

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]):

	CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub>	CH(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub>	C(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub>
D <sub>298</sub>	260,7±2,1	207,1	182,8±10,5	169,5±4,2

При учете валентных взаимодействий атомов для молекул X-замещенных метана и его аналогов ЭN<sub>4-l</sub>X<sub>l</sub> (Э = C, Si, Ge, ...; X = 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 CH<sub>2-l</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>l</sub>–NO<sub>2</sub> и CH<sub>2-l</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>l</sub>–NO<sub>2</sub> в квадратичном приближении.

В табл. 3 представлены результаты расчета энергии разрыва связей C–N в молекулах вида CH<sub>2-l</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>l</sub>–NO<sub>2</sub> 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 ( $\varepsilon_{\text{max}}$ ).

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

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 <sub>298</sub> (к Дж/моль)	
	Опыт [1]	Расчёт
CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub>	260,7± 2,1	259,8
CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) – NO <sub>2</sub>	254,4	257,1
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – NO <sub>2</sub>	259,8	257,1
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> – NO <sub>2</sub>	258,6	259,5
	$\bar{\varepsilon}$	1,8
	$\varepsilon_{\text{max}}$	± 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 <sub>298</sub> (к Дж/моль)	
	Опыт [1]	Расчёт
CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub>	260,7± 2,1	259,8
CH <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) – NO <sub>2</sub>	207,1	209,8
CH(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> – NO <sub>2</sub>	182,8± 10,5	180,1
C(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> – NO <sub>2</sub>	169,5± 4,2	170,4
	$\bar{\varepsilon}$	1,8
	$\varepsilon_{\text{max}}$	± 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

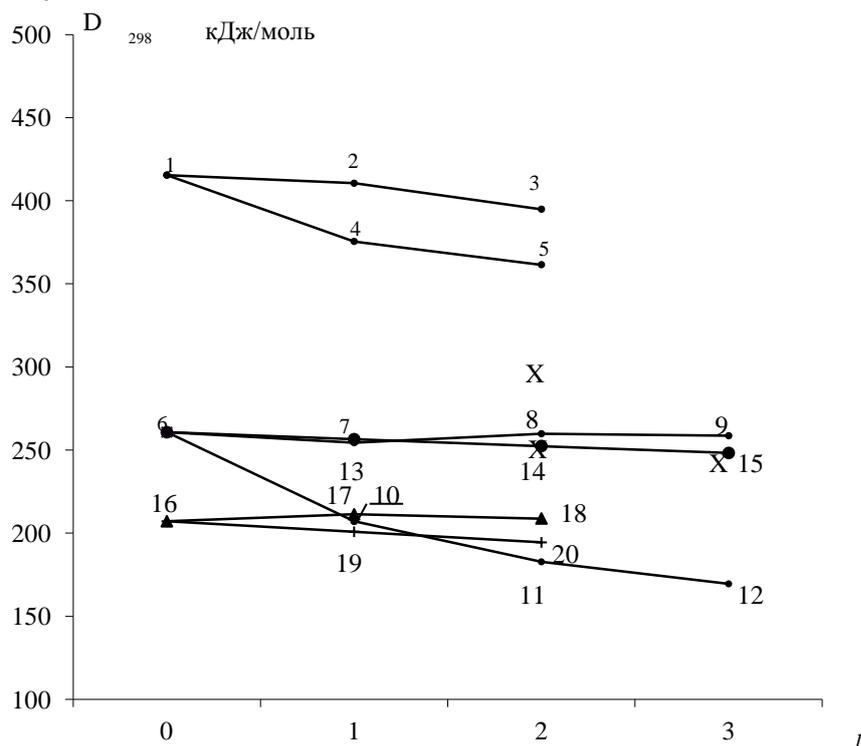
Молекула	D <sub>298</sub> (к Дж/моль)	
	Опыт [1]	Расчёт
CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub>	260,7± 2,1	260,7
CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) – NO <sub>2</sub>	256,5	256,5
CH(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> – NO <sub>2</sub>	---	252,4
C(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> – NO <sub>2</sub>	---	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.  $\text{CH}_3-\text{NO}_2$ ; 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](mailto:mgvinog@mail.ru)

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

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