

УДК 541.115

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2023.1.11

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ N-H-СВЯЗЕЙ В НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНАХ

©В. Е. Туманов*, Б. Л. Психа

¹Институт проблем химической физики РАН

Россия, Московская область, 142432 г, Черноголовка, пр. Семенова, 1.

*Email: tve@icp.ac.ru

По экспериментальным кинетическим и термодинамическим данным вычислены энергии диссоциации N-H-связей в 11 ароматических диаминах. Вычисления проводились двумя методами: по константам равновесия реакции пероксильного радикала с амином ($RO_2^* + AmH \rightleftharpoons ROOH + Am^*$) и методом, основанным на модели пересекающихся парабол. При использовании метода пересекающихся парабол реакции этого класса были разбиты на четыре группы, и для каждой из них вычислены значения кинетического параметра. Показано, что при разбиении рассматриваемой совокупности реакций на эти группы по соединениям со схожей химической структурой вычисленные значения кинетического параметра позволяют получить значения энергий диссоциации N-H-связей, практически не отличающиеся от таковых, вычисленных по константам равновесия в пределах возможных ошибок проведенных расчетов. Проведено сравнение полученных этими методами данных с данными литературных источников. Полученные результаты вычислений находятся в согласии с последними.

Ключевые слова: диамины, энергия диссоциации связи, константа скорости, константа равновесия, энергия Гиббса, энтропия реакции, модель пересекающихся парабол.

Введение

Энергия диссоциации связей является одной из фундаментальных характеристик органических соединений, которая определяет, в частности, их реакционную способность в химических превращениях, методы моделирования технологических процессов и процессов в живых системах. Определение по экспериментальным данным значений энергии диссоциации связей в органических молекулах является одной из актуальных задач физической химии.

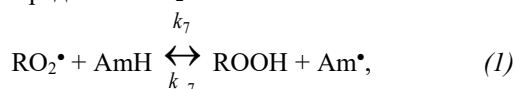
В [1] был изучен механизм ингибирующего действия ряда ароматических диаминов с последовательно изменяющимися структурами молекул. В качестве окисляющегося субстрата использовали *n*-гептадекан. Авторами был идентифицирован механизм процесса и определены константы скорости реакций, что позволяет рассчитать энергию диссоциации N-H связи в рассмотренных антиоксидантах.

Расчет энергии диссоциации N-H-связей по экспериментальным данным может быть выполнен как по константе равновесия [2], так и методом пересекающихся парабол [3–5].

Целью настоящей работы является расчет энергии диссоциации N-H-связей в 11 пространственно-затрудненных ароматических аминах по экспериментальным кинетическим данным. Метод пересекающихся парабол использовался в случае отсутствия константы скорости обратной реакции.

Методика расчета

Рассмотрим элементарную реакцию пероксильного радикала RO_2^* с аминами AmH



где k_7 и k_{-7} – константы скорости прямой и обратной реакции соответственно, ROOH – гидропероксид,

Am^* – аминильный радикал, а химические структуры аминов AmH приведены в табл. 1.

Термодинамические характеристики равновесия реакций (1): изменение свободной энергии Гиббса $\Delta_r G$, энтальпия реакции $\Delta_r H$, энтропия реакции $\Delta_r S$ и константа равновесия $K = \frac{k_7}{k_{-7}}$ связаны известным соотношением:

$$-RT \ln(K) = \Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S, \quad (2)$$

где R – газовая постоянная, T – температура.

Изменение энтальпии равновесия $\Delta_r H$, равно разности энергий диссоциации разрываемой связи диамина D_{N-H} и образующейся связи гидропероксида D_{O-H} :

$$\Delta_r H = D_{N-H} - D_{O-H}. \quad (3)$$

Изменение энтропии равно алгебраической сумме:

$$\Delta_r S = S_{ROOH} - S_{RO_2^*} + S_{Am^*} - S_{AmH} \quad (4)$$

Разность $S_{ROOH} - S_{RO_2^*}$ принята равной 9.2 кДж/(моль К) (вращение атома Н вокруг O-O-связи), как для алифатических спиртов [6], а разность $S_{Am^*} - S_{AmH}$ принята равной нулю из-за отсутствия свободного вращения атома Н вокруг C-N-связи.

По измеренным в [1] при $T = 413$ К в *n*-гептадекане константам скорости прямой k_7 и обратной k_{-7} реакции пероксильного радикала с диаминами (1) была рассчитана константа равновесия. Для определения энергии диссоциации N-H связи серии реагентов была использована следующая формула (кДж/моль):

$$D_{N-H} = 365.5 - 3.4 \ln(K) - 3.8, \quad (5)$$

где $D_{O-H} = 365.5$ кДж/моль [6] – энергия диссоциации O-H связи в ROOH.

Энергия диссоциации N-H-связей также была рассчитана по константам скорости прямой реакции (1) методом, основанным на эмпирической модели пересекающихся парабол [7]. В данной модели переходное состояние реакции радикального отрыва

рассматривается как пересечение двух потенциальных кривых в форме парабол и характеризуется следующими параметрами (для i -й реакции в классе):

1) Классической энтальпией реакции $\Delta H_{ei} = D_{ei} - D_{ef}$, где $D_{ei} = D_i + 0.5hL\nu_i$ – энергия диссоциации рвущейся N-H-связи с учетом энергии нулевого колебания связи, $D_{ef} = D_f + 0.5hL\nu_f$ – энергия диссоциации образующейся O-H-связи с учетом энергии нулевого колебания связи, h – постоянная Планка, L – число Авогадро, ν_i – частота валентных колебаний атомов вдоль N-H-связи, ν_f – частота валентных колебаний атомов вдоль O-H-связи.

2) Классическим потенциальным барьером реакции $E_{ei} = E_i + 0.5(hL\nu_i - RT)$, E_i – энергией активации реакции.

3) Коэффициентом α , равным b/b_f , где $2b^2$ и $2b_f^2$ – силовые постоянные рвущейся и образующейся связей.

4) Кинетическим параметром br_e , который вычисляется по формуле:

$$br_e = \sqrt{E_{ei} - \Delta H_{ei}} + \sqrt{E_{ei}}, \quad (6)$$

где r_e – удлинение реагирующих связей N-H и O-H в переходном состоянии.

Предполагается, что кинетический параметр br_e остается постоянным для группы однотипных реакций.

Согласно данному методу, энергия диссоциации N-H-связи $(D_{N-H})_i = D_{ei}$ находится из отношения констант опорной реакции, параметры которой известны, и i -реакции по формулам:

$$\sqrt{E_{e1}} = br_e \left\{ 1 - \alpha \sqrt{1 - (1 - \alpha^2) \Delta H_{e1} / br_e^2} \right\} / (1 - \alpha^2) \quad (7)$$

$$E_{ei} = E_{e1} + \Delta E_i \quad (8)$$

$$\Delta D_i = \frac{2br_e(\sqrt{E_{ei} - E_{e1}})}{\alpha^2} + (1 - \alpha^2) \Delta E_i \quad (9)$$

$$\Delta D_{ei} = D_{e1} + \Delta D_i \quad (10)$$

Первое уравнение выписывается для реакции (опорной реакции в реакционной серии). Из формулы (7) оценивается классический потенциальный барьер опорной реакции E_{e1} . Разность классических потенциальных барьеров опорной и i -й реакций в предположении, что в одной реакционной серии предэкспоненциальные множители A можно принять одинаковыми для атаки на одну N-H-связь, вычисляли по формуле

$$\Delta E_i = E_{ei} - E_{e1} = -RT \ln \left(\frac{k_i n_i}{k_1 n_1} \right), \quad (11)$$

где k_i и k_1 – константы скорости i -й и опорной реакции, n_i и n_1 – число равноценно атакуемых связей к каждой молекуле.

По формулам (8)–(10) оценивается величина $D_{ei} = (D_{N-H})_i$, исходя из заданного значения br_e и известной энергии диссоциации образующейся связи D_{ef} .

Результаты расчета и их обсуждение

Перечень соединений, для которых рассчитывалась энергия диссоциации N-H-связи, приведен в табл. 1. Исходные данные и результаты расчета энергии диссоциации N-H-связей по константам равновесия приведены в табл. 2.

Таблица 1

Ароматические диамины, для которых рассчитывалась энергия диссоциации N-H-связей

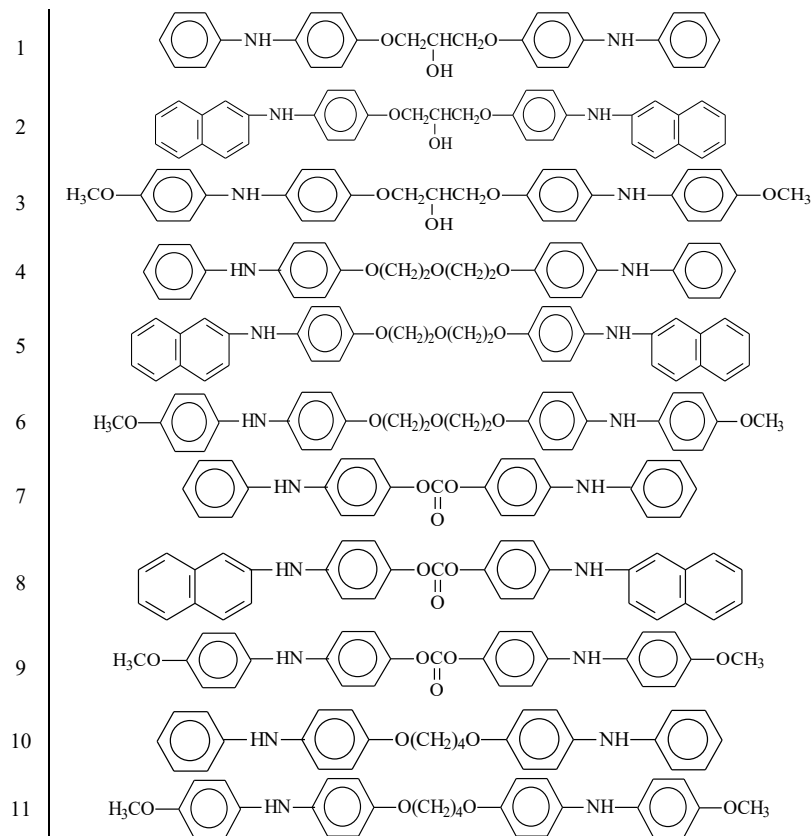


Таблица 2

Энергии диссоциации N-H связей, рассчитанные по формуле (5) при $T = 413$ К в *n*-гептадекане

Соединение	$k_7 \times 10^{-5}$	$k_{-7} \times 10^{-3}$	K	$\Delta G + T\Delta S$	D_{N-H}
	л моль ⁻¹ с ⁻¹				
1	1.5	1.9	79.0	-18.8	346.7
2	1.3	2.2	59.1	-17.8	347.7
3	2.3	2.2	104.5	-19.8	345.7
4	1.3	12.0	10.8	-12.0	353.5
5	1.3	14.4	9.0	-11.4	354.2
6	2.4	2.4	100.0	-19.6	345.9
7	0.2	1.5	13.3	-12.7	352.8
9	0.17	2.5	6.8	-10.4	355.1
10	1.4	15.3	09.2	-11.4	354.1
11	2.2	4.1	53.7	-17.5	348.0

Таблица 3

Значение кинетического параметра для рассматриваемых групп однотипных реакций (опорные соединения выделены жирным шрифтом), вычисленные по формуле (6)

Группа реакций	br_e , (кДж/моль) ^{1/2}	A , с ⁻¹	α
RO ₂ + (1,2,3)	13.65±0.1	1.0 × 10 ⁸	0.9397
RO ₂ + (4,5,6)	13.39±0.1	1.0 × 10 ⁸	0.9397
RO ₂ + (10,11)	13.35	1.0 × 10 ⁸	0.9397
RO ₂ + (7,8,9)	14.23	1.0 × 10 ⁸	0.9397

Таблица 4

Исходные кинетические данные и вычисленные по методу пересекающихся парабол энергии диссоциации N-H-связей в ароматических диаминах при $T = 413$ К

Ароматический диамин	k , л моль ⁻¹ с ⁻¹	ΔE_i , кДж/моль	ΔD_i , кДж/моль	D_{N-H} , кДж/моль
2	1.3 × 10 ⁵	0.49	1.13	347.8
3	2.3 × 10 ⁵	-1.47	-3.41	343.3
5	1.3 × 10 ⁵	0	0	353.5
6	2.4 × 10 ⁵	-2.11	-4.74	348.8
8	2.2 × 10 ⁴	-0.33	-0.73	352.1
9	1.7 × 10 ⁴	0.56	1.23	354.0
11	2.2 × 10 ⁵	-1.55	-3.47	350.6

Расчеты показали, что для рассматриваемой группы соединений невозможно выбрать одно значение кинетического параметра br_e так, как в [4–5]. Поэтому для рассматриваемых в настоящей работе соединений были выделены четыре группы реакций с различными значениями br_e , которые приведены в табл. 3. Результаты расчета по методу пересекающихся парабол приведены в табл. 4.

Как показали расчеты, расхождение в значениях энергии диссоциации N-H-связи, вычисленные по константе равновесия и методом пересекающихся парабол, колеблется в пределах от -2.4 до 2.9 кДж/моль, средняя среднеквадратичная ошибка ΔD составила 0.2±2.1 кДж/моль. Это расхождение находится в пределах ошибки измерений энергетических величин (±4.0 кДж/моль), что позволяет сделать заключение о том, что оба метода дают сходные результаты.

В справочнике [8] нет значений энергии диссоциации N-H связей для диаминов из настоящей работы и аминов, близких к ним по своей химической структуре.

В [5] для диамина Ph-NH-Ph-O-Si(Me)₂-O-Ph-NH-Ph (-Si(Me)₂- – центральная функциональная

группа, соединение **12**) приведено значение энергии диссоциации N-H-связи 353.4 кДж/моль. Результаты расчетов настоящей работы для центральных групп -CH₂CH(OH)CH₂-, -(CH₂)₂O(CH₂)₂-, -C(O) – и -(CH₂)₄- в соединениях **1**, **4**, **7** и **10** дают 346.7 кДж/моль, 353.5 кДж/моль, 352.8 кДж/моль и 354.1 кДж/моль соответственно, что позволяет говорить о хорошей согласованности полученных данных.

Влияние центральной группы на энергию диссоциации N-H связей рассматриваемых диаминов можно оценить через относительную энергию стабилизации ΔE_{RS} образующихся аминильных радикалов для соединений **1**, **4**, **7**, **10**, **12**. Относительная энергия стабилизации аминильного радикала Am[•]_i в сравнении с радикалом Am[•]₁ вычисляется как энтальпия реакции [10]:



$$\Delta E_{rs} = D_{N-H}(Am_1H) - D_{N-H}(Am_iH), \quad (14)$$

где Am₁H – анилин, прочность связи которого равна 385.8 кДж/моль [8].

Относительная энергия стабилизации радикалов, производных от соединений **1**, **4**, **7**, **10**, **12**, равна 39.1, 32.3, 33.0, 32.7, 32.4 кДж/моль соответственно.

Для центральных групп, кроме $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ (соединение **1**), относительную энергию стабилизации можно считать постоянной 32.4 ± 0.5 кДж/моль. Таким образом, стабилизация радикалов рассматриваемых соединений в целом не зависит от химической структуры центральной группы.

Относительная энергия стабилизации для соединения с центральной группой $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ отличается примерно на 7 кДж/моль. Вероятно, что такое расхождение является влиянием водородной связи гидроксила центральной группы **1** с атомом азота.

Рассмотрим взаимосвязь $\lg(k_7)$ и энергии диссоциации N-H-связей для соединений 1–11 в реакции (1). В соединениях с одинаковой центральной группой имеет место линейная регрессия с коэффициентом детерминации R^2 , равным 0.93–0.99. Однако из рис. 1 видно, что такой линейной регрессии для рассматриваемых в настоящей работе соединений нет, так же, как и в реакциях пероксильного радикала с фенотиазинами [2].

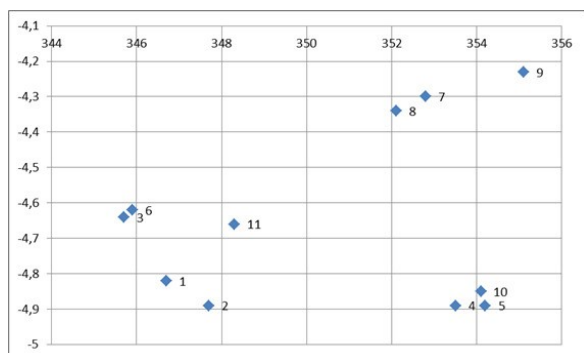


Рис. 1. Зависимость значений $\lg(k_7)$ от энергии диссоциации N-H-связей.

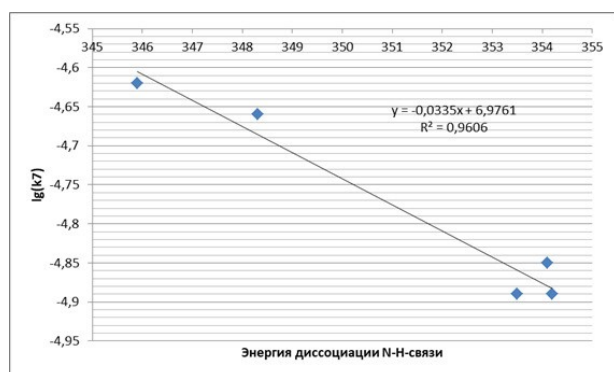


Рис. 2. Линейная регрессия зависимости значений $\lg(k_7)$ от энергии диссоциации N-H-связей для соединений 4, 5, 6, 10, 11.

Линейная регрессия с коэффициентом детерминации равным 0.96 может быть построена для соединений с центральными группами $-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$ и $-(\text{CH}_2)_4-$ (рис. 2), что позволяет

предположить определяющее влияние на реакционную способность антиоксидантов с аналогичными химическими структурами центральных групп энергии диссоциации N-H-связи.

Выводы

Вычислены энергии диссоциации N-H-связей в 11 пространственно-затрудненных ароматических диаминах.

Влияние центральной группы на энергию диссоциации N-H связей рассматриваемых диаминов оценено через относительную энергию стабилизации радикалов, производных от соединений **1**, **4**, **7**, **10**, **12**. Она равна 32.4 ± 0.5 кДж/моль, за исключением соединения **1** (39.1 кДж/моль).

Показано, что не существует линейной регрессии между значениями $\lg(k_7)$ и энергии диссоциации N-H-связей для соединений 1–11 в реакциях с пероксильным радикалом.

Показано, что имеет место линейная регрессия между значениями $\lg(k_7)$ и энергии диссоциации N-H-связей для соединений с центральными группами $-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$ и $-(\text{CH}_2)_4-$.

При использовании метода пересекающихся парабол реакции $\text{RO}_2^\bullet + \text{AmH} \leftrightarrow \text{ROOH} + \text{Am}^\bullet$ были разбиты на четыре группы по соединениям со схожей химической структурой, и для каждой из них вычислены значения кинетического параметра. Показано, что при полученном разбиении на эти группы рассматриваемой совокупности реакций вычисленные значения кинетического параметра позволяют получить значения энергий диссоциации N-H-связей, практически не отличающиеся от таковых, вычисленных по константам равновесия в пределах возможных ошибок проведенных расчетов.

Проведено сравнение полученных этими методами данных с данными литературных источников.

ЛИТЕРАТУРА

1. Письменский А. В., Психа Б. Л., Харитонов В. В. // Нефтехимия. 1999. Т. 39. №4. С. 299.
2. Lucarini M., Pedrielli P., Pedulli G. F., Valgimigli L., Gignes D., Tordo P. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 11546.
3. Денисов Е. Т., Денисова Т. Г. // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. №4. С. 629.
4. Денисов Е. Т., Денисова Т. Г. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. №2. С. 91.
5. Денисов Е. Т., Денисова Т. Г. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. №1. С. 30.
6. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971.
7. Денисов Е. Т., Туманов В. Е. // Успехи химии. 2005. Т. 74. №9. С. 905.
8. Luo Y.-R. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. London – New York: CRC Press, Boca Raton, 2007.
9. Денисова Т. Г., Денисов Е. Т. // Бултеровские сообщения. 2014. Т. 37. №2. С. 152.

Поступила в редакцию 15.07.2022 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2023.1.11

**CALCULATION OF N-H BOND DISSOCIATION ENERGY
IN SOME AROMATIC DIAMINES**

© V. E. Tumanov*, B. L. Psikha

*Institute of Problems of Chemical Physics of RAS
1 Academician Semenov Avenue, 142432 Chernogolovka, Russia.***Email: tve@icp.ac.ru*

The dissociation energies of N–H bonds in 11 aromatic diamines were calculated from experimental kinetic and thermochemical data. The calculations were carried out by two methods: by the equilibrium constants of the reaction of the peroxy radical with amine ($\text{RO}_2\bullet + \text{AmH} \rightleftharpoons \text{ROOH} + \text{Am}\bullet$) and by the method based on the model of intersecting parabolas. When using the method of intersecting parabolas, the reactions of this class were divided into four groups and the values of the kinetic parameter were calculated for each of them. It is shown that when the considered set of reactions is divided into these groups according to compounds with a similar chemical structure, the calculated values of the kinetic parameter make it possible to obtain values of the dissociation energies of N–H bonds that practically do not differ from those calculated from the equilibrium constants within the limits of possible errors of the calculations performed. The data obtained by these methods are compared with the data of literary sources. The obtained results of calculations are in agreement with the latter. The effect of the central group on the dissociation energy of N–H bonds of the diamines under consideration was estimated through the relative stabilization energy of radicals derived from five of the considered compounds. It is 32.4 ± 0.5 kJ/mol, except for the first of them (39.1 kJ/mol). It was shown that there is no linear regression between the values of $\lg(k_7)$ and the dissociation energy of N–H bonds for the studied compounds in reactions with peroxy radical. It is shown that there is a linear regression between the values of $\lg(k_7)$ and the dissociation energy of N–H bonds for compounds with central groups – $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$ and $-(\text{CH}_2)_4-$.

Keywords: diamines, bond dissociation energy, rate constant, equilibrium constant, Gibbs energy, reaction entropy, intersecting parabolas method.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

1. Pis'menskii A. V., Psikha B. L., Kharitonov V. V. *Neftekhimiya*. 1999. Vol. 39. No. 4. Pp. 299.
2. Lucarini M., Pedrielli P., Pedulli G. F., Valgimigli L., Gimes D., Tordo P. J. *Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. Pp. 11546.
3. Denisov E. T., Denisova T. G. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2014. Vol. 88. No. 4. Pp. 629.
4. Denisov E. T., Denisova T. G. *Neftekhimiya*. 2015. Vol. 55. No. 2. Pp. 91.
5. Denisov E. T., Denisova T. G. *Kinetika i kataliz*. 2014. Vol. 55. No. 1. Pp. 30.
6. Benson S. *Termokhimicheskaya kinetika [Thermochemical kinetics]*. Moscow: Mir, 1971.
7. Denisov E. T., Tumanov V. E. *Uspekhi khimii*. 2005. Vol. 74. No. 9. Pp. 905.
8. Luo Y.-R. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. London – New York: CRC Press, Boca Raton, 2007.
9. Denisova T. G., Denisov E. T. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2014. Vol. 37. No. 2. Pp. 152.

Received 15.07.2022.