

УДК 541.12.03

ЭНЕРГИЯ РАЗРЫВА ЭЛЕМЕНТ-ЭЛЕМЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Мартынов И.В.

ФГБУН «Институт физиологически активных веществ»
Российской академии наук, Черногловка, e-mail: alaks@ipac.ac.ru

Проведен анализ зависимости энергии элемент-элементных связей от кратности связи и электроотрицательности. Установлена зависимость энергии разрыва от гибридизации для разных атомов. Предложены формулы энергии разрыва связи атомов, находящихся в различных состояниях гибридизации, в зависимости от кратности связи.

Ключевые слова: химическая связь, энергия диссоциации, кратность связи, электроотрицательность

THE ENERGY GAP ELEMENT-ELEMENT RELATIONSHIPS

Martynov I.V.

Institute of Physiologically Active Substances, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, e-mail: alaks@ipac.ac.ru

The analysis of the dependence of the energy element-element relations from the multiplicity of communications and electronegativity. The dependence of the energy gap from hybridization for different atoms of the Proposed formula the energy of bond atoms located in different States hybridization, depending on the multiplicity of communication.

Keywords: the chemical bond energy of dissociation, multiplicity of communication, electronegativity

Известно, что энергия разрыва связи между атомами (E) в основном определяется их межъядерным расстоянием. Существует большое число уравнений, связывающих величину энергии разрыва и длину связи (ℓ) между атомами, находящимися в одном и том же состоянии гибридизации. Считалось, что для атомов, находящихся в различных состояниях гибридизации, необходимо учитывать не только длину связи, но и изменение её характерной особенности. Следует отметить, что до настоящего времени нет достаточно четкого представления о взаимосвязи энергии разрыва связи с электронным строением атомов.

Результаты исследования и их обсуждение

Зависимость энергии разрыва от гибридизации для разных атомов в ряде случаев не однотипна. Так, в табл. 1 приведены значения энергий диссоциации четырех элемент-элементных связей, приведенных в литературных источниках [2, 4, 7, 8].

Из приведенных данных следует:

– в этане σ -связь наиболее прочная, в молекуле Э уступает σ -связи на 20 ккал/моль. В ацетилене π -связь энергетически еще меньше (58,5 ккал/моль);

– подобная последовательность в изменении энергий связи наблюдается в соединениях фосфора;

– противоположная последовательность изменения параметров, характеризующих прочность связи, наблюдается в соединениях азота и кислорода. Для них характерно последовательное повышение энергии от σ - к π -связям, вместе с тем двойные и тройные связи, образованные атомами азота, обладают большими энергиями π -связей, чем удвоенные и утроенные значения соответствующей σ -связи.

Отношение энергии π -связи к энергии σ -связи > 1 имеет место и для $\text{O}-\text{O}$ -связи. Однако для связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{P}-\text{P}$, $\text{P}-\text{O}$, $\text{S}-\text{S}$ и др. отношение энергии π -связи к энергии σ -связи < 1 . Для связей $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{P}-\text{N}$ это отношение близко к единице. Поэтому в каждом конкретном случае необходимо учитывать соотношение параметров Z (кратность связи), σ - и π -связей.

Таким образом целью данного исследования является установление соотношения величины энергии разрыва $\text{Э}-\text{Э}$ -связей с кратностью (Z) и состоянием гибридизации атомов.

Для $\text{C}-\text{C}$ -связей нами предложены два уравнения, позволяющие вычислять параметр Z (I)

$$\text{a) } Z = 1 + 25 \cdot (1,540 - \ell)^2 \quad \text{для } \ell \geq 1,337; \quad (\text{I})$$

$$\text{б) } Z = 2 + 7 \cdot (1,337 - \ell)^2 + 8 \cdot (1,337 - \ell)^2 \quad \text{для } \ell \leq 1,337, \quad (\text{I})$$

где ℓ – длина связи.

Таблица 1

Сравнительные значения энергий диссоциации E (ккал/моль)
C–C-, N–N-, O–O- и P–P-связей

Связь	σ	π	$\sigma + \pi$	$\sigma + 2\pi$	2π
C–C	83	63	146	200	117
N–N	38	66	104	226	188
O–O	35	83	118	203	168
P–P	50	34	84	116	66

Нами также предложен способ учёта изменения гибридизации атомов углерода. На основе имеющихся данных была найдена достаточно простая формула, связывающая долю S-составляющей атома (n_s) с кратностью связи (II):

$$n_s = \frac{1}{5 - Z}. \quad (\text{II})$$

Разность $5 - Z$ соответствует сумме $n + 1$ в выражении Sp^n .

$$5 - Z = n + 1; Z = 4 - n.$$

Для бензола, например, $Z = 1,5$; $n = 2,5$; $n + 1 = 3,5$; $n_s = 0,286$ и т.д.

Следует отметить, что формула (II) подтверждает представление о химической связи с дробным порядком, высказанное нами ранее. Так, в работе [5] предложено считать, что в сопряженных системах кратность связи (заселенность её электронами) есть дробная величина порядка связи, расчет которой осуществляется обычно методами квантовой химии.

К аналогичному выводу пришел Р. Гиллеспи (R. Gillespie) [2], отметив, что на основании имеющегося материала можно ввести понятие о химической связи с дробным порядком, если её длина является промежуточной между длинами одинарной и двойной или двойной и тройной связями.

Этот подход позволил нам предложить формулу для вычисления энергии разрыва связи атомов, находящихся в любом состоянии гибридизации. За основу были приня-

ты значения энергии диссоциации одинарной C–C-связи этана ($E = 82,87$ ккал/моль), этилена ($E = 146,1$ ккал/моль), ацетилена ($E = 199,9$ ккал/моль), предложенные В.А. Кондратьевым [5]. Следует отметить, что значения подобных величин, приведенные в других источниках [4–6], мало отличаются от принятых нами.

По приведенным данным была составлена система из двух уравнений (III, IV):

$$146,1 = 82,9 + A \cdot (2 - 1) + B \cdot \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{4} \right); \quad (\text{III})$$

$$199,9 = 82,9 + A \cdot (3 - 1) + B \cdot \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} \right). \quad (\text{IV})$$

В результате её решения найдено: $A = 72,6$ и $B = -112,8$.

Тогда:

$$E = 82,9 + 72,6 \cdot (Z - 1) - 112,8 \cdot \left(n_s - \frac{1}{4} \right). (*)$$

Первое слагаемое соответствует энергии σ -связи атомов. Второе отображает вклад в консолидацию молекул за счет

π -связей. Вычитаемое $-112,8 \cdot \left(n_s - \frac{1}{4} \right)$ равно $-28,2 \cdot \frac{Z - 1}{5 - Z}$. Третий член уравнения (n_s)

учитывает особенности строения атомов (табл. 2)

Подобные соотношения найдены и для других сочетаний атомов. Например, для

$$\text{N–N – связи } E = 38 + 10 \cdot (Z - 1) + 672 \cdot \left(n_s - \frac{1}{4} \right); \quad 672 \cdot \left(n_s - \frac{1}{4} \right) = 168 \cdot \frac{Z - 1}{5 - Z};$$

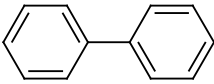
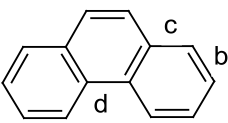
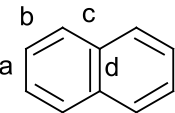
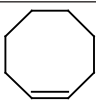
$$\text{P–P – связи } E = 50 + 36 \cdot (Z - 1) - 24 \cdot \left(n_s - \frac{1}{4} \right); \quad 24 \cdot \left(n_s - \frac{1}{4} \right) = 6 \cdot \frac{Z - 1}{5 - Z};$$

$$\text{P–C – связи } E = 65 + 60 \cdot (Z - 1) - 12 \cdot \left(n_s - \frac{1}{4} \right); \quad 12 \cdot \left(n_s - \frac{1}{4} \right) = 3 \cdot \frac{Z - 1}{5 - Z};$$

$$\text{O–O – связи } E = 35 + 81 \cdot (Z - 1) + 6 \cdot \frac{Z - 1}{5 - Z}.$$

Таблица 2

Энергия диссоциации углерод-углеродных связей $E = 82,9 + 72,6 \cdot (Z - 1) - 112,8 \cdot \left(n_s - \frac{1}{4}\right)$

Соединение	Связь	ℓ	Z	χ_c	n_s	E (ккал/моль)
алканы	C–C	1,540	1,0	2,50	0,250	82,9
	C–C	1,510	1,02	2,501	0,250	84,2
	C–C	1,489	1,06	2,52	0,254	86,9
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	C = C	1,337	2,00	2,30	0,333	146,1
$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	C–C	1,434	1,28	2,50	0,269	101,1
$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}_2$	C–C	1,465	1,14	2,52	0,259	92,0
$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	C = C	1,345	1,95	2,30	0,259	143,1
графит	C $\equiv$ C	1,420	1,36	2,43	0,275	106,2
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	C $\equiv$ C	1,212	3,00	2,20	0,5	199,9
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	C–C	1,384	1,61	2,37	0,295	122,1
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	C $\equiv$ C	1,218	2,94	2,20	0,485	197,2
$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$	C = C	1,312	2,18	2,37	0,355	156,8
	C = C	1,304	2,24	2,26	0,362	160,2
	a C $\equiv$ C	1,359	1,82	2,33	0,314	135,2
	b C $\equiv$ C	1,383	1,62	2,37	0,296	122,7
	c C $\equiv$ C	1,412	1,41	2,41	0,279	109,5
	d C $\equiv$ C	1,449	1,21	2,50	0,264	96,6
	a C $\equiv$ C	1,412	1,40	2,42	0,278	109,9
	b C $\equiv$ C	1,371	1,70	2,35	0,303	127,9
	c C $\equiv$ C	1,422	1,35	2,43	0,273	105,4
	d C $\equiv$ C	1,404	1,45	2,41	0,282	111,5
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	b C $\equiv$ C	1,222	2,91	2,20	0,478	194,0
	C $\equiv$ C	1,232	2,82	2,20	0,459	191,5

Пример. Для бензола имеем:

$$\ell = 1,399; \quad Z = 1,5; \quad n_s = \frac{1}{5-1,5} = 0,286.$$

По формуле (*)

$$E = 82,9 + 72,6 \cdot 0,5 - 112,8 \cdot (0,286 - 0,250).$$

$E = 115$ ккал/моль.

По [6] $E = 116,4$ ккал/моль.

С.С. Бацанов [1] показал, что электроотрицательность (χ) атомов в молекуле $A-B$ понижается в зависимости от кратности связи (Z). Известно, что кратность связи в молекуле определяется числом связевых электронов $w = 2, 4, 6$. С увеличением числа

электронов увеличивается число экранирования. Величина экранирования σ зависит также от атомного номера и электронной конфигурации элемента. В общем виде нами показано (V):

$$\chi = \chi_1 - \frac{N}{20} \cdot (Z - 1) + \frac{N}{20} \cdot \frac{Z - 1}{5 - Z}, \quad (V)$$

где χ_1 – ЭО элемента при $Z = 1$, N – атомный номер элемента, $\frac{1}{5-Z} = n_s$.

Частное уравнение для углерод-углеродных связей имеет вид (VI):

$$\chi = 2,5 - \frac{6}{20} \cdot (Z-1) + \frac{6}{20} \cdot \frac{Z-1}{5-Z}$$

или

$$\chi = 2,5 - 0,3(Z-1) + 0,3 \cdot \frac{Z-1}{5-Z}. \quad (VI)$$

Для углеводородов, Z которых $\leq 1,31$ ($N = 6$), электроотрицательность принимается равной 2,50. Вычисленные значения χ для графита, бензола, этилена, аллена и ацетилена равны соответственно 2,43; 2,40; 2,30; 2,27; 2,20.

Значения Z , как сказано выше, вычисляются по уравнениям:

$$Z = 1 + 25 \cdot (1,540 - \ell)^2 \quad \text{для } \ell \geq 1,337$$

и

$$Z = 2 + 7 \cdot (1,337 - \ell) + 8 \cdot (1,337 - \ell)^2 \quad \text{для } \ell \leq 1,337.$$

Наиболее приемлемый способ вычисления энергии диссоциации галогенов основан на данных констант Тафта σ^* и σ_R^0 .

Так, нами предложено уравнение

$$E = 139\sigma^* + 435\sigma_R^0 - 255,4.$$

Данные значений σ^* и σ_R^0 для галогенов взяты из работы [3], а также вычислены по уравнениям [5]

$$\sigma^* = 3,84 - r; \quad \sigma_R^0 = -0,07 \cdot \frac{3,84 - r}{r}.$$

Для F, Cl, Br, J и At σ^* константы соответственно равны 3,20; 2,85; 2,70; 2,50 и 2,40. σ_R^0 : -0,35; -0,20; -0,17; -0,13 и -0,11.

Вычисленные значения E соответственно равны 37,2; 53,8; 45,9; 35,5 и 30,4 ккал/моль.

Выводы

1. Установлено соотношение величины энергии разрыва Э–Э-связей с кратностью связи Z и состоянием гибридизации атомов.

2. Предложена формула для вычисления энергии разрыва С–С-, N–N-, O–O-, и P–P-связей атомов, находящихся в любом состоянии гибридизации.

Список литературы

1. Бачанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. – Новосибирск, 1962. – С. 19–20.
2. Гиллеспи Р. // Геометрия молекул. – М.: Мир, 1975. – С. 33.
3. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. – Ростовский университет, 1966. – С. 312–113.
4. Мартынов И.В. // ДАН. – 2001. – Т. 378. – № 5. – С. 647–649.
5. Мартынов И.В., Кондратьев В.А., Фетисов В.И. // ДАН. – 1987. – Т. 293, № 2. – С. 367.
6. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. – М.: Химия, 1969. – Т. 1. – С. 344.
7. Rossini F.D. et al. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties Circular of the National Bureau of Standards. – Washington, 1952.
8. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. – Cornell University Press, 1960.

References

1. Bacanov S.S. Jelektrootricatel'nost' jelementov i himicheskaja svjaz'. Novosibirsk, 1962. pp. 19–20.
2. Gillespi R. // Geometrija molekul. M.: Mir, 1975. pp. 33.
3. Zhdanov Ju.A., Minkin V.I. Korreljacionnyj analiz v organicheskoj himii. Rostovskij universitet, 1966. pp. 312–113.
4. Martynov I.V. // DAN. 2001. T. 378. no. 5. pp. 647–649.
5. Martynov I.V., Kondrat'ev V.A., Fetisov V.I. // DAN. 1987. T. 293, no. 2. pp. 367.
6. Nesmejanov A.N., Nesmejanov N.A. Nachala organicheskoj himii. M.: Himija, 1969. T. 1. pp. 344.
7. Rossini F.D. et al. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties Circular of the National Bureau of Standards. Washington, 1952.
8. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press, 1960.