

УДК 541.6

ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ В СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЁТЫ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов, Д.А. Глушонок, Э.А. Серёгин

Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

Приведены численные расчеты энергий разрыва связей в сераорганических соединениях. 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, 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 [2]):

	$\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{SCH}_2-\text{H}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{SCH}_3$
D_{298}	$307,9 \pm 3,3$	$392,0 \pm 15,9$	$343,1 \pm 8,4$
	$\text{HS}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	HSCH_2-H	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SH}$
D_{298}	$307,9 \pm 2,1$	$392,9 \pm 8,4$	$338,5 \pm 10,0$
	$\text{CH}_3\text{SO}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{OS}-\text{CH}_3$	CH_3-SOH
D_{298}	201 ± 17	$221,8 \pm 8,4$	$284,9 \pm 12,6$

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

Например (в кДж/моль [2]):

	$\text{CH}_3\text{SCH}_2-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}(-\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_3$	
D_{298}	$392,0 \pm 15,9$	$385,7$	
	$\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_3\text{H}_7$
D_{298}	$307,9 \pm 3,3$	$302,9 \pm 4,2$	$306,7 \pm 6,3$
	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_2\text{SH}$	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}_2\text{SH}$	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}_2\text{SH}$
D_{298}	$338,5 \pm 10,0$	$339,3 \pm 10,5$	$339,7 \pm 10,5$
	$\text{HS}-\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{HS}-\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{HS}-\text{C}_4\text{H}_9$
D_{298}	$307,9 \pm 2,1$	$310,5 \pm 2,9$	$309,2 \pm 2,9$

3. Энергия разрыва связей D_{298} в рассматриваемых соединениях уменьшается при разветвлении радикала.

Например (в кДж/моль [1]):

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$
D_{298}	$305,4 \pm 6,3$	$297,5 \pm 6,3$
	$\text{C}_3\text{H}_7 - \text{CH}_2\text{SH}$	изо- $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{CH}_2\text{SH}$
D_{298}	$339,3 \pm 10,5$	$337,2 \pm 10,5$
	$\text{HS} - \text{C}_3\text{H}_7$	$\text{HS} - \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9$
D_{298}	$310,5 \pm 2,9$	$307,1 \pm 3,8$

4. Энергии разрыва связей D_{298} в тиоэфирах уменьшаются при появлении фенольной группы или цикла в цепи молекулы.

Например (в кДж/моль [1]):

	$\text{CH}_3\text{SCH}_2 - \text{H}$	$\text{PhSCH}_2 - \text{H}$
D_{298}	$392,0 \pm 15,9$	$389,1$
	$\text{CH}_3\text{S} - \text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{CH}_3\text{S} - \text{цикло}\text{C}_5\text{H}_9$
D_{298}	$300,8 \pm 6,3$	$295,4 \pm 6,3$

5. Энергии разрыва связей D_{298} в тиоспиртах увеличиваются при появлении фенольной группы и уменьшаются при появлении цикла в цепи молекулы.

Например (в кДж/моль [1]):

	$\text{C}_6\text{H}_{13} - \text{CH}_2\text{SH}$	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{SH}$
D_{298}	$335,6 \pm 10,5$	$389,9 \pm 10,5$
	$\text{HS} - \text{C}_6\text{H}_{13}$	$\text{HS} - \text{C}_6\text{H}_5$
D_{298}	$306,3 \pm 6,3$	$360,7 \pm 6,3$
	$\text{HS} - \text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{HS} - \text{цикло}\text{C}_5\text{H}_9$
D_{298}	$308,4 \pm 8,4$	$297,1 \pm 5,0$

6. Энергии разрыва связей увеличиваются при появлении атомов галогенов в цепи молекулы.

Например (в кДж/моль [1]):

	$\text{CH}_3\text{S} - \text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{S} - \text{CH}_2\text{I}$
D_{298}	$307,9 \pm 3,3$	$327,6 \pm 9,2$

Энергии разрыва связей можно рассчитать через параметры, определяемые из опорных величин энергий связей [2].

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

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

где $a_0 = 4\xi_{\text{ЭН}}^*$, $a_1 = -\xi_{\text{ЭН}}^* + \xi_{\text{ЭХ}}^*$. Энергия образования ряда $\text{ЭН}_{4-l}\text{X}_l$ является, согласно (1), линейной функцией степени замещения l (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

$$a_0 = 4\xi_{\text{ЭН}}^* + 6\eta_{\text{НН}},$$

$$a_1 = -\xi_{\text{ЭН}}^* + \xi_{\text{ЭХ}}^* - (7/2)\eta_{\text{НН}} + 4\eta_{\text{НХ}} - (1/2)\eta_{\text{ХХ}},$$

$$a_2 = (1/2)\eta_{\text{НН}} - \eta_{\text{НХ}} + (1/2)\eta_{\text{ХХ}}.$$

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).

Формулы (1), (2) могут быть распространены на замещенные, содержащие большее число разноименных заместителей [2].

Аналогичные схемы можно записать и для энергий разрыва связей.

$$-D_{\text{Э}^l-\text{Н}} = d_0 + d_1 l + d_2 l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3),$$

$$-D_{\text{Э}^l-\text{Х}} = \bar{d}_0 + \bar{d}_1 l + \bar{d}_2 l^2 \quad (l = 1, 2, 3, 4),$$

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. 1–4 показаны результаты расчета энергии разрыва связей C-S соответственно в молекулах вида $\text{СН}_{3-l}\text{X}_l - \text{SC}_2\text{H}_5$, $\text{СН}_{3-l}\text{X}_l - \text{SH}$, $\text{СН}_{3-l}\text{X}_l - \text{SSCH}_3$ и $\text{СН}_{3-l}\text{X}_l - \text{SO}_2\text{CH}_3$ в квадратичном приближении.

В табл. 5 представлены результаты расчета энергии разрыва связей C-S в молекулах вида $\text{С}_6\text{H}_5\text{S} - \text{СН}_{3-l}\text{X}_l$ в линейном приближении.

В табл. 6 и 7 приведены результаты расчета энергии разрыва связей S-H соответственно в молекулах вида $\text{СН}_{3-l}\text{X}_l - \text{S} - \text{H}$ и $\text{СН}_{3-l}\text{X}_l - \text{СН}_2\text{SH}$ в квадратичном приближении.

Представлены параметры для расчёта соответствующих энергий разрыва связей. Приведены показатели расчета* – средняя абсолютная ошибка ($|\bar{\varepsilon}|$) и максимальное отклонение (ε_{max}).

* Для некоторого свойства P эти показатели определяются

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

Таблица 1

Расчёт энергий разрыва связей C-S (кДж/моль) в молекулах вида $\text{CH}_{3-l}\text{X}_l-\text{SC}_2\text{H}_5$ в квадратичном приближении

Молекула	D_{298} (к Дж/моль)	
	Опыт [1]	Расчёт
1. $\text{CH}_3-\text{SC}_2\text{H}_5$	307,1±6,3	306,1
2. $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{SC}_2\text{H}_5$	303,3±6,3	306,5
3. $(\text{CH}_3)_2\text{HC}-\text{SC}_2\text{H}_5$	307,1±6,3	304,0
4. $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_5$	297,5±6,3	298,6
$ \bar{\varepsilon} $	2,1	
ε_{\max}	3,2	

Таблица 2

Расчёт энергий разрыва связей C-S (кДж/моль) в молекулах вида $\text{CH}_{3-l}\text{X}_l-\text{SH}$ в квадратичном приближении

Молекула	D_{298} (к Дж/моль)	
	Опыт [1]	Расчёт
1. CH_3-SH	312,5±4,2	312,1
2. $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{SH}$	307,9±2,1	309,2
3. $(\text{CH}_3)_2\text{HC}-\text{SH}$	307,1±3,8	305,8
4. $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{SH}$	301,2±3,8	301,6
$ \bar{\varepsilon} $	0,9	
ε_{\max}	±1,3	

Таблица 3

Расчёт энергий разрыва связей C-S (кДж/моль) в молекулах вида $\text{CH}_{3-l}\text{X}_l-\text{SSCH}_3$ в квадратичном приближении

Молекула	D_{298} (к Дж/моль)	
	Опыт [1]	Расчёт
1. $\text{CH}_3-\text{SSCH}_3$	235,1	235,4
2. $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{SSCH}_3$	235,1	234,2
3. $(\text{CH}_3)_2\text{HC}-\text{SSCH}_3$	228,0	228,9
4. $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{SSCH}_3$	220,1	219,8
$ \bar{\varepsilon} $	0,6	
ε_{\max}	±0,9	

Таблица 4

Расчёт энергий разрыва связей C-S (кДж/моль) в молекулах вида $\text{CH}_{3-l}\text{X}_l-\text{SO}_2\text{CH}_3$ в квадратичном приближении

Молекула	D_{298} (к Дж/моль)	
	Опыт [1]	Расчёт
1. $\text{CH}_3-\text{SO}_2\text{CH}_3$	279,5	280,6
2. $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{CH}_3$	288,3±8,4	285,2
3. $(\text{CH}_3)_2\text{HC}-\text{SO}_2\text{CH}_3$	282,4±8,4	285,6
4. $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{SO}_2\text{CH}_3$	282,8±8,4	281,8
$ \bar{\varepsilon} $	2,1	
ε_{\max}	3,2	

Таблица 5

Расчёт энергий разрыва связей C-S (кДж/моль) в молекулах
вида $C_6H_5S - CH_{3-l}X_l$ в линейном приближении

Молекула	D_{298} (к Дж/моль)	
	Опыт [1]	Расчёт
1. $C_6H_5S - CH_3$	278,2±10,5	278,2
2. $C_6H_5S - CH_3CH_2$	269,9±6,3	269,9
3. $C_6H_5S - (CH_3)_2HC$	---	261,6
4. $C_6H_5S - (CH_3)_3C$	---	253,3

Таблица 6

Расчёт энергий разрыва связей S-H (кДж/моль) в молекулах вида $CH_{3-l}X_lS - H$
в квадратичном приближении

Молекула	D_{298} (к Дж/моль)	
	Опыт [1]	Расчёт
1. $CH_3S - H$	365,7±2,1	364,8
2. $CH_3CH_2S - H$	365,3	367,9
3. $(CH_3)_2HCS - H$	369,9±8,4	367,3
4. $(CH_3)_3CS - H$	362,3±9,2	363,2
	$\bar{\varepsilon}$	1,8
	ε_{max}	±2,6

Таблица 7

Расчёт энергий разрыва связей C-C (кДж/моль) в молекулах
вида $CH_{3-l}X_l - CH_2SH$ в квадратичном приближении

Молекула	D_{298} (к Дж/моль)	
	Опыт [1]	Расчёт
1. $CH_3 - CH_2SH$	345,2±9,2	344,7
2. $CH_3CH_2 - CH_2SH$	339,3±10,5	340,7
3. $(CH_3)_2HC - CH_2SH$	337,2±10,5	335,8
4. $(CH_3)_3C - CH_2SH$	329,3±10,5	329,8
	$\bar{\varepsilon}$	1,0
	ε_{max}	±1,4

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

	d_0	d_1	d_2
D_{298}	306,050	1,850	-1,450
D_{298}	312,055	-2,495	-0,325
D_{298}	235,415	0,715	-1,975
D_{298}	280,550	6,700	-2,100
D_{298}	278,200	-8,300	
D_{298}	364,840	4,840	-1,800
D_{298}	344,720	-3,480	-0,500

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

Важную роль в исследовании закономерностей, связывающих свойства вещества со строением молекул, играют графические зависимости. Обычно это зависимости свойства вещества (P) от числа скелетных атомов или степени замещения. Используются также зависимости свойства вещества (P) от топологического индекса и т.д.

Рассмотрим 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.

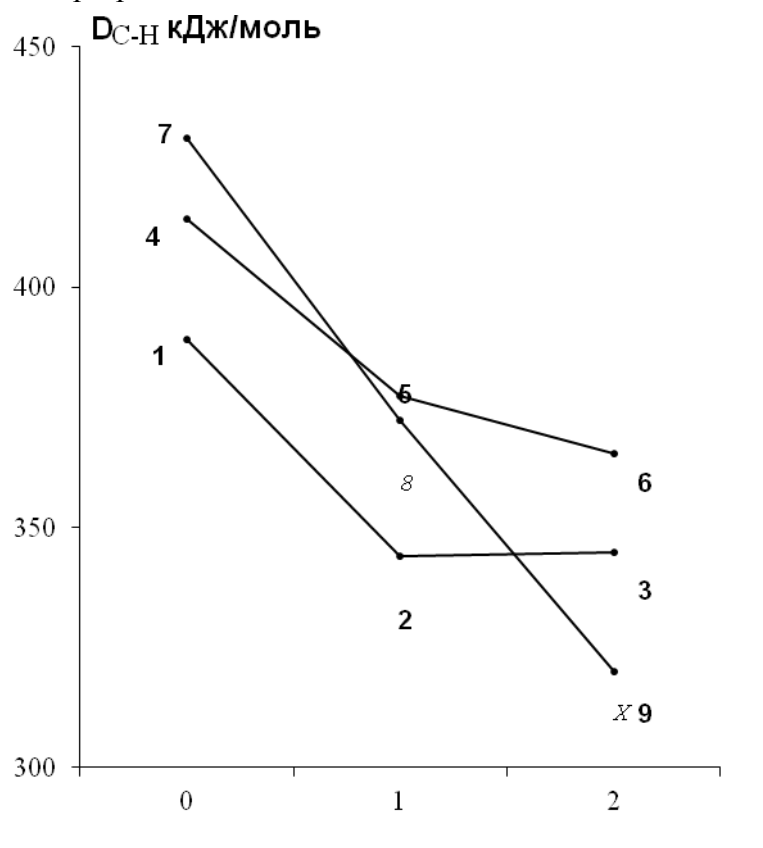
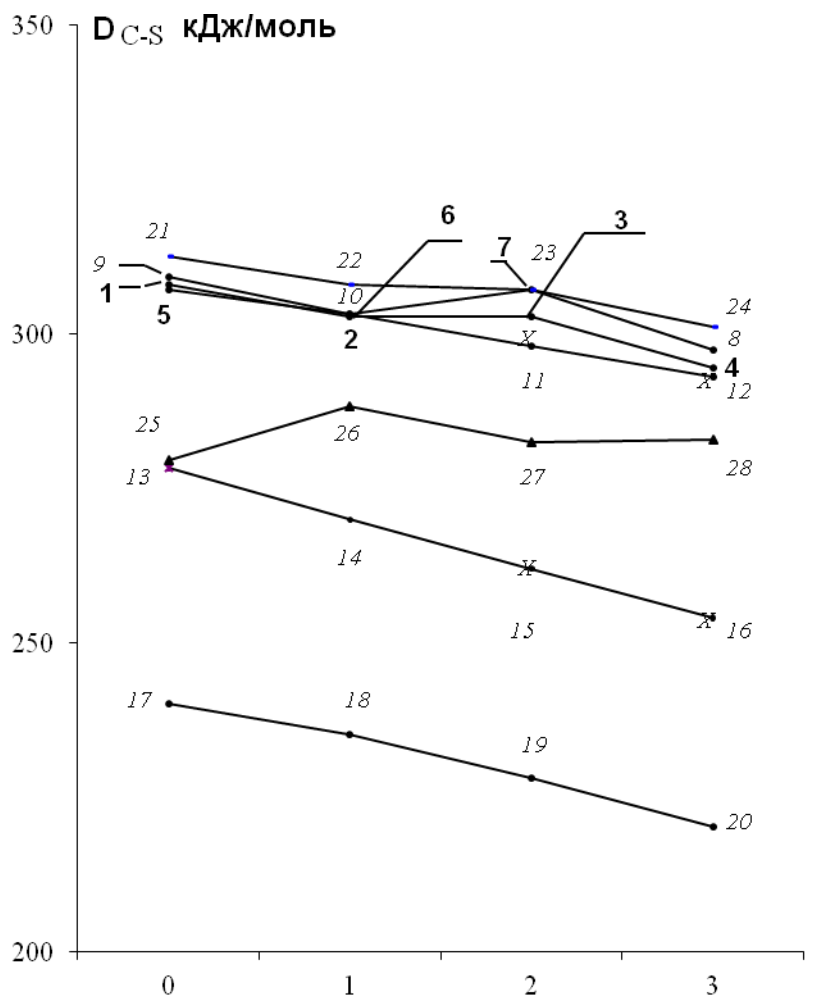


Рис. 1. Зависимости энергий разрыва связей C-H в сераорганических соединениях от числа заместителей; 1. $\text{PhSCH}_2\text{-H}$, 2. $\text{PhS}(\text{CH-H})\text{Ph}$, 3. $\text{PhS}(\text{C-H})\text{Ph}_2$, 4. $\text{PhSO}_2\text{CH}_2\text{-H}$, 5. $\text{Ph}(\text{CH-H})\text{SO}_2\text{Ph}$, 6. $\text{Ph}_2(\text{C-H})\text{SO}_2\text{Ph}$, 7. $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{-H}$, 8. $\text{Ph}(\text{CH-H})\text{SO}_2\text{CF}_3$, 9. $\text{Ph}_2(\text{C-H})\text{SO}_2\text{CF}_3$

На рис. 1 представлены зависимости энергий разрыва связей C-H в сераорганических соединениях от числа заместителей. Здесь и далее экспериментальные данные по энергиям разрыва связи (в кДж/моль) взяты из [1].

На рис. 2. показаны зависимости энергий разрыва связей C-S в сераорганических соединениях от числа заместителей.

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



Р и с . 2. Зависимости энергий разрыва связей S-C в сераорганических соединениях от числа заместителей; 1. $\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_3$, 2. $\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, 3. $\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 4. $\text{CH}_3\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 5. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_3$, 6. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, 7. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 8. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 9. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_3$, 10. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, 11. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 12. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 13. $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{CH}_3$, 14. $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, 15. $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 16. $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 17. $\text{CH}_3-\text{SSCH}_3$, 18. $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{SSCH}_3$, 19. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{SSCH}_3$, 20. $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{SSCH}_3$, 21. $\text{HS}-\text{CH}_3$, 22. $\text{HS}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, 23. $\text{HS}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 24. $\text{HS}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 25. $\text{CH}_3\text{SO}_2-\text{CH}_3$, 26. $\text{CH}_3\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$, 27. $\text{CH}_3\text{SO}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 28. $\text{CH}_3\text{SO}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

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. Калинин: КГУ, 1981. 88 с.

BOND DISSOCIATION ENERGIES IN SULFUR-ORGANIC CONNECTIONS. NUMERICAL CALCULATIONS AND MAIN REGULARITIES

M.G. Vinogradova, Yu.G. Papulov, D.A. Glushonok, E.A. Seryogin

Tver State University
Department of physical chemistry

Numerical calculations of the energies of bond breaking in sulphur-containing connections. 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, зав. кафедрой физической химии Тверского государственного университета, e-mail: papulov_yu@mail.ru

ГЛУШОНОК Дарья Александровна – студентка 4 курса химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: hellangel-21@yandex.ru

СЕРЁГИН Эдуард Александрович – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: mgvinog@mail.ru