

УДК 541.6

ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ В НИТРОАЛКАНАХ. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЁТЫ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов, Е.Г. Садовская

Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

Приведены численные расчеты энергий разрыва связей в нитроалканах. 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 в нитроалканах позволяет выявить определенные закономерности.

1. Энергии разрыва связей D_{298} в нитроалканах с увеличением длины цепи молекулы колеблются в некоторых пределах.

Например (в кДж/моль [1]):

	$C_2H_5CH(-H)NO_2$	$C_3H_7CH(-H)NO_2$	
D_{298}	410,5	407,1	
	$n-C_3H_7-NO_2$	$n-C_4H_9-NO_2$	$n-C_5H_{11}-NO_2$
D_{298}	256,5	254,8	252,7±6,3

2. Энергии разрыва связей D_{298} в рассматриваемых соединениях увеличивается при разветвлении радикала.

Например (в кДж/моль [1]):

	$C_3H_7-NO_2$	<i>изо</i> - $C_3H_7-NO_2$
D_{298}	256,5	259,8
	$C_4H_9-NO_2$	$CH_3CH_2CH(CH_3)-NO_2$
D_{298}	254,8	263,2

3. Энергии разрыва связей C–N в нитроалканах увеличиваются при появлении фенольной группы или цикла в цепи молекулы.

Ср. (в кДж/моль [1]):

	$n-C_3H_7-NO_2$	<i>цикло</i> - $C_3H_5-NO_2$
D_{298}	256,5	295,4
	$n-C_5H_{11}-NO_2$	$C_6H_5-NO_2$
D_{298}	252,7±6,3	295,8±4,2

4. Энергии разрыва связей C–N в нитроалканах уменьшаются при увеличении числа заместителей.

Ср. (в кДж/моль[1]):

	$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	$\text{CH}_2\text{NO}_2\text{-NO}_2$	$\text{CH}(\text{NO}_2)_2\text{-NO}_2$	$\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{-NO}_2$
D_{298}	$260,7 \pm 2,1$	$207,1$	$182,8 \pm 10,5$	$169,5 \pm 4,2$

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

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

где $a_0 = 4\xi^*_{\text{ЭН}}$, $a_1 = -\xi^*_{\text{ЭН}} + \xi^*_{\text{ЭХ}}$. Это линейное приближение.

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

$$P_{\text{сн}_{4-l}\text{x}_l} = a_0 + a_1 l + a_2 l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3, 4), \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} a_0 &= 4\xi^*_{\text{ЭН}} + 6\eta_{\text{НН}}, \\ a_1 &= -\xi^*_{\text{ЭН}} + \xi^*_{\text{ЭХ}} - (7/2)\eta_{\text{НН}} + 4\eta_{\text{НХ}} - (1/2)\eta_{\text{ХХ}}, \\ a_2 &= (1/2)\eta_{\text{НН}} - \eta_{\text{НХ}} + (1/2)\eta_{\text{ХХ}}. \end{aligned}$$

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).

Аналогичные схемы можно записать и для энергий разрыва связей:

$$\begin{aligned} -D_{\text{Э}^l\text{-Н}} &= d_0 + d_1 l + d_2 l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3), \\ -D_{\text{Э}^l\text{-Х}} &= \bar{d}_0 + \bar{d}_1 l + \bar{d}_2 l^2 \quad (l = 1, 2, 3, 4), \end{aligned}$$

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 и 2 показаны результаты расчета энергии разрыва связей C–N соответственно в молекулах вида $\text{CH}_{2-l}(\text{CH}_3)_l\text{-NO}_2$ и $\text{CH}_{2-l}(\text{NO}_2)_l\text{-NO}_2$ в квадратичном приближении.

В табл. 3 представлены результаты расчета энергии разрыва связей C–N в молекулах вида $\text{CH}_{2-l}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_l\text{-NO}_2$ в линейном приближении.

Приведены показатели расчета:

– средняя абсолютная ошибка ($|\bar{\varepsilon}|$);

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

– максимальное отклонение (ε_{max}).

$$\varepsilon_{\text{max}} = (P_{k, \text{ расч.}} - P_{k, \text{ опыт}})_{\text{max}}.$$

Таблица 1

Расчёт энергий разрыва связей C-N (кДж/моль) в молекулах вида $\text{CH}_{2-l}(\text{CH}_3)_l - \text{NO}_2$ в квадратичном приближении

Молекула	D ₂₉₈ (к Дж/моль)	
	Опыт [1]	Расчёт
CH ₃ -NO ₂	260,7± 2,1	259,8
CH ₂ (CH ₃) – NO ₂	254,4	257,1
CH(CH ₃) ₂ – NO ₂	259,8	257,1
C(CH ₃) ₃ – NO ₂	258,6	259,5
	$\bar{\varepsilon}$	1,8
	ε_{max}	± 2,7

Таблица 2

Расчёт энергий разрыва связей C-N (кДж/моль) в молекулах вида $\text{CH}_{2-l}(\text{NO}_2)_l - \text{NO}_2$ в квадратичном приближении

Молекула	D ₂₉₈ (к Дж/моль)	
	Опыт [1]	Расчёт
CH ₃ -NO ₂	260,7± 2,1	259,8
CH ₂ (NO ₂) – NO ₂	207,1	209,8
CH(NO ₂) ₂ – NO ₂	182,8± 10,5	180,1
C(NO ₂) ₃ – NO ₂	169,5± 4,2	170,4
	$\bar{\varepsilon}$	1,8
	ε_{max}	± 2,7

Таблица 3

Расчёт энергий разрыва связей C-N (кДж/моль) в молекулах вида $\text{CH}_{2-l}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_l - \text{NO}_2$ в линейном приближении

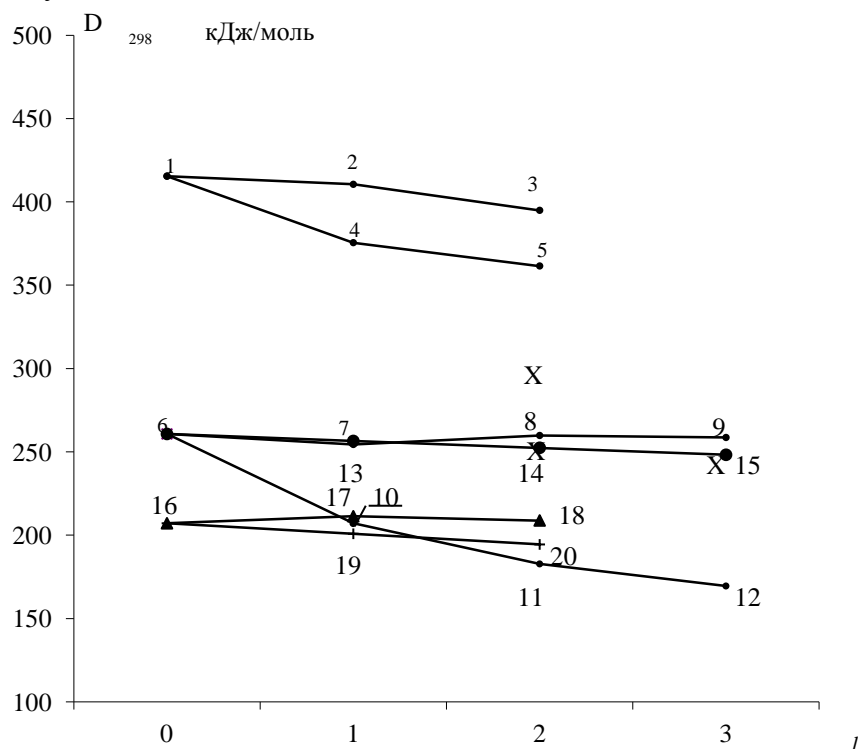
Молекула	D ₂₉₈ (к Дж/моль)	
	Опыт [1]	Расчёт
CH ₃ -NO ₂	260,7± 2,1	260,7
CH ₂ (CH ₃ CH ₂) – NO ₂	256,5	256,5
CH(CH ₃ CH ₂) ₂ – NO ₂	---	252,4
C(CH ₃ CH ₂) ₃ – NO ₂	---	248,2

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

Важную роль в исследовании закономерностей, связывающих свойства вещества со строением молекул, играют графические зависимости. Рассмотрим 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.

На рисунке представлены зависимости энергий разрыва связей в нитроалканах от числа заместителей.

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



Зависимости энергий разрыва связей в нитроалканах от числа заместителей:

1. $\text{H}-\text{CH}_2\text{NO}_2$; 2. $\text{H}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NO}_2$; 3. $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2$; 4. $\text{H}-\text{CH}(\text{NO}_2)\text{NO}_2$;
5. $\text{H}-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{NO}_2$; 6. CH_3-NO_2 ; 7. $\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{NO}_2$; 8. $\text{CH}(\text{CH}_3)_2-\text{NO}_2$;
9. $\text{C}(\text{CH}_3)_3-\text{NO}_2$; 10. $\text{CH}_2(\text{NO}_2)-\text{NO}_2$; 11. $\text{CH}(\text{NO}_2)_2-\text{NO}_2$;
12. $\text{C}(\text{NO}_2)_3-\text{NO}_2$; 13. $\text{CH}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2)-\text{NO}_2$; 14. $\text{CH}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2-\text{NO}_2$;
15. $\text{C}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3-\text{NO}_2$; 16. $\text{CH}_2(\text{NO}_2)-\text{NO}_2$; 17. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)-\text{NO}_2$;
18. $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)-\text{NO}_2$; 19. $\text{CHF}(\text{NO}_2)-\text{NO}_2$; 20. $\text{CF}_2(\text{NO}_2)-\text{NO}_2$

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. КГУ, Калинин, 1981. 88 с.

BOND DISSOCIATION ENERGIES IN NITROALKANES. NUMERICAL CALCULATIONS AND MAIN REGULARITIES

M.G. Vinogradova, Yu.G. Papulov, E.G. Sadovskaya

Tver State University

Department of physical chemistry

Numerical calculations of the energies of bond breaking in nitroalkanes. 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

Папулов Юрий Григорьевич – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: papulov_yu@mail.ru

Садовская Елена Григорьевна – студентка кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: mgvinog@mail.ru