафталин $118,4 \pm 2,0$ ($115,5 \pm 1,5$); 1-хлорнафталин $120,0 \pm 2,0$ ($119,8 \pm 9,7$); 1-нафтиламин $154,8 \pm 2,0$ ($157,6 \pm 6,8$); 1-гидроксинафталин $-28,6 \pm 2,0$ ($-30,4 \pm 1,6$); 1-карбоксинафталиновая кислота $-226,2 \pm 2,0$ ($-223,1 \pm 1,0$); 2-метилнафталин $118,4 \pm 2,0$ ($115,9 \pm 2,0$); 2-хлорнафталин $120,0 \pm 2,0$ ($137,4 \pm 10,2$); 2-нафтиламин $154,8 \pm 2,0$ ($133,8 \pm 4,9$); 2-гидроксинафталин $-28,6 \pm 2,0$ ($-29,9 \pm 1,7$); 2-карбоксинафталиновая кислота $-226,3 \pm 2$ ($-232,5 \pm 1,6$). В скобках приведены данные из работы [9]. В работах [5, 6] показано, что использование энтальпий образования радикалов можно эффективно использовать для определения надежности экспериментальных величин. Полученные энтальпии образования соединений в газовой фазе вместе с энтальпиями образования радикалов позволяют определять энергии диссоциации связей.

Представляет интерес рассмотреть соотношение энергий диссоциации связей в ароматических гомологах, нафталине и бензоле, с нитрогруппой. Энтальпия образования 1-нитронафталина в газовой фазе у разных авторов существенно отличаются ($111,2 \pm 5,3$ кДж·моль⁻¹ [9] и $145,0 \pm 1,9$ кДж·моль⁻¹ [10]). На основе энтальпии образования радикала нафтила-1 была определена энтальпия образования 1-нитронафталина $133 \pm 2,0$ кДж·моль⁻¹. Энтальпия образования в газовой фазе 2-нитронафталина составила также $133 \pm 2,0$ кДж·моль⁻¹. Анализ работы [10] показал, что её авторы использовали необычную методику определения навески твердых соединений в калибровочных и опытах по сжиганию веществ по анализу продуктов на CO₂. Анализ экспериментов

по сжиганию «обычных» органических веществ и соединений с «эксплозифорными» группами (NO_2 , ONO_2 , NNO_2 , N_3 и др.), имеющими энергии активации термораспада в 2 и более раз ниже, протекают неодинаково [11], что приводит к завышению энергетического эквивалента калориметра и увеличению энтальпий образования веществ с «эксплозифорными» группами.

Энергии диссоциации $D(\text{C} - \text{NO}_2)$ в 1- и 2-нитронафталине составили $306 \pm 2,0$ кДж·моль⁻¹. В нитробензоле эта связь равна $305,4 \pm 1,3$ кДж·моль⁻¹.

Представляет интерес сопоставление расчетных энергетических квантово-химических параметров нафталина и бензола. Согласно теореме Хоэнберга-Кона [12] свойства соединений являются функционалом распределения электронной плотности ($\rho(r)$). При этом, если соединения или их фрагменты имеют одинаковое электронное строение, то свойства таких соединений или фрагментов также одинаковы. Современные квантовые методы способны вычислить молекулярную $\rho(r)$ с высокой точностью, разделить $\rho(r)$ с помощью процедур «квантовой теории атомов в молекуле» (QTAIM [13]) на электронные бассейны ($\rho_\Omega(r)$) – «топологические» атомы (Ω) или группы атомов (R) – и на основе $\rho_\Omega(r)$ сопоставить каждому Ω физические характеристики. В рамках данного подхода нами выполнены соответствующие расчеты QTAIM характеристик нафталина и бензола, который является первым членом ряда полициклических ароматических соединений. Результаты расчетов – интегральные QTAIM-параметры атомных групп ($q(R)$ – заряд атомной группы, $E(R)$ – полная энергия атомной группы, $V(R)$ – объем атомной группы) – представлены в таблице, для групп $R = \text{C}$, 1-CH, 2-CH в нафталине, и $R = \text{CH}$ в бензоле.

Таблица
Интегральные параметры атомных групп нафталина и бензола

R	нафталин			бензол
	2-CH	1-CH	C	CH
q , а.е.	0,002	-0,002	0,000	0,00
$-E$, а.е.	38,718	38,726	38,125	38,723
V , Å ³	19,84	19,68	10,40	19,88

Исходя из рассчитанных QTAIM параметров критических точек связей C-H (электронная плотность, лапласиан, эллиптичность) и связевых путей (длина) можно так же предполагать тождественность этих связей в бензоле и нафталине. Таким образом, анализ электронного строения, подтверждает возможность использования в расчетном

методе «двойной разности» для замещенных нафталина в качестве реперных производных бензола.

Идентичность энергий связей C – H в бензоле и нафталине позволяет определить энергию перестройки радикалов нафтил -1 и нафтил-2 равной 0 (как в бензоле [4]).

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 государственной регистрации ААААА21-121011990037-8.

Acknowledgments

The research work was financially supported in part by the subsidy allocated by FRC CP RAS for the execution of the State Task on the topic 0082-2016-0011 «Fundamental studies of the processes of transformation of energy-containing materials and the development of scientific bases for controlling these processes» (State registration No. ААААА21-121011990037-8).

Список литературы

1. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш. Термохимия органических свободных радикалов. М.: Наука, 2001. 304с.
2. Luo Y. Comprehensive handbook of chemical bond energies. Boca Raton – London – New York: CRC Press; 2007. doi:10.1201/9781420007282
3. Мирошниченко Е.А., Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н., и др. Энтальпия образования радикала 3-метилфуразанила-4// Докл. Акад. Наук. 2014. Т. 456, № 6. С. 673 – 675. doi: 10.7868/S0869565214180145
4. Мирошниченко Е.А., Орлов Ю.Д., Конькова Т.С., и др. Энергетические характеристики химических связей и перестройки радикалов//Докл. Акад. Наук. 2015. Т. 465, №3. С. 325-328. doi: 10.7868/S086956521533018X
5. Мирошниченко Е. А., Пащенко Л. Л., Конькова Т. С., и др. Энтальпии образования и перестройки ароматических радикалов.//Изв. Акад. наук. Сер.хим. 2016. №8. С. 1977-1980. doi: 10.1007/s11172-016-1539-0.
6. Мирошниченко Е.А., Матюшин Ю.Н., Конькова Т.С., и др. Энергии перестройки радикалов азидонитроароматических соединений. //Докл. Акад. Наук. 2017. Т. 477, № 4. С. 429 – 432. doi: 10.7868/S0869565217340096
7. Мирошниченко Е.А., Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н., и др. Энергии перестройки радикалов. //Химическая физика. 2019. Т. 38. № 6. С. 3 – 8. doi: 10.1134/S02074001X19030051
8. Stevens W.R., Rustic B., Baer T. Heats of formation of C₆H₅•, C₆H₅⁺ and C₆H₅ NO by threshold photoelectron photoion and active thermochemical tables analysis// J. Phys. Chem. A. 2010. V.114. № 50. P. 13134-13145 doi: 10.1021/jp107561s.
9. Pedley J. B. Thermochemical data and structures of organic compounds. TRC data ser. – College Station. TX. USA: Thermodynamic Research Center. Texas. 1994. 729 p.

10. Ribeiro da Silva Manuel A. V., Amaral L. M. P. F., Santos A. F. L. O. M., et. al. Thermochemistry of nitronaphthalenes and nitroanthracenes// J. Chem. Thermodynamics. 2006. V. 38. № 6. P. 748–755. doi:10.1016/j.jct.2005.08.007.
11. Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. Наука, 1966.
12. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys.Rev.B. 1964. V. 136. № 3. P. 864-871. doi:10.1103/PhysRev.136.B864
13. Bader R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford: Oxford Univ. Press. 1990, 458 p.

Об авторах:

МИРОШНИЧЕНКО Евгений Александрович – доктор химических наук, главный научный сотрудник отдела Горения и взрыва, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва, e-mail: eamir02@mail.ru

ЧЕРНОВА Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, ведущий инженер базовой лаборатории общей физики, Тверской государственный университет, г. Тверь, e-mail: Chernova.EM@tversu.ru

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – доктор физико-математических наук, зав. кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверского государственного медицинского университета, г. Тверь, e-mail: Turovtsev.VV@tversu.ru.

КОНЬКОВА Татьяна Сергеевна – доктор химических наук, главный научный сотрудник отдела Горения и взрыва, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва, e-mail: taskon@mail.ru

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики, Тверской государственный университет, г. Тверь, e-mail: Orlov.YD@tversu.ru

МАТЮШИН Юрий Николаевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией Отдел Горения и взрыва, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва, ynm07@mail.ru

ENERGY CHARACTERISTICS OF NAPHTHALENE RADICALS

E.A. Miroshnichenko¹, E.M. Chernova², V.V. Turovtsev³,
T.S. Kon'kova¹, Yu.D. Orlov², Yu.N. Matushin¹

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow

²Tver State University, Tver

³Tver State Medical University, Tver

Abstract: The double difference method was used to determine the enthalpy of formation of naphthalene radicals (naphthyl-1 and naphthyl-2). The same formation enthalpy of $405,0 \pm 2,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ was obtained for naphthyl-1 and naphthyl-2. These values of the enthalpy of formation of naphthyl-1 and naphthyl-2 radicals were used to correct the existing enthalpy of formation of naphthalene in the gas phase. The enthalpy of radical formation allowed us to calculate the dissociation energies of D(C – NO₂) bonds in 1 – and 2-nitronaphthalene, which amounted to $306 \pm 2,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. To determine the identity of the bonds in naphthalene and benzene, a quantum chemical calculation of the binding parameters in naphthalene and benzene was performed, which practically coincided, which allowed us to assume the identity of the corresponding bonds and estimate the energy of the rearrangement of naphthalene radicals in $0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Keywords: *enthalpy of radical formation, double difference method, aromatic homologues, enthalpy of formation of derivatives of 1 – and 2-naphthalenes, radical rearrangement energies, bond dissociation energies.*