

ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА С-С СВЯЗИ В РЯДАХ ЗАМЕЩЕННЫХ ЭТАНА

*¹Виноградова М.Г., ²Папулова Д.Р., ¹Артемьев А.А.

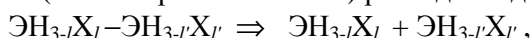
¹Тверской филиал МЭСИ

²Тверской государственный университет

Тверь, Россия

* mgvinog@mail.ru

Энергия разрыва связей (D) определяется как тепловой эффект реакции гомолитического (или гетеролитического) распада по данной связи, например



и может быть вычислена как разность между энтальпиями образования исходной молекулы и образующихся монорадикалов:

$$-D^{ll'} = \Delta_f H^{ll'} - (\Delta_f H^l + \Delta_f H^{l'}).$$

Отсюда, для энергий разрыва связи С-С в соединениях вида $\text{СН}_{3-l}\text{X}_l - \text{СН}_{3-l'}\text{X}_{l'}$ найдем [1,2]

$$-D^{ll'} = D_0 + D_1(l + l') + D_2(l^2 + l'^2) + D_3(ll') \quad (l, l' = 0, 1, 2, 3; l \leq l'), \quad (1)$$

где

$$D_0 = \lambda_0 - 2a_0; \quad D_1 = \lambda_1 - a_1; \quad D_2 = \lambda_2 - a_2; \quad D_3 = \lambda_3.$$

При введении различий между *транс*- и *гош*-взаимодействиями для молекул $\text{СН}_2\text{X}-\text{СН}_2\text{X}$, ... в выражении (1) появляются поправки на поворотную изомерию.

Ниже показаны численные значения энергий разрыва С-С связей в рядах замещенных этана* [2,3]:

	D_{298} , кДж/моль									
	D_0	D_1	D_2	D_3	X = CH ₃	X = F	X = Cl	X = Br	X = I	X = NO ₂
СН ₃ -СН ₃	1	0	0	0	368±8	368±8	368±8	368±8	368±8	368±8
СН ₃ -СН ₂ X	1	1	1	0	356±8	368±29	371±13	361±21	380	372
СН ₃ -СНХ ₂	1	2	4	0	352±8	390±29	371±21	339	~392*	398
СН ₃ -СХ ₃	1	3	9	0	348±8	404	~368*	~302*	~404*	402
СН ₂ X-СН ₂ X	1	2	2	1	343±8	368±8	373±26	348±42	393	360
СН ₂ X-СНХ ₂	1	3	5	2	339±8	440±33	370±24	~320*	~406*	~341*
СН ₂ X-СХ ₃	1	4	10	3	331±8	402±33	268	~277*	~419*	~323*
СНХ ₂ -СНХ ₂	1	4	8	4	327±8	~448*	347±42	~280*	~420*	~291*
СНХ ₂ -СХ ₃	1	5	13	6	318±8	414±29	326±22	~233*	~434*	~241*
СХ ₃ -СХ ₃	1	6	18	9	301±8	402±26	307±13	~200*	~449*	~160*

Здесь экспериментальные данные взяты из [4] (для углеводородов – из [5]). Звездочкой помечены вычисленные по формуле (1) значения. Числовые оценки могут быть уточнены с появлением более точных данных.

В рядах:

СН ₃ -СН ₃	СН ₂ X-СН ₃	СНХ ₂ -СН ₃	СХ ₃ -СН ₃
СН ₃ -СН ₂ X	СН ₂ X-СН ₂ X	СНХ ₂ -СН ₂ X	СХ ₃ -СН ₂ X,
СН ₃ -СНХ ₂	СН ₂ X-СНХ ₂	СНХ ₂ -СНХ ₂	СХ ₃ -СНХ ₂
СН ₃ -СХ ₃	СН ₂ X-СХ ₃	СНХ ₂ -СХ ₃	СХ ₃ -СХ ₃ .

недостающие значения D_{298} можно оценить по формуле

$$-D^l = A_0 + A_1 l + A_2 l^2 + \dots \quad (l = 0, 1, 2, 3) \quad (2)$$

(A_0, A_1, A_2 – некоторые параметры).

Обозначенные ряды можно расширить, например, до А-СН_{3-l}X_l, (данные [4]):

* Для замещенных этана в случае X = I, NO₂, число известных величин D_{298} меньше полного числа параметров в (1) и расчеты выполнены без учета параметра D_2 .

		D_{298} , кДж/моль			
		A-CH ₃	A-CH ₂ X	A-CHX ₂	A-CX ₃
A = CH ₃ ,	X = F	368±8	368±29	90±29	404
A = CH ₂ F,	X = F	368±29	368±8	440±33	402±33
A = CHF ₂ ,	X = F	390±29	440±33	448*	414±29
A = CF ₃ ,	X = F	404	402±33	414±29	402±26
A = CH ₃ ,	X = Cl	368±8	371±13	371±21	~368*
A = CH ₂ Cl,	X = Cl	371±13	373±26	370±24	268
A = CH ₃ ,	X = Br	368±8	361±21	339	~304*
A = CH ₃ ,	X = I	368±8	380	~392*	~404*
A = CH ₃ ,	X = NO ₂	368±8	372	398	402
A = CH ₃ NO ₂	X = NO ₂	372	360	348*	336*

Здесь звездочкой помечены значения, вычисленные по (2) с использованием квадратичной или линейной зависимостей [1,2].

Полезны также графические 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.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-03-96403-рЦентр-а)

Список литературы

1. Папулова Д.Р., Виноградова М.Г., Салтыкова М.Н.//Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер. Химия. 2005. № 8 [14], вып. 2. С.161–163
2. Папулова Ю.Г., Виноградова М.Г.//Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер. Химия. 2007. № 2 [30], вып. 4. С.5–44.
3. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчетные методы в атом-атомном представлении: Монография. Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с.
4. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
5. Магарил Р.З.//Журн. физ. химии. 1990. Т. 64, № 6. С.1569–1573.2.