

УДК 541.6

## ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ В СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЁТЫ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов, Д.А. Глушонок, Э.А. Серёгин

Тверской государственный университет  
Кафедра физической химии

Приведены численные расчеты энергий разрыва связей в сераорганических соединениях. Сделаны предсказания. Результаты расчетов согласуются с экспериментом. Выявлены определенные закономерности.

**Ключевые слова:** энергия разрыва связи, взаимодействия атомов, численные расчёты.

Анализ числовых данных по энергиям разрыва связей, их сопоставление и упорядочение по рядам сходных молекул позволяет выявить определенные закономерности.

1. Энергии разрыва связей  $D_{298}$  в выбранных соединениях изменяются в широких пределах.

Например (в кДж/моль [2]):

	$\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{SCH}_2-\text{H}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{SCH}_3$
$D_{298}$	$307,9 \pm 3,3$	$392,0 \pm 15,9$	$343,1 \pm 8,4$
	$\text{HS}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{HSCH}_2-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SH}$
$D_{298}$	$307,9 \pm 2,1$	$392,9 \pm 8,4$	$338,5 \pm 10,0$
	$\text{CH}_3\text{SO}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{OS}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{SOH}$
$D_{298}$	$201 \pm 17$	$221,8 \pm 8,4$	$284,9 \pm 12,6$

2. В гомологических рядах с увеличением длины цепи энергия разрыва связей колеблется в некоторых пределах.

Например (в кДж/моль [2]):

	$\text{CH}_3\text{SCH}_2-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}(-\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_3$	
$D_{298}$	$392,0 \pm 15,9$	$385,7$	
	$\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_3\text{H}_7$
$D_{298}$	$307,9 \pm 3,3$	$302,9 \pm 4,2$	$306,7 \pm 6,3$
	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_2\text{SH}$	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}_2\text{SH}$	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}_2\text{SH}$
$D_{298}$	$338,5 \pm 10,0$	$339,3 \pm 10,5$	$339,7 \pm 10,5$
	$\text{HS}-\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{HS}-\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{HS}-\text{C}_4\text{H}_9$
$D_{298}$	$307,9 \pm 2,1$	$310,5 \pm 2,9$	$309,2 \pm 2,9$

3. Энергия разрыва связей  $D_{298}$  в рассматриваемых соединениях уменьшается при разветвлении радикала.

Например (в кДж/моль [1]):

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$
$D_{298}$	$305,4 \pm 6,3$	$297,5 \pm 6,3$
	$\text{C}_3\text{H}_7 - \text{CH}_2\text{SH}$	изо- $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{CH}_2\text{SH}$
$D_{298}$	$339,3 \pm 10,5$	$337,2 \pm 10,5$
	$\text{HS} - \text{C}_3\text{H}_7$	$\text{HS} - \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9$
$D_{298}$	$310,5 \pm 2,9$	$307,1 \pm 3,8$

4. Энергии разрыва связей  $D_{298}$  в тиоэфирах уменьшаются при появлении фенольной группы или цикла в цепи молекулы.

Например (в кДж/моль [1]):

	$\text{CH}_3\text{SCH}_2 - \text{H}$	$\text{PhSCH}_2 - \text{H}$
$D_{298}$	$392,0 \pm 15,9$	$389,1$
	$\text{CH}_3\text{S} - \text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{CH}_3\text{S} - \text{цикло}\text{C}_5\text{H}_9$
$D_{298}$	$300,8 \pm 6,3$	$295,4 \pm 6,3$

5. Энергии разрыва связей  $D_{298}$  в тиоспиртах увеличиваются при появлении фенольной группы и уменьшаются при появлении цикла в цепи молекулы.

Например (в кДж/моль [1]):

	$\text{C}_6\text{H}_{13} - \text{CH}_2\text{SH}$	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{SH}$
$D_{298}$	$335,6 \pm 10,5$	$389,9 \pm 10,5$
	$\text{HS} - \text{C}_6\text{H}_{13}$	$\text{HS} - \text{C}_6\text{H}_5$
$D_{298}$	$306,3 \pm 6,3$	$360,7 \pm 6,3$
	$\text{HS} - \text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{HS} - \text{цикло}\text{C}_5\text{H}_9$
$D_{298}$	$308,4 \pm 8,4$	$297,1 \pm 5,0$

6. Энергии разрыва связей увеличиваются при появлении атомов галогенов в цепи молекулы.

Например (в кДж/моль [1]):

	$\text{CH}_3\text{S} - \text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{S} - \text{CH}_2\text{I}$
$D_{298}$	$307,9 \pm 3,3$	$327,6 \pm 9,2$

Энергии разрыва связей можно рассчитать через параметры, определяемые из опорных величин энергий связей [2].

При учете валентных взаимодействий атомов для молекул X-замещенных метана и его аналогов  $\text{ЭH}_{4-l}\text{X}_l$  ( $\text{Э} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \dots$ ;  $\text{X} = \text{D}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \dots$ ) имеем

$$P_{\text{сн}_{4-l}\text{x}_l} = a_0 + a_1 l \quad (l = 0, 1, 2, 3, 4), \quad (1)$$

где  $a_0 = 4\xi_{\text{ЭН}}^*$ ,  $a_1 = -\xi_{\text{ЭН}}^* + \xi_{\text{ЭХ}}^*$ . Энергия образования ряда  $\text{ЭН}_{4-l}\text{X}_l$  является, согласно (1), линейной функцией степени замещения  $l$  (линейное приближение).

Учитывая попарные валентные и невалентные взаимодействия, для молекул X-замещенных метана и его аналогов получим

$$P_{\text{CH}_{4-l}\text{X}_l} = a_0 + a_1l + a_2l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3, 4), \quad (2)$$

где

$$a_0 = 4\xi_{\text{ЭН}}^* + 6\eta_{\text{НН}},$$

$$a_1 = -\xi_{\text{ЭН}}^* + \xi_{\text{ЭХ}}^* - (7/2)\eta_{\text{НН}} + 4\eta_{\text{НХ}} - (1/2)\eta_{\text{ХХ}},$$

$$a_2 = (1/2)\eta_{\text{НН}} - \eta_{\text{НХ}} + (1/2)\eta_{\text{ХХ}}.$$

Это квадратичное приближение. Если выполняется условие [2–4]

$$\eta_{\text{НХ}} = (1/2)(\eta_{\text{НН}} + \eta_{\text{ХХ}}),$$

тогда параметр  $a_2$  исчезает и формула (2) переходит в (1).

Формулы (1), (2) могут быть распространены на замещенные, содержащие большее число разноименных заместителей [2].

Аналогичные схемы можно записать и для энергий разрыва связей.

$$-D_{\text{Э}^l-\text{Н}} = d_0 + d_1l + d_2l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3),$$

$$-D_{\text{Э}^l-\text{Х}} = \bar{d}_0 + \bar{d}_1l + \bar{d}_2l^2 \quad (l = 1, 2, 3, 4),$$

где  $d_0, d_1, d_2, \bar{d}_0, \bar{d}_1, \bar{d}_2$  – параметры, которые выражаются через валентные и невалентные взаимодействия атомов.

Численные расчеты (там, где можно сделать сопоставления) согласуются с экспериментом.

В табл. 1–4 показаны результаты расчета энергии разрыва связей C-S соответственно в молекулах вида  $\text{CH}_{3-l}\text{X}_l - \text{SC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_{3-l}\text{X}_l - \text{SH}$ ,  $\text{CH}_{3-l}\text{X}_l - \text{SSCH}_3$  и  $\text{CH}_{3-l}\text{X}_l - \text{SO}_2\text{CH}_3$  в квадратичном приближении.

В табл. 5 представлены результаты расчета энергии разрыва связей C-S в молекулах вида  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S} - \text{CH}_{3-l}\text{X}_l$  в линейном приближении.

В табл. 6 и 7 приведены результаты расчета энергии разрыва связей S-H соответственно в молекулах вида  $\text{CH}_{3-l}\text{X}_l\text{S} - \text{H}$  и  $\text{CH}_{3-l}\text{X}_l - \text{CH}_2\text{SH}$  в квадратичном приближении.

Представлены параметры для расчёта соответствующих энергий разрыва связей. Приведены показатели расчета\* – средняя абсолютная ошибка ( $|\bar{\varepsilon}|$ ) и максимальное отклонение ( $\varepsilon_{\text{max}}$ ).

\* Для некоторого свойства  $P$  эти показатели определяются

$$|\bar{\varepsilon}| = \sum_{k=1}^N |\varepsilon_k|, \text{ где } \varepsilon_k = P_{k, \text{ расч.}} - P_{k, \text{ опыт}}; \varepsilon_{\text{max}} = (P_{k, \text{ расч.}} - P_{k, \text{ опыт}})_{\text{max}}.$$

Таблица 1

Расчёт энергий разрыва связей C-S (кДж/моль) в молекулах вида  $\text{CH}_{3-l}\text{X}_l-\text{SC}_2\text{H}_5$  в квадратичном приближении

Молекула	$D_{298}$ (к Дж/моль)	
	Опыт [1]	Расчёт
1. $\text{CH}_3-\text{SC}_2\text{H}_5$	307,1±6,3	306,1
2. $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{SC}_2\text{H}_5$	303,3±6,3	306,5
3. $(\text{CH}_3)_2\text{HC}-\text{SC}_2\text{H}_5$	307,1±6,3	304,0
4. $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_5$	297,5±6,3	298,6
$ \bar{\varepsilon} $	2,1	
$\varepsilon_{\max}$	3,2	

Таблица 2

Расчёт энергий разрыва связей C-S (кДж/моль) в молекулах вида  $\text{CH}_{3-l}\text{X}_l-\text{SH}$  в квадратичном приближении

Молекула	$D_{298}$ (к Дж/моль)	
	Опыт [1]	Расчёт
1. $\text{CH}_3-\text{SH}$	312,5±4,2	312,1
2. $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{SH}$	307,9±2,1	309,2
3. $(\text{CH}_3)_2\text{HC}-\text{SH}$	307,1±3,8	305,8
4. $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{SH}$	301,2±3,8	301,6
$ \bar{\varepsilon} $	0,9	
$\varepsilon_{\max}$	±1,3	

Таблица 3

Расчёт энергий разрыва связей C-S (кДж/моль) в молекулах вида  $\text{CH}_{3-l}\text{X}_l-\text{SSCH}_3$  в квадратичном приближении

Молекула	$D_{298}$ (к Дж/моль)	
	Опыт [1]	Расчёт
1. $\text{CH}_3-\text{SSCH}_3$	235,1	235,4
2. $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{SSCH}_3$	235,1	234,2
3. $(\text{CH}_3)_2\text{HC}-\text{SSCH}_3$	228,0	228,9
4. $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{SSCH}_3$	220,1	219,8
$ \bar{\varepsilon} $	0,6	
$\varepsilon_{\max}$	±0,9	

Таблица 4

Расчёт энергий разрыва связей C-S (кДж/моль) в молекулах вида  $\text{CH}_{3-l}\text{X}_l-\text{SO}_2\text{CH}_3$  в квадратичном приближении

Молекула	$D_{298}$ (к Дж/моль)	
	Опыт [1]	Расчёт
1. $\text{CH}_3-\text{SO}_2\text{CH}_3$	279,5	280,6
2. $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{CH}_3$	288,3±8,4	285,2
3. $(\text{CH}_3)_2\text{HC}-\text{SO}_2\text{CH}_3$	282,4±8,4	285,6
4. $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{SO}_2\text{CH}_3$	282,8±8,4	281,8
$ \bar{\varepsilon} $	2,1	
$\varepsilon_{\max}$	3,2	

Таблица 5

Расчёт энергий разрыва связей C-S (кДж/моль) в молекулах  
вида  $C_6H_5S - CH_{3-l}X_l$  в линейном приближении

Молекула	$D_{298}$ (к Дж/моль)	
	Опыт [1]	Расчёт
1. $C_6H_5S - CH_3$	278,2±10,5	278,2
2. $C_6H_5S - CH_2CH_3$	269,9±6,3	269,9
3. $C_6H_5S - (CH_3)_2HC$	---	261,6
4. $C_6H_5S - (CH_3)_3C$	---	253,3

Таблица 6

Расчёт энергий разрыва связей S-H (кДж/моль) в молекулах вида  $CH_{3-l}X_lS - H$   
в квадратичном приближении

Молекула	$D_{298}$ (к Дж/моль)	
	Опыт [1]	Расчёт
1. $CH_3S - H$	365,7±2,1	364,8
2. $CH_3CH_2S - H$	365,3	367,9
3. $(CH_3)_2HCS - H$	369,9±8,4	367,3
4. $(CH_3)_3CS - H$	362,3±9,2	363,2
	$\bar{\varepsilon}$	1,8
	$\varepsilon_{max}$	±2,6

Таблица 7

Расчёт энергий разрыва связей C-C (кДж/моль) в молекулах  
вида  $CH_{3-l}X_l - CH_2SH$  в квадратичном приближении

Молекула	$D_{298}$ (к Дж/моль)	
	Опыт [1]	Расчёт
1. $CH_3 - CH_2SH$	345,2±9,2	344,7
2. $CH_3CH_2 - CH_2SH$	339,3±10,5	340,7
3. $(CH_3)_2HC - CH_2SH$	337,2±10,5	335,8
4. $(CH_3)_3C - CH_2SH$	329,3±10,5	329,8
	$\bar{\varepsilon}$	1,0
	$\varepsilon_{max}$	±1,4

Необходимые параметры (в кДж/моль) найдены МНК следующими:

	$d_0$	$d_1$	$d_2$
$D_{298}$	306,050	1,850	-1,450
$D_{298}$	312,055	-2,495	-0,325
$D_{298}$	235,415	0,715	-1,975
$D_{298}$	280,550	6,700	-2,100
$D_{298}$	278,200	-8,300	
$D_{298}$	364,840	4,840	-1,800
$D_{298}$	344,720	-3,480	-0,500

Как видно из таблиц, рассчитанные величины хорошо согласуются с экспериментальными.

Важную роль в исследовании закономерностей, связывающих свойства вещества со строением молекул, играют графические зависимости. Обычно это зависимости свойства вещества ( $P$ ) от числа скелетных атомов или степени замещения. Используются также зависимости свойства вещества ( $P$ ) от топологического индекса и т.д.

Рассмотрим графические зависимости энергий разрыва связей от степени замещения  $l$ . В общем случае такие зависимости нелинейные и позволяют оценить влияние вида и числа разных заместителей на энергию разрыва связей.

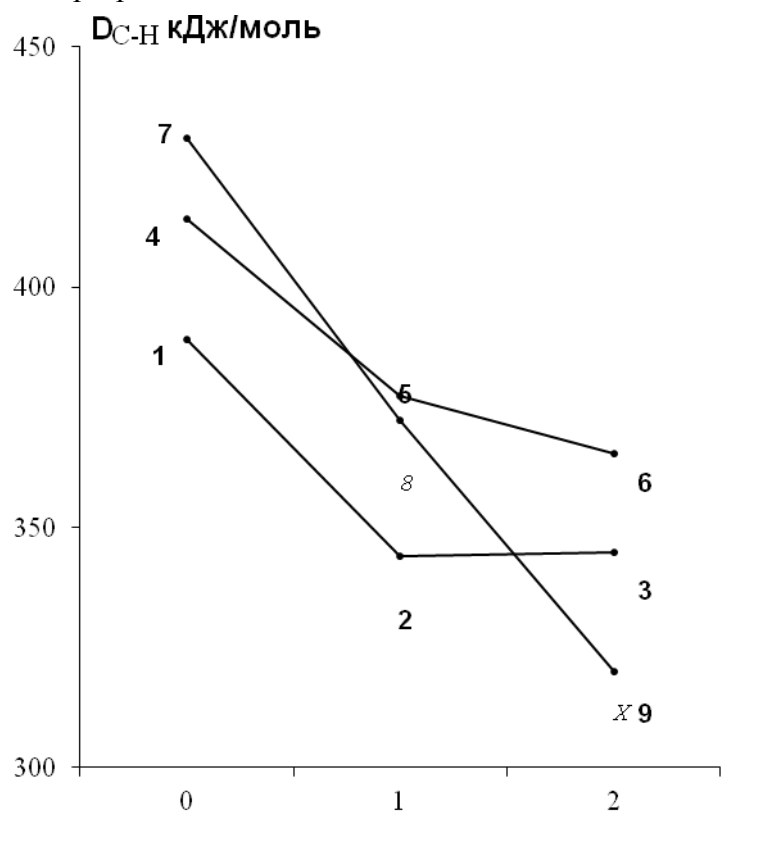


Рис. 1. Зависимости энергий разрыва связей C-H в сераорганических соединениях от числа заместителей; 1.  $\text{PhSCH}_2\text{-H}$ , 2.  $\text{PhS}(\text{CH-H})\text{Ph}$ , 3.  $\text{PhS}(\text{C-H})\text{Ph}_2$ , 4.  $\text{PhSO}_2\text{CH}_2\text{-H}$ , 5.  $\text{Ph}(\text{CH-H})\text{SO}_2\text{Ph}$ , 6.  $\text{Ph}_2(\text{C-H})\text{SO}_2\text{Ph}$ , 7.  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{-H}$ , 8.  $\text{Ph}(\text{CH-H})\text{SO}_2\text{CF}_3$ , 9.  $\text{Ph}_2(\text{C-H})\text{SO}_2\text{CF}_3$

На рис. 1 представлены зависимости энергий разрыва связей C-H в сераорганических соединениях от числа заместителей. Здесь и далее экспериментальные данные по энергиям разрыва связи (в кДж/моль) взяты из [1].

На рис. 2. показаны зависимости энергий разрыва связей C-S в сераорганических соединениях от числа заместителей.

Приведённые зависимости для энергий разрыва связей в общем случае линейны. Линии замещения на одну и ту же группу симбатны между собой.

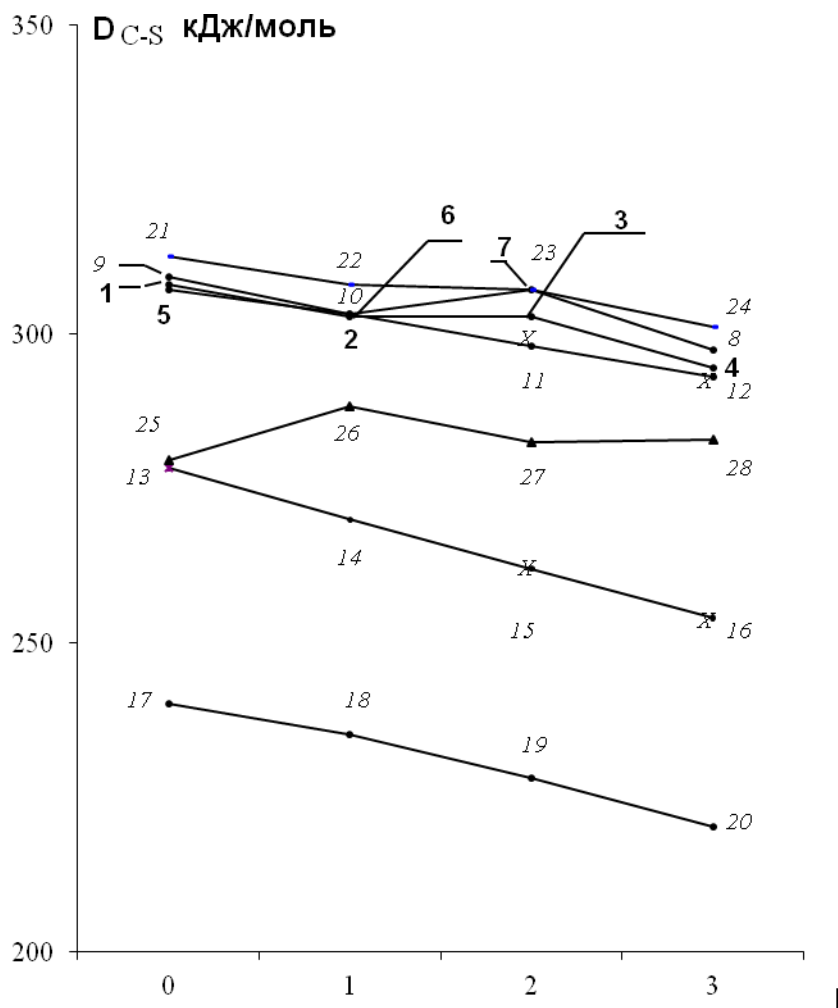


Рис. 2. Зависимости энергий разрыва связей S-C в сераорганических соединениях от числа заместителей; 1.  $\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_3$ , 2.  $\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 3.  $\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , 4.  $\text{CH}_3\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 5.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_3$ , 6.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 7.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , 8.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 9.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_3$ , 10.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 11.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , 12.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 13.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{CH}_3$ , 14.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 15.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , 16.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 17.  $\text{CH}_3-\text{SSCH}_3$ , 18.  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{SSCH}_3$ , 19.  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{SSCH}_3$ , 20.  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{SSCH}_3$ , 21.  $\text{HS}-\text{CH}_3$ , 22.  $\text{HS}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 23.  $\text{HS}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , 24.  $\text{HS}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 25.  $\text{CH}_3\text{SO}_2-\text{CH}_3$ , 26.  $\text{CH}_3\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 27.  $\text{CH}_3\text{SO}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , 28.  $\text{CH}_3\text{SO}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

### Список литературы

1. Luo Yu-Ran. Comprehensive handbook of chemical bond energies. CRC Press. 2007. 1687 p.
2. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчётные методы в атом-атомном представлении. Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с.
3. Татевский В.М. Строение молекул. М.: Химия, 1977. 512 с.
4. Папулов Ю.Г., Смоляков В.М. Физические свойства и химическое строение. Калинин: КГУ, 1981. 88 с.

### BOND DISSOCIATION ENERGIES IN SULFUR-ORGANIC CONNECTIONS. NUMERICAL CALCULATIONS AND MAIN REGULARITIES

**M.G. Vinogradova, Yu.G. Papulov, D.A. Glushonok, E.A. Seryogin**

Tver State University  
*Department of physical chemistry*

Numerical calculations of the energies of bond breaking in sulphur-containing connections. The predictions are done. The results of the calculations are consistent with experiment. Revealed a definite patterns .

**Keywords:** *bond dissociation energy, interaction of atoms, numerical calculations.*

#### *Об авторах :*

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: [mgvinog@mail.ru](mailto:mgvinog@mail.ru);

ПАПУЛОВ Юрий Григорьевич – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Тверского государственного университета, e-mail: [papulov\\_yu@mail.ru](mailto:papulov_yu@mail.ru)

ГЛУШОНОК Дарья Александровна – студентка 4 курса химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: [hellangel-21@yandex.ru](mailto:hellangel-21@yandex.ru)

СЕРЁГИН Эдуард Александрович – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: [mgvinog@mail.ru](mailto:mgvinog@mail.ru)