

ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА СВЯЗИ В АЛКИЛСИЛАНАХ

Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Крылов П.Н.

Тверской государственный университет

Кафедра физической химии

E-mail: mgvinog@mail.ru

Энергия разрыва связи – важный фактор, характеризующий стабильность молекул и вещества в целом. Экспериментальные данные по энергиям разрыва связей в органических соединениях скудны и порой противоречивы. Поэтому развитие расчетных методов их определения в настоящее время является актуальным.

Цель настоящей работы – проведение анализа энергий разрыва связи в алкилсиланах.

Для достижения поставленной цели в работе проведена оценка состояния экспериментальных данных по энергиям разрыва связи в исследуемых соединениях, выведены расчётные схемы, проведены численные расчёты.

Анализ фактического материала по энергиям разрыва связи исследуемых соединений дает возможность выявить определенные закономерности [1].

1. Энергии разрыва связей D_{298} в выбранных соединениях изменяются в широких пределах.

Например (в кДж/моль [2]):

	$\text{CH}_3\text{-SiH}_3$	$\text{SiH}_3\text{-SiH}_3$	$\text{SiH}_3\text{-H}$
D_{298} :	$375,5 \pm 5$	321 ± 4	$383,7 \pm 2,1$

2. Величины D_{298} обычно с ростом степени замещения в алкилсиланах увеличиваются.

Например (в кДж/моль [2]):

	$\text{CH}_3\text{-SiH}_3$	$\text{CH}_3\text{-SiH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-SiH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$
D_{298} :	$375,5 \pm 5$	377 ± 7	387 ± 7	$395,1 \pm 3,5$

Энергии разрыва связей могут быть вычислены с помощью параметров, определяемых через опорные величины энергий связей [3].

Для X-замещенных алкилсиланов $\text{SiH}_{4-l}\text{X}_l$ энергии разрыва связей можно записать через тепловые эффекты соответствующих реакций:

$$-D_{\text{Si}^l\text{-H}} - H^\circ - D_{\text{SiH}_{3-l}\text{X}_l\text{-H}} = D_f H^\circ \text{SiH}_{4-l}\text{X}_l - D_f H^\circ \text{SiH}_{3-l}\text{X}_l - D_f H^\circ \text{H}$$

$$-D_{\text{Si}^l\text{-X}} - X^\circ - D_{\text{SiH}_{4-l}\text{X}_{l-1}\text{-X}} = D_f H^\circ \text{SiH}_{4-l}\text{X}_l - D_f H^\circ \text{SiH}_{4-l}\text{X}_{l-1} - D_f H^\circ \text{X}$$

где $\Delta_f H^\circ$ – энтальпии образования указанных частиц.

Запишем энтальпии образования молекул и свободных радикалов через парные атом-атомные взаимодействия

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

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

Здесь $d_0, d_1, d_2, \bar{d}_0, \bar{d}_1, \bar{d}_2$ – параметры, которые выражаются через валентные и невалентные взаимодействия атомов.

Численные расчеты (там, где можно сделать сопоставления) согласуются с экспериментом.

В табл.1 приведены энергии разрыва связи Si-H метилзамещённых силана, а в табл. 2 энергии разрыва связи Si-C в молекулах вида $\text{CH}_3\text{-SiH}_{3-l}\text{X}_l$.

Таблица 1.

Энергии разрыва Si-H связи метилзамещённых силана (в кДж/моль)

Молекула	D_{298} (к Дж/моль)	
	Опыт [2]	Расчёт
$\text{SiH}_3\text{-H}$	$383,7 \pm 2,1$	383,9
$\text{SiH}_2\text{CH}_3\text{-H}$	388 ± 5	387,5
$\text{SiH}(\text{CH}_3)_2\text{-H}$	391 ± 5	391,5
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-H}$	$396,2 \pm 4,2$	396,0
$\frac{1}{2} e \frac{1}{2}$	0,4	
e_{\max}	$\pm 0,5$	

Таблица 2.

Энергии разрыва Si-Cсвязи (в кДж/моль) в молекулах вида $\text{CH}_3\text{-SiH}_{3-l}\text{X}_l$

Молекула	D_{298} (к Дж/моль)	
	Опыт [2]	Расчёт
$\text{SiH}_3\text{-CH}_3$	375 ± 5	374,5
$\text{SiH}_2\text{X-CH}_3$	377 ± 7	378,5
$\text{SiHX}_2\text{-CH}_3$	387 ± 7	385,5
$\text{SiX}_3\text{-CH}_3$	$395,1 \pm 3,5$	395,6
$\frac{1}{2} e \frac{1}{2}$	1,0	
e_{\max}	$\pm 1,5$	

Как видно, рассчитанные величины достаточно хорошо согласуются с экспериментальными.

В результате проделанной работы были проанализированы графические зависимости “Энергия разрыва связи - степень замещения l ”. Найдено, что эти они в общем случае нелинейны, однако линии замещения на одну и ту же группу симбатны между собой. Данные зависимости также позволяют графическим путем получить недостающие значения свойств.

1. П.Н. Крылов, М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов. Энергетические характеристики кремнийорганических соединений // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия» -2015.- № 3. -С. 81-89
2. Yu-Ran Luo. Handbook of bond dissociation energies in organic com-pounds. - Florida: CRC Press. - 2003. - 380 p.
3. Ю.Г. Папулов, М.Г. Виноградова. Расчётные методы в атом-атомном представлении. – Тверь: ТвГУ, 2002. – 232 с.