

УДК 539.194.01

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗЕЙ СН И ОН В АЛЬДЕГИДАХ, КЕТОНАХ, КИСЛОТАХ И СПИРТАХ© 2007 Л.А. Грибов¹, И.А. Новаков², А.И. Павлючко^{2*}, О.Ю. Шумовский²¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва²Волгоградский государственный технический университет

Статья поступила 31 июля 2006 г.

Спектроскопическим и квантовохимическим методами определены энергии диссоциации связей СН и ОН в альдегидах, кетонах, кислотах и спиртах. Спектроскопические значения энергии диссоциации связей СН и ОН рассчитывали на основе фундаментальных полос поглощения в ангармоническом приближении вариационным методом с использованием Морзевско-ангармонического базиса. Квантовохимические вычисления производили с использованием базиса 6-311G(3df,3pd)/B3LYP. Проведено обсуждение полученных закономерностей изменения значений энергии диссоциации связи при изменении структуры молекулы.

Ключевые слова: ангармонический расчет, энергии диссоциации связей, альдегиды, кетоны, кислоты, спирты.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших параметров, описывающих реакционные и термодинамические свойства спиртов, альдегидов, кетонов и кислот, является энергия диссоциации связей. Однако существенным препятствием в использовании этих величин является то обстоятельство, что для них практически отсутствуют систематические данные. Известные экспериментальные значения [1, 2] слишком скудны и не позволяют построить закономерности изменения энергии диссоциации связей СН и ОН при изменении структуры соединений. Кроме того, эти данные имеют очень большие погрешности (до 30 % от измеряемой величины) и сильно разнятся для различных экспериментальных методов.

Поэтому представляет интерес разработка новых методов определения энергии диссоциации связей. На протяжении ряда лет авторы публикации развивают оригинальный подход [3—11], позволяющий производить ангармонический колебательный расчет энергии диссоциации связей СН по их частотам фундаментальных колебаний, так как они связаны между собой, хотя и достаточно сложным образом.

В данной работе этот подход был использован для определения энергии диссоциации связей СН и ОН некоторых кислородсодержащих соединений. Для сравнения нами были также проведены квантовохимические вычисления данных величин. Полученные величины сравнены с известными экспериментальными значениями.

При сравнении различных расчетных и экспериментальных данных следует иметь в виду, что энергия диссоциации связи относится к классу так называемых нечетко определенных величин. Это связано с тем, что она равна разности суммы энергии радикалов и исходной молекулы, поэтому эта величина сильно зависит от того, в каком энергетическом состоянии находится исходная молекула и в каких энергетических состояниях оказываются полученные радикалы.

* E-mail: pavluchko@rambler.ru

Кроме того, энергия диссоциации связи не может быть прямо определена и всегда определяется косвенно, по другим непосредственно измеряемым экспериментальным величинам, например, по константе равновесия некоторой реакции. Это приводит к тому, что нельзя ожидать хорошего согласия значений энергии диссоциации связи для различных экспериментальных и расчетных методов. В лучшем случае можно надеяться лишь на согласие тенденции изменения энергии диссоциации определенной связи в ряду молекул.

Определяемая нами спектроскопическая энергия диссоциации связи также не может быть сравнена с различными экспериментальными данными. Это связано с тем фактом, что в наших расчетах эта величина является элементом потенциальной функции. Поэтому спектроскопическая энергия диссоциации связи равна энергии, необходимой для отрыва атома при полностью неизменной геометрии молекулы, т.е. геометрия радикала полностью совпадает (за исключением отрываемого атома) с геометрией молекулы. По этой причине спектроскопическая энергия диссоциации связи, как правило, выше, чем аналогичная величина в различных видах эксперимента, так как после отрыва атома происходит оптимизация геометрии радикала, приводящая к понижению его энергии и, соответственно, уменьшению энергии, необходимой для разрыва молекулы.

Кроме того, для определения энергии диссоциации связи нами используется функция Морзе, которая завышает ее значение [12]. Поэтому спектроскопическая энергия диссоциации связей должна уменьшаться на некоторую величину для обеспечения ее сопоставимости с другими экспериментальными данными. Это понижение складывается из величины, на которую функция Морзе завышает энергию диссоциации связей (здесь и далее ΔD), и из энергетического выигрыша (здесь и далее ΔE), достигаемого за счет оптимизации энергии радикала после отрыва атома.

В работе [11] было показано, что для связей СН величина этого повышения хорошо переносима в ряду различных соединений и равна 90 кДж/моль.

В настоящей работе мы оценили величину этого повышения для связей ОН. Величина завышения энергии диссоциации связи при представлении ее функцией Морзе ΔD для двухатомной молекулы ОН согласно данным работы [13] составляет 15,9 % от ее величины. Величина энергетического выигрыша ΔE , достигаемого за счет оптимизации энергии радикала после отрыва атома, была оценена квантовохимическими вычислениями [11] в *ab initio* приближении в базе 6-311G(3df,3pd)/V3LYP с использованием программы GAMESS [14].

Результаты вычислений для некоторых фторированных и кислородсодержащих углеводородов даны в табл. 1. Во всех случаях, кроме специально отмеченных в таблице, при оптимизации радикала не допускался его переход в другую изомерную форму. В ряде случаев такой переход может приводить к значительно большему энергетическому выигрышу ΔE . Например, для фенола (см. табл. 1) возможен переход в изомерную форму, в которой одинарная связь С—О превращается в кратную связь С=О. Это приводит к дополнительному энергетическому выигрышу в 22 кДж/моль. Для непредельных и кислородсодержащих соединений (см. табл. 1) возможно превращение мостиков С—С=С и С—С=О в мостик с двумя полуторными связями. Это дает дополнительный энергетический выигрыш до 40 кДж/моль.

Данное обстоятельство является одной из причин, по которым для различных видов эксперимента получаются существенно различающиеся значения энергии диссоциации связей, так как в зависимости от вида эксперимента может происходить либо не происходить переход радикала в другую изомерную форму.

При анализе данных, приведенных в табл. 1, следует учитывать, что все значения для групп одного вида, при отсутствии перехода радикала в другую изомерную форму, совпадают между собой в пределах достигаемой точности расчетов, так как квантовохимические вычисления для радикалов имеют гораздо большую погрешность, чем для молекул.

Для связи ОН в спиртах средняя величина ΔD составляет 86 кДж/моль. С учетом средней величины ΔE , достигаемой за счет оптимизации энергии радикалов, равной 14 кДж/моль, получаем завышение спектроскопического значения энергии диссоциации данных связей над соответствующим экспериментальным значением, равным 100 кДж/моль.

Т а б л и ц а 1

Выигрыш энергии ΔE (кДж/моль) за счет оптимизации радикала

Молекула	Группа, образующая радикал				
	CH ₃	CH ₂	CH, HC=O и HCOO	CH ₂ F, CHF, CHF ₂ и CHF ₃	ОН
Метанол	32,9				5,7
Этанол		24,3			6,2
Фенол			7,8		30,8 ⁴
Циклогексанон			27,3		12,9
Метановая к-та			4,5		15,6
Этановая к-та	32,1				22,0
Пропановая к-та		49,7 ⁴			20,4
Метаналь			3,3		
Этаналь	27,2		3,7		
Пропаналь		58,0 ⁴	3,6		
Диметилкетон	31,0				
Этилметилкетон		52,4 ⁴			
Фторметан	22,3				
Трифторметан				7,2	
Фторэтан	29,7			22,2	
1,1-Дифторэтан	29,3			12,0	
Фторэтен		14,8		7,7	
1,1-Дифторэтен		13,9			
3-Фтор-1-пропен			14,4	66,0 ⁴	
Фторбензол			7,3 ¹		
			7,5 ²		
1,3-Дифторбензол			7,0 ³		

¹ Связь во фторпроизводных бензола, находящаяся между двумя связями СН.

² Связь во фторпроизводных бензола, находящаяся между связями СН и СF.

³ Связь во фторпроизводных бензола, находящаяся между двумя связями СF.

⁴ Случай, соответствующий переходу радикала в другую изомерную форму.

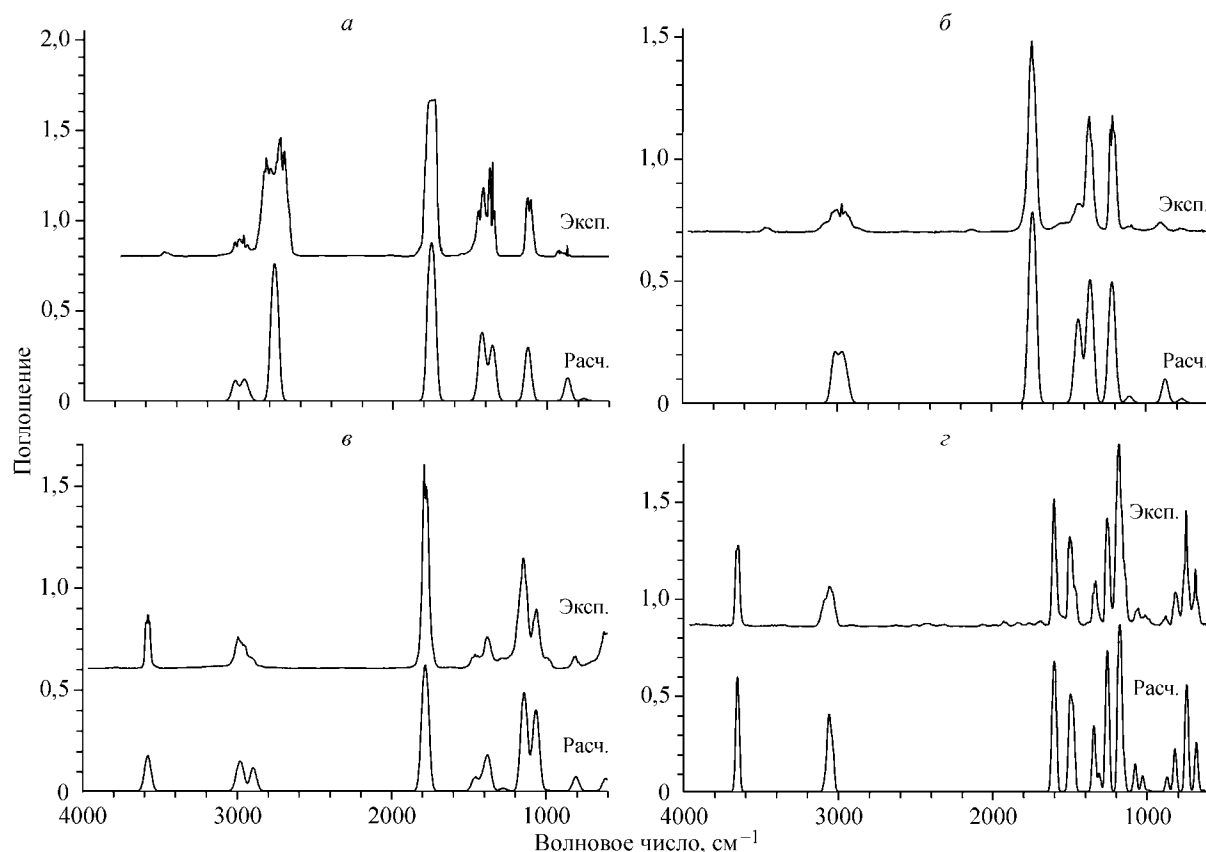
В кислотах средние величины ΔD и ΔE для связи ОН составляют 81 и 19 кДж/моль соответственно, что дает среднюю величину завышения спектроскопической энергии диссоциации данной связи, равное 100 кДж/моль.

Таким образом, мы получаем, что для связи ОН в ряду различных соединений завышение спектроскопического значения энергии диссоциации имеет одно и то же значение, 100 кДж/моль. Поэтому приведенные ниже спектроскопические значения энергии диссоциации связей СН и ОН были уменьшены на 90 и 100 кДж/моль соответственно.

АНАЛИЗ ВЫЧИСЛЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗЕЙ

В соответствии с описанной в работах [3, 4] методикой нами были проведены спектроскопические вычисления энергии диссоциации связей СН и ОН в альдегидах (метаналь, этаналь, пропаналь), кетонах (диметилкетон, метилэтилкетон, диэтилкетон, метилпропилкетон), кислотах (метановая, этановая, пропановая и бутановая) и спиртах (метанол, этанол, пропанол, пропанол-2, бутанол, бутанол-2, *трет*-бутанол, фенол, циклогексанол).

Вычисленные и экспериментальные спектры некоторых соединений (этаналь, диметилкетон, пропановая кислота, фенол) представлены на рисунке.



Экспериментальный и рассчитанный спектры: *а* — этаналь, *б* — диметилкетона, *в* — пропановой кислоты, *г* — фенола

В табл. 2 и 3 приведены вычисленные спектроскопические и квантовохимические значения энергии диссоциации связей СН и ОН вышеназванных соединений. В этих же таблицах даны известные экспериментальные значения энергии диссоциации связей СН и ОН из работ [1, 2]. Для сравнения в этих таблицах приводятся ранее найденные значения [5, 7, 9] для других молекул. При анализе полученных результатов обращает на себя внимание то обстоятельство, что появление в исследуемых соединениях группы С=О приводит к значительному изменению энергии диссоциации близлежащих связей СН.

Проведенные вычисления показывают, что спектроскопические значения энергии диссоциации связей СН (здесь и далее $D_{\text{СН}}^{\text{С}}$) в группе НС=О альдегидов намного ниже (до 65 кДж/моль), чем в соответствующих предельных углеводородах. Имеющиеся экспериментальные значения энергии диссоциации связей СН (здесь и далее $D_{\text{СН}}^{\text{Е}}$) также подтверждают данную величину понижения (до 72 кДж/моль). Квантовохимические вычисления энергии диссоциации связей СН (здесь и далее $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$) дают более значительное понижение (до 104 кДж/моль).

Спектроскопические вычисления показывают значительное увеличение величины $D_{\text{СН}}^{\text{С}}$ для связи СН, лежащей в одной плоскости со связью С=О. Например, для этаналь величина $D_{\text{СН}}^{\text{С}}$ на 16 кДж/моль больше соответствующего значения для этана. Квантовохимические вычисления также показывают увеличение значения $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$ для данной связи на 20 кДж/моль.

Следует отметить значительное дальнейшее влияние связи С=О на величину $D_{\text{СН}}^{\text{С}}$ для связи СН, лежащей с ней в одной плоскости. Например, для молекулы пропаналь, в которой данная

Т а б л и ц а 2

Энергия диссоциации связей СН и ОН в альдегидах, кетонах и кислотах (кДж/моль)

Молекула	$D_{\text{СН}}$ в СН_3			$D_{\text{СН}}$ в СН_2 и НСОО			$D_{\text{СН}}$ в НС=О и $D_{\text{ОН}}$		
	расчет		эксп.	расчет		эксп.	расчет		эксп.
	спектр.	квант.-хим.		спектр.	квант.-хим.		спектр.	квант.-хим.	
Метаналь							368,6	398,0	364,4 ^{1k} 321,4 ^{1e}
Этаналь	415,8 434,0 ^P	474,6 502,2 ^P	396,6 ²				352,7	398,6	365,3 ^{1k} 349,4 ^{1e} 361,4 ²
Пропаналь	411,8 415,9 ^P	488,6 489,1 ^P	418,0 ²	401,6	455,4	384,1 ²	352,7	399,1	359,8 ²
Диметилкетон	415,5 432,1 ^P	473,9 500,8 ^P	393,5 ²						
Метилэтилкетон	415,5 _{α} 432,1 ^P _{α} 411,8 _{β} 415,9 ^P _{β}	473,9 _{α} 500,2 ^P _{α} 488,4 _{β} 488,5 ^P _{β}	392,5 ² 417,1 ²	399,8	455,7	380,7 ²			
Диэтилкетон	411,8 415,9 ^P	488,2 488,2 ^P		399,8	455,6				
Метилпропилкетон	414,9 _{α} 432,1 ^P _{α} 411,6 _{β} 406,1 ^P _{β}	474,1 _{α} 500,5 ^P _{α} 482,7 _{β} 484,4 ^P _{β}		399,8 _{α} 395,8 _{β}	455,9 _{α} 472,5 _{β}				
Метановая кислота				407,8	446,0	399,2 ²	406,9	503,4	450,6 ²
Этановая кислота	422,5 441,4 ^P	482,4 505,5 ^P	428,9 ^{1k} 407,5 ²				409,9	495,6	442,2 ²
Пропановая кислота	411,8 419,8 ^P	488,9 490,2 ^P	418,4 ²	406,3	463,0	390,4 ²	408,9	495,5	441,4 ²
Бутановая кислота	411,6 409,8 ^P	483,2 485,2 ^P		406,3 _{α} 394,9 _{β}	463,2 _{α} 472,5 _{β}		408,9	494,8	
Метан	427,9	502,3	436 ^{1k} 436,4 ^{1e} 438,5 ²						
Этан	418,1	482,6	411,7 ^{1k} 445,2 ^{1e} 413,4 ²						
Пропан	411,8 410,2 ^P	482,6 484,0 ^P	415,1 ^{1k} 409,6 ^{1k}	395,8	467,0	395,0 ^{1k}			
Бутан	411,6 406,1 ^P	482,5 483,3 ^P		394,9	467,0				
Пентан	409,0 410,0 ^P	482,2 482,6 ^P		395,4	466,4 _{α} 466,6 _{β}				

Примечания. α, β — индексы неэквивалентных групп СН_3 и СН_2 . ^P Связь СН, лежащая в плоскости симметрии молекулы. ^{1e} Экспериментальные значения из работы [1], полученные методом электронного удара. ^{1k} Экспериментальные значения из работы [1], полученные кинетическим методом. ² Экспериментальные значения из работы [2].

Т а б л и ц а 3

Энергия диссоциации связей СН и ОН в спиртах (кДж/моль)

Молекула	$D_{\text{СН}}$ в СН_3			$D_{\text{СН}}$ в СН_2 и СН			$D_{\text{ОН}}$		
	расчет		эксп.	расчет		эксп.	расчет		эксп.
	спектр.	квант.-хим.		спектр.	квант.-хим.		спектр.	квант.-хим.	
Метанол	402,4	452,2	383,7 ^{1k}				437,4	464,1	336,8 ^{1e}
	420,4 ^P	481,1 ^P	401,9 ²						437,0 ²
Этанол	411,8	488,1	421,9 ²	389,4	442,3	377,4 ^{1k}	433,7	468,1	368,2 ^{1e}
	410,2 ^P	492,9 ^P				387,2 ²			432,4 ²
Пропанол	411,6	483,1	419,7 ²	389,4 _α	442,6 _α	384,1 ²	433,9	467,2	431,8 ²
	406,1 ^P	484,9 ^P		394,8 _β	472,6 _β	410 ²			
Пропанол-2	412,6 ^b _α	488,9 ^b _α		386,1	435,3	377,8 ^{1k}	430,5	467,6	429,7 ²
	406,2 ^c _α	484,2 ^c _α				379,1 ²			
	411,8 ^d _α	485,5 ^d _α							
	412,3 ^b _β	488,7 ^b _β							
	417,1 ^c _β	489,7 ^c _β							
Бутанол	415,8 ^d _β	492,5 ^d _β							
	409,0	483,1		389,4 _α	442,3 _α		433,4	466,3	
	410,0 ^P	484,2 ^P		395,4 _β	472,5 _β				
Бутанол-2				395,4 _γ	466,6 _γ				
	417,0 ^b _α	489,5 ^b _α		394,9 _α	469,9 _α		429,9	469,0	
	412,1 ^c _α	488,2 ^c _α		394,9 _β	473,0 _β				
	415,5 ^d _α	492,2 ^d _α		382,9 _φ	436,6 _φ				
	411,6 ^b _β	481,0 ^b _β							
<i>трет</i> -Бутанол	411,6 ^c _β	483,0 ^c _β							
	406,1 ^d _β	482,7 ^d _β							
	415,0 _α	489,4 _α					428,5	467,3	
	415,3 ^P _α	492,1 ^P _α							
	404,7 ^b _β	484,7 ^b _β							
Фенол	411,2 ^c _β	484,0 ^c _β							
	414,8 ^d _β	489,5 ^d _β							
				455,0 _α	513,6 _α		429,3	418,4	361,9 ²
				446,0 _β	504,8 _β				
				446,0 _γ	510,0 _γ				
Циклогексанол				446,0 _δ	504,7 _δ				
				439,3 _ε	506,7 _ε				
				408,0 ^c _α	473,6 ^c _α		429,3	471,0	
				388,8 ^a _α	467,7 ^a _α				
				405,0 ^c _β	467,1 ^c _β				
				385,8 ^a _β	467,9 ^a _β				
				401,9 ^c _γ	470,3 ^c _γ				
Изобутан				385,8 ^a _γ	467,2 ^a _γ				
				386,1 _φ	455,6 _φ				
Бензол	411,0	483,9		388,9	453,4				
	408,5 ^P	483,3 ^P							
Циклогексан				448,4	504,9				
				401,9 ^c	467,1 ^c				
			385,8 ^a	468,3 ^a					

Примечания. α, β, γ, δ, ε — индексы неэквивалентных групп СН_3 , СН_2 и СН . φ Группа СН для бутанола-2 и циклогексанола. P Связь СН , лежащая в плоскости симметрии молекулы. ^{b, c, d} Неэквивалентные связи СН в группе СН_3 . ^{a, e} Аксиальные и экваториальные связи СН для циклогексанолиной группы. ^{1e} Экспериментальные значения из работы [1], полученные методом электронного удара. ^{1k} Экспериментальные значения из работы [1], полученные кинетическим методом. ² Экспериментальные значения из работы [2].

связь разделена со связью С=О группой СН₂, увеличение соответствующего ей значения $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ составляет 6 кДж/моль, а величины $D_{\text{СН}}^{\text{O}}$ — 5 кДж/моль.

В то же время спектроскопические и квантовохимические вычисления показывают слабое влияние связи С=О на энергии диссоциации связей СН, лежащих в разных плоскостях со связью С=О. По-видимому, это связано со значительной анизотропией электронной плотности в данных системах (увеличение электронной плотности в плоскости молекулы). Например, для молекулы этанала величина $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ для связей СН, не лежащих в одной плоскости со связью С=О, на 2 кДж/моль меньше соответствующего значения для этана. Квантовохимические вычисления показывают уменьшение значения $D_{\text{СН}}^{\text{O}}$ для соответствующих связей на 8 кДж/моль. Имеющиеся экспериментальные данные также показывают уменьшение величины $D_{\text{СН}}^{\text{E}}$ на 17 кДж/моль.

Аналогично наблюдается слабое влияние связи С=О на полученную величину $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ для связей СН в группе СН₂, так как они лежат в разных плоскостях со связью С=О. А именно, имеет место увеличение значения $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ для данных связей на 6 кДж/моль. Квантовохимические вычисления показывают уменьшение величины $D_{\text{СН}}^{\text{O}}$ для соответствующих связей на 12 кДж/моль.

Дальнее влияние связи С=О на энергии диссоциации удаленных от нее связей СН, не лежащих с ней в одной плоскости, согласно спектроскопическим данным не наблюдается. Это выражается в том, что для молекулы пропаналя величины $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ для связей СН группы СН₃, лежащих в разных плоскостях со связью С=О, равны соответствующим значением для пропана. Согласно квантовохимическим вычислениям это влияние также невелико.

Следует отметить, что найденные нами закономерности изменения $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ в ряду кетонов и кислот в целом повторяют вышеописанные закономерности их изменения в ряду альдегидов, так как во всех этих соединениях присутствует связь С=О. Во-первых, происходит значительное уменьшение $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ на 20 кДж/моль для связи СН в группе НСОО метановой кислоты по сравнению с метаном. Имеющиеся экспериментальные данные также дают уменьшение $D_{\text{СН}}^{\text{E}}$ для данной связи. Во-вторых, в данных рядах происходит значительное увеличение значения $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ для связей СН, лежащих в одной плоскости со связью С=О. Найденные численные значения данной величины для кетонов немного меньше, чем для альдегидов, так как, согласно полученным ранее закономерностям [5], замена атома водорода на углеродную группу или цепь всегда приводит к уменьшению $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ для ближайших связей СН.

В ряду кислот увеличение $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ для связей СН, лежащих в одной плоскости со связью С=О, больше, чем в альдегидах и кетонах, так как в кислотах, кроме связи С=О, имеется и связь СО, еще более увеличивающая электронную плотность в плоскости молекулы. Это приводит к тому, что влияние атомов кислорода на величину $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ данных связей СН для ряда кислот прослеживается на большее расстояние по углеродной цепи (на три следующих атома углерода), чем в ряду альдегидов и кетонов (на два следующих атома углерода).

В-третьих, влияние атома кислорода на величины $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ для связей СН, лежащих в разных плоскостях со связью С=О, так же как и в альдегидах, невелико и прослеживается только на ближайшие связи СН. Для кислот это влияние немного больше, чем для альдегидов и кетонов.

Анализ полученных данных для ряда спиртов показывает, что связь СО, как правило, уменьшает энергии диссоциации ближайших к ней связей СН. Особенно велико это уменьшение для метанола. Так, согласно спектроскопическим вычислениям, уменьшение величины $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ для связей СН, лежащих в разных плоскостях со связью СО, составляет 26 кДж/моль. Согласно

квантовохимическим вычислениям уменьшение величины $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$ для этих связей равно 50 кДж/моль. Известные экспериментальные данные показывают уменьшение величины $D_{\text{СН}}^{\text{E}}$ для данных связей от 37 до 52 кДж/моль.

Для связи СН метанола, лежащей в одной плоскости со связью СО, также наблюдается уменьшение энергии диссоциации связи, но на меньшую величину по сравнению с двумя другими связями. Вычисленное уменьшение величины $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ для этой связи равно 8 кДж/моль. Квантовохимические вычисления показывают уменьшение величины $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$ для этих связей на 21 кДж/моль.

Прослеживается влияние связи СО на энергии диссоциации связей СН лишь в ближайшей к ней группе СН_2 . Так, для этанола уменьшение $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ соответствующих связей по сравнению с пропаном составляет 6 кДж/моль, уменьшение $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$ — 25 кДж/моль и уменьшение $D_{\text{СН}}^{\text{E}}$ — 18 кДж/моль.

Влияние связи СО на энергии диссоциации связей СН в алифатических спиртах линейного строения быстро затухает при отдалении от этой связи. Например, для этанола энергии диссоциации связей СН для группы СН_3 равны соответствующим значениям для молекулы пропана. Для алифатических спиртов с разветвленной и циклической структурой ощущается влияние связи СО на энергии диссоциации ближайших к ней связей СН. Так, для пропанола-2 различны энергии диссоциации всех шести связей СН. При этом происходит как уменьшение, так и увеличение энергии диссоциации связей СН по сравнению с алифатическими алканами. Очевидно, это связано с сильной анизотропией электронной плотности в данной молекуле. Для бутанола-2 прослеживается влияние связи СО лишь на ближайшие к ней группы СН_3 и СН_2 . При этом для ближайшей к связи СО группе СН_3 получаются практически те же значения энергии диссоциации, что и в соответствующей группе пропанола-2, а в удаленной группе СН_3 — те же энергии диссоциации, что для бутана. Для циклогексанола происходит увеличение энергии диссоциации связей СН для двух ближайших к ней групп СН_2 .

Для связи СН, соответствующей третичному атому углерода в пропаноле-2 и циклогексаноле, происходит уменьшение величины $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ на одну и ту же величину (3 кДж/моль) по сравнению с аналогичным значением для изобутана.

В феноле, согласно данным квантовохимических вычислений, связь ОН лежит в плоскости кольца. Данный вывод подтверждает и расчет ИК спектра, так как для плоской конформации молекулы вычисленный спектр лучше соответствует экспериментальному ИК спектру, чем для неплоской конформации. Согласно данным спектроскопического расчета для фенола влияние связи СО прослеживается лишь для двух ближайших к ней связей СН, находящихся по отношению к ней в *орто*-положении. При этом для связи СН, параллельной связи ОН, происходит уменьшение величины $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ на 7 кДж/моль, а для связи СН, перпендикулярной связи ОН, — увеличение $D_{\text{СН}}^{\text{S}}$ на 9 кДж/моль.

Согласно данным спектроскопических и квантовохимических вычислений величина энергии диссоциации связи ОН в ряду гомологов слабо зависит от длины и разветвленности углеродной цепи. Например, в спиртах при переходе от метанола к этанолу величина $D_{\text{ОН}}^{\text{S}}$ уменьшается на 4 кДж/моль и в дальнейшем не меняется при увеличении длины углеродной цепи. Для связей ОН, соединенных с вторичным атомом углерода, величина $D_{\text{ОН}}^{\text{S}}$ меньше на 4 кДж/моль, чем для связей ОН, соединенных с первичным атомом углерода. Для связей ОН, соединенных с третичным атомом углерода, величина этого уменьшения равна 5 кДж/моль. Аналогично, величина $D_{\text{ОН}}^{\text{S}}$ в ряду кислот при переходе от метановой к этановой кислоте растет на 3 кДж/моль и в дальнейшем стабилизируется при росте длины углеродной цепи.

Величина энергии диссоциации связи ОН в гораздо большей степени зависит от класса соединений. Так, величина $D_{\text{ОН}}^{\text{S}}$ для ряда кислот в среднем на 25 кДж/моль меньше, чем для ряда спиртов. Это связано с тем, что частоты валентных колебаний связей ОН в кислотах на 100 см^{-1} меньше, чем в ряду спиртов. В то же время, согласно данным квантовохимических вычислений, величина $D_{\text{ОН}}^{\text{O}}$ для ряда кислот в среднем на 28 кДж/моль больше, чем в ряду спиртов.

Известные нам экспериментальные значения энергии диссоциации связи ОН сильно разнятся для различных экспериментальных методов и не позволяют установить ее изменение при изменении природы и структуры соединений.

Следует отметить, что для приведенных в данной публикации молекул квантовохимический расчет, так же как и для ранее рассчитанных нами соединений [7—11], не обеспечивает нужной точности вычисления энергии диссоциации связей. Основная погрешность при этом возникает при расчете энергии и структуры радикалов.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 05-03-32017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974.
2. Тахистов В.В. Органическая масс-спектрометрия. – Л.: Наука, 1990.
3. Грибов Л.А., Павлючко А.И. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. – М.: Наука, 1998.
4. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И., Орлинсон Б.С. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 6. – С. 1031 – 1041.
5. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И. и др. // Там же. – С. 1042 – 1051.
6. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И. и др. // Там же. – 2004. – **45**, № 5. – С. 816 – 821.
7. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И. и др. // Там же. – № 6. – С. 999 – 1007.
8. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И., Кучуров И.В. // Там же. – 2006. – **47**, № 4. – С. 648 – 653.
9. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И., Васильев Е.В. // Там же. – С. 654 – 660.
10. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И., Шумовский О.Ю. // Там же. – 2007. – **48**, № 3. – С. 445 – 451.
11. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И., Васильев Е.В. // Там же. – № 4. – С. 650 – 656.
12. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. – М.: ГИФМЛ, 1962.
13. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. – М.: Атомиздат, 1980.
14. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.