

УДК 541.6

ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ В АЛЬДЕГИДАХ. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЁТЫ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

П.Н. Крылов, М.Г. Виноградова

Тверской государственной университет, г. Тверь

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

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

Цель данной работы – оценка закономерностей в энергиях разрыва связи альдегидов, проведение численных расчетов и построение графических зависимостей. Альдегиды широко применяются в промышленности, для синтеза многих органических веществ, в производстве душистых веществ и лекарственных препаратов, для дубления кожи и т.д. Экспериментальных сведений по энергиям разрыва связей для альдегидов немного. Поэтому развитие расчетных методов является актуальной задачей.

Анализ числовых данных по энергиям разрыва связей [1–4] в альдегидах позволяет выявить некоторые закономерности.

1. Энергии разрыва связей D_{298} (в кДж/моль) в выбранных соединениях изменяются в широких пределах [5].

	H-CH ₂ CH(O)	(CH ₃ CH ₂) ₂ CHC(O)-H
D_{298}	394.5±9.2	367.2
	CH ₃ CH ₂ -CH(O)	CH ₃ CH ₂ -CH ₂ CH(O)
D_{298}	346.0±2.1	333.9±10.5
	C ₆ H ₅ -CH(O)	CCl ₃ -CH(O)
D_{298}	408.4±4.2	309.2±5.0

2. В альдегидах с увеличением длины цепи и разветвленности радикала энергия разрыва связей уменьшается.

Например, в кДж/моль [5]:

	H-CH ₂ CH(O)	-CH ₃ CH ₂ (H)CH(O)	
D_{298}	394.5±9.2	383.7	
	CH ₃ -CH(O)	CH ₃ CH ₂ -CH(O)	CH ₃ (CH ₂) ₅ -CH(O)
D_{298}	354.8±1.7	346.0±2.1	338.9±8.4
	C ₃ H ₇ -CH(O)	(CH ₃) ₂ CH-CH(O)	
D_{298}	346.0±4.2	345.2±5.0	

3. В альдегидах энергия разрыва С-С связей также уменьшается при появлении атома галогена.

Например, в кДж/моль [5]:

	$C_6H_5-CH(O)$	$C_6H_5-CCl(O)$
D_{298}	408.4 ± 4.2	407.6 ± 6.3
	$CH_3-CH(O)$	$CCl_3-CH(O)$
D_{298}	354.8 ± 1.7	309.2 ± 1.7

4. Энергии разрыва С-С связей в альдегидах увеличивается при появлении двойной связи или C_6H_5 -группы в цепи молекулы.

Например, в кДж/моль [5]:

	$CH_3CH_2CH_2-CH(O)$	$CH_3CH=CH-CH(O)$
D_{298}	346.0 ± 4.2	409.2 ± 8.4
	$C_6H_{13}-CH(O)$	$C_6H_5-CH(O)$
D_{298}	338.9 ± 8.4	408.4 ± 4.2

По разработанной ранее методике [1–4] проведем численные расчёты энергии разрыва связи в альдегидах. Учитывая попарные валентные и невалентные взаимодействия, для молекул X-замещенных метана и его аналогов получим

$$P_{Cn4-lXl} = a_0 + a_1l + a_2l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3, 4), \quad (1)$$

где $a_0 = 4\xi^*_{эH} + 6\eta_{HH}$, $a_1 = -\xi^*_{эH} + \xi^*_{эX} - (7/2)\eta_{HH} + 4\eta_{HX} - (1/2)\eta_{XX}$, $a_2 = (1/2)\eta_{HH} - \eta_{HX} + (1/2)\eta_{XX}$.

Аналогично для энергий разрыва связей.

$$\left. \begin{aligned} -D_{э}^l - H &= d_0 + d_1l + d_2l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3), \\ -D_{э}^l - X &= \bar{d}_0 + \bar{d}_1l + \bar{d}_2l^2 \quad (l = 1, 2, 3, 4), \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

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 показаны параметры схем расчёта по формуле (2). Из-за недостатка исходных данных [5] ряд вычислений проведен с использованием линейной зависимости. В табл.2 показаны результаты расчета энергии разрыва связей С-Н в молекулах вида $CH_{2-l}X_l(H)CH(O)$ для $X = CH_3$ в линейном приближении. В табл. 3 приведены результаты расчета энергии разрыва связей С-С в молекулах вида $CH_{3-l}X_l - CH_2CH(O)$ для $X = CH_3$ в линейном приближении. В табл.4 показаны результаты расчета энергии разрыва С-С связей в молекулах вида для $CH_{3-l}X_l - CH(O)$ для $X = CH_3$ в квадратичном приближении. Представлены параметры для расчёта соответствующих энергий разрыва связи. Необходимые параметры (в кДж/моль) найдены методом наименьших квадратов (МНК) следующими:

d_0	d_1	d_2
394,500	-10,800	
343,100	-9,200	
354,800	-12,800	4,000

Таблица 1

Параметры схем расчёта по формуле (2)

Молекула	Параметры схемы (2)		
	d_0	d_1	d_2
CH ₃ -CH(O)	1	0	0
CH ₂ X-CH(O)	1	1	1
CHX ₂ -CH(O)	1	2	4
CX ₃ -CH(O)	1	3	9

Таблица 2

Энергии разрыва С-Н связей в молекулах вида CH_{2-l}X_l(H)CH(O)

Молекула	D ₂₉₈ , кДж/моль	
	Опыт [5]	Расчёт
CH ₂ (H)CH(O)	394.5±9.2	394.5
CH ₃ CH(H)CH(O)	383.7	383.7
(CH ₃) ₂ C(H)CH(O)	–	372.9

Таблица 3

Энергии разрыва С-С связей в молекулах вида CH_{3-l}X_l-CH₂CH(O)

Молекула	D ₂₉₈ , кДж/моль	
	Опыт [5]	Расчёт
CH ₃ -CH ₂ CH(O)	343.1±10.0	343.1
CH ₃ CH ₂ -CH ₂ CH(O)	333.9±10.5	333.9
(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ CH(O)	–	324.7
(CH ₃) ₃ C-CH ₂ CH(O)	–	315.5

Таблица 4

Энергии разрыва С-С связей в молекулах вида CH_{3-l}X_l-CH(O)

Молекула	D ₂₉₈ , кДж/моль	
	Опыт [5]	Расчёт
CH ₃ -CH(O)	354.8±1.7	354.8
CH ₃ CH ₂ -CH(O)	346.0±2.1	346.0
(CH ₃) ₂ CH-CH(O)	345.2±5.0	345.2
(CH ₃) ₃ C-CH(O)	–	352.4

Как видно из таблиц, рассчитанные величины согласуются с экспериментальными. Величины, рассчитанные в линейном приближении, можно рассматривать как ориентировочные для

предварительной оценки энергии разрыва связи в альдегидах. Графические зависимости играют важную роль в изучении закономерностей, связывающих свойства вещества со строением молекул, являясь ценным дополнением к расчетно-аналитическому исследованию.

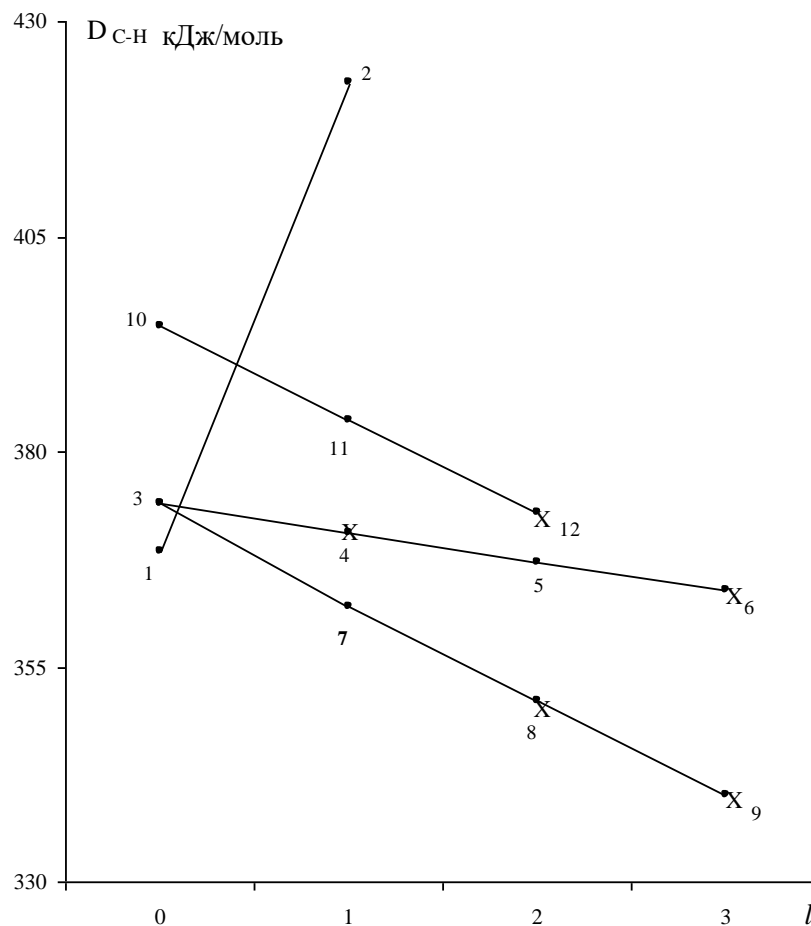


Рис. 1. Зависимости энергий разрыва С-Н связей в альдегидах от числа заместителей: 1 – $\text{HCH(O)C}_3\text{=HC(O)} + \text{H}$; 2 – $\text{FCH(O)=FC(O)} + \text{H}$; 3 – $\text{CH}_3\text{CH(O)=CH}_2\text{C(O)} + \text{H}$; 4 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)H=CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)} + \text{H}$; 5 – $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHC(O)H}=(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHC(O)} + \text{H}$; 6 – $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{CC(O)H}=(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{CC(O)} + \text{H}$; 7 – $\text{PhCH}_2\text{C(O)H=PhCH}_2\text{C(O)} + \text{H}$; 8 – $\text{Ph}_2\text{CHC(O)H=C=Ph}_2\text{CHC(O)} + \text{H}$; 9 – $\text{Ph}_3\text{CC(O)H=Ph}_3\text{CC(O)} + \text{H}$; 10 – $\text{CH}_3\text{CH(O)=CH}_2\text{CHC(O)} + \text{H}$; 11 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH(O)=CH}_3\text{CHCH(O)} + \text{H}$; 12 – $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH(O)=CH}_3)_2\text{CCH(O)} + \text{H}$

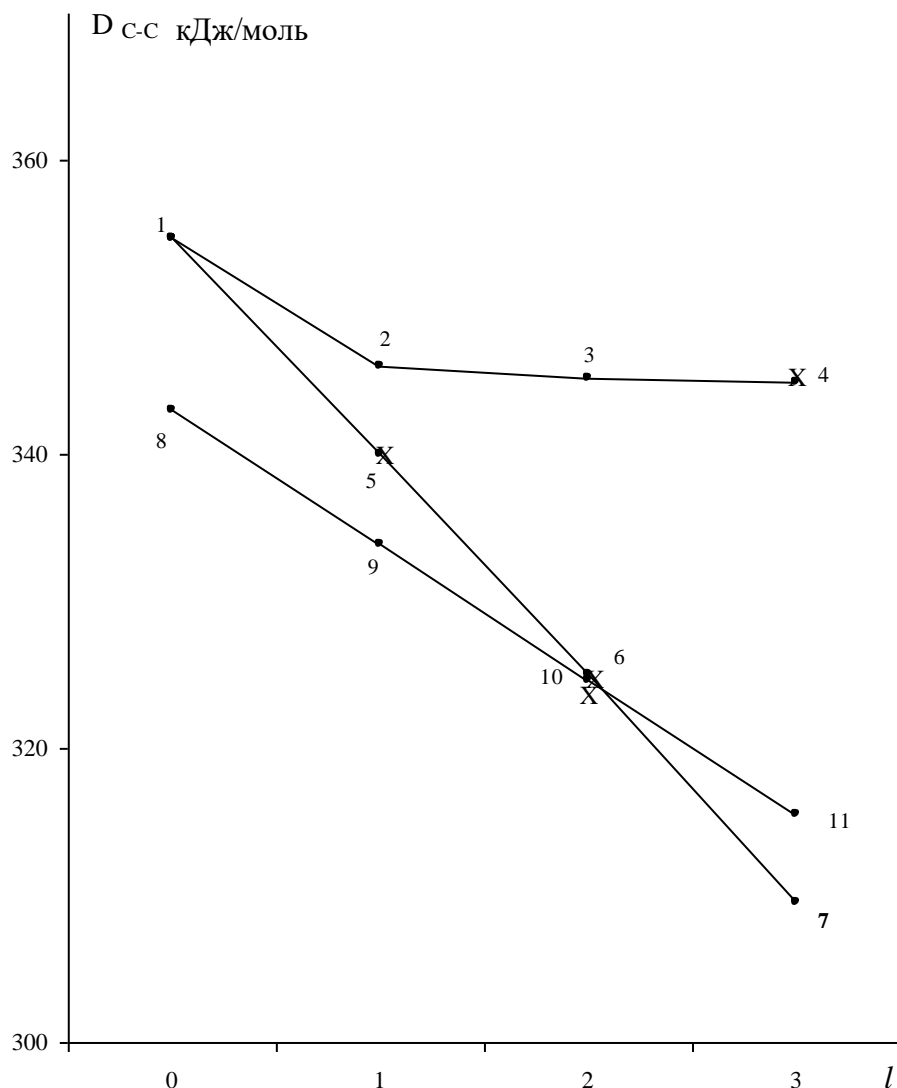


Рис. 2. Зависимость энергий разрыва С–С связей в альдегидах от числа заместителей: 1 – $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})=\text{CH}(\text{O}) + \text{CH}_3$; 2 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})=\text{CH}(\text{O}) + \text{CH}_3\text{CH}_2$; 3 – $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{O})=\text{CH}(\text{O}) + (\text{CH}_3)_2\text{CH}$; 4 – $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{O})=\text{CH}(\text{O}) + (\text{CH}_3)_3\text{C}$; 5 – $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{O})=\text{CH}(\text{O}) + \text{CH}_2\text{Cl}$; 6 – $\text{CHCl}_2\text{CH}(\text{O})=\text{CH}(\text{O}) + \text{CHCl}_2$; 7 – $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{O})=\text{CH}(\text{O}) + \text{CCl}_3$; 8 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})=\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}) + \text{CH}_3$; 9 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})=\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}) + \text{CH}_2\text{CH}_3$; 10 – $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{O})=\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}) + \text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 11 – $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{O})=\text{CH}_2\text{C}(\text{O}) + \text{C}(\text{CH}_3)_3$

Рассмотрим графические зависимости энергий разрыва связей в альдегидах от степени замещения l . На рис. 1 представлены зависимости энергий разрыва связей соответственно С–Н в альдегидах и их производных. Экспериментальные данные по энергиям разрыва связи (в кДж/моль) взяты из работы [5]. На рис. 2. показаны

зависимости энергий разрыва связей С–С в альдегидах от числа заместителей. Данные 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.

Список литературы

1. Виноградова М.Г. Расчётные методы исследования взаимосвязи «структура-свойство» в атом-атомном представлении: дис. д-ра хим. наук. Тверь: Тверской гос. ун-т, 2004. 440 с.
2. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчетные методы в атом-атомном представлении. Тверь: Тверской гос. ун-т, 2002. 232 с.
3. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. // Вестник Тверского гос. ун-та. Серия: Химия. 2006. № 8. С. 5-39.
4. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Садовская Е.Г. // Вестник Тверского гос. ун-та. Серия: Химия. 2015. № 2. С. 92-96.
5. Yu-Ran Luo. Handbook of bond dissociation energies in organic compounds. Florida: CRC Press. 2003. 380 p.

BOND DISSOCIATION ENERGIES IN ALDEHYDES. NUMERICAL CALCULATIONS AND MAIN REGULARITIES

P.N. Krylov, M.G. Vinogradova

Tver State University, Tver

Numerical calculations of the energies of bond breaking in aldehydes. 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:

КРЫЛОВ Павел Николаевич – аспирант кафедры физической химии, Тверской государственной университет, e-mail: zikbeta@list.ru

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

Поступила в редакцию 23 августа 2017 г.