

А. В. САВИЦКИЙ

**ЭМПИРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА ДЛЯ РАСЧЕТА ЭНЕРГИЙ
ДИССОЦИАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 30 IX 1952)

Важнейшей константой, необходимой для многих теоретических и практических расчетов, является энергия диссоциации отдельных связей в молекуле. Обширный опытный материал, имеющийся по данному вопросу, изложен в обзорных статьях (1, 2). Однако отсутствует общая теория, которая позволила бы точно рассчитать данную величину.

Л. Паулинг (3) приводит полуэмпирический метод расчета энергии диссоциации связи с учетом электроотрицательности атомов. Но этот метод, применимый к двухатомным молекулам с ковалентной связью, не годен для органических соединений, так как в нем не учитывается взаимное влияние атомов. Слабые стороны метода Л. Паулинга отмечены А. Ф. Капустинским (4), предложившим новый способ количественной оценки электроотрицательности атомов. В последнее время В. В. Воеводским (5) составлена эмпирическая формула, позволяющая вычислить энергии диссоциации связей С—С и С—Н предельных углеводородов.

Так как известные эмпирические закономерности применимы лишь к определенным органическим соединениям, представлялось интересным найти эмпирическую формулу, выражающую взаимосвязь между энергиями диссоциации.

Как известно, приближенный количественный расчет энергии диссоциации одноэлектронной ковалентной связи приводит к соотношению

$$E = kS_A S_B, \quad (1)$$

где E — энергия диссоциации молекулы $A-B$; k — коэффициент пропорциональности; S_A и S_B — прочности связывающих орбит*.

Так как это соотношение выведено для одноэлектронной связи, его нельзя механически переносить на двухэлектронную, что делал

* Прочностью связывающей орбиты называют максимальную амплитуду волновой функции, описывающей состояние валентного электрона данного атома или радикала.

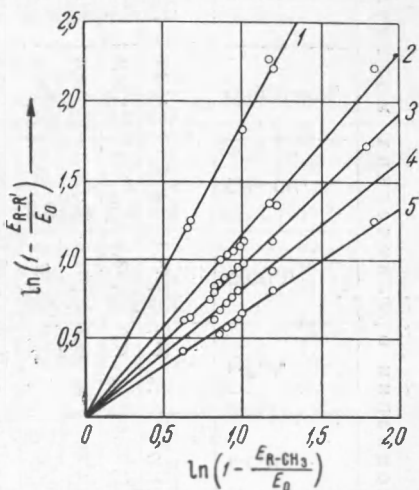


Рис. 1. Взаимная связь между энергиями диссоциации некоторых органических молекул. 1 — $R' = CN$; 2 — $CH = CH_2$; 3 — CH_2CH_3 ; 4 — $C(CH_3)_3$; 5 — $CH_2C_6H_5$

Таблица 2

Энергии диссоциации органических молекул в ккал/мол*
Связи C—H, C—Cl, C—Br, C—I

	H	Cl	Br	I			
CH ₃	101±1	100,0	80,7	80,5	67,4 ~68	67,0	53,1 ~54; <58
C ₂ H ₅	~99	98,6	79,4	79,8	64,6	66,5	52 ~52; ~51
n-C ₃ H ₇	~95	96,7	77,4?	78,5		64,9	~50
i-C ₃ H ₇	90,8 89?	91,6	76	75,4		62,1	~46
n-C ₄ H ₉	~94	94,3		77,0		63,6	~49
C(CH ₃) ₃	86?	89,2	74,7	73,9	60,8	60,4	45?
CH=CH ₂	92? 102?	107,5	84,0	84,6		71,6	~55
CH ₂ CH=CH ₂	~77; ~78	76,4	59,3?	64,9	48±5	52,1	34,4 39? 35—37
C≡CH	<121	126,5		93,9		82,5	69,6
C ₆ H ₅	102?	108,4	86,3?	85,4		72,5	~57?
CH ₂ C ₆ H ₅	77,5±1,5	77,9		66,1	48,5? 50±2	53,2	36,5 44? ~39
C $\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$		89,2		73,9		60,4	47,0
C $\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown CH_3 \end{smallmatrix}$		90,0	76,7	74,1	62 67	61,0	46,0 51,0?
CN	121,1	127,1	94,8	94,2		82,6	71,2
							70,1

* Цифра справа в каждой клетке обозначает расчетную величину; слева — экспериментальные значения (сверху — данные (1), снизу — данные (2)).

Паулинг. Однако можно предположить, что и в случае двухэлектронной связи энергия диссоциации определяется прочностью связывающих орбит.

$$E_{R_A-R_B} = f(S_A, S_B), \quad (2)$$

где $E_{R_A-R_B}$ — энергия диссоциации молекулы R_A-R_B .

Рассмотрим энергию диссоциации двух рядов молекул $R-R_A$ и $R-R_B$, где R_A и R_B — определенные радикалы, а R меняется. Принимая во внимание (2), получим:

$$E_{R-R_A} = f(S, S_A), \quad E_{R-R_B} = f(S, S_B). \quad (3)$$

Так как S является параметром, то между E_{R-R_A} и E_{R-R_B} должна существовать однозначная зависимость, что подтверждается экспериментальными данными (1, 2). В результате исследования этой взаимозависимости между энергиями диссоциации нами была найдена эмпирическая формула

$$E_{R_A-R_B} = E_0 (1 - e^{-c_A c_B}), \quad (4)$$

где E_0 — эмпирическая константа, зависящая от типа связи, c_A и c_B — эмпирические константы, зависящие от природы радикалов R_A и R_B .
Чтобы убедиться в справедливости формулы (4), сравним энергии диссоциации двух рядов молекул $R-R_A$ и $R-R_B$:

$$E_{R-R_A} = E_0 (1 - e^{-c c_A}), \quad E_{R-R_B} = E_0 (1 - e^{c c_B}). \quad (5)$$

Исключая c , получим:

$$\ln \left(1 - \frac{E_{R-R_A}}{E_0} \right) = \frac{c_A}{c_B} \ln \left(1 - \frac{E_{R-R_B}}{E_0} \right). \quad (6)$$

Как видно из рис. 1, при надлежащем выборе E_0 линейная зависимость между $\ln \left(1 - \frac{E_{R-R_A}}{E_0} \right)$ и $\ln \left(1 - \frac{E_{R-R_B}}{E_0} \right)$ действительно соблюдается.

При малых значениях $E_{R_A-R_B}$ формула (4) представляется в виде

$$E_{R_A-R_B} = E_0 c_A c_B \quad (7)$$

и совпадает по форме с выражением (1), полученным на основе количественного расчета одноэлектронной связи.

На основании вышесказанного можно считать, что эмпирическая константа c определяет прочность валентной орбиты радикала.

При помощи формулы (4) из экспериментальных данных вычислены следующие значения c и E_0 .

Значения c для разных радикалов и атомов: циан 1,8, этинил 1,77, хлор 1,67, бром 1,33, фенил 1,19, водород 1,17, винил 1,16, иод 1,01, метил 1,00, этил 0,98, *n*-пропил 0,94, *n*-бутил 0,90, триiodметил 0,88, изопропил 0,86, ацетил 0,83, формил 0,82, трибромметил 0,82, трет. бутил 0,82, трихлорметил 0,73, бензил 0,66, *m*-ксилил 0,65, аллил 0,64, α -нафтилметил 0,64, β -нафтилметил 0,64, *n*-ксилил 0,635, метилаллил 0,635, *o*-ксилил 0,62, трифенилметил 0,31.

Значения E_0 для разных типов связи: $E_0^{C-C} = 133$, $E_0^{C-Cl} = 99$, $E_0^{C-Br} = 91$, $E_0^{C-J} = 84$, $E_0^{C-H} = 145$ ккал/моль.

Найденные эмпирические константы были использованы для расчета еще не известных энергий диссоциации. Результаты расчета приведены в табл. 1 и 2.

В заключение выражаю глубокую благодарность проф. Г. А. Разуваеву за ценные указания при выполнении данной работы.

Горьковский государственный университет

Поступило
12 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. S. Roberts, H. A. Skinner, Trans. Farad. Soc., **45**, 339 (1949).
² M. Szwarc, Chem. Rev., **47**, 75 (1950). ³ Л. Паулинг, Природа химической связи, пер. с англ., 1947. ⁴ А. Ф. Капустинский, ДАН, **67**, 467 (1949); **67**, 663 (1949). ⁵ В. В. Воеводский, ДАН, **79**, 455 (1951).