

Научный журнал

Основан в 2003 г.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций
(Свидетельство ПИ № ФС 77-61027 от 5 марта 2015 г.)

Учредитель

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Редакционная коллегия серии:

д-р хим. наук П.М. Пахомов (главный редактор),
чл.-кор. РАН, д-р физ.-мат. наук Л.А. Грибов,
чл.-кор. РАН, д-р хим. наук А.Н. Озерин, чл.-кор. РАН, д-р хим. наук А.А. Ярославов,
д-р хим. наук Е.В. Черникова, д-р физ.-мат. наук С.В. Бронников,
д-р хим. наук Л.И. Ворончихина, д-р хим. наук В.М. Никольский,
д-р хим. наук В.Г. Алексеев (ответственный секретарь),
д-р физ.-мат. наук П.Г. Халатур, канд. хим. наук А.С. Павлов,
канд. хим. наук С.С. Рясенский (декан химико-технологического ф-та),
канд. хим. наук М.А. Феофанова

Журнал «Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия» включён
в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий
(решение Президиума Высшей аттестационной комиссии Минобрнауки России
от 25 мая 2012 года № 22/49)

Адрес редакции:

Россия, 170002, Тверь, Садовый пер., д. 35, к. 408

Тел.: (4822) 58-85-72

*Все права защищены. Никакая часть этого издания не может быть
репродуцирована без письменного разрешения издателя*

VESTNIK TVGU

Seriya: Khimiya

No.4, 2017

Scientific Journal

Founded in 2003

Registered by the Federal Service for Supervision in the Sphere of Telecom,
Information Technologies and Mass Communications
PI № ФС 77-61027 from March 5, 2015

Translated Title

Herald of Tver State University. Series: Chemistry

Founder

FEDERAL STATE BUDGET EDUCATIONAL INSTITUTION
OF HIGHER EDUCATION «TVER STATE UNIVERSITY»

Editorial Board of the Series:

Dr. of Sciences, Prof. P.M. Pakhomov (editor-in-chief),
Corresponding Member of RAS, Dr. of Sciences, Prof. L.A. Gribov,
Corresponding Member of RAS, Dr. of Sciences, A.N. Ozerin,
Corresponding Member of RAS, Dr. of Sciences, A.A. Yaroslavov,
Dr. of Sciences, Prof. E.V. Chernikova, Dr. of Sciences, Prof. S.V. Bronnikov,
Dr. of Sciences, Prof. L.I. Voronchihina, Dr. of Sciences, Prof. V.M. Nikolskiy,
Dr. of Sciences, prof. V.G. Alekseev (executive secretary),
Dr. of Sciences, Prof. P.G. Khalatur, Candidate of Sciences A.S. Pavlov,
Candidate of Sciences S.S. Ryasensky, Candidate of Sciences M.A. Feofanova

Editorial Office:

Russia, 170002, Tver, 35 Sadovy pereulok,
Phone: (4822) 58-85-72

*All rights reserved. No part of this publication may be reproduced without the written
permission of the publisher.*

© Tver State University, 2017

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]:

	$C_6H_5-CH(O)$	$C_6H_3-CCl(O)$
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

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

где $a_0 = 4\xi^*_{ЭН} + 6\eta_{НН}$, $a_1 = -\xi^*_{ЭН} + \xi^*_{ЭХ} - (7/2)\eta_{НН} + 4\eta_{НХ} - (1/2)\eta_{ХХ}$, $a_2 = (1/2)\eta_{НН} - \eta_{НХ} + (1/2)\eta_{ХХ}$.

Аналогично для энергий разрыва связей.

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

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.

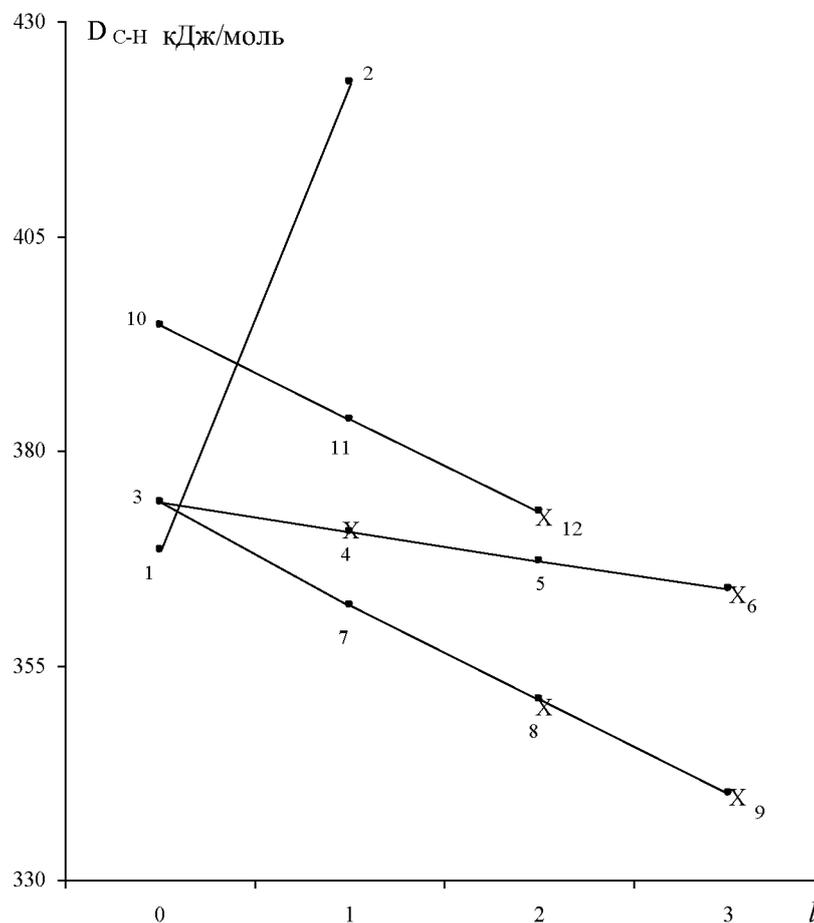


Рис. 1. Зависимости энергий разрыва С-Н связей в альдегидах от числа заместителей: 1 – $\text{HCH(O)C}_3=\text{HC(O)} + \text{H}$; 2 – $\text{FCH(O)=FC(O)} + \text{H}$; 3 – $\text{CH}_3\text{CH(O)=CH}_2\text{C(O)} + \text{H}$; 4 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)H=CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)}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

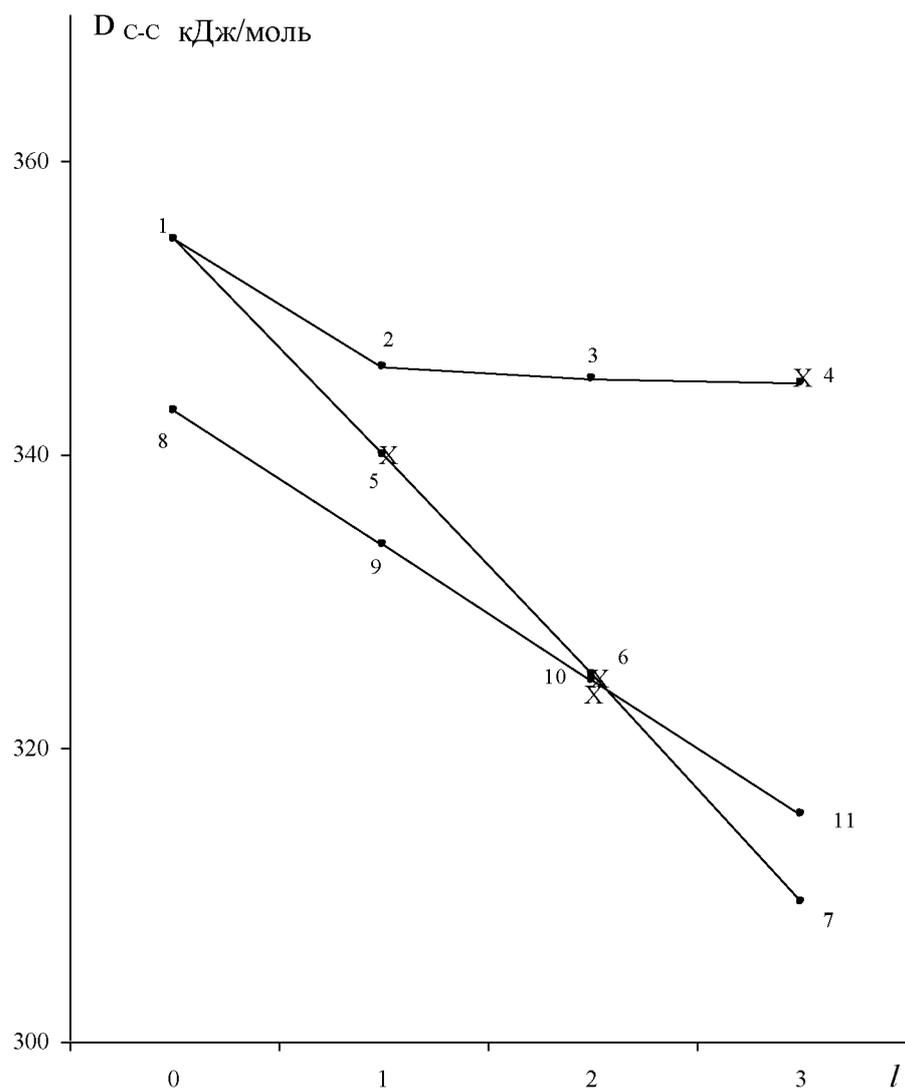


Рис. 2. Зависимость энергий разрыва С–С связей в альдегидах от числа заместителей: 1 – $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})=\text{CH}(\text{O}) + \text{CH}_3$; 2 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})=\text{CH}(\text{O}) + \text{CH}_3\text{CH}_2$; 3 – $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{O})=\text{CH}(\text{O}) + (\text{CH}_3)_2\text{CH}$; 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 – $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{O})=\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}) + \text{C}(\text{CH}_3)_3$

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.