

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. ВОЕВОДСКИЙ

**ЭМПИРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ЭНЕРГИЙ
ДИССОЦИАЦИИ СН- И СС-СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛАХ НАСЫЩЕННЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ И В СВОБОДНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ
РАДИКАЛАХ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 9 V 1951)

Известно, что средняя энергия связи данного типа в какой-либо молекуле и истинная энергия разрыва определенной связи этого типа в той же молекуле не одинаковы. Так, средняя энергия СН-связи в метане равна 87,15 ккал/моль⁽¹⁾, а теплота диссоциации метана на CH_3 и H равна ~ 101 — 102 ккал/моль⁽²⁾. Поскольку в любом элементарном химическом процессе, в который вступает молекула, рвется сначала обычно только одна связь, то для химических исследований наиболее интересна вторая величина — энергия диссоциации единичной связи в насыщенной молекуле. За последнее время в литературе появилось большое число экспериментальных и обзорных работ, посвященных как прямому определению энергии диссоциации, так и оценке их на основании различных косвенных данных⁽²⁻⁵⁾. Полученные различными авторами результаты часто весьма противоречивы и сопоставление их затрудняется отсутствием какой-либо общей концепции, позволяющей сравнивать результаты для членов одного и того же гомологического ряда, для установления роли различных заместителей и т. д.

Целью настоящей заметки является составление уравнений, описывающих взаимосвязь между энергиями диссоциации СН- и (или СС-) связей в молекулах насыщенных углеводородов и строением этих молекул. Во втором столбце табл. 1 приведены наиболее достоверные значения энергий диссоциации СН-связей в молекулах различных насыщенных углеводородов. Из значений $Q_{\text{СН}}$ для CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и C_4H_{10} можно сделать вывод о том, что по мере удаления группы CH_3 по цепи молекулы $Q_{\text{СН}}$ в противоположной группе CH_3 уменьшается. Эта закономерность

Таблица 1

Молекула	$Q_{\text{СН}}$, ккал/моль		Источник
	опыт	расчет	
CH_3-H	101—102	101,6	(2)
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}$	97—98	97	(2)
$n\text{-C}_3\text{H}_7-\text{H}$	95	95	(2)
$n\text{-C}_4\text{H}_9-\text{H}$	94	94	(2)
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H}$	89—91	92	(2,5)
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CH}-\text{H}$	88	90	(3)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{H}$	88,5	88	(3)
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	86—86,5	87	(3,5)
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}-\text{H}$	86	85	(3)

Целью настоящей заметки является составление уравнений, описывающих взаимосвязь между энергиями диссоциации СН- и (или СС-) связей в молекулах насыщенных углеводородов и строением этих молекул.

Во втором столбце табл. 1 приведены наиболее достоверные значения энергий диссоциации СН-связей в молекулах различных насыщенных углеводородов.

Из значений $Q_{\text{СН}}$ для CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и C_4H_{10} можно сделать вывод о том, что по мере удаления группы CH_3 по цепи молекулы $Q_{\text{СН}}$ в противоположной группе CH_3 уменьшается. Эта закономерность

может быть объяснена индуктивным влиянием группы CH_3 на связь $\text{C}-\text{H}$. Действительно, предположим, что наличие группы CH_3 приводит к усилению $\text{C}-\text{H}$ -связи и что отдаление на одну группу CH_3 приводит к ослаблению этого действия в α раз. Тогда для величины Q_{CH} в группе CH_3 молекулы с прямой цепью можно написать уравнение

$$Q'_{\text{CH}} = A' + B\alpha^n, \quad (1)$$

где B — величина, учитывающая влияние группы CH_3 ; n — число атомов C между группой CH_3 и разрываемой связью *; α — коэффициент ослабления ($\alpha < 1$); A' — предельная величина, к которой стремится Q_{CH} по мере удлинения молекулы (т. е. при $n \rightarrow \infty$). Пользуясь данными табл. 1 для молекул $n\text{-R}-\text{H}$, мы можем довольно точно определить три константы A , B и α по четырем значениям Q_{CH} . Проведя соответствующие вычисления, находим для этого случая

$$Q'_{\text{CH}} = 93,6 + 8,0 \cdot 0,4^n. \quad (1')$$

Подставляя в эту формулу $n = 0, 1, 2$ и 3 , получаем значения Q_{CH} , приведенные в третьем столбце табл. 1, довольно близкие к опытным данным, положенным в основу расчета.

Применим полученные нами результаты, не вводя никаких дополнительных параметров, к вычислению значений Q_{CH} в любых молекулах насыщенных углеводородов. Поскольку при замене в метане одного атома H на длинную нормальную цепочку Q_{CH} изменялась на $8,0$ ккал/моль (см. выше), то естественно предположить, что замена второго и третьего атомов H вызовет такое же понижение в Q_{CH} .

В общем случае энергия диссоциации $\text{C}-\text{H}$ -связи атома H , связанного с третичным атомом C , может быть представлена при помощи приемов, совершенно аналогичных описанным выше, в следующем виде:

$$Q_{\text{CH}} = 77,6 + 8,0(0,4^{n_1} + 0,4^{n_2} + 0,4^{n_3}), \quad (2)$$

где n_1 , n_2 и n_3 — числа атомов C во всех трех цепочках. Расчеты для вторичных связей $\text{C}-\text{H}$ ($n_3 = 0$) и для молекул изобутана и изопентана дают удовлетворительное совпадение с опытными данными (см. табл. 1).

Рассмотрим еще один пример. Из кинетических данных следует, что Q_{CH} в неопентане ($(\text{CH}_3)_4\text{C}$) близка к Q_{CH} в этане (6). Рассчитаем эту величину по нашим формулам. В данном случае мы имеем дело с Q_{CH} в группе CH_3 и с разветвленной цепочкой, в которой имеются три группы CH_3 . Поэтому

$$Q_{\text{CH}} = 93,6 + 8,0(0,4)^2 \cdot 3 = 97,4,$$

тогда как в этане $Q_{\text{CH}} \cong 97$ ккал/моль.

В опытных данных по энергиям диссоциации $\text{C}-\text{C}$ -связей также очень много противоречий. Так, разные авторы приводят для величины Q_{CC} в простейшем углеводороде C_2H_6 значения от 72 до 89 ккал/моль. Ввиду больших неточностей опытов ни один отдельно взятый результат нельзя считать достоверным. За основу для расчетов мы взяли серию опытных данных, полученных примерно в одинаковых условиях одним и тем же методом металлических зеркал для различных углеводородов (от C_2H_6 до $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$) при высоких температурах (7). Не считая абсолютные значения Q_{CC} точными, можно тем не менее утверждать, что они правильно описывают зависимость Q_{CC} от строения молекулы.

Из первых пяти опытных данных, приведенных во втором столбце

* Так например, для молекулы $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \searrow \text{H}$, $n = 3$.

табл. 2, мы находим совершенно таким же способом, как это было сделано выше для $Q_{\text{СН}}$, выражения для $Q_{\text{СС}}$ в линейной молекуле

$$Q_{\text{СС}} = 62,7 + 8,5(0,12^{n_1} + 0,12^{n_2}); \quad (3)$$

здесь 62,7 — значение $Q_{\text{СС}}$ в середине очень длинной линейной молекулы; 8,5 и 0,12 — численные константы (соответствующие величинам B и α в формуле (1)), а n_1 и n_2 — числа атомов С, расположенных между рассчитываемой связью и двумя группами СН_3 . Удовлетворительное совпадение для всех

Таблица 2

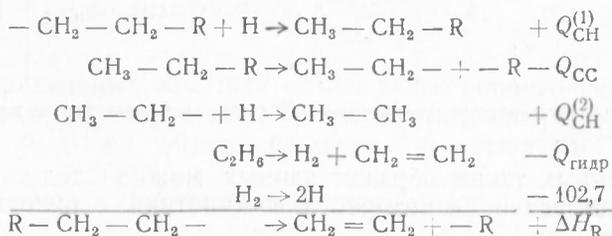
Молекула	$Q_{\text{СС}}$, ккал/моль		Источник
	опыт	расчет	
$\text{СН}_3-\text{СН}_3$	79,5	80	(7)
$\text{С}_2\text{Н}_5-\text{СН}_3$	71,5	72	(7)
$\text{С}_2\text{Н}_5-\text{С}_2\text{Н}_5$	66,4	65	(7)
$\text{С}_3\text{Н}_7-\text{С}_2\text{Н}_5$	64,0	64	(7)
$\text{С}_4\text{Н}_9-\text{С}_3\text{Н}_7$	63,2	63	(7)
$(\text{СН}_3)_2\text{СН}-\text{СН}_3$	~74,5	73	(2)
$(\text{СН}_3)_2\text{СН}-\text{СН}(\text{СН}_3)_2$	66,5	67	(2)
$(\text{СН}_3)_3\text{С}-\text{СН}(\text{СН}_3)_2$	65	68	(2)

пяти нормальных углеводородов показывает, что подбор трех параметров уравнения произведен правильно. Далее, при помощи этих же значений параметров нами рассчитаны значения $Q_{\text{СС}}$ в некоторых молекулах с разветвленными цепями. Как видно из табл. 2, в этих случаях согласие с опытными данными удовлетворительное*.

Найденные нами выражения могут быть применены для вычисления энергий диссоциации в свободных алкильных радикалах. Рассмотрим этот вопрос на примере распада радикала



Для определения теплового эффекта этого процесса ΔH_{R} запишем следующий цикл:



где $\Delta H_{\text{R}} = Q_{\text{СН}}^{(1)} + Q_{\text{СН}}^{(2)} - Q_{\text{СС}} - Q_{\text{гидр}} - 102,7$. Вычисляя $Q_{\text{СН}}^{(1)}$, $Q_{\text{СН}}^{(2)}$ и $Q_{\text{СС}}$ по предложенным выше формулам и находя $Q_{\text{гидр}}$ по таблицам (8) (для этилена $Q_{\text{гидр}} = 32,7$ ккал/моль), получаем: $\Delta H_{\text{R}} = -8,5$ ккал/моль.

Точно таким же образом может быть рассчитана энергия диссоциации СН -связи, находящейся в β -положении к свободной валентности. В табл. 3 приведены значения $Q_{\text{СН}}$ и $Q_{\text{СС}}$ для 22 различных радикалов. О том, что эти приближенные расчеты близки к истине, можно судить по следующим данным. Энергия активации распада $\text{СН}_3-\text{СН}_2-\text{СН}_2-\cdot$ на $\text{СН}_3-\cdot$ и $\text{С}_2\text{H}_4$, определенная при помощи прямых опытов, оказалась равной ~ 19 ккал/моль (9). Если учесть,

* Такое совпадение имеет место, однако, далеко не всегда. Это связано с тем, что ввиду отсутствия надежных данных по измерению $Q_{\text{СС}}$ нельзя быть уверенным в правильности выбора абсолютных значений параметров уравнения (3). Кроме, того возможны заметные ошибки при определении отдельных значений $Q_{\text{СС}}$ на опыте. Расчет величин $Q_{\text{СС}}$ может быть также проведен на основе формул для $Q_{\text{СН}}$ и табличных данных для энергий образования соответствующих углеводородов. Полученные таким образом значения лежат несколько выше опытных данных, приведенных в табл. 2.

что эта величина должна быть больше энергии диссоциации на 2—3 ккал/моль (энергия активации обратной реакции⁽⁴⁾), то согласие с приведенным в табл. 3 значением $Q_{CC} = 15$ ккал/моль вполне удовлетворительно.

Таблица 3*

Радикал	Q_{CC} , ккал/моль	Q_{CH} , ккал/моль	Радикал	Q_{CC} , ккал/моль	Q_{CH} , ккал/моль
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	15	38	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}_n$	12	42
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	8,5	39	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	22	38
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}_n$	8,0	39	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{R}_n$	14,5	39
$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	18	35	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}(\text{R}_n)_2$	18	41
$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{R}_n$	10	35	$\text{R}_n-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	23,5	44
$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_n)_2$	14	36	$\text{R}_n-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}_n$	16	45
$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	21	—	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	—	42,5
$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_n)_3$	19	—	$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	20	44,5
$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	—	38	$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{R}_n$	13	46
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$	—	40	$\text{R}_n(\text{CH}_3)\text{C}-\text{CH}_2-\text{R}_n$	17	49
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	19	41	$(\text{R}_n)_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{R}_n$	21	52

* Под R_n подразумевается очень длинный радикал нормального парафина — $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$.

Из полученных таким образом данных можно сделать следующие выводы, представляющие интерес для кинетики сложных превращений углеводородов.

Распад парафинового радикала с разрывом С—С-связи требует энергии активации, близкой к 10—20 ккал/моль, и в большинстве случаев может, повидимому, осуществляться как гомогенная реакция первого порядка.

Отрыв атома Н от такого радикала требует затраты значительно большей энергии ($Q_{CH} \approx 40-45$ ккал/моль), и поэтому этот процесс может протекать либо под действием какого-либо дегидрирующего агента, либо на стенке сосуда.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
9 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1946, стр. 286. ² M. Szwarc, Chem. Rev., 47, 75 (1950). ³ H. Steiner and H. Watson, Disc. Farad. Soc., 2, 88 (1947). ⁴ E. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, 1946. ⁵ J. Roberts and H. Skinner, Trans. Farad. Soc., 45, 339 (1949). ⁶ W. Trost and E. Steacie, Journ. Chem. Phys., 16, 361 (1948). ⁷ F. Rice and W. Johnson, Journ. Am. Chem. Soc., 56, 214 (1934). ⁸ В. В. Коровов и А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, М., 1949. ⁹ R. Durham, G. Martin and H. Sutton, Nature, 164, 1052 (1949).