

## ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ В ЭФИРАХ. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЁТЫ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

М.Г. Виноградова

Тверской государственный университет  
Кафедра физической химии

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

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

Простые эфиры широко применяются в промышленности в качестве растворителей, для синтеза ряда органических веществ и др.

Экспериментальных сведений по энергиям разрыва связей для эфиров немного. Поэтому развитие расчетных методов является актуальной задачей.

Цель данной работы – оценка закономерностей в энергиях разрыва связи простых эфиров, проведение численных расчетов, построение и анализ графических зависимостей.

Анализируя числовые данные по энергиям разрыва связей [1-5] в эфирах, находим что:

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

Например (в кДж/моль [6]):

	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{CF}_3\text{OCHF}_2$
$D_{298}$	402,1	389,1	443,5±4,2
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CHClOCH}_3$
$D_{298}$	363,2±5,0	351,9±4,2	377,70±8,4

2. В эфирах с энергия разрыва связей увеличивается при разветвлении радикала и появлении гетероатома в цепи молекулы

Например (в кДж/моль [6]):

	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_3$	$\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_3$
$D_{298}$	346,0±6,3	353,1±6,3
	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	$\text{CF}_3\text{OCH}_3$
$D_{298}$	402,1	426,8±4,2

3. В эфирах с увеличением длины цепи энергия разрыва С-О связей колеблется в некоторых пределах.

Например (в кДж/моль [6]):

	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_7$
$D_{298}$	351,9±4,2	349,8±4,2	354,8±6,3

4. Энергия разрыва связи в выбранных соединениях уменьшаются с увеличением числа заместителей:

Например (в кДж/моль [6]):

	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$		
$D_{298}$	402,1	389,1		
	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$
$D_{298}$	351,9±4,2	349,8±4,2	350,2±6,3	343,9±6,3

Методика расчёта энергии разрыва связи разработана нами ранее [1-5]. По данной методике проведем численные расчёты энергий разрыва связей С-Н и С-О в эфирах.

Там, где можно сделать сопоставления, проведенные расчеты согласуются с экспериментом.

Из-за недостатка исходных данных [6] ряд вычислений проведен с использованием линейной зависимости.

В табл.1 показаны результаты расчета энергии разрыва связей С-Н в молекулах вида  $\text{CH}_3\text{-}_l(\text{X})\text{OCH}_3$  в линейном приближении.

Таблица 1.

Энергии разрыва С-Н связей в молекулах вида  $\text{CH}_3\text{-}_l(\text{X})\text{OCH}_3$  в линейном приближении (в кДж/моль)<sup>1</sup>

Заместитель	$D_{298}$ (к Дж/моль)			
	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	$\text{CH}_2\text{XOCH}_3$	$\text{CHX}_2\text{OCH}_3$	$\text{CX}_3\text{OCH}_3$
X=F	402,1	408,3*	414,5*	420,8±4,2
X=CH <sub>3</sub>	402,1	389,1	376,1*	363,1*

<sup>1</sup> Экспериментальные данные взяты из [6], звездочкой отмечены вычисленные значения.

В табл.2 и табл.3 показаны результаты расчета энергии разрыва С-О связей соответственно в молекулах вида  $\text{CH}_3\text{-}_l(\text{CH}_3)_l\text{O} - \text{CH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{-}_l(\text{CH}_3)_l\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3$  в квадратичном приближении.

Приведены показатели расчета – средняя абсолютная ошибка ( $| \Delta |$ ) и максимальное отклонение ( $\varepsilon_{\text{max}}$ ).

Таблица 2.

Расчёт энергий разрыва связей С-О (кДж/моль) в молекулах вида  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_l\text{O-CH}_3$  в квадратичном приближении

Молекула	$D_{298}$ (к Дж/моль)	
	Опыт [6]	Расчёт
1. $\text{CH}_3\text{O-CH}_3$	351,9±4,2	351,4
2. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-CH}_3$	349,8±4,2	351,2
3. $(\text{CH}_3)_2\text{CHO-CH}_3$	350,2±6,3	348,8
4. $(\text{CH}_3)_3\text{CO-CH}_3$	343,9±6,3	344,4
	$\bar{\varepsilon}$	1,0
	$\varepsilon_{\text{max}}$	±1,4

Таблица 3.

Расчёт энергий разрыва связей С-О (кДж/моль) в молекулах вида  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_l\text{O-CH}_2\text{CH}_3$  в квадратичном приближении

Молекула	$D_{298}$ (к Дж/моль)	
	Опыт [6]	Расчёт
1. $\text{CH}_3\text{O-CH}_2\text{CH}_3$	355,2±5,4	355,2
2. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-CH}_2\text{CH}_3$	357,3±6,3	357,3
3. $(\text{CH}_3)_2\text{CHO-CH}_2\text{CH}_3$	---	354,5
4. $(\text{CH}_3)_3\text{CO-CH}_2\text{CH}_3$	346,9±6,3	346,9

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

$$\begin{array}{ccc} d_0 & d_1 & d_2 \\ 351,410 & 0,990 & -1,050 \end{array}$$

Из таблиц видно, что рассчитанные величины согласуются с экспериментальными, причём величины, рассчитанные в линейном приближении, нужно рассматривать как ориентировочные для предварительной оценки энергии разрыва связи в эфирах.

Наряду с аналитическими зависимостями, часто используют и графические зависимости для изучения закономерностей, связывающих свойства вещества со строением молекул. С их помощью графическим путем получают недостающие значения исследуемых свойств.

Рассмотрим графические зависимости энергий разрыва связей в эфирах от степени замещения  $l$ .

На рис. 1 и рис.2 представлены зависимости энергий разрыва связей соответственно С-Н и С-О в эфирах и их производных. Экспериментальные данные по энергиям разрыва связи (в кДж/моль) взяты из работы [6].

Приведённые зависимости из-за нехватки данных в основном носят линейный характер. На некоторых линиях имеются

экстремальные точки максимумы. Линии замещения на одну и ту же группу в основном симбатны между собой.

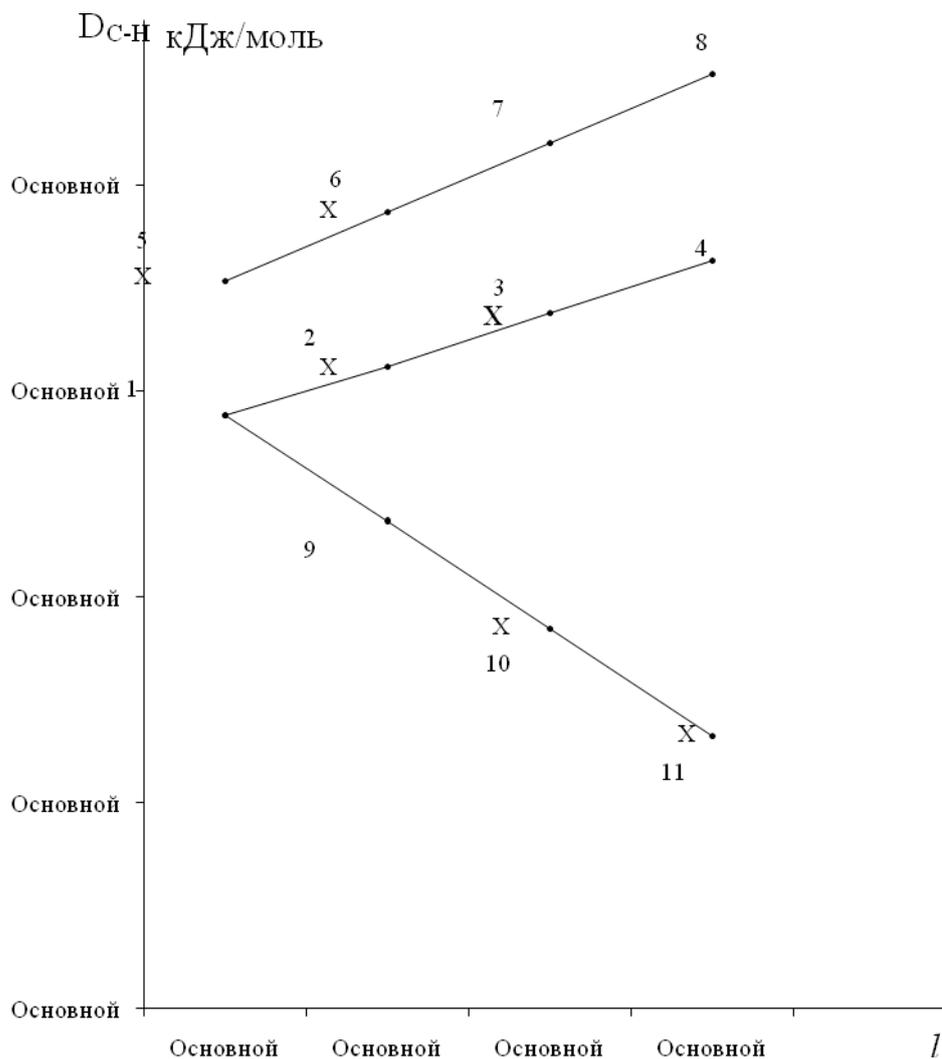
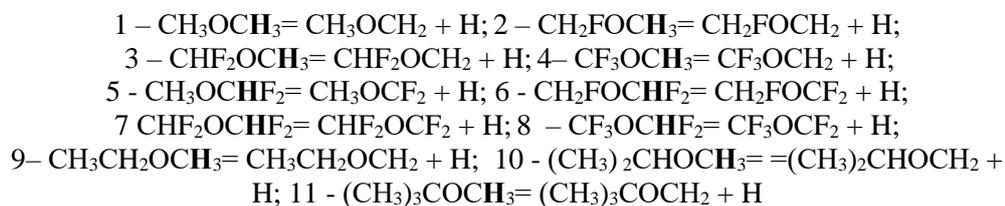


Рис. 1. Зависимости энергий разрыва С–Н связей в эфирах от числа заместителей:



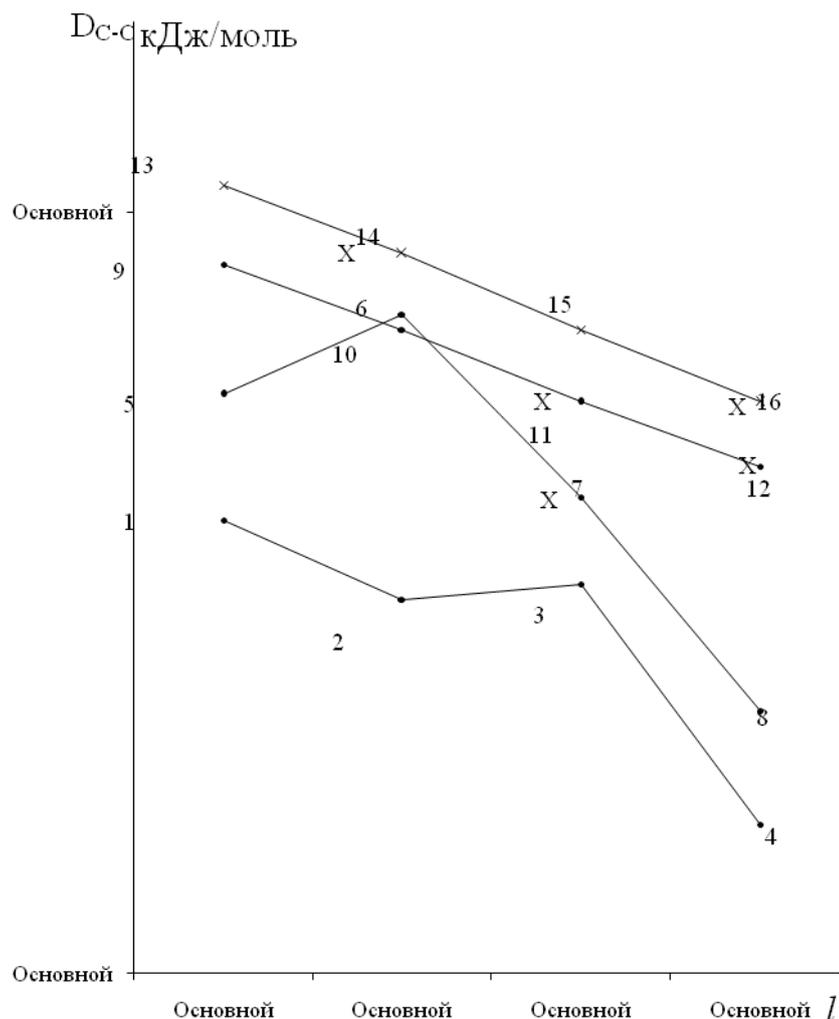
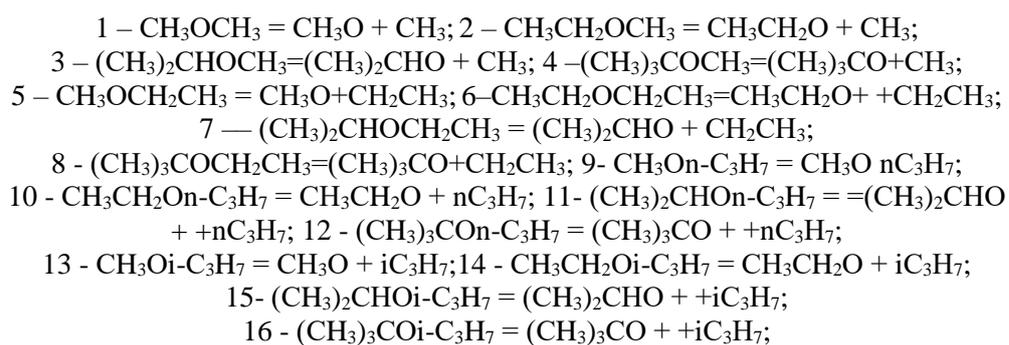


Рис. 2. Зависимости энергий разрыва С–С связей в эфирах от числа заместителей:



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчетные методы в атом-атомном представлении. Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с. Виноградова М.Г.
2. Расчётные методы исследования взаимосвязи “структура-свойство” в атом-атомном представлении. Дис. докт. хим. наук. Тверь: ТвГУ, 2004. 440 с.
3. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Энергия химических связей: основные закономерности и методы расчета: Обзор // Вестн. Тверск. гос. ун-та. Сер. «Химия» – 2006. № 8 [25]. Вып. 3. С. 5-39.
4. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Садовская Е.Г.. Энергии разрыва связей в нитроалканах. Численные расчёты и основные закономерности // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия» – 2015. – № 2 – С. 92-96.
5. Крылов П.Н., Виноградова М.Г. Энергии разрыва связей в альдегидах. Численные расчёты и основные закономерности. // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия»- 2017.- № 4. -С. 79-84.
6. Yu-Ran Luo. Handbook of bond dissociation energies in organic com-pounds. □ Florida: CRC Press. □ 2003. □ 380 p.

## BOND DISSOCIATION ENERGIES IN ETHERS. NUMERICAL CALCULATIONS AND BASIC REGULARITIES

**M.G. Vinogradova**

Tver State University  
*Department of physical chemistry*

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

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

Об авторе:

ВИНОГРАДОВА МАРИНА ГЕННАДЬЕВНА – д.х.н., профессор  
кафедры физической химии ТвГУ, e-mail:

Поступила в редакцию 21 июля 2018 года