

ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ В КАРБОНОВЫХ КИСЛОТАХ

М.Г. Виноградова

Тверской государственный университет, Тверь

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

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

В работе рассматриваются карбоновые кислоты. Они широко используются в промышленности и органическом синтезе, а сведений по физико-химическим свойствам этих веществ немного.

Поэтому развитие расчетных методов их определения, предсказания, получение с помощью этих методов новой информации в настоящее время актуально.

Энергии связей можно изучать, экспериментально используя термохимические и термические методы. В данной работе используются феноменологические методы исследования на основе модели: молекула – система взаимодействующих атомов.

Также применялись – методы линейной алгебры, методы статистической обработки численных данных, методы регрессионного анализа, метод наименьших квадратов (МНК) и др.

Анализ экспериментальных данных по энергиям разрыва связей в карбоновых кислотах показал:

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

Например (в кДж/моль [1]):

	$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	$\text{CH}_3 \text{COO} - \text{H}$	$\text{CCl}_3 - \text{COOH}$
D_{298}	$384,9 \pm 8,4$	$468,6 \pm 12,6$	$310,5 \pm 12,6$

2. D_{298} в карбоновых кислотах уменьшаются при появлении фенольной группы, гетероатома в цепи молекулы

Например (в кДж/моль [1]):

	$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	$\text{PhCH}_2 - \text{COOH}$	$\text{CH}_2\text{Br} - \text{COOH}$
D_{298}	$384,9 \pm 8,4$	282,3	$358,2 \pm 8,4$

3. Энергия разрыва связей также уменьшается в гомологических рядах с увеличением длины цепи молекулы и с увеличением числа заместителей:

Например (в кДж/моль [1]):

	$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	$\text{C}_3\text{H}_7 - \text{COOH}$	$\text{C}_4\text{H}_9 - \text{COOH}$
D_{298}	$384,9 \pm 8,4$	$380,7 \pm 8,4$	$375,3 \pm 6,3$
	$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	$\text{CClH}_2 - \text{COOH}$	$\text{CCl}_3 - \text{COOH}$
D_{298}	$384,9 \pm 8,4$	$357,7 \pm 8,7$	$310,5 \pm 12,6$

Энергии разрыва связей можно записать через тепловые эффекты соответствующих реакций:

$$-D\text{Э}^l\text{-H} \equiv -D\text{ЭН}_{3-l}\text{X}_l\text{-H} = \Delta_f H^0 \text{ЭН}_{4-l}\text{X}_l - \Delta_f H^0 \text{ЭН}_{3-l}\text{X}_l - \Delta_f H^0 \text{H},$$

$$-D\text{Э}^l\text{-X} \equiv -D\text{ЭН}_{4-l}\text{X}_{l-1}\text{-X} = \Delta_f H^0 \text{ЭН}_{4-l}\text{X}_l - \Delta_f H^0 \text{ЭН}_{4-l}\text{X}_{l-1} - \Delta_f H^0 \text{X},$$

где $\Delta_f H^0$ – энтальпии образования указанных частиц [2;3].

Отсюда через внутримолекулярные взаимодействия получаем:

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

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

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. Они приведены в табл.1.

Таблица 1

Параметры схем расчёта по формуле (1)

Молекула	Параметры схемы (1)		
	d_0	d_1	d_2
$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	1	0	0
$\text{CH}_2\text{X} - \text{COOH}$	1	1	1
$\text{CHX}_2 - \text{COOH}$	1	2	4
$\text{CX}_3 - \text{COOH}$	1	3	9

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

В табл. 2 показаны результаты расчета энергии разрыва связей С-Н в молекулах вида $\text{H}-\text{CH}_{2-l}(\text{CH}_3)_l\text{COOH}$ в линейном приближении.

Таблица 2

Расчёт энергий разрыва связей С-Н (кДж/моль) в молекулах вида $\text{H}-\text{CH}_{2-l}(\text{CH}_3)_l\text{COOH}$ в линейном приближении

№ п/п	Молекула	D_{298} (к Дж/моль)	
		Опыт [1]	Расчёт
1.	$\text{H}-\text{CH}_2\text{COOH}$	$398,7 \pm 12,1$	398,7
2.	$\text{H}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	---	393,5
3.	$\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$	388,3	388,3

В табл. 3 представлены результаты расчета энергии разрыва связей О-Н в молекулах вида $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_j\text{COO-H}$ в квадратичном приближении.

Т а б л и ц а 3

Расчёт энергий разрыва связей О-Н (кДж/моль) в молекулах вида $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_j\text{COO-H}$ в квадратичном приближении

№ п/п	Молекула	D ₂₉₈ (к Дж/моль)	
		Опыт [1]	Расчёт
1.	$\text{CH}_3\text{COO-H}$	468,6±12,6	468,6
2.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO-H}$	472,8	472,8
3.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO-H}$	472,8	472,8
4.	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOO-H}$	---	414,9

В табл.4 представлены результаты расчета энергии разрыва связей О-С в молекулах вида $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_j\text{CO-OH}$ в квадратичном приближении.

Приведены показатели расчета – средняя абсолютная ошибка ($|\bar{\varepsilon}|$) и максимальное отклонение (ε_{max}).

Представлены параметры для расчёта соответствующих энергий разрыва связи.

Т а б л и ц а 4

Расчёт энергий разрыва связей О-С (кДж/моль) в молекулах вида $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_j\text{CO-OH}$ в квадратичном приближении

№ п/п	Молекула	D ₂₉₈ (к Дж/моль)	
		Опыт [1]	Расчёт
1.	$\text{CH}_3\text{CO-OH}$	459,4±4,2	465,5
2.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO-OH}$	460,8±8,4	460,8
3.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCO-OH}$	451,2	458,6
4.	$(\text{CH}_3)_3\text{CCO-OH}$	458,8	458,8
	$ \bar{\varepsilon} $	3,4	
	ε_{max}	7,4	

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

d_0	d_1	d_2
398,700	-5,200	
408,600	6,300	-2,100
465,484	-5,913	1,229

В табл. 5 – табл. 7 показаны результаты расчета энергии разрыва связей С-С соответственно в молекулах вида $\text{CH}_3\text{-(F)}_l\text{-COOH}$, $\text{CH}_3\text{-(Br)}_l\text{-COOH}$ и $\text{CH}_3\text{-(CH}_3)_l\text{-CH}_2\text{COOH}$ в линейном приближении.

Таблица 5

Расчёт энергий разрыва связей С-С (кДж/моль) в молекулах вида $\text{CH}_3\text{-(F)}_l\text{-COOH}$ в линейном приближении

№ п/п	Молекула	D ₂₉₈ (к Дж/моль)	
		Опыт [1]	Расчёт
1.	CH ₃ -COOH	384,9±8,4	384,9
2.	CH ₂ F-COOH	---	380,2
3.	(F) ₂ CH-COOH	---	375,4
4.	(F) ₃ C-COOH	370,7±8,1	370,7

Таблица 6

Расчёт энергий разрыва связей С-С (кДж/моль) в молекулах вида $\text{CH}_3\text{-(Br)}_l\text{-COOH}$ в линейном приближении

№ п/п	Молекула	D ₂₉₈ (к Дж/моль)	
		Опыт [1]	Расчёт
1.	CH ₃ -COOH	384,9±8,4	384,9
2.	CH ₂ Br-COOH	358,2±8,4	358,2
3.	(Br) ₂ CH-COOH	---	331,5
4.	(Br) ₃ C-COOH	---	304,8

Таблица 7

Расчёт энергий разрыва связей С-С (кДж/моль) в молекулах вида $\text{CH}_3\text{-(CH}_3)_l\text{-CH}_2\text{COOH}$ в линейном приближении

№ п/п	Молекула	D ₂₉₈ (к Дж/моль)	
		Опыт [1]	Расчёт
1.	CH ₃ -CH ₂ COOH	353,5±12,6	353,5
2.	CH ₃ CH ₂ -CH ₂ COOH	345,6±12,6	345,6
3.	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ COOH	---	337,7
4.	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ COOH	---	329,8

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

d_0	d_1
384,900	-4,733
384,900	-26,700
353,500	-7,900

В табл.8 и табл. 9 приведены результаты расчета энергии разрыва связей С-С соответственно в молекулах вида $\text{CH}_3\text{-(Cl)}_l\text{-COOH}$ и $\text{CH}_3\text{-(CH}_3)_l\text{-COOH}$ в квадратичном приближении.

Т а б л и ц а 8

Расчёт энергий разрыва связей С-С (кДж/моль) в молекулах вида $\text{CH}_3\text{-(Cl)}_l\text{-COOH}$ в квадратичном приближении

№ п/п	Молекула	D ₂₉₈ (к Дж/моль)	
		Опыт [1]	Расчёт
1.	CH ₃ -COOH	384,9±8,4	384,9
2.	CH ₂ Cl-COOH	357,7±8,4	357,7
3.	(Cl) ₂ CH-COOH	---	332,9
4.	(Cl) ₃ C-COOH	310,5±12,6	310,5

Т а б л и ц а 9

Расчёт энергий разрыва связей С-С (кДж/моль) в молекулах вида $\text{CH}_3\text{-(CH}_3)_l\text{-COOH}$ в квадратичном приближении

№ п/п	Молекула	D ₂₉₈ (к Дж/моль)	
		Опыт [1]	Расчёт
1.	CH ₃ -COOH	384,9±8,4	384,9
2.	CH ₃ CH ₂ -COOH	379,9±6,3	379,9
3.	(CH ₃) ₂ CH-COOH	---	366,7
4.	(CH ₃) ₃ C-COOH	345,2±16,7	345,2

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

d_0	d_1	d_2
384,900	-28,400	1,200
384,900	-0,883	-4,117

Величины, рассчитанные в линейном приближении, следует рассматривать как ориентировочные, полезные для предварительной оценки свойств веществ. Как видно, рассчитанные величины достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Список литературы

1. Yu-Ran Luo. Handbook of bond dissociation energies in organic compounds / Yu-Ran Luo. □ Florida: CRCPress, 2003. □ 380 p.

2. Папулов, Ю.Г. Расчётные методы в атом-атомном представлении / Ю.Г. Папулов, М.Г. Виноградова – Тверь: ТвГУ, 2002. – 232 с.
3. Виноградова, М.Г. Расчётные методы исследования взаимосвязи “структура-свойство” в атом-атомном представлении. Дис. докт. хим. наук ./ М.Г. Виноградова – Тверь: ТвГУ, 2004. – 440 с.

Об авторах:

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: Vinogradova.MG@tversu.ru

BOND DISSOCIATION ENERGIES IN CARBOXYLIC ACIDS

M.G. Vinogradova

Tver State University, Tver

Numerical calculations of the energies of bond breaking in carboxylic acids are given. The predictions are done. The calculation results are in accord with experiment. Revealed a definite patterns .

Keywords: *bond dissociation energy, interaction of atoms, numerical calculations.*