

УДК 539.194.01

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗЕЙ СН  
В РЯДЕ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ ЭТЕНА, ПРОПЕНА И БЕНЗОЛА**© 2007 Л.А. Грибов<sup>1</sup>, И.А. Новаков<sup>2</sup>, А.И. Павлючко<sup>2\*</sup>, Е.В. Васильев<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва<sup>2</sup>Волгоградский государственный технический университет

Статья поступила 14 июня 2006 г.

С доработки — 27 марта 2007 г.

С помощью спектроскопического и квантовохимического методов определена энергия диссоциации связей СН в хлорпроизводных этена, пропена и бензола. Спектроскопические значения энергии диссоциации связей СН рассчитывали на основе фундаментальных полос поглощения в ангармоническом приближении вариационным методом с использованием Морзевско-гармонического базиса. Квантовохимические вычисления производили с использованием 6-311G(3df,3pd)/B3LYP базиса. Проведено обсуждение полученных закономерностей изменения значений энергии диссоциации связи при изменении структуры молекулы.

**Ключевые слова:** ангармонический расчет, энергия диссоциации связей, хлорпроизводные, этен, пропен, бензол.

**МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗЕЙ**

Энергия диссоциации связи является одной из важнейших величин, характеризующих термодинамические и реакционные свойства молекул и радикалов. Поэтому на протяжении более чем ста лет появляются все новые экспериментальные и теоретические методы ее определения. Одними из легкодоступных экспериментальных величин для определения энергии диссоциации связи являются ИК спектры молекул в области 600—4000 см<sup>-1</sup>, так как данные спектры связаны, хотя и достаточно сложным образом, с энергией диссоциации связей.

Авторы публикаций развивают спектроскопический метод вычисления энергии диссоциации связи на основе экспериментальных спектров поглощения в ИК области [1—8]. Идейно этот метод подобен определению энергии диссоциации связи двухатомной молекулы по ее колебательному спектру [9]. Отличие состоит в том, что в нашем случае применяется вариационный ангармонический расчет колебательного спектра многоатомной молекулы в смешанном Морзевско-гармоническом базисе [1].

При использовании получаемой спектроскопической энергии диссоциации связей следует учитывать то обстоятельство, что энергия диссоциации связи относится к классу так называемых нечетко определенных величин. Это связано с тем, что она равна минимальной энергии, необходимой для разрыва молекулы на радикалы. Поэтому величина энергии получается существенно различной для разных видов эксперимента: электронного удара, лазерного разрыва связи, термохимических данных и т.д., так как в этом случае молекула и получаемые радикалы находятся в существенно различных энергетических состояниях.

Дополнительную сложность создает тот факт, что достаточно часто используют различные определения энергии диссоциации связи, не соответствующие экспериментальным методам ее определения. Например, в термохимии энергия диссоциации связей для молекулы метана определяется как одна четвертая часть энергии, необходимой для атомизации молекулы. Ясно, что

\* E-mail: pavluchko@rambler.ru

полученная таким образом энергия не может быть напрямую сравнена с данными, получаемыми, например, методом электронного удара, потому что в данном эксперименте определяется энергия, необходимая для отрыва одного атома водорода. А эта величина не равна одной четвертой части энергии, затрачиваемой на отрыв всех атомов водорода, так как энергия отрыва атома от молекулы метана больше, чем от радикалов  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$ .

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 [9]. Поэтому спектроскопическая энергия диссоциации связей СН уменьшается нами на 90 кДж/моль для обеспечения ее сопоставимости с другими экспериментальными данными. Это понижение складывается из величины, на которую функция Морзе завышает энергию диссоциации связей (здесь и далее  $\Delta D$ ), и из энергетического выигрыша (здесь и далее  $\Delta E$ ), достигаемого за счет оптимизации энергии радикала после отрыва атома. Точность спектроскопического расчета энергии диссоциации связи существенно зависит от того, насколько данные величины переносимы в ряду молекул.

Поэтому в данной работе была сделана оценка энергетического выигрыша  $\Delta E$ , достигаемого за счет оптимизации энергии радикала. Нами были проведены квантовохимические вычисления данной величины. В этих вычислениях вначале находили оптимальную геометрию молекулы, соответствующую минимуму ее потенциальной энергии. Далее производили расчет энергии радикала с геометрией, соответствующей геометрии молекулы. После этого осуществляли оптимизацию геометрии радикала (поиск геометрии, соответствующей наименьшей энергии радикала). При такой оптимизации не допускалось изменение конформации радикала, например, линейный радикал не приобретал другой изомерной конформации. Разница энергии неоптимизированного и оптимизированного радикалов давала искомый энергетический выигрыш  $\Delta E$ . Все квантовохимические вычисления производили в *ab initio* приближении в базе 6-311G(3df,3pd) при использовании обменно-корреляционного функционала B3LYP метода DFT с использованием программы GAMESS [10].

Следует отметить, что достаточно часто в отечественной и зарубежной литературе имя базиса и способ учета корреляционных взаимодействий объединяются в одно обозначение (например, в 6-311G(3df,3pd)/B3LYP, как это сделано в аннотации данной статьи), так как оно является более кратким и не приводит к двусмысленности. Кроме того, исторически сложившееся наименование "*ab initio* приближение" для такого сорта расчетов совершенно не соответствует действительности, так как оно относится лишь к способу вычисления интегралов. В целом же весь расчет проводится полуэмпирическим методом. Во-первых, эмпиричность таких вычислений связана с выбором базиса, обеспечивающим лучшее согласие с экспериментом. Во-вторых, параметры гибридного функционала B3LYP метода DFT подбирали по экспериментальным энергиям диссоциации ряда простых молекул.

Результаты вычислений для некоторых хлорированных и нехлорированных предельных, непредельных и ароматических углеводородов приведены в табл. 1. При анализе приведенных данных следует учитывать, что все значения соизмеримы по величине с погрешностью расчета изменения энергии радикала в процессе его оптимизации, так как квантовохимические вычисления для радикалов имеют гораздо большую погрешность, чем для молекул.

Следует отметить, что все приведенные значения для групп одного вида совпадают между собой в пределах достигаемой точности расчетов. Например, энергетический выигрыш для

Т а б л и ц а 1

Выигрыш энергии  $\Delta E$  (кДж/моль) за счет оптимизации радикала

Молекула	Группа, образующая радикал				Молекула	Группа, образующая радикал			
	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl, CHCl <sub>2</sub>	C—CH <sub>2</sub> —C, C—CHCl—C	C=CH <sub>2</sub> , C=CHCl	CH		CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl, CHCl <sub>2</sub>	C—CH <sub>2</sub> —C, C—CHCl—C	C=CH <sub>2</sub> , C=CHCl	CH
Метан	29,06	—	—	—	Хлорэтен	—	—	15,86 <sup>tr</sup>	—
Хлорметан	28,69	—	—	—		—	—	11,96 <sup>a</sup>	—
Дихлорметан	24,76	—	—	—	1,1-Дихлорэтен	—	—	16,23	—
Трихлорметан	23,21	—	—	—	<i>транс</i> -1,2-Дихлор- этен	—	—	13,72	—
Этан	29,69	—	—	—	Трихлорэтен	—	—	15,33	—
Хлорэтан	28,23 <sup>c</sup>	—	—	—	3-Хлорпропен	—	—	13,24	19,68
1,1-Дихлорэтан	22,08 <sup>d</sup>	—	—	—	Изобутан	—	—	—	28,49
Пропан	28,47	30,05	—	—	Бензол	—	—	—	7,42
1-Хлорпропан	27,60 <sup>c</sup>	—	—	—	Хлорбензол	—	—	—	7,21 <sup>α</sup>
2-Хлорпропан	—	27,57	—	—		—	—	—	7,89 <sup>β</sup>
Этен	—	—	12,67	—	1,3-Дихлорбензол	—	—	—	8,00 <sup>γ</sup>

<sup>tr</sup> Связь CH в группе CH<sub>2</sub> в *транс*-положении.<sup>a</sup> Связь CH в группе CHCl.<sup>c</sup> Связь CH в группе CH<sub>2</sub>Cl.<sup>d</sup> Связь CH в группе CHCl<sub>2</sub>.<sup>α</sup> Связь CH в хлорпроизводных бензола, находящаяся между двумя связями CH.<sup>β</sup> Связь CH в хлорпроизводных бензола, находящаяся между связями CH и CCl.<sup>γ</sup> Связь CH в хлорпроизводных бензола, находящаяся между двумя связями CCl.

хлорированных и нехлорированных соединений остается практически одним и тем же. Для непредельных и, в особенности, ароматических соединений величина энергетического выигрыша за счет оптимизации геометрии радикала несколько ниже, чем для предельных соединений. Данное обстоятельство верно отражает реальную картину изменений, так как в непредельных и, особенно, ароматических соединениях изменение электронной плотности не локализовано в пределах одной группы, как в предельных соединениях, а распространяется на большее число атомных групп. За счет этого достигаемый выигрыш энергии уменьшается.

Хорошей переносимости следует ожидать и от величины завышения энергии диссоциации связи при представлении ее функцией Морзе  $\Delta D$ . Согласно данным работы [11], это завышение составляет для двухатомных молекул CH, NH и OH 13,8, 13,9 и 15,9 % соответственно.

Таким образом, для групп C—CH<sub>3</sub>, C—CH<sub>2</sub>—C и (CR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CH величины  $\Delta D$  составляют 69 кДж/моль. С учетом средней величины  $\Delta E$ , достигаемой за счет оптимизации энергии радикалов данных групп, равной 26 кДж/моль, получаем завышение спектроскопического значения энергии диссоциации данных связей над соответствующим экспериментальным значением, равным 95 кДж/моль.

Для групп C=CH<sub>2</sub> и C=CH—C величины  $\Delta D$  и  $\Delta E$  составляют 74 и 15 кДж/моль, что дает величину завышения спектроскопической энергии диссоциации связи, равную 89 кДж/моль. Для связей CH в ароматических группах имеем 75, 8 и 83 кДж/моль соответственно.

С учетом точности квантовохимических вычислений мы имеем обоснование ранее полученного нами эмпирического правила, согласно которому завышение спектроскопического значения энергии диссоциации для связей CH имеет одно и то же значение, 90 кДж/моль, в ряду различных соединений [3—8].

Следует отметить, что достигаемая точность спектроскопического определения энергии связи существенно зависит от погрешности, с которой определены частоты валентных колебаний связей СН. Изменение частоты валентного колебания связи СН на  $3 \text{ см}^{-1}$  приводит к изменению вычисленной энергии диссоциации на  $1 \text{ кДж/моль}$ . Поэтому для спектров, в которых полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей СН, хорошо разрешены и измерены с погрешностью не более  $3 \text{ см}^{-1}$ , возникающая за счет этого погрешность определения спектроскопической энергии диссоциации связи не превышает  $1 \text{ кДж/моль}$ . Для спектров, в которых полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей СН, "размыты" и малоструктурированы, погрешность определения спектроскопической энергии диссоциации связи существенно возрастает. По этой причине практически невозможно определение энергии диссоциации связей СН по спектрам сложных недегтерированных соединений, содержащих большое число одинаковых групп (более пяти).

#### АНАЛИЗ ВЫЧИСЛЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗЕЙ

В соответствии с описанной в [2] схемой расчета были проведены вычисления энергии диссоциации связи СН для хлорпроизводных этена (хлорэтен, 1,1-дихлорэтен, *цис*-1,2-дихлорэтен, *транс*-1,2-дихлорэтен, трихлорэтен), пропена (3-хлорпропен, 2,3-дихлорпропен, 1,3-дихлорпропен, 1,2,3-трихлорпропен, 1,2,3,3-тетрахлорпропен) и бензола (хлорбензол, 1,2-дихлорбензол, 1,3-дихлорбензол, 1,4-дихлорбензол, 1,3,5-трихлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол, 1,2,3-трихлорбензол, 1,2,4,5-тетрахлорбензол, 1,2,3,5-тетрахлорбензол). Для этих соединений в эксперименте разрешены полосы поглощения для всех связей СН, что позволило нам произвести спектроскопический расчет энергии диссоциации для каждой связи СН. Экспериментальные и рассчитанные спектры поглощения для хлорэтена, 3-хлорпропена, 1,2,3-трихлорпропена и хлорбензола приведены на рисунке (а—г). Результаты вычислений даны в табл. 2. Для получения более полной информации о характере изменения энергии диссоциации СН связей при замещении атомов водорода на атомы хлора в рассматриваемых соединениях в табл. 2 приведены значения для молекул этена, пропена и бензола.

На основании полученных данных проследим закономерности в изменении величины энергии диссоциации связи СН при последовательном хлорировании непредельных и ароматических соединений и сопоставим их с аналогичными в предельном ряду [7]. Прежде всего обращает на себя внимание то обстоятельство, что в изученных нами предельных, непредельных и ароматических соединениях во всех случаях замещение атома Н на С1 приводит к росту величины спектроскопического значения энергии диссоциации связи СН (здесь и далее  $D_{\text{СН}}^{\text{с}}$ ). Значение этого увеличения зависит в большей степени от природы группы  $\text{СН}_n$ , в которой происходит замещение, и в меньшей степени от структуры всей молекулы.

Для группы  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$  в ряду непредельных соединений средняя величина этого завышения составляет  $10 \text{ кДж/моль}$ . Например,  $D_{\text{СН}}^{\text{с}}$  в молекулах хлорэтена и 1,3-дихлорпропена на  $8,4$  и на  $10,9 \text{ кДж/моль}$  больше, чем в этене и пропене соответственно.

Следует отметить, что, в отличие от предельных соединений, замещение атома Н на атом С1 у одного из атомов углерода для связи  $\text{C}=\text{C}$  приводит к заметному увеличению  $D_{\text{СН}}^{\text{с}}$  у другого атома углерода, входящего в эту связь. Например, для группы  $\text{СН}_2$  в молекулах хлорэтена и 1,1-дихлорэтена значения  $D_{\text{СН}}^{\text{с}}$  больше, чем в молекуле этена, на  $4,2$  и  $9,2 \text{ кДж/моль}$ , а для 2,3-дихлорпропена на  $6,4 \text{ кДж/моль}$  больше, чем в пропене. Очевидно, это связано с большой подвижностью электронной оболочки непредельных углеводородов.

По этой причине появляется ощутимая разница  $D_{\text{СН}}^{\text{с}}$  для связей СН, находящихся в *цис*- и *транс*-положении относительно атома С1. Например, для *транс*-1,2-дихлорэтена величина  $D_{\text{СН}}^{\text{с}}$  на  $4,5 \text{ кДж/моль}$  больше, чем в *цис*-1,2-дихлорэтене. Аналогичную закономерность можно проследить в ряде хлорзамещенных пропена.

Т а б л и ц а 2

Энергия диссоциации  $D$  связей СН, кДж/моль

Молекула	$D$ в $\text{CH}_2$ , $\text{CHCl}$ и $\text{CH}$			$D$ в $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{CHCl}_2$		
	Расчет		Эксперимент	Расчет		Эксперимент
	спектральный	квантово-химический		спектральный	квантово-химический	
Хлорэтен	450,5 <sup>tr</sup> , 450,5 <sup>cis</sup> , 454,7 <sup>a</sup>	511,7 <sup>tr</sup> , 517,1 <sup>cis</sup> , 490,4 <sup>a</sup>	—	—	—	—
1,1-Дихлорэтен	455,5	517,1	—	—	—	—
<i>цис</i> -1,2-Дихлорэтен	457,1	492,5	—	—	—	—
<i>транс</i> -1,2-Дихлорэтен	461,6	499,1	—	—	—	—
Трихлорэтен	458,5	497,1	—	—	—	—
3-Хлорпропен	445,1 <sup>tr</sup> , 445,1 <sup>cis</sup> , 438,8 <sup>b</sup>	511,1 <sup>tr</sup> , 510,9 <sup>cis</sup> , 488,3 <sup>b</sup>	—	426,1 <sup>c</sup>	437,0 <sup>c</sup>	—
2,3-Дихлорпропен	450,5 <sup>tr</sup> , 450,5 <sup>cis</sup>	513,6 <sup>tr</sup> , 518,6 <sup>cis</sup>	—	425,5 <sup>c</sup>	445,1 <sup>c</sup>	—
1,3-Дихлорпропен	455,0 <sup>tr</sup> , 446,3 <sup>b</sup>	490,0 <sup>tr</sup> , 506,4 <sup>b</sup>	—	426,1 <sup>c</sup>	432,0 <sup>c</sup>	—
1,2,3-Трихлорпропен	457,4 <sup>tr</sup>	493,2 <sup>tr</sup>	—	426,1 <sup>c</sup>	442,0 <sup>c</sup>	—
1,2,3,3-Тетрахлорпропен	460,1 <sup>tr</sup>	493,0 <sup>tr</sup>	—	428,2 <sup>d</sup>	443,9 <sup>d</sup>	—
Хлорбензол	458,3 <sup>β</sup> , 452,0 <sup>α</sup> , 452,0 <sup>α</sup>	512,3 <sup>β</sup> , 506,1 <sup>α</sup> , 508,9 <sup>α</sup>	—	—	—	—
1,2-Дихлорбензол	458,3 <sup>β</sup> , 452,0 <sup>α</sup>	511,1 <sup>β</sup> , 509,3 <sup>α</sup>	—	—	—	—
1,3-Дихлорбензол	455,0 <sup>γ</sup> , 458,3 <sup>β</sup> , 452,0 <sup>α</sup>	518,8 <sup>γ</sup> , 515,5 <sup>β</sup> , 507,2 <sup>α</sup>	—	—	—	—
1,4-Дихлорбензол	458,3	512,9	—	—	—	—
1,3,5-Трихлорбензол	455,0	521,2	—	—	—	—
1,2,4-Трихлорбензол	452,0 <sup>β</sup> , 452,0 <sup>β</sup> , 455,0 <sup>γ</sup>	516,0 <sup>β</sup> , 512,1 <sup>β</sup> , 517,7 <sup>γ</sup>	—	—	—	—
1,2,3-Трихлорбензол	452,0 <sup>α</sup> , 458,3 <sup>β</sup>	510,0 <sup>α</sup> , 513,2 <sup>β</sup>	—	—	—	—
1,2,4,5-Тетрахлорбензол	459,5	515,8	—	—	—	—
1,2,3,5-Тетрахлорбензол	455,0	519,0	—	—	—	—
Пентахлорбензол	459,5	517,6	—	—	—	—
Этен	446,3	504,3	452,7 <sup>1k</sup> , 382,8 <sup>1e</sup> 460,7 <sup>2</sup>	—	—	—
Пропен	444,1 <sup>tr</sup> , 444,1 <sup>cis</sup> , 438,8 <sup>b</sup>	505,7 <sup>tr</sup> , 507,7 <sup>cis</sup> , 489,1 <sup>b</sup>	—	418,2 <sup>p</sup>	489,2 <sup>p</sup>	361,1 <sup>2</sup>
Бензол	448,4	504,9	457,0 <sup>3</sup>	—	—	—

<sup>tr</sup> Связь СН в группе  $\text{CH}_2$  в *транс*-положении.

<sup>cis</sup> Связь СН в группе  $\text{CH}_2$  в *цис*-положении.

<sup>a</sup> Связь СН в группе  $\text{CHCl}$ .

<sup>b</sup> Связь СН в группе  $\text{CH}$ .

<sup>c</sup> Связь СН в группе  $\text{CH}_2\text{Cl}$ .

<sup>d</sup> Связь СН в группе  $\text{CHCl}_2$ .

<sup>α</sup> Связь СН в хлорпроизводных бензола, находящаяся между двумя связями СН.

<sup>β</sup> Связь СН в хлорпроизводных бензола, находящаяся между связями СН и  $\text{CCl}$ .

<sup>γ</sup> Связь СН в хлорпроизводных бензола, находящаяся между двумя связями  $\text{CCl}$ .

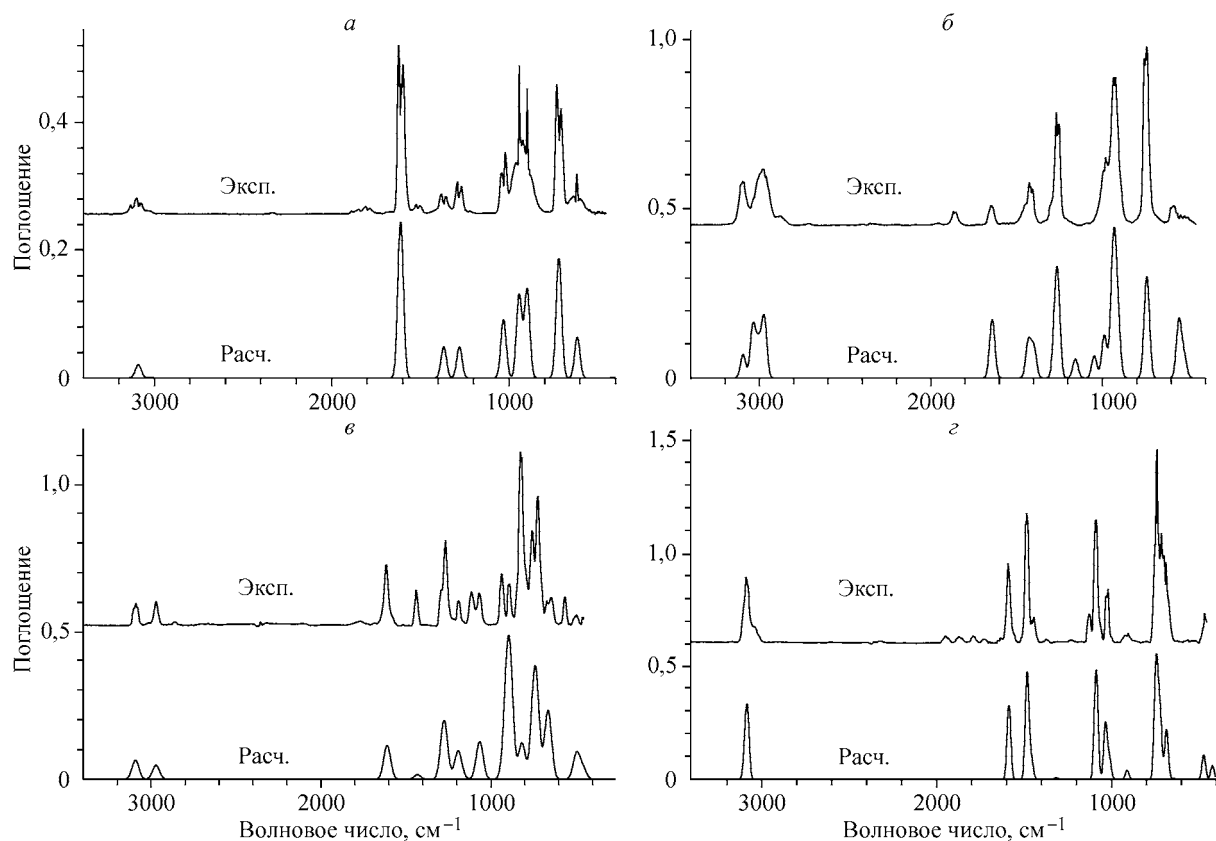
<sup>p</sup> Связь СН, находящаяся в плоскости  $\text{ССС}$  для хлорпропенов.

<sup>1e</sup> Экспериментальные значения из работы [ 12 ], полученные методом электронного удара.

<sup>1k</sup> Экспериментальные значения из работы [ 12 ], полученные кинетическим методом.

<sup>2</sup> Экспериментальные значения из работы [ 13 ].

<sup>3</sup> Экспериментальные значения из работы [ 14 ].



Экспериментальный и рассчитанный спектры: *a* — хлорэтена, *б* — 3-хлорпропена, *в* — 1,2,3-трихлорпропена, *з* — хлорбензола

Для хлорпроизводных пропена наблюдаются изменения  $D_{\text{СН}}^{\text{с}}$  в группе  $\text{СН}_3$ , аналогичные изменениям в молекулах предельного ряда: при последовательном введении атомов хлора происходит увеличение  $D_{\text{СН}}^{\text{с}}$  по сравнению с пропеном. Однако значение этого увеличения несколько больше, чем в предельных соединениях [7]. Например, для 3-хлорпропена, 1,2,3,3-тетрахлорпропена рост по сравнению с молекулой пропена составил 18,2 и 20,3 кДж/моль. При этом, аналогично предельному ряду, через связь  $\text{С—С}$  влияние атомов хлора не передается, о чем свидетельствуют, например, одинаковые значения  $D_{\text{СН}}^{\text{с}}$  в группе  $\text{СН}$  молекул 3-хлорпропена и пропена.

В ароматическом ряду введение атомов хлора в кольцо также приводит к увеличению  $D_{\text{СН}}^{\text{с}}$  для соседних атомов углерода, что связано с подвижностью ароматической  $\pi$ -системы. Например, в хлорбензоле изменение энергии диссоциации для *орто*- и *мета*-положений составляют 9,9 и 3,6 кДж/моль по сравнению с бензолом. Значения величины  $D_{\text{СН}}^{\text{с}}$  в *мета*- и *пара*-положениях совпадают, что свидетельствует о равномерной передаче влияния атома хлора на все кольцо через ароматическую  $\pi$ -систему.

Увеличение числа атомов хлора в хлорпроизводных бензола приводит к большему увеличению величины  $D_{\text{СН}}^{\text{с}}$ . Например, наибольший рост  $D_{\text{СН}}^{\text{с}}$  наблюдается в 1,2,4,5-тетрахлорбензоле и пентахлорбензоле (на 11,1 кДж/моль по сравнению с бензолом).

Нами не может быть проведено сопоставление полученных значений  $D_{\text{СН}}^{\text{с}}$  с экспериментальными величинами, так как они для рассматриваемых соединений отсутствуют.

Для вычисленных нами квантовохимических значений энергии диссоциации связей СН (здесь и далее  $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$ ) наблюдается, в целом, та же закономерность изменения, что и для предельных соединений [ 7 ]. А именно, замещение одного из атомов Н на атом Сl ведет к понижению  $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$  для связей СН, связанных с тем же атомом углерода, и к увеличению  $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$  для связей СН, связанных с другими атомами углерода.

Так же, как и для предельных соединений, наблюдается внутренняя противоречивость квантовохимических вычислений  $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$ . Например, вычисления, проводимые для основного состояния молекулы, свидетельствуют об увеличении  $D_{\text{СН}}^{\text{Q}}$  при хлорировании молекулы. В частности, наблюдается уменьшение длины связей СН и увеличение их жесткости. Кроме того, вычисленные ИК спектры для 1,3-дихлорпропена и 1,2,3,3-тетрахлорпропена свидетельствуют о том, что квантовохимические вычисления дают неверные соотношения энергии поворотных изомеров.

Следует отметить, что полученные нами закономерности изменения величины спектроскопической и квантовохимической энергии диссоциации связей СН в ряду изученных нами хлорпроизводных предельных, непредельных и ароматических углеводородов полностью соответствуют закономерностям, найденным нами для аналогичных фторпроизводных [ 8 ].

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л.А., Павлючко А.И. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. – М.: Наука, 1998.
2. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И., Орлинсон Б.С. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 6. – С. 1031 – 1041.
3. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И. и др. // Там же. – С. 1042 – 1051.
4. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И. и др. // Там же. – 2004. – **45**, № 5. – С. 816 – 821.
5. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И. и др. // Там же. – № 6. – С. 999 – 1007.
6. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И., Кучуров И.В. // Там же. – 2006. – **47**, № 4. – С. 648 – 653.
7. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И., Васильев Е.В. // Там же. – С. 654 – 660.
8. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И., Шумовский О.Ю. // Там же. – **47**, № 3. – С. 445 – 451.
9. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. – М.: ГИФМЛ, 1962.
10. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
11. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. – М.: Атомиздат, 1980.
12. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева – М.: Наука, 1974.
13. Тахистов В.В. Органическая масс-спектрометрия. – Л.: Наука, 1990.
14. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978.