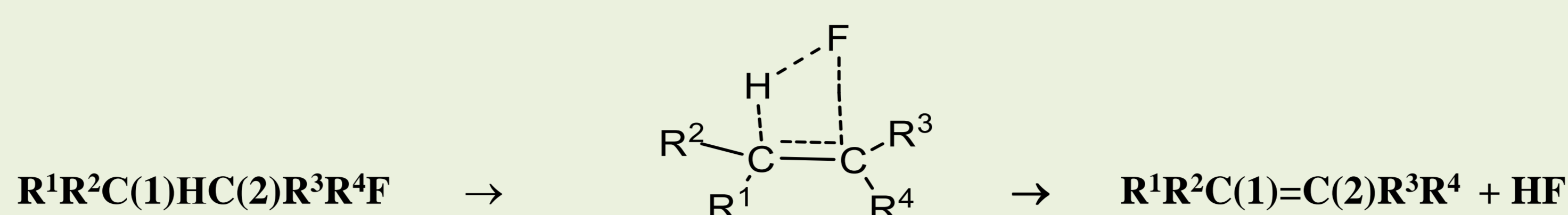


ПАРАБОЛИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОГЛАСОВАННОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА ФТОРАЛКАНОВ

Покидова Тамара Сергеевна, д.х.н., Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,
E- mail: pokidova@icp.ac.ru

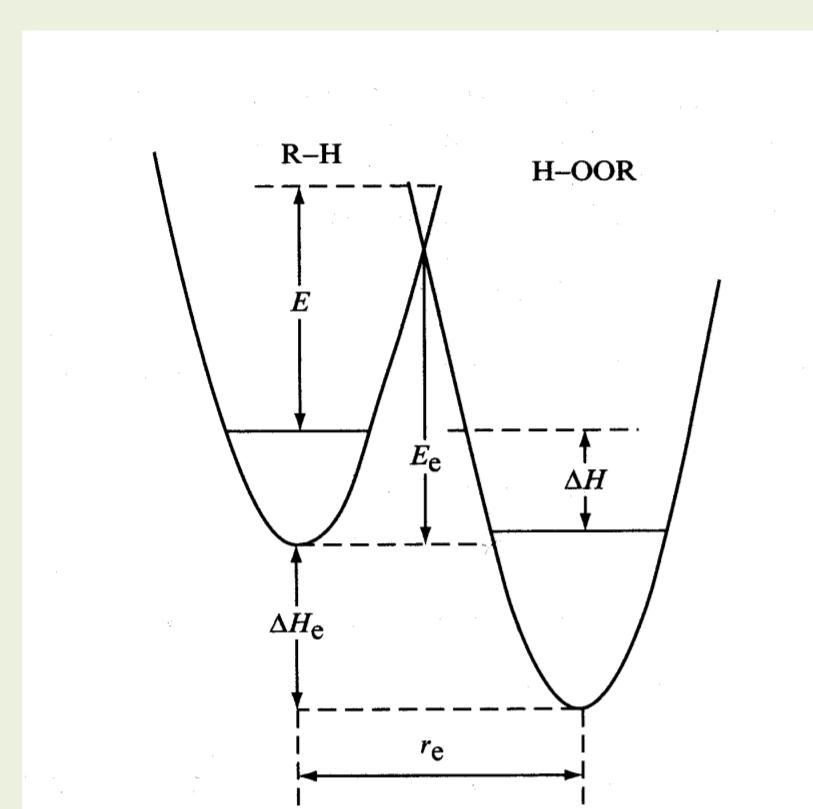


ВВЕДЕНИЕ

Газофазные реакции молекулярного распада фторалканов RF составляют важную область теоретической химии и химии атмосферы. Анализ, прогнозирование и моделирование таких процессов требует знания кинетических и термодинамических параметров многочисленных реакций, понимания взаимосвязи «структура соединения – реакционная способность». Для решения подобных задач хорошо зарекомендовал себя метод пересекающихся парабол (МПП).

МЕТОДИКА АНАЛИЗА И РАСЧЕТА

Основные параметры и уравнения МПП, характеризующие молекулярный распад RF при выборе ПС в виде C(1)...H...F:



Е.Т. Денисов, 1991
 $\text{RO}_2^* + \text{H-R} \rightarrow \text{ROO-H} + \text{R}^*$

$$\Delta H_e = \Delta H + 0.5hN_A(v_{C-H} - v_{H-F}),$$

$$E_e = E + 0.5hN_A v_{C-H} - 0.5RT,$$

$$k = n_{C-H} n_{C-F} A_0 \times (2RT/\pi E)^{1/2} \exp(-E/RT),$$

$$E = RT \{ \ln(n_{C-H} n_{C-F} A_0/k) + 0.5 \ln(2RT/\pi E) \},$$

$$br_e = \alpha(E_e - \Delta H_e)^{1/2} + E_e^{1/2}$$

$$E_{e0} = (br_e)^2 / (1 + \alpha^2) \quad (\text{при } \Delta H_e = 0)$$

$$E_e^{1/2} = B \times \{ 1 - \alpha [1 - \Delta H_e / B br_e]^{1/2} \},$$

$$\text{Где } B = br_e / (1 - \alpha^2), \text{ при } (br_e = \text{const})$$

Таблица 1. Значения параметров α , b_{H-F} , $0.5hN_A v_{C-H}$, $0.5hN_A v_{C-H}$, $0.5hN_A(v_{C-H} - v_{H-F})$ в кДж моль⁻¹ и $\lg(A_0/c^{-1})$

Соединение	α	$b_{H-F} \cdot 10^{-10}$	$0.5hN_A v_{C-H}$	$0.5hN_A (v_{C-H} - v_{H-F})$	$\lg(A_0/c^{-1})$
RF	0.695	53.89	17.4	-7.3	12.84 ± 0.20
CH ₂ =CF ₂	0.734	53.89	18.4	-6.3	12.84 ± 0.20

При сравнении значений параметра br_e , было выделено несколько групп реакций распада близких по структуре соединений (см. Табл. 2).

Таблица 2. Величины br_e , E_{e0} , $\Delta E_H/\Delta H_e$ и $0.23/(br_e)^2$ для разных групп молекулярного распада фторалканов.

Алкилфторид	br_e , (кДж/моль) ^{1/2}	E_{e0} , кДж/моль	ΔH_{max} , кДж/моль	$\Delta E_H/\Delta H_e$	$0.12/(br_e)^2 \times 10^4$
R ¹ CH ₂ CH ₂ F	25.61 ±	228.3 ±	466.0 ± 6.5	0.42	1.83
R ¹ - алкил	0.15	2.7			
R ¹ CH ₂ CHR ² F	24.93	216.3	436.5	0.42	1.93
R ¹ ,R ² - алкил					
R ¹ CH ₂ CR ² R ³ F	24.54	209.6	419.9	0.41	1.99
R ¹ ,R ² ,R ³ - алкил					
R ¹ CH ₂ CF _{3-n} H _n	26.01 ± 0.10	235.5 ± 1.8	484.1 ± 4.5	0.42	1.77
R ¹ - алкил, n = 0 или 1					
CH _m F _{3-m} CF _{3-n} H _n , при m=1 или 0, n=1 или 2, соответственно	26.62 ± 0.04	246.6 ± 0.8	518.4 ± 10.9	0.43	1.69
CH ₂ =CF ₂	27.88	258.5	561.1	0.45	1.68

РАСЧЕТ ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ И КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА И ОБРАЗОВАНИЯ ФТОРАЛКАНОВ.

Полученные в результате анализа экспериментальных данных параметры МПП α , br_e и A_0 , характеризующие группы реакций, позволили перейти к расчету энергий активации E и констант скорости k ряда неописанных ранее реакций согласованного распада и образования фторалканов, относящихся к этим группам. При этом, условие $\Delta H_e < \Delta H_{e,max}$ выполняется для всех приведенных реакций (см. табл.2). Результаты расчета некоторых из них представлены в табл.3. и табл.4.

Таблица 3. Рассчитанные кинетические и термодинамические параметры неописанных ранее реакции распада фторалканов,

Реакция	ΔH , кДж/моль	E , кДж/моль	k (1100 K), с ⁻¹
$br_e = 24.93 \text{ (кДж/моль)}^{1/2}$			
	21.8	209.5	2.59×10^2
	31.6	213.6	1.64×10^2
	-6.7	197.8	4.79×10^2
	20.7	209.2	2.68×10^2
	-15.6	194.3	7.09×10^2
	30.0	213.0	1.74×10^2

Таблица 4. Параметры реакций присоединения HF к алкенам.

Реакция	$-\Delta H$	E	k (1100 K)	K
	кДж/моль	кДж/моль	л/моль с	л/моль
CH ₂ =CH ₂ + HF → CH ₃ CH ₂ F	43.5	185.5	2.00×10^{-4}	2.9×10^{-6}
CH ₃ CH=CH ₂ + HF → CH ₃ CH ₂ CH ₂ F	32.2	196.8	5.66×10^{-5}	1.2×10^{-6}
(CH ₃) ₂ C=CH ₂ + HF → (CH ₃) ₂ CHCH ₂ F	21.8	200.7	3.66×10^{-5}	7.9×10^{-7}
(CH ₃) ₂ C=CH ₂ + HF → (CH ₃) ₃ CF	41.0	170.0	1.14×10^{-3}	7.5×10^{-7}
	21.8	187.7	1.56×10^{-4}	6.03×10^{-7}
	31.6	182.2	2.91×10^{-4}	1.8×10^{-6}

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ

Энтальпия реакции является одним из важных факторов. Реакции согласованного распада фторалканов **эндотермичны**. Вклад энтальпии реакции ΔH_e в энергию активации этой реакции (ΔE_H) определяется соотношением $\Delta E_H = E_e - E_{e0}$. При этом $\Delta E_H/\Delta H_e = 0.410 + 0.12\Delta H_e/(br_e)^2$ ($\alpha = 0.695$) составляет 41±46% от энтальпии ΔH_e (см. табл. 2). Для всех реакций распада с увеличением энтальпии увеличивается энергия активации (см. табл. 3).

Сродство к электрону или электроотрицательность атомов реакционного центра (EA) проявляет себя в реакциях согласованного распада фторалканов. Обусловлено это тем, что в ПС из-за сдвига электронной плотности от атома C к атому F возникает кулоновское притяжение, снижающее E_{e0} и облегчающее протекание реакции. Зависимость классического потенциального барьера термонейтральной реакции E_{e0} от электроотрицательности рвущейся R-F-связи носит линейный характер: $E_{e0}(\text{кДж/моль}) = 296 \pm 15 - (0.34 \pm 0.07) \times \Delta EA(R-F)$

Диполь-дипольное взаимодействие между диполями H(δ+)-F(δ-) и C(δ+)-R(δ-), возникающее в ПС при распаде соединений RR¹CHCH_{3-n}F_n, увеличивает энергию активации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

В рамках МПП проанализированы результаты эксперимента по реакциям согласованного молекулярного распада фторалканов RF на олефин и HF, рассчитаны кинетические параметры, позволяющие вычислять энергии активации (E) и константы скорости (k) таких реакций на основании энтальпии реакции и алгоритмов МПП. Для 8 реакций распада RF, параметры E и k найдены впервые. Установлены факторы, влияющие на E реакций распада RF. Оценены E и k обратных реакций присоединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семенов Н.Н. Избранные труды. Т. 3. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Наука, 2004. С. 499 с.
- Денисов Е.Т. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 10. С. 953.
- Denisov E.T., Denisova T.G., Pokidova T.S. Handbook of Free Radical Initiators. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, Inc., 2003. 879 p.
- Денисов Е.Т., Покидова Т.С. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 5. С. 415.
- Покидова Т.С., Денисов Е.Т. // Журнал физической химии. 2017. Т.91, N8.С.1256-1263.
- NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69. [Электронный ресурс]/Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- Александров И.В. // Теор. и эксперим. химия. 1976. Т. 12. С. 878.
- Luo Y.-R. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007. p. 9-71.