

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №1, 2013 Химический журнал Армении

УДК 541.124.7

**ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ
ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА
ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ**

Б. ШАХРОХ

□□□□□□□ химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
E-mail: r10719853@yahoo.com

Поступило 4 II 2013

Предлагается полуэмпирический подход для расчета энергии активации мономолекулярного термического распада виниловых эфиров. Способ расчета, основанный на применении методов молекулярной механики, предполагает построение переходного состояния этих молекул при их термической активации, учитывающее образования “водородного моста” между алкильной и винильной группами. Энергия активации распада рассчитывается как разница между энергией связи атома водорода, переходящего из алкильной группы в винильную, и энергией деформации молекулы при образовании переходного состояния. Полученные результаты для распада винилэтилового эфира находятся в удовлетворительном согласии с известными в литературе экспериментальными данными.

Рис.2, библиографические ссылки 18.

Теоретические методы определения величины константы скорости, в том числе энергии активации химических реакций, в частности, реакций спонтанного термического распада молекул, в большинстве случаев дают хорошие результаты [1-5]. Так, теория переходного состояния (ПС) удовлетворительно описывает процесс, если возможно точно рассчитать поверхность потенциальной энергии (ППЭ) и локализовать ПС на этой поверхности. При определении термодинамических и кинетических параметров в химических превращениях наиболее часто применяется компьютерная расчетная программа Gaussian [6], основанная на методе Хартри-Фока, который иначе называется “методом самосогласованного поля” и включает такие базисные функции, как STO-3G, 3-21G, 6-311G и т.д. В вычислительной химии и физике метод Хартри-Фока обычно используется для определения основ-

ного состояния волновой функции и энергии квантовой системы с многоэлектронными атомами. Часто используются также методы молекулярной механики: MM2, MMFF, SYBYL. Последние оперируют преимущественно кулоновским и дальнедействующим поляризационными силами в представлении классической механики и в основном применяются для оптимизации геометрии сложных молекул, определения их термодинамических и ИК данных.

Однако при исследовании реакций сложных комплексов, в частности, виниловых эфиров, расчет ППЭ, нахождение ее экстремумов и, как следствие, определение энергии активации не всегда удается провести с достаточной точностью, и полученные результаты не всегда удовлетворительные.

В связи с этим актуальны полуэмпирические методы определения энергии активации сложных процессов. В литературе можно найти несколько примеров применения полуэмпирических методов, которые позволяют оценить энергию активации реакций определенных типов. Например, правило Поляни-Семенова [7,8], которое позволяет найти энергию активации экзотермической реакции класса $CF_3 + RH = CF_3H + R$, в которой энергия активации (E_a) уменьшается с увеличением теплового эффекта реакции (Q). Для указанной закономерности найдена эмпирическая связь: $E_a = \beta - \alpha Q$, где β – постоянная для данного класса реакций; α – коэффициент, величина которого меняется в пределах от 0 до 1.

В методе Сабо [9], сходном с предыдущим, применяется выражение $E_a = \Sigma D_i - \alpha \Sigma D_j$, где ΣD_i – сумма энергий связей в исходных молекулах; ΣD_j – та же сумма в молекулах продуктов реакции; α – постоянный параметр, зависящий от структуры переходного состояния. Можно отметить также методы Моина [10], Кагия [11], Бенсона [12], которые имеют много общего с вышеупомянутыми и во многих случаях дают хорошие результаты. Однако вышеизложенные методы разработаны для узких классов реакций и не применимы для широкого класса химических превращений. Конкретно, в случае спонтанного распада виниловых эфиров эти методы не могут быть применены ввиду специфики задачи, а именно, механизма реакции распада виниловых эфиров, который, согласно данным [13], с наибольшей вероятностью происходит вследствие образования внутримолекулярной водородной связи.

В литературе известны работы [14-16] по расчету величины энергии активации распада винилэтилового эфира в пределах метода Хартри-Фока в базисе 6-31G. В них получены приемлемые величины для энергии активации E_a от 41 до 55 ккал/моль, однако расхождение между этими расчетными величинами и экспериментально определенным в [17] значением $E_a=43.28$ ккал/моль говорит о том, что актуален вопрос о разработке альтернативных

подходов расчета, направленных на получение более достоверных данных.

В данной работе предлагается метод определения энергии активации термического мономолекулярного распада виниловых эфиров, основанный на расчете геометрических параметров исследуемых систем с использованием методов молекулярной механики (ММ), а именно, метода ММ2 [14].

Известно, что при термической активации сложных молекул, в том числе и виниловых эфиров, молекулы поглощают значительную часть энергии столкновения и активно возбуждаются. Часто после активации у молекулы хватает энергии, чтобы распасться в промежутке между столкновениями. Исходя из состава продуктов распада некоторые исследователи выдвигали идею о том, что при активации молекул виниловых эфиров происходит трансформация структуры с образованием замкнутой циклической структуры вследствие возникновения “водородного моста” между атомом водорода алкильной группы с атомом углерода винильной группы. В работе [13], путем использования методов ММ2 и Хартри-Фока показано, что часто эти состояния являются промежуточными, приводящими к распаду молекулы на продукты.

В данной работе поставлена задача разработать приближенный подход к расчету энергии активации распада винилэтилового эфира (ВЭЭ), основанный на построении промежуточного (предшествующего распаду) состояния этой молекулы в пределах представлений метода ММ2, и рассчитать энергию активации распада этой молекулы на продукты (ацетальдегид и этилен), используя потенциал Ленарда-Джонса [18], а также сравнить полученные данные с результатами теоретического расчета этой величины, полученной с использованием программы Gaussian.

Суть предлагаемого в данной работе метода заключается в следующем. На основе исследованного в [13] механизма реакции с использованием компьютерных программ ММ2 и Mathcad-2001i находится промежуточное состояние для ВЭЭ. Далее по данному состоянию определяются наиболее деформированные связи и рассчитываются величины энергии деформации, приводящие к трансформации потенциальной поверхности. По найденной величине деформации потенциальной поверхности рассчитывается энергия активации реакции термического мономолекулярного распада ВЭЭ как разность между энергией связи атома водорода в алкильной группе и энергией деформации молекулы вследствие образования ПС.

Процесс трансформации ВЭЭ при термической активации схематически представлен на рис. 1. При активации происходит вращение алкильной группы вокруг оси С–О, приводящее в итоге к образованию предраспадного состояния. Однако надо обратить внимание на возможное при этом последовательное изменение структуры. А именно, при вращении сначала приб-

лижаются два атома углерода и между ними формируется разрыхляющая связь (т.к. электронные оболочки этих атомов заполнены), проявляющаяся как возбуждение электронных уровней молекулы. Это приводит к уменьшению абсолютной величины потенциальной энергии молекулы. При дальнейшем вращении алкильной группы между β -атомом водорода этой группы и атомом углерода винильной группы образуется водородная связь и, если энергия возбуждения атома водорода достаточна для преодоления потенциального барьера, то образованное состояние является предраспадным и происходит перескок атома водорода из алкильной группы к винильной. Дальнейшее перераспределение энергии внутри молекулы приводит к ее распаду на фрагменты.

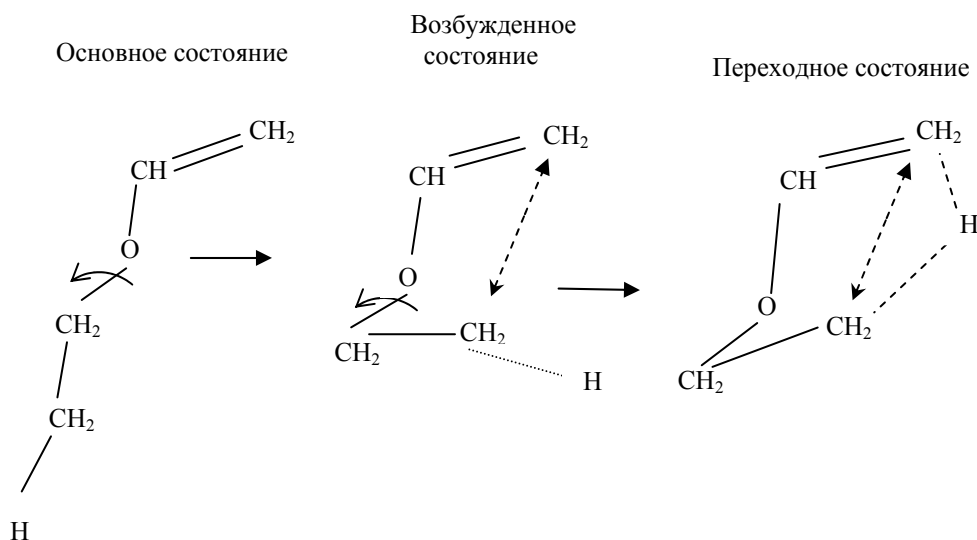


Рис. 1. Схематическое представление образования возбужденного и переходного состояний в молекуле винилэтилового эфира при активации. Стрелка между атомами углерода винильной и алкильной групп обозначает разрыхляющую связь.

На рис. 2. представлены основное и переходные (предраспадные) состояния термически активированной молекулы ВЭЭ (ПС1 и ПС2), полученные с применением программы ММ2. Как видно, при образовании предраспадного состояния происходит трансформация молекулы, в результате чего два атома углерода (один из алкильной группы, а второй – из винильной) сближаются с образованием “водородного моста” между ними. В случае ПС1 сближаются крайний (β) атом углерода алкильной группы и крайний атом винильной группы. При этом получается замкнутая структура, в которую вовлечены все четыре атома углерода молекулы ВЭЭ. В случае же ПС2 атом винильной группы сближается с α -атомом углерода алкильной группы, а в состав замкнутой структуры вовлечены только три атома углерода.

В отличие от общепринятого подхода (энергия активации представляет собой разницу между энергиями основного и переходного состояний), в основе предлагаемого подхода лежит следующее приближенное рассмотрение процесса. Если найти энергию деформации молекулы вследствие изменения структуры при активации, то можно оценить величину энергии активации в виде разницы между энергией связи отрываемого атома и энергией деформации молекулы при образовании ПС. Как показано в [13], переходное состояние приводит к распаду молекулы ВЭЭ вследствие отрыва атома водорода, вовлеченного в водородную связь.

При образовании водородной связи в активированной молекуле ВЭЭ, как видно из рис. 2, два атома углерода сильно сближаются. Но т.к. эти атомы находятся в составе молекулы и у них все валентные электроны находятся в спаренном состоянии (электронная орбиталь полностью заполнена), то между этими атомами при сильном сближении может появляться только разрыхляющая связь [15]. Энергия этой связи будет проявляться как возбуждение молекулы. Вследствие этого потенциальная поверхность реакции распада будет терпеть деформацию и минимальная энергия, необходимая для преодоления потенциального барьера (энергия активации), уменьшится.

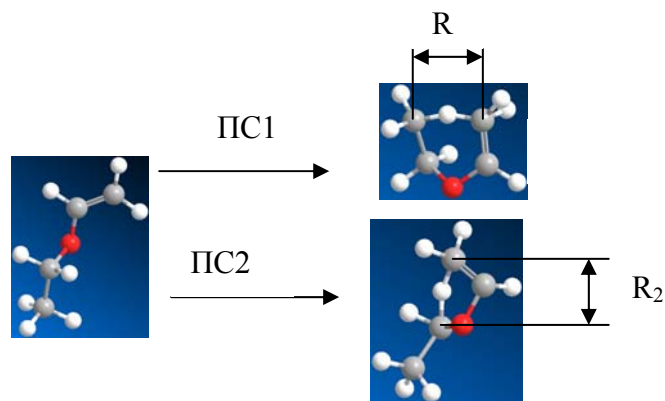


Рис. 2. Основное состояние молекулы ВЭЭ и два промежуточных состояния, образующихся при появлении водородной связи между β - и α -атомами (соответственно ПС1 и ПС2) углерода алкильной группы с крайним атомом углерода винильной группы (построена с помощью расчетной программы MM2).

Для расчета величины энергии разрыхляющей связи можно использовать потенциал Ленарда-Джонса [18], который обычно применяется для нахождения межатомного потенциала атомов благородных газов при их кристаллизации, а также с некоторой точностью для расчета электронной энергии пары атомов, которые формируют разрыхляющую связь [18]:

$$U(r) = 4\varepsilon[(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6] \quad (1)$$

где ε , σ – полуэмпирические параметры, R – расстояние между атомами.

Для благородных газов величины параметров ε и σ рассчитаны с хорошей точностью. Поскольку по расположению в таблице Менделеева атом углерода с заполненной электронной оболочкой более близок к атому неона, то для избежания ненужных сложностей расчетного характера для взаимодействия двух таких атомов углерода (в составе молекулы эфира) можно использовать величины ε , σ , рассчитанные для неона [18]: $\varepsilon = 0.04$ эВ, $\sigma = 2.844$. Представляется, что это будет удовлетворительное приближение для получения качественной картины трансформаций в молекуле ВЭЭ при образовании ПС.

Для того, чтобы при известных значениях параметров σ и ε рассчитать энергию деформации молекулы ВЭЭ при образовании промежуточного состояния по формуле (1), необходимо иметь величину расстояния между двумя сближающимися атомами углерода (рис. 2). Такая возможность имеется при использовании программы ММ2, которая для равновесного расстояния R_1 (для ПС1) дает значение 2.242 Å. Формула (1) при этом дает значение для энергии разрыхляющей связи C---C: $U(R_1) = 48.07$ ккал/моль, что и является энергией деформации молекулы ВЭЭ, т.к. все остальные связи не претерпевают изменений. Отсюда для энергии активации термического распада ВЭЭ получается: $E_a(\text{ПС1}) = 93 - 48.07 = 44.93$ ккал/моль, где величина 93 ккал/моль взята из литературы [5] и представляет собой энергию связи C–H в алкильной группе (атом водорода которой участвует в образовании “водородного моста”).

Для случая ПС2 (замкнутое строение с участием α -атома углерода алкильной группы), для расстояния R_2 расчет по программе ММ2 дает значение 2.231 Å, а для энергии деформации по формуле (1) получается: $U(R_2) = 51.97$ ккал/моль. Следовательно, для энергии активации распада молекулы ВЭЭ по второму пути получится: $E_a(\text{ПС2}) = 93 - 51.97 = 41.03$ ккал/моль.

Следует подчеркнуть, что полученные в данной работе расчетным путем значения энергии активации термического распада ВЭЭ для двух случаев образования ПС (соответственно 44.93 и 41.03 ккал/моль) находятся в удовлетворительном согласии с величиной (43.28 ккал/моль), полученной в [17] экспериментальным путем при изучении мономолекулярного распада ВЭЭ (максимальное отклонение расчетных данных от экспериментально определенного значения не превышает 7%).

В заключение отметим, что предложенный полуэмпирический метод позволяет рассчитать значения термического распада ВЭЭ по двум каналам (по двум возможным переходным состояниям, различающимися по типу формирования внутримолекулярной водородной связи). С применением

этого метода рассчитаны величины энергии активации термического распада ВЭЭ для вышеуказанных двух вариантов и получены значения 44.93 и 41.03 ккал/моль. Эти величины удовлетворительно согласуются с литературными данными (как с теоретическими, так и экспериментальными). Предложенный приближенный (полуэмпирический) метод представляют интерес с точки зрения простоты процедур, необходимых для расчета величин энергии активации. Он может быть полезен при расчете величины энергии активации для процессов спонтанного термического распада сложных соединений, протекающих через образование внутримолекулярной водородной связи.

ՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՏՐՈՂՄԱՆ ԱԿՏԻՎԱՑՄԱՆ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ԿԻՍԱԷՄՊԻՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿ

Բ. ՇԱՀՐՈԽ

Առաջարկվում է կիսաէմպիրիկ եղանակ, որը հնարավորություն է ընդձեռնում հաշվարկել վինիլային եթերների մոնոմոլեկուլային ջերմային քայքայման ակտիվացման էներգիան: Հաշվարկի եղանակը, որը հիմնված է մոլեկուլային մեխանիկայի եղանակների կիրառման վրա, ենթադրում է վինիլային եթերների ջերմային ակտիվացման արդյունքում ձևավորված անցումային վիճակի կառուցում, որը հաշվի է առնում ակիլային և վինիլային խմբերի միջև «ջրածնային կամրջի» առաջացումը: Ակտիվացման էներգիան հաշվվում է որպես մոլեկուլի անցումային վիճակի անցման ընթացքում առաջացած դեֆորմացիոն և ակիլային խմբից վինիլայինին անցնող ջրածնի ատոմի կապի էներգիաների տարբերություն: Առաջարկվող եղանակի օգնությամբ ստացված վինիլէթիլային եթերի ջերմային քայքայման ակտիվացման էներգիայի առժեքը բավարար ճշտությամբ համապատասխանում է գրականության մեջ հայտնի փորձնական տվյալներին:

A SEMIEMPIRICAL METHOD FOR THE DETERMINATION OF ACTIVATION ENERGY OF THERMAL DECOMPOSITION OF VINYL ETHERS

B. SHAHROKH

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P.Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: r10719853@yahoo.com

Theoretical methods for determining the value of the rate constant, including the activation energy of chemical reactions, in particular, the spontaneous reactions of thermal decomposition of molecules in most cases give reasonable results. In particular, the theory of the transition state (TS) satisfactorily describes the process, if it is possible to accurately calculate the potential energy surface (PES) and localize TS on the surface. However, when studying the reactions in complex systems such as decomposition of vinyl esters, the calculation of PES, finding its extreme values, and therefore determination of the activation energy is not always possible with sufficient accuracy and the results are not always satisfactory. In this regard, relevant semiempirical methods for the determination of the activation energy of complex processes are perspective.

In this research a semiempirical approach is suggested for the calculation of the activation energy of unimolecular thermal decomposition of vinyl ethers yielding saturated products. The calculation procedure is based on the use of molecular mechanics methods, involves the construction of the transition state for a molecule, taking into account the formation of a “hydrogen bridge” between the alkyl and vinyl groups. The activation energy of the decay is calculated as the difference between the bond energy of the hydrogen atom jumping from the alkyl group to the vinyl group, and the strain energy of the molecule due to the formation of the transition state. The obtained results for the decay of vinyl ethyl ether are in good agreement with the known experimental data in the literature.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Kahn K., Bruice T.C.* // J. Phys. Chem. B, 2003, v. 107, p. 6876.
- [2] *Hartmann A.K.* Practical Guide to Computer Simulations. World Scientific, 2009.
- [3] Frank J. Introduction to Computational Chemistry. Chichester, England: John Wiley and Sons, 2007.
- [4] *Cramer C.J.* Essentials of Computational Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2002.
- [5] Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. М., Наука, 1976, 192 с.
- [6] *Clark T.* Computational Chemistry. New York, Wiley, 1985.
- [7] Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1958, 349 с.
- [8] *Evans M.G., Polanyi M.* // Trans. Faraday Soc., 1936, v.32, p.1333.
- [9] Сабо З.Г. / в сб. “Химическая кинетика и цепные реакции”. М., Наука, 1966, 46 с.
- [10] Моин Ф.Б. // ДАН СССР, 1963, т.152, с.1169.
- [11] *Kagiya T., Sumida I., Inoue T., Dyachkowskii F.S.* // Bull. Chem. Soc., Japan, 1969, v.42, p.1812.
- [12] *Alfassi Z.B., Benson S.W.* // Intern. J. Chem. Kin., 1973, v.5, p.875.
- [13] Шахрох Б., Саргсян Г.Н., Давтян А.Г., Арутюнян А.Б. // Хим. ж. Армении, 2012, т.65, ¹¹, с.19.
- [14] *Namikoshi T., Hashimoto T., Kodaira T.* // J. Polym. Sci. Part A: Polym.Chem., 2004, v.42(14), p.3649.
- [15] *Shimofuji K., Saito K., Imamura A.* // J. Phys. Chem., 1991, v.95(1), p.155.
- [16] *Bamkole T.O.* // J. Applaed Science, 2006, v.6(3), p.631.
- [17] *Blades A.T.* // Can. J. Chem., 1953, v.31, p.418.
- [18] Фано У., Фано Л. Физика атомов и молекул. М., Наука, 1980, 656 с.