

УДК 539.194.01

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗЕЙ СН ВО ФТОРПРОИЗВОДНЫХ МЕТАНА, ЭТАНА, ЭТЕНА, ПРОПЕНА И БЕНЗОЛА© 2007 Л.А. Грибов¹, И.А. Новаков², А.И. Павлючко^{2*}, О.Ю. Шумовский²¹Институт геохимии и аналитической химии им В.И. Вернадского РАН, Москва²Волгоградский государственный технический университет

Статья поступила 24 апреля 2006 г.

С помощью спектроскопического и квантовохимического методов определена энергия диссоциации связей СН во фторпроизводных метана, этана, этена, пропена и бензола. Спектроскопические значения энергии диссоциации связей СН рассчитывали на основе фундаментальных полос поглощения в ангармоническом приближении вариационным методом с использованием Морзевско-ангармонического базиса. Квантовохимические вычисления производили с использованием базиса 6-311G(3df, 3pd)/V3LYP. Проведено обсуждение полученных закономерностей изменения значений энергии диссоциации связи СН при изменении структуры молекулы.

Ключевые слова: ангармонический расчет, энергия диссоциации связей, фторпроизводные, метан, этан, этен, пропен, бензол.

ВВЕДЕНИЕ

Фторсодержащие углеводороды являются практически важными соединениями, широко используемыми, например, при синтезе фторсодержащих полимеров. При характеристике термодинамических и реакционных свойств таких соединений представляет интерес знание важнейших их параметров, в частности, энергии диссоциации связей СН. Но систематические данные об этих величинах практически отсутствуют. Известные экспериментальные значения [1, 2] слишком скудны и не позволяют установить закономерности изменения энергии диссоциации связи СН при фторировании соединений. Кроме того, эти данные имеют очень большие погрешности (до 10—20 % от измеряемой величины) и сильно отличаются для различных экспериментальных методов.

В настоящее время квантовохимические методы по различным причинам, связанным в основном с погрешностью расчета радикалов, не обеспечивают точности расчетов, позволяющей оценить изменение энергии диссоциации связи различных соединений. Поэтому на протяжении нескольких десятков лет наблюдается устойчивый интерес к использованию спектроскопических методов определения энергии связей СН. С одной стороны, для многоатомных молекул в связи с прогрессом лазерной спектроскопии развивается метод определения энергии разрыва связи по границе схождения колебательных уровней энергии [3—5], подобно тому, как в первой половине XX века это делалось для определения энергии диссоциации связей двухатомных молекул [6].

Кроме того, развиваются методы определения энергии диссоциации связей СН по частотам их фундаментальных колебаний, так как они связаны между собой, хотя и достаточно сложным образом. Использование спектроскопического экспериментального материала сулит значительное расширение базы данных для определения энергии диссоциации связей, так как накоплен большой материал по спектрам различных соединений, и, кроме того, спектры соединений при необходимости достаточно просто регистрируются. В частности, развиваются методы, связан-

* E-mail: pavl@vstu.ru

ные с использованием эмпирических корреляций [7—10] между энергией диссоциации связей СН и соответствующими им частотами фундаментальных колебаний молекул и радикалов.

Авторами публикации на протяжении ряда лет развивается оригинальный подход [11—17], позволяющий производить ангармонический колебательный расчет энергии диссоциации связей СН по их частотам фундаментальных колебаний. В данной работе этот подход был использован для определения энергии диссоциации связей СН ряда фторсодержащих соединений. Для сравнения нами также были проведены квантовохимические вычисления данных величин с использованием базиса 6-311G(3df, 3pd)/B3LYP. Полученные величины сопоставлены с известными нам экспериментальными значениями.

При сравнении различных расчетных и экспериментальных данных следует иметь в виду то, что энергия диссоциации связи относится к классу так называемых нечетко определенных величин. Это связано с тем, что она равна разности энергий радикалов и исходной молекулы. Поэтому энергия диссоциации связи сильно зависит от того, в каком энергетическом состоянии находится исходная молекула и в каких энергетических состояниях оказываются полученные радикалы.

Кроме того, энергия диссоциации связи не может быть прямо определена и всегда определяется косвенно по другим непосредственно измеряемым экспериментальным величинам, например, по константе равновесия некоторой реакции. Поэтому получаемые значения существенно зависят от того, какую теорию использовали для установления взаимосвязи энергии диссоциации связи с непосредственно измеряемыми величинами, а также от личности исследователя [17], решающего, какая именно теория и в каком ее приближении должна быть использована. Все это приводит к тому, что нельзя ожидать хорошего согласия значений энергии диссоциации связи для различных экспериментальных и расчетных методов. В лучшем случае можно надеяться лишь на согласие тенденции изменения энергии диссоциации определенной связи в ряду молекул.

АНАЛИЗ ВЫЧИСЛЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗЕЙ

В соответствии с описанной в работах [11, 12] методикой нами были проведены спектроскопические вычисления энергии диссоциации связей СН во фторпроизводных метана (фторметан, 3-фторметан), этана (фторэтан, 1,1-дифторэтан), этена (фторэтен, 1,1-дифторэтен), пропена (3-фтор-1-пропен) и бензола (фторбензол, 1,2-дифторбензол, 1,3-дифторбензол, 1,4-дифторбензол, 1,2,4-трифторбензол, 1,3,5-трифторбензол, 1,2,3,4-тетрафторбензол, пентафторбензол).

Вычисленные и экспериментальные спектры некоторых соединений (фторметан, 1,1-дифторэтан, фторэтен и фторбензол) представлены на рисунке.

В табл. 1 приведены вычисленные спектроскопические и квантовохимические значения энергии диссоциации связей СН вышеназванных соединений. В этой же таблице даны известные экспериментальные значения энергии диссоциации связей СН из работ [1, 2]. Для сравнения приводятся также ранее найденные нами значения [13, 15, 16] для молекул метана, этана, этена, пропена и бензола.

При анализе полученных результатов прежде всего обращает на себя внимание то обстоятельство, что спектроскопические значения энергии диссоциации связей СН (далее $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$), как правило, увеличиваются при фторировании изученных соединений. В то же время квантовохимические значения энергии диссоциации связей СН (далее $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$), как правило, уменьшаются при замещении атомов водорода в группировке на атомы фтора. Обсуждение данного обстоятельства будет дано нами ниже.

При фторировании молекулы метана происходит рост $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ на 6,6 кДж/моль для фторметана и на 10,6 кДж/моль для 3-фторметана по сравнению с незамещенной молекулой. Согласно данным квантовохимического расчета, наблюдается уменьшение $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$ на 30,0 кДж/моль для фторметана и на 29,4 кДж/моль для 3-фторметана.

Энергия диссоциации связей СН (кДж/моль)

Молекула	$D_{\text{СН}}$ в СН_3			$D_{\text{СН}}$ в СН_2 и $\text{СН}_2\text{F}$			$D_{\text{СН}}$ в СН , СНF , СНF_2 и СНF_3		
	Расчет		Эксп.	Расчет		Эксп.	Расчет		Эксп.
	спекр.	квант.-хим.		спекр.	квант.-хим.		спекр.	квант.-хим.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Фтор-метан	434,5	472,3	419,2 ^{1k}	–	–	–	–	–	–
		–	457,7 ^{1e}	–	–	–	–	–	–
		–	414,2 ²	–	–	–	–	–	–
3-Фтор-метан	–	–	–	–	–	–	438,5	472,9	446,0 ^{1k}
	–	–	–	–	–	–	–	–	433,5 ²
Фторэтан	418,1	489,3	425,5 ²	425,5	460,4	410 ^{1k}	–	–	–
	418,1 ^p	491,5 ^p	425,5 ²	–	–	402,9 ²	–	–	–
1,1-Дифторэтан	418,1	497,2	436,4 ²	–	–	–	431,8	453,9	420,0 ^{1k}
	418,1 ^p	498,3 ^p	436,4 ²	–	–	–	–	–	414,6 ²
Фторэтен	–	–	–	461,3 ^f	524,9 ^f	472,8 ²	477,9	501,4	439,3 ²
	–	–	–	461,3 ^c	521,8 ^c	472,8 ²	–	–	–
1,1-Дифторэтен	–	–	–	465,9	533,6	483,3 ²	–	–	–
3-Фтор-1-пропен	–	–	–	418,1 ^r	431,9 ^r	359,0 ²	438,8	491,4	–
	–	–	–	444,1 ^c	507,8 ^c	–	–	–	–
	–	–	–	444,1 ^f	504,9 ^f	–	–	–	–
Фторбензол	–	–	–	–	–	–	457,1 ^β	515,6 ^β	–
	–	–	–	–	–	–	446,0 ^α	509,8 ^α	–
	–	–	–	–	–	–	446,0 ^α	506,1 ^α	–
1,2-Дифторбензол	–	–	–	–	–	–	457,1 ^β	515,6 ^β	–
	–	–	–	–	–	–	449,0 ^α	510,1 ^α	–
1,3-Дифторбензол	–	–	–	–	–	–	459,2 ^γ	526,5 ^γ	–
	–	–	–	–	–	–	457,1 ^β	519,4 ^β	–
	–	–	–	–	–	–	446,0 ^α	508,3 ^α	–
1,4-Дифторбензол	–	–	–	–	–	–	449,3 ^β	516,5 ^β	–
	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,2,4-Трифторбензол	–	–	–	–	–	–	461,0 ^γ	526,7 ^γ	–
	–	–	–	–	–	–	457,1 ^β	517,5 ^β	–
1,3,5-Трифторбензол	–	–	–	–	–	–	457,1 ^β	520,0 ^β	–
	–	–	–	–	–	–	459,2 ^γ	529,7 ^γ	–

О к о н ч а н и е т а б л и ц ы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1,2,3,4- Тетра- фтор- бензол	—	—	—	—	—	—	453,6 ^β	519,5 ^β	—
Пента- фтор- бензол	—	—	—	—	—	—	459,2 ^γ	530,1 ^γ	—
Метан	427,9	502,3	436 ^{1k}	—	—	—	—	—	—
	—	—	436,4 ^{1e}	—	—	—	—	—	—
	—	—	438,5 ²	—	—	—	—	—	—
Этан	418,1	482,6	411,7 ^{1k}	—	—	—	—	—	—
	—	—	445,2 ^{1e}	—	—	—	—	—	—
	—	—	413,4 ²	—	—	—	—	—	—
Этен	—	—	—	446,3	504,3	452,7 ^{1k}	—	—	—
	—	—	—	—	—	382,8 ^{1e}	—	—	—
	—	—	—	—	—	460,7 ²	—	—	—
Пропен	418,2 ^p	489,2 ^p	361,1 ²	444,1 ^c	505,7 ^c	—	438,8	489,1	—
	407,9	459,4	—	444,1 ^r	507,7 ^r	—	—	—	—
Бензол	—	—	—	—	—	—	448,4	504,9	—

^α Связь СН во фторпроизводных бензола, находящаяся между двумя связями СН.

^β Связь СН во фторпроизводных бензола, находящаяся между связями СН и СF.

^γ Связь СН во фторпроизводных бензола, находящаяся между двумя связями СF.

¹ Связь СН в *транс*-положении по отношению к группе-заместителю.

^c Связь СН в *цис*-положении по отношению к группе-заместителю.

^r Связь СН в группе CH₂F.

^p Связь СН, находящаяся в плоскости симметрии молекулы.

^{1e} Экспериментальные значения из работы [1], полученные методом электронного удара.

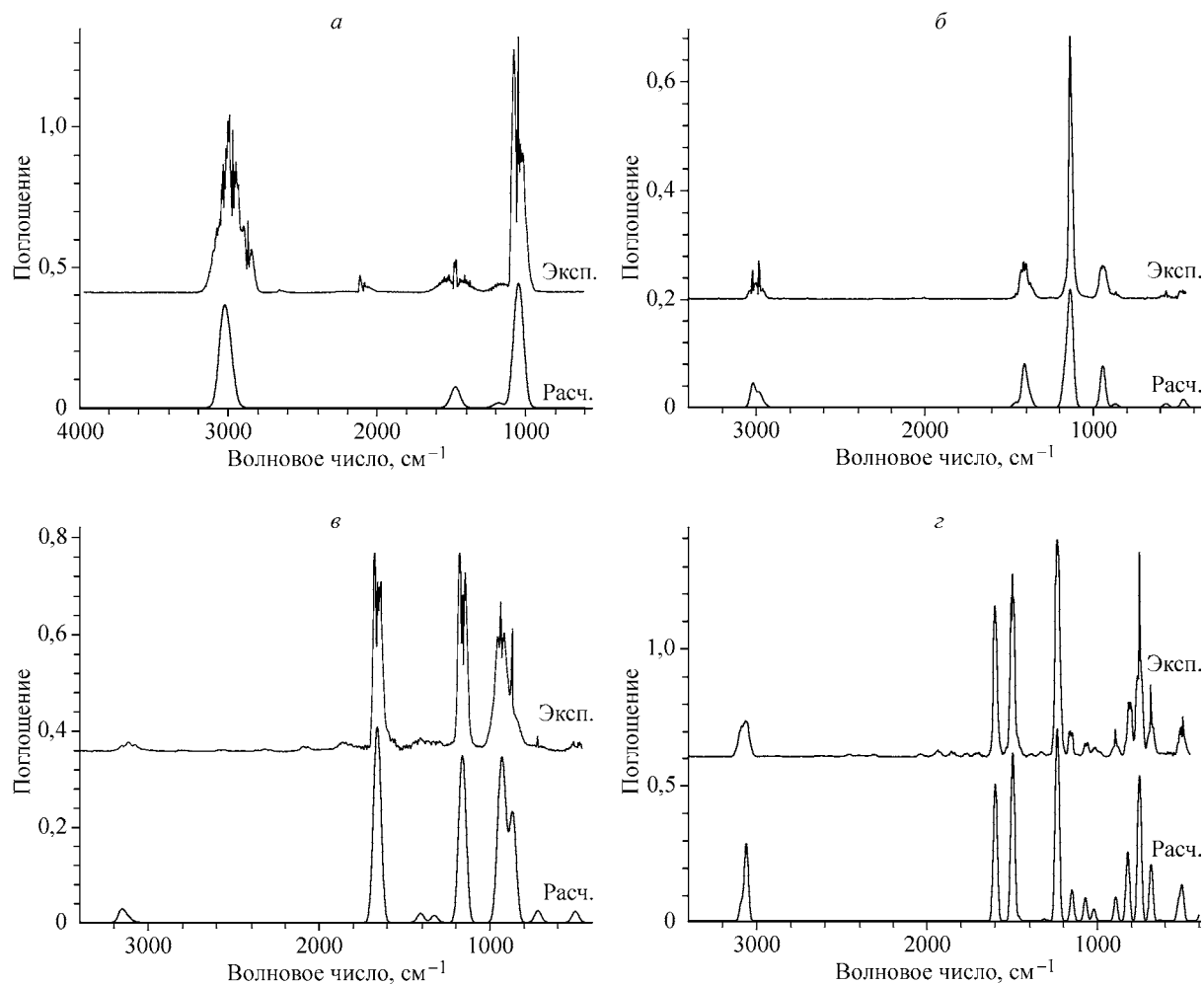
^{1k} Экспериментальные значения из работы [1], полученные кинетическим методом.

² Экспериментальные значения из работы [2].

Известные экспериментальные значения энергии диссоциации связей СН (далее $D_{\text{СН}}^{\text{E}}$) не позволяют сделать определенного вывода о характере изменения этой величины при фторировании молекулы метана. С одной стороны, значения этой величины в фторметане меньше, чем в метане. Но для 3-фторметана данная величина больше, чем для фторметана. При сравнении 3-фторметана с метаном согласно одним экспериментальным данным наблюдается рост, а другим — уменьшение $D_{\text{СН}}^{\text{E}}$. Это связано с отмеченными выше значительными погрешностями определения этой величины. Кроме того, данные различных экспериментальных методов разнятся на большую величину и несопоставимы между собой.

Для фторпроизводных этана (фторэтан и 1,1-дифторэтан) спектроскопический расчет свидетельствует о том, что замещение атомов Н на атомы F в одной группе CH₃ не приводит к изменению $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ в другой группе CH₃.

Согласно данным квантовохимического расчета, замещение атомов Н на атомы F в одной группе CH₃ приводит к увеличению $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$ в другой группе CH₃ от 6,7 кДж/моль для фторэтана до 14,6 кДж/моль для 1,1-дифторэтана. Экспериментальные данные из работы [2] показывают рост величины $D_{\text{СН}}^{\text{E}}$ в данном случае от 12,1 кДж/моль для фторэтана до 23,0 кДж/моль для 1,1-дифторэтана. Данный результат представляется нам "нелогичным", так как для молекулы этана электронные оболочки групп CH₃ локальны и слабо связаны между собой.



Экспериментальный и рассчитанный спектры: *a* — фторметана, *б* — 1,1-дифторэтана, *в* — фторэтана, *з* — фторбензола

Замещение атомов Н на атомы F по данным спектроскопического расчета приводит к увеличению $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ в замещенной группе от 7,4 кДж/моль для фторэтана до 13,7 кДж/моль для 1,1-дифторэтана. Численное значение этого увеличения зависит от числа фторзамещений и хорошо соответствует ее значению при фторзамещении метана.

Квантовохимический расчет в этом случае дает уменьшение $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$ от 22,2 кДж/моль для фторэтана до 28,7 кДж/моль для 1,1-дифторэтана. Известные экспериментальные значения не позволяют сделать однозначного вывода о характере изменения величины $D_{\text{СН}}^{\text{E}}$ в данном случае. Согласно данным работ [1, 2] для фторэтана наблюдается уменьшение величины $D_{\text{СН}}^{\text{E}}$ в интервале от 1,7 до 10,5 кДж/моль по сравнению с этаном. С другой стороны, согласно данным этих же работ для 1,1-дифторэтана происходит рост величины $D_{\text{СН}}^{\text{E}}$ в интервале от 1,2 до 8,3 кДж/моль.

Следует отметить, что все полученные результаты для фторзамещенных метана и этана, а именно характер изменения величин $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ и $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$, хорошо соответствуют результатам, полученным нами ранее для хлорпроизводных метана и этана [17].

Для фторпроизводных этана нами было получено более сильное влияние атома фтора на энергию диссоциации связи СН. Причем данное влияние отмечается и на расположенную рядом незамещенную группу СН₂, так как ее электронная оболочка из-за эффекта сопряжения

сильно связана с электронной оболочкой замещенной группы. Так, для молекулы фторэтена происходит рост величины $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ на 15,0 кДж/моль в группе СН_2 по сравнению с молекулой этена. Квантовохимические и экспериментальные данные также свидетельствуют об увеличении этой величины на 17,5 кДж/моль ($D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$) и 12,1 кДж/моль ($D_{\text{СН}}^{\text{E}}$). Причем, согласно данным спектроскопического и квантовохимического расчетов, энергии диссоциации связей СН в *цис*- и *транс*-положении мало различаются между собой.

Для 1,1-дифторэтена также отмечается рост величины энергии диссоциации связи СН в группе СН_2 по сравнению с молекулой этена. Величина $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ увеличивается на 19,6 кДж/моль, $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$ — на 29,3 кДж/моль и $D_{\text{СН}}^{\text{E}}$ — на 22,6 кДж/моль.

Для группы фторэтена СНF , согласно данным спектроскопического расчета, рост величины $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ составляет 31,6 кДж/моль. Квантовохимический расчет в этом случае, так же как и во всех остальных аналогичных случаях, дает уменьшение величины $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$ на 2,9 кДж/моль. Экспериментальная величина $D_{\text{СН}}^{\text{E}}$ из работы [2] уменьшается на 21,4 кДж/моль по сравнению с молекулой этена.

Для 3-фтор-1-пропена спектроскопический и квантовохимический расчет свидетельствует о том, что энергия диссоциации связи СН меняется по сравнению с молекулой пропена лишь в группе $\text{СН}_2\text{F}$. Согласно данным спектроскопического расчета, величина $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ в группе $\text{СН}_2\text{F}$ возрастает на 10,2 кДж/моль по сравнению с аналогичной связью в пропене и становится равной соответствующему значению для молекулы этана. Вычисленное значение величины $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$ уменьшается на 27,5 кДж/моль. Экспериментальные значения $D_{\text{СН}}^{\text{E}}$ из работы [2] для группы $\text{СН}_2\text{F}$ практически не отличается (уменьшение на 2,1 кДж/моль) от аналогичного значения для пропена.

Для фторпроизводных бензола спектроскопический расчет показывает, что $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ имеет различные значения для связей СН , находящихся между двумя связями СН (далее — связи α -типа), между связями СН и CF (далее — связи β -типа), и между двумя связями CF (далее — связи γ -типа). При этом значения $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ для связей одного и того же типа хорошо переносятся в ряду различных молекул. Аналогичную зависимость для $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$ дает и квантовохимический расчет.

Согласно данным спектроскопического расчета, дальнейшее влияние атома фтора на значения энергии диссоциации связи СН для связей α -типа практически отсутствует, и соответствующее значение $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ практически равно аналогичному значению для молекулы бензола. Квантовохимический расчет дает отличное от нуля дальнейшее влияние атома фтора. Величина $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$ для связей α -типа в среднем на 3,7 кДж/моль больше соответствующего значения для бензола.

Величина влияния атома фтора на энергию диссоциации связи СН в соседней группе (связи β - и γ -типа), по данным спектроскопического расчета, зависит от числа соседних атомов фтора. Так, значение $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ для связей β -типа в среднем на 7,1 кДж/моль больше соответствующего значения для бензола. Для связей γ -типа среднее увеличение $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ по сравнению с бензолом равно 11,3 кДж/моль. Следует отметить, что спектроскопическая величина влияния атома фтора на величину $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ в соседней группе имеет промежуточное значение между фторпроизводными этана, где это влияние практически не прослеживается, и фторпроизводными этена, где это влияние особенно велико (15,0 кДж/моль для фторэтена и 19,6 кДж/моль для 1,1-

дифторэтена). Таким образом, величина влияния атома фтора на $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ в соседней группе линейно зависит от кратности связи С—С, соединяющей эти группы.

Согласно данным квантовохимического расчета, величина влияния атома фтора на $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$ в соседней группе также зависит от числа соседних атомов фтора. Величина $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$ для связей α -типа в среднем на 3,7 кДж/моль, для связей β -типа в среднем на 12,8 кДж/моль и для связей γ -типа на 23,4 кДж/моль больше аналогичного значения для молекулы бензола.

При рассмотрении данных квантовохимических расчетов следует иметь в виду, что они дают внутренне противоречивые результаты, так как расчеты, выполненные для основного состояния изученных нами фторпроизводных молекул, указывают на увеличение энергии диссоциации связи СН при фторировании молекулы (происходит уменьшение вычисленной длины связи и увеличение ее жесткости). В то же время энергия диссоциации связи, определяемая по разности энергии радикалов, образуемых при диссоциации связи, с энергией ее основного состояния, как правило, уменьшается при фторировании молекулы. Кроме того, в ряде случаев, например, для фторпроизводных этана и бензола, квантовохимический расчет дает неправдоподобно большое увеличение энергии диссоциации связей СН, значительно удаленных от атома фтора.

Такая же ситуация была отмечена нами [17] при квантовохимическом расчете энергии диссоциации связи СН хлорированных молекул. Возможно, что в обоих случаях противоречивость квантовохимического расчета связана с погрешностью вычисления энергии радикалов фтор- и хлорсодержащих соединений.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 05-03-32017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974.
2. Тахистов В.В. Органическая масс-спектрометрия. – Л.: Наука, 1990.
3. Brown S.S., Berghout H.L., Crim F.F. // J. Chem. Phys. – 1996. – **105**. – P. 8103 – 8110.
4. Martin J.D.D., Hepburn J.W. // Ibid. – 1998. – **109**. – P. 8139 – 8142.
5. Shiell R.C., Hu X.K., Hu Q.J., Hepburn J.W. // J. Phys. Chem. A. – 2000. – **104**. – P. 4339 – 4342.
6. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. – М.: ГИФМЛ, 1962.
7. Ponomarev D., Takhistov V. // J. Mol. Struct. – 1997. – **435**. – P. 256 – 274.
8. Orlov Y.D., Bouchoux G., Takhistov V. et al. // Ibid. – 2002. – **608**. – P. 109 – 122.
9. Golovin A.V., Takhistov V.V. // Ibid. – 2004. – **701**. – P. 57 – 91.
10. Golovin A.V., Takhistov V.V. // Ibid. – 2005. – **734**. – P. 219 – 233.
11. Грибов Л.А., Павлючко А.И. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. – М.: Наука, 1998.
12. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И., Орлинсон Б.С. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, N 6. – С. 1031 – 1041.
13. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И. и др. // Там же. – С. 1042 – 1051.
14. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И. и др. // Там же. – 2004. – **45**, № 5. – С. 816 – 821.
15. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И. и др. // Там же. – № 6. – С. 999 – 1007.
16. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И., Кучуров И.В. // Там же. – 2006. – **47**, № 4. – С. 648 – 653.
17. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И., Васильев Е.В. // Там же. – С. 654 – 660.