

В. И. ПЕЛЕКИН, Ю. А. ЛЕБЕДЕВ, А. Я. АПИН

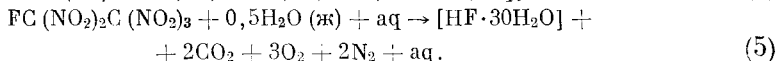
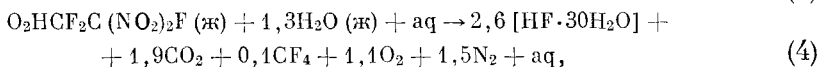
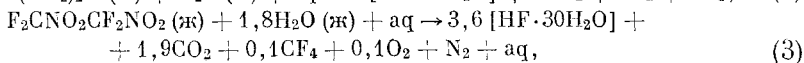
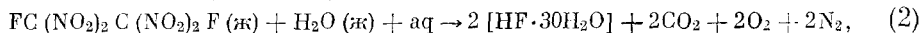
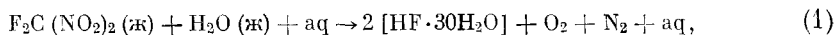
ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ С — F- И С — C-СВЯЗЕЙ В α -ФТОРНИТРОПРОИЗВОДНЫХ МЕТАНА И ЭТАНА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 25 IV 1972)

В работе экспериментально определены теплоты сгорания и испарения дифтординитрометана (I), 1,2-дифтортетранитроэтана (II), 1,1,2,2-тетрафтординитроэтана (III), 1,2,2-трифтортринитроэтана (IV) и фторпента-нитроэтана (V). Термохимические данные наряду с известными из литературы исследованиями по кинетике термического разложения этих соединений позволили впервые оценить энтальпии образования фторнитро-алкильных радикалов и энергии диссоциации связей углерод — фтор и углерод — углерод в α -фторнитропроизводных метана и этана.

Экспериментальное определение теплот сгораний соединений I—V проводилось по методике, описанной в работе (1). Тепловое значение калориметрической установки было определено равным $2558,2 \pm 1,2$ кал/град. Соединения I—IV сжигались в полиэтиленовых мешочках, что предотвращало потери веществ от испарения. Теплота сгорания полиэтиленовой пленки $11110,0 \pm 1,5$ кал/г.

Энтальпии сгорания $\Delta H_{\text{сг}}^0$ соединений I—V приведены в табл. 1. При расчете теплот сгорания вводились поправки на сгоревшую проволочку, тепловыделение от полиэтиленовой пленки и образование азотной кислоты. Энтальпии сгорания соответствуют следующим уравнениям реакций:



Учитывая уравнения реакций сгорания (1—5) и принимая теплоты образования $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) - 68,317$, $\text{CO}_2 - 94,05$ ккал/моль, раствора $[\text{HF} \cdot 30 \text{H}_2\text{O}] - 77,01$ (2) и $\text{CF}_4 - 223,0$ ккал/моль (2), мы рассчитали энтальпии образования ΔH_f^0 исследуемых соединений в конденсированном состоянии (табл. 1).

Теплоты испарения соединений I—IV ($\Delta H_{\text{исп}}$, табл. 1) вычислены из температурной зависимости упругости насыщенных паров:

$$\text{I} \quad \lg P = 9,87 - \frac{2163,9}{T} \quad (10 - 36,5^\circ), \quad (6)$$

$$\text{II} \quad \lg P = 11,5 - \frac{3280,4}{T} \quad (24 - 50^\circ), \quad (7)$$

$$\text{III} \quad \lg P = 11,38 - \frac{3540,9}{T} \quad (30 - 70^\circ), \quad (8)$$

$$\text{IV} \quad \lg P = 10,4 - \frac{3016,3}{T} \quad (40 - 80^\circ). \quad (9)$$

Термохимические свойства α -фторполинитроалканов (ккал/моль)

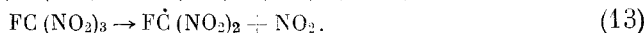
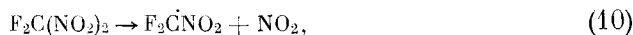
Соединение	$-\Delta H_{\text{сг}}^0$	$-\Delta H_f^0$ (ж)	$\Delta H_{\text{исп}}$	ΔH_f^0 (г)
$\text{F}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$ (ж)	$73,3 \pm 1,4$	106,3	$9,9 \pm 0,2$	$-96,4 \pm 1,6$
$\text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$ (ж)	$174,5 \pm 0,8$	99,2	$15,0 \pm 0,2$	$-84,2 \pm 1,0$
$\text{F}_2\text{CNO}_2\text{CF}_2\text{NO}_2$ (ж)	$143,8 \pm 0,4$	210,3	$16,2 \pm 0,2$	$-194,1 \pm 0,6$
$\text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{CF}_2\text{NO}_2$ (ж)	$154,8 \pm 0,5$	157,5	$13,8 \pm 0,2$	$-143,7 \pm 0,7$
$\text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ (кр)	$193,8 \pm 1,4$	37,1	16,5*	$-20,6 \pm 2,0$

* Теплота сублимации оценена по аналогии с учетом теплоты плавления.

С учетом теплот испарения были вычислены энтальпии образования ΔH_f^0 (г) соединений в газовой фазе (табл. 1).

Величины энтальпий образования α -фторполинитроалканов в сочетании с данными по кинетике их термического распада позволяют оценить энтальпии образования фторнитроалкильных радикалов.

Известно ⁽³⁾, что термический распад α -фторполинитроалканов протекает по радикальному цепному механизму, первой стадией которого является разрыв С—N-связи:



Энергии активации реакций (10) — (13), которые можно отождествить с энергиями С—N-связи, равны 47,4; 42,2; 36,5 и 41,9 ккал/моль соответственно с погрешностью $\pm 1,0$ ккал/моль ⁽³⁾. Зная энергии разрыва С—N-связей и энтальпии образования соединений, мы вычислили теплоты образования фторнитроалкильных радикалов по уравнению

$$\Delta H_f^0(\text{R}) = D(\text{C}—\text{NO}_2) + \Delta H_f^0(\text{R}—\text{NO}_2) - \Delta H_f^0(\text{NO}_2), \quad (14)$$

где $D(\text{C}—\text{NO}_2)$ — энергия С—N-связи в соответствии с уравнениями (10) — (13) и $\Delta H_f^0(\text{NO}_2)$ — теплота образования NO_2 -радикала, равная $8,0 \pm \pm 0,1$ ккал/моль ⁽⁴⁾. При расчете теплоты образования фтординитрометильного радикала энтальпия образования фтортринитрометана принята равной $-43,8 \pm 0,6$ ккал/моль ⁽⁵⁾.

Приводим величины теплот образований радикалов:

Радикал	$\text{F}\dot{\text{C}}(\text{NO}_2)_2$	$\text{F}_2\dot{\text{C}}\text{NO}_2$	$\text{F}\dot{\text{C}}(\text{NO}_2)_2\dot{\text{C}}(\text{NO}_2)_2$	$\text{FC}(\text{NO}_2)_2\dot{\text{C}}\text{FNO}_2$
ΔH_f^0 , ккал/моль	$-9,9 \pm 1,7$	$-57 \pm 2,7$	$-7,9 \pm 3,1$	$-50,0 \pm 2,1$

Теплоты образования фторнитроалкильных радикалов наряду с известными величинами теплот образования тринитрометильного (49,8 ккал/моль) и пентанитроэтильного (64,7 ккал/моль) радикалов ⁽⁶⁾ позволяют оценить энергии диссоциации С—F- и С—С-связей в соединениях (I—V).

Расчет энергий связи проводили по уравнению:

$$D(\text{C}—\text{F}) = \Delta H_f^0(\text{R}) + \Delta H_f^0(\text{F}) - \Delta H_f^0(\text{R}—\text{F}), \quad (15)$$

$$D(\text{C}—\text{C}) = \Delta H_f^0(\text{R}_1) + \Delta H_f^0(\text{R}_2) - \Delta H_f^0(\text{R}_1\text{R}_2). \quad (16)$$

При расчетах теплота атомизации фтора принята равной 19,0 ккал/моль (7). Ниже приводим величины энергий С—F-связей:

Соединение	$(\text{NO}_2)_3\text{C}—\text{F}$	$(\text{NO}_2)_2\text{FC}—\text{F}$	$(\text{NO}_2)_2\text{FC}—$ $(\text{FNO}_2)_2\text{C}—\text{F}$	$\text{FC}(\text{NO}_2)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2—\text{F}$	$(\text{NO}_2)_3\text{C}—$ $\text{C}(\text{NO}_2)_2—\text{F}$
С—F, ккал	112,6	105,5	112,7	111,4	104,3

Энергии разрыва С—С-связей

R_1-R_2	$\Delta H_f^0(R_1)$, ккал	$\Delta H_f^0(R_2)$, ккал	$\Delta H_f^0(R_1R_2)$, ккал/моль	$D(C-C)$, ккал
$(NO_2)_3C-C(NO_2)_3$	49,8	49,8	36,9	62,7 ⁽⁵⁾
$FC(NO_2)_2-C(NO_2)_3$	-9,9	49,8	-20,6	60,5
$FC(NO_2)_2-C(NO_2)_2F$	-9,9	-9,9	-84,2	64,4
$F_2CNO_2-FC(NO_2)_2$	-57,0	-9,9	-143,7	76,8
$F_2CNO_2-F_2CNO_2$	-57,0	-57,0	-194,1	80,1
F_3C-CF_3	-112,6 ⁽⁷⁾	-112,6	-321,0 ⁽⁷⁾	95,8

Погрешность определения энергий связи составляет ± 4 ккал/моль. В табл. 2 для сопоставления приведены энергии разрыва С—С-связи в гексанитро- и гексафторэтаноле. Из сравнения видно, что α -фторполинитроалканы по прочности связи углерод—углерод занимают промежуточное положение между этими двумя предельно насыщенными структурами.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Пенетин, Ю. А. Лебедев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1128.
² I. Lacher, H. Skinner, J. Chem. Soc. A, 1968, 1034. ³ Г. М. Назин, Г. Б. Малежис, Ф. И. Дубовицкий, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2631. ⁴ В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич и др., Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд. АН СССР, 1962. ⁵ M. F. Zimmer, R. A. Bobb et al., J. Chem. Eng. Data, 11, 577 (1966). ⁶ Ю. А. Лебедев, Е. А. Мирошников, Ю. К. Кнобель, Термохимия нитросоединений, «Наука», 1970.
⁷ J. Coomber, E. Whittle, Trans. Farad. Soc., 63, 1394 (1967).