

УДК 541.6

ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ В НИТРИЛАХ. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЁТЫ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

М.Г. Виноградова, Э.А. Серёгин

Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

Приведены численные расчеты энергии разрыва связей в нитрилах. Получены новые данные. Сделаны предсказания. Результаты расчетов согласуются с экспериментом. Выявлены закономерности связывающие энергии разрыва связей со строением нитрилов.

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

DOI 10.26456/vtchem2019.4.4

Энергетические характеристики определяют стабильность молекул и вещества. Экспериментальных сведений по энергиям разрыва связей нитрилов немного. Поэтому развитие расчетных методов их определения в настоящее время актуально.

Цель работы – оценка закономерностей в энергиях разрыва связей в нитрилах, проведение расчетов.

Объект исследования: нитрилы ($R-C\equiv N$). Интерес к ним определяется большим практическим значением этих соединений, их доступностью и особенностями строения. Нитрилы используются в производстве полиамидов, при получении волокнообразующих полимеров и других полимерных продуктов, в органическом синтезе.

В работе применялись – феноменологические методы, методы линейной алгебры, методы статистической обработки численных данных, методы регрессионного анализа и др.

Феноменологические методы, хоть и основываются на исходных (реперных) данных, просты в обращении. Они успешно применяются для массового расчета.

В работе использовались только те феноменологические методы, которые основываются на модели: молекула – система взаимодействующих атомов - атом-атомное представление.

Данные методы реализуются в виде аддитивных схем расчета и прогнозирования. С их помощью рассчитываются энтальпия образования молекул и свободных радикалов, средние термодимические энергии связей и энергии разрыва связей [1;2].

Энергия разрыва связи (D) представляет собой тепловой эффект реакции гомолитического (или гетеролитического) распада по данной связи.

Они могут быть вычислены из энтальпий образования исходной молекулы и образующихся частиц. Однако существует самостоятельный путь расчета энергий разрыва связей с помощью параметров, определяемых через опорные величины энергий связей.

Методика расчёта энергии разрыва связи разработана ранее [1-3]. По данной методике проведены численные расчёты энергий разрыва связей C-N и C-C в нитрилах.

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 [4]):

	CH_3CN	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	PhCH_2CN
D_{298}	$405,8 \pm 4,2$	$376,6 \pm 8,4$	$344,3$
	$\text{CH}_3\text{-CN}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{CN}$	$\text{CNCCl}_2\text{-Cl}$
D_{298}	$521,7 \pm 9,2$	$305,4 \pm 8,4$	$260,2$

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

Например (в кДж/моль [4]):

	$\text{CH}_3\text{-CN}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CN}$	$\text{CN-nC}_3\text{H}_7$	$\text{CN-nC}_4\text{H}_9$
D_{298}	$521,7 \pm 9,2$	$558,1 \pm 7,5$	$505,4 \pm 8,4$	$506,7 \pm 8,4$

3. Энергия разрыва связей D_{298} в рассматриваемых соединениях уменьшается при разветвлении радикала и с увеличением числа заместителей:

Например (в кДж/моль [4]):

	$\text{CN-nC}_3\text{H}_7$	$\text{CN-iC}_3\text{H}_7$	$\text{CN-nC}_4\text{H}_9$	$\text{CN-tertC}_4\text{H}_9$
D_{298}	$505,4 \pm 8,4$	$503,8 \pm 8,4$	$506,7 \pm 8,4$	$490,4 \pm 8,4$

	CH_3CN	PhCH_2CN	Ph_2CHCN
D_{298}	$405,8 \pm 4,2$	$344,3$	$324,3$
	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$
D_{298}	$348,1 \pm 12,6$	$332,6 \pm 8,4$	$312,5 \pm 6,7$

4. Энергии разрыва связей D_{298} в нитрилах уменьшаются при появлении гетероатомов и увеличиваются при появлении цикла в цепи молекулы.

Например (в кДж/моль [4]):

	CH ₃ -CH ₂ CN	Cl-CH ₂ CN
D ₂₉₈	348,1±12,6	277,9±2,9
	CN-nC ₄ H ₉	CN-cycloC ₄ H ₇
D ₂₉₈	506,7±8,4	511.3±8.4

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

В табл. 1 и табл. 2 показаны результаты расчета энергии разрыва связей С-Н соответственно в молекулах вида CNCH_{3-l}(CH₃)_l и CNCH_{3-l}(Ph)_l в линейном приближении.

Приведены показатели расчета – средняя абсолютная ошибка ($|\bar{\varepsilon}|$) и максимальное отклонение (ε_{\max}).

Представлены параметры для расчёта соответствующих энергий разрыва связи.

Из-за недостатка исходных данных [4] ряд вычислений проведен с использованием линейной зависимости.

Таблица 1

Расчёт энергий разрыва связей С-Н (кДж/моль) в молекулах вида CNCH_{3-l}(CH₃)_l в линейном приближении

Молекула	D ₂₉₈ (к Дж/моль)	
	Опыт [4]	Расчёт
1. CNCH ₃	405,8±4,2	399,6
2. CNCH ₂ CH ₃	376,6±8,4	389,0
3. CNCH(CH ₃) ₂	384,5	378,5
	$ \bar{\varepsilon} $	8,2
	ε_{\max}	-12,4

Таблица 2

Расчёт энергий разрыва связей С-Н (кДж/моль) в молекулах вида CNCH_{3-l}(Ph)_l в линейном приближении

Молекула	D ₂₉₈ (к Дж/моль)	
	Опыт [4]	Расчёт
1. CNCH ₃	405,8±4,2	398,9
2. CNCH ₂ Ph	344,3	358,1
3. CNCH(Ph) ₂	324,3	317,4
	$ \bar{\varepsilon} $	9,2
	ε_{\max}	-13,6

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

d_0	d_1
405,100	-6,233
403,300	8,400

В табл. 3 представлены результаты расчета энергии разрыва связей С-С в молекулах вида $\text{CH}_3\text{-}_l(\text{CH}_3)_l\text{-CH}_2\text{CN}$ в квадратичном приближении.

В табл. 4 показаны результаты расчета энергии разрыва связей С-С в молекулах вида $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}_l(\text{CH}_3)_l\text{CN}$ в линейном приближении.

Т а б л и ц а 3

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

Молекула	D_{298} (к Дж/моль)	
	Опыт [4]	Расчёт
1. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{CN}$	348,1±12,6	348,1
2. $\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{CN}$	338,1±8,4	338,1
3. $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{CN}$	305,4±8,4	305,4
4. $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{-CH}_2\text{CN}$	---	250,0

Т а б л и ц а 4

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

Молекула	D_{298} (к Дж/моль)	
	Опыт [4]	Расчёт
1. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{CN}$	348,1±12,6	348,8
2. $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	332,6±8,4	331,0
3. $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	312,5±6,7	313,2
$\bar{\varepsilon}$		1,0
ε_{max}		-1,5

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

d_0	d_1	d_2
348,100	1,350	-11,350
348,833	-17,800	

Как видно, рассчитанные величины достаточно хорошо согласуются с экспериментальными.

Величины, рассчитанные в линейном приближении, следует рассматривать как ориентировочные, полезные для предварительной оценки свойств веществ.

Таким образом, феноменологические методы - это эффективный инструмент исследования закономерностей, связывающих свойства веществ со строением молекул. Они дополняют методы квантовой

химии, статистической термодинамики и т.д., пригодны для массового расчёта и прогнозирования физико-химических свойств веществ.

Результаты работы могут быть использованы: при проведении термокинетических расчётов нитрилов; при подготовке справочных изданий по термодинамическим свойствам веществ.

Список литературы

1. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчётные методы в атом-атомном представлении. Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с.
2. Виноградова М.Г. 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. // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». 2006. № 8 [25]. Вып. 3. С. 5–39.
4. Luo, Yu-Ran. Comprehensive handbook of chemical bond energies / Yu-Ran Luo – CRC Press. 2007. 1687 p.

BOND DISSOCIATION ENERGIES IN NITRILES. NUMERICAL CALCULATIONS AND MAIN REGULARITIES

M.G. Vinogradova, E.A. Seregin

Tver State University
Department of physical chemistry

Numerical calculations of the energies of bond breaking in nitriles. New data received. The predictions are done. The results of the calculations are consistent with the experiment. Revealed are the laws relating the breaking energy of bonds to the structure of nitriles.

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

Об авторах:

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – профессор, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: Vinogradova.MG@tversu.ru

СЕРЁГИН Эдуард Александрович – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: Seregin.EA@tversu.ru

Поступила в редакцию 15 октября 2019 г.