

6. Eckardt D., Holleck L. Application of polarographic method for determination of stability constants //Z. Electrochem., 1965, v. 59. pp.202-207.

ЭНЕРГИИ СВЯЗЕЙ ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАНА И ЕГО АНАЛОГОВ

Виноградова¹ М.Г., Папулова² Д.Р., Артемьев³ А.А.

¹Клинский институт экономики и права, Клин,

²Тверской государственный университет, Тверь,

³Тверской институт экологии и права, Тверь

Разработка теории и методов расчета свойств веществ, исходя из сведений о строении молекул, составляет фундаментальную научную задачу химии [1,2].

Наличие надежных расчетных методов позволяет предсказывать характеристики вещества и выбрать те соединения, которые (согласно прогнозу) удовлетворяют поставленным требованиям. Это закладывает научные основы создания новых веществ и материалов с заранее заданными свойствами.

Нами проведен анализ экспериментальных (и расчетных) данных по энергиям связей в ряду замещенных метана и его аналогов по подгруппе–силана, моногермана, станнана и т.д. вида $\text{ЭН}_{4-l}\text{X}_l$, $\text{ЭН}_{4-l}\text{mX}_l\text{Y}_m$... ($\text{Э} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{X}, \text{Y}, \dots = \text{D}, \text{T}, \text{F}, \dots, \text{CH}_3, \dots$). Проведена систематизация средних энергий связей и энергий разрыва связей в этих соединениях. Выявлены определенные закономерности, выполнены численные расчеты.

Энергия связи (термохимическая) ϵ – это доля энтальпии атомизации ($\Delta_a H^0$) молекулы, приходящаяся на данную связь в этой молекуле (так, что сумма по всем энергиям связей равна $\Delta_a H^0$). Для молекул вида ЭX_n (с одинаковыми связями) средняя энергия связи вычисляется по формуле

$$\epsilon_{\text{Э-X}} = (1/n)\Delta_a H^0 \text{ЭX}_n = (1/n)[\Delta_f H^0 \text{Э} + n\Delta_f H^0 \text{X} - \Delta_f H^0 \text{ЭX}_n]$$

($\Delta_f H^0$ – энтальпия образования из элементов).

Энергия разрыва связи (D) определяется как тепловой эффект реакции гомолитического (или гетеролитического) распада по данной связи. Средняя энергия C-H связи в молекуле метане связана с энергиями разрыва связей соотношением

$$\epsilon_{\text{C-H}} = (1/4)(D_{\text{CH}_3\text{-H}} + D_{\text{CH}_2\text{-H}} + D_{\text{CH-H}} + D_{\text{C-H}}).$$

При учёте попарных взаимодействий энергии разрыва связей в ряду $\text{CH}_{4-l}\text{X}_l$ можно записать как квадратичную функцию степени замещения l [2]

$$-D_{\text{C}^l\text{-H}} = d_0 + d_1 l + d_2 l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3),$$

$$-D_{\text{C}^l\text{-X}} = d'_0 + d'_1 l + d'_2 l^2 \quad (l = 1, 2, 3, 4),$$

где $d_0, d_1, d_2, d'_0, d'_1, d'_2$ – параметры, выражающиеся через валентные и невалентные взаимодействия.

Если выполняется постулат о среднем арифметическом для невалентных взаимодействий, а именно: взаимодействия разнородных частиц (например, HX) равно полусумме взаимодействий однородных (например, HH и XX), то энергии разрыва связей становятся линейными функциями l .

При учете тройных взаимодействий невалентных атомов, энергии связей будут кубическими функциями l .

Подобные соотношения имеют место для энергий гетеролитического разрыва связей [2].

Анализ экспериментальных числовых данных по ϵ -х (при 298 К) и D_{298} (см. [3]) позволяет выявить определенные закономерности:

1. Влияние изотопного замещения на энергии связей мало; оно в ряду $\text{CH}_4, \text{CD}_4, \text{CT}_4$ несколько повышает величину ϵ -х. Ср. ϵ -х (в кДж/моль):

$$\text{CH}_4 (415,8) \text{CD}_4 (423,6) \text{CT}_4 (426,8)$$

2. Энергии связей ϵ -х в гидридах $\text{CH}_4, \text{SiH}_4, \text{GeH}_4, \text{SnH}_4, \text{PbH}_4$ монотонно уменьшаются с увеличением атомного номера. Ср. ϵ -х (в кДж/моль):

$$\text{CH}_4, (415,8) \text{SiH}_4 (322,2) \text{GeH}_4 (289,5) \text{SnH}_4 (252,7) \text{PbH}_4 (199,8)$$

3. Энергии связей ϵ -х в ряду $\text{CH}_4, \text{CF}_4, \text{CCl}_4, \text{CBr}_4, \text{CI}_4$ изменяются немонотонно (сначала увеличиваются, достигая максимума в тетрафториде углерода, затем уменьшаются). Ср. ϵ -х (в кДж/моль): $\text{CH}_4, (415,8) \text{CF}_4 (492,1) \text{CCl}_4 (324,4) \text{CBr}_4 (262,0) \text{CI}_4 (189,0)$

4. Величины D_{298} обычно уменьшаются с ростом степени замещения. Это уменьшение, как правило, происходит монотонно, в частности, линейно. Ср. D_{298} (в Дж/моль) для хлорзамещенных метана:

$$\text{CH}_3\text{-Cl} \text{CH}_2\text{Cl} \text{-Cl} \text{CHCl}_2\text{-Cl} \text{CCl}_3\text{-Cl}$$

$$350 \ 339 \pm 13 \ 323 \pm 21 \ 307 \pm 8$$

$$\text{CH}_3\text{-H} \text{CH}_2\text{Cl-H} \text{CHCl}_2\text{-H} \text{CCl}_3\text{-H}$$

$$435 \pm 4 \ 426 \pm 13 \ 415 \ 402 \pm 13$$

5. Есть случаи, где величины D_{298} , вероятно, увеличиваются с ростом степени замещения. Ср. D_{298} (в кДж/моль) для фторзамещенных метана:

$$\text{CH}_3\text{-F} \text{CH}_2\text{F-F} \text{CHF}_2\text{-F} \text{CF}_3\text{-F}$$

$$469 \ 479 \pm 21 \ 536 \pm 21 \ 540 \pm 13$$

$$\text{CH}_3\text{-H} \text{CH}_2\text{F-H} \text{CHF}_2\text{-H} \text{CF}_3\text{-H}$$

$$435 \pm 4 \ 419 \ 421 \pm 21 \ 444 \pm 4$$

6. В целом ряде случаев величины D_{298} изменяются немонотонно или же мало меняются с накоплением заместителей (в кДж/моль):

$$\text{CH}_3\text{-X} \text{CH}_2\text{X-X} \text{CHX}_2\text{-X} \text{CX}_3\text{-X}$$

$$\text{X} = \text{I} \ 234 \pm 4 \ 218 \ 230 \ 185$$

$$\text{CH}_3\text{-H} \text{CH}_2\text{X-H} \text{CHX}_2\text{-H} \text{CX}_3\text{-H}$$

$$\text{X} = \text{I} \ 435 \pm 4 \ 434 \pm 8 \ 431 \ 393$$

7. В ряде случаев D_{298} слабо зависят от строения алкильной группы. Сюда попадают алканола R-OH, тиолы R-SH, амины R-NH₂ (кДж/моль):

$$\text{CH}_3\text{-X} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-X} (\text{CH}_3)_2\text{CH-X} (\text{CH}_3)_3\text{C-X}$$

$$\text{X} = \text{OH} \ 383 \pm 4 \ 381 \pm 4 \ 389 \pm 13 \ 388$$

$$\text{X} = \text{SH} \ 311 \pm 4 \ 300 \pm 9 \ 295 \ 292$$

$$\text{X} = \text{NH}_2 \ 338 \pm 14 \ 336 \pm 10 \ 334 \ 336$$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 04-03-96703р2004Центр-а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папулов Ю.Г., Левин В.П., Виноградова М.Г. Строение вещества в естественнонаучной картине мира: Молекулярные аспекты. Учебное пособие, 2-ое издание. Тверь: ТвГУ, 2005. 208 с.

2. Ю.Г. Папулов, М.Г. Виноградова. Расчетные методы в атом-атомном представлении: Монография. Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с.

3. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Феноменологические методы исследования взаимосвязи «структура – свойство» в атом-атомном представлении // Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер. Химия. 2005. № 2. С. 5-40.

ТЕОРИЯ ГРАФОВ В ИССЛЕДОВАНИИ КОРРЕЛЯЦИЙ “СТРУКТУРА – СВОЙСТВО”

Виноградова¹ М.Г., Папулова² Д.Р., Артемьев³ А.А.

¹Клинский институт экономики и права, Клин,

²Тверской государственный университет, Тверь,

³Тверской институт экологии и права, Тверь

Разработка теории и методов расчета свойств веществ, исходя из сведений о строении молекул, составляет фундаментальную научную задачу химии [1].

Наличие надежных расчетных методов позволяет предсказывать характеристики вещества прежде, чем оно синтезировано, и выбирать те соединения, которые удовлетворяют поставленным требованиям. Это закладывает научные основы создания новых веществ и материалов с заранее заданными свойствами.

В настоящее время в теоретической химии широкое распространение получили представления топологии и теории графов. Они полезны при поиске количественных соотношений “структура–свойство” и “структура–активность”, при решении теоретико-графовых задач, возникающих в ходе сбора, хранения и обработки информации по структуре и свойствам веществ.

При топологическом описании молекулы её изображают в виде молекулярного графа (МГ), где вершины соответствуют атомам, а рёбра – химическим связям (теоретико-графовая модель молекулы). Обычно в таком представлении рассматривают только скелетные атомы, например, углеводороды со “стёртыми” атомами водорода.

Валентность химических элементов накладывает на степени вершин определённые ограничения. У деревьев-алканов (связных графов, не имеющих циклов) степени вершин не могут превышать четырёх.

Кратные рёбра соответствуют кратным связям. Графы гетероядерных систем имеют разнотипные вершины и различающиеся рёбра. Графы обычных молекул связные.

Теоретико-графовое описание молекул хорошо отображает их топологические характеристики: целостность, характер связывания (цепи, циклы, разветвления и т.п.), что важно в тех задачах, где метрические отношения (длины связей, валентные и азимутальные углы) не играют большой роли.

Графы можно задавать в матричном виде, что удобно при работе с ними на ЭВМ (новая характеристика формул строения).

Матрица смежности вершин простого графа – это квадратная матрица $A = [a\sigma\chi]$ с элементами $a\sigma\chi = 1$, если вершины σ и χ соединены ребром, $a\sigma\chi = 0$ – в противном случае. Матрица расстояний – это квадратная матрица $D = [d\sigma\chi]$ с элементами $d\sigma\chi$, определяемыми как минимальное число рёбер (наикратчайшее расстояние) между вершинами σ и χ . Иногда

применяются также матрицы смежности и расстояний по рёбрам (соответственно A^e и D^e), определяемые аналогично матрицам A и D .

Вид матриц A и D (A^e и D^e) зависит от способа нумерации вершин (или рёбер), что вызывает известное неудобство при обращении с ними. Для характеристики графа применяются инварианты графа, например, число вершин (n) или число рёбер (m). Эти инварианты известны в теоретической химии как топологические индексы.

Предложено много ТИ [2-5], из которых наиболее известны индексы Винера, Хосойи, Рандича, Балабана, Шульца, Харари и др. Не все они имеют ясный физический смысл и равноценны по своей корреляционной способности со свойствами.

Важной характеристикой топологических индексов является их дискриминирующая способность (пригодность различать изомеры).

Число n (простейший ТИ) и индексы, выражающиеся через n , имеют малую дискриминирующую способность (высокое вырождение), так как совсем не различают структурные изомеры алканов.

Индексы, связанные с числами ki (число путей длины два, число троек смежных ребер и т.д.), хорошо различают изомерные бутаны и пентаны, частично – гексаны, гептаны, октаны и т.д.; однако не различают 2-метилпентан и 3-метилпентан между собой; 2-метил-гексан, 3-метилгексаны 3-этилпентан между собой, 2,3-диметилпентан и 2,4-диметилпентан между собой, и т.п.

Индексы, связанные с числами nij (число полярности, сумма произведений степеней смежных вершин), хорошо различают изомерные пентаны, гексаны и гептаны; частично – октаны, нонаны и т.д.; однако они не различают 3-метилгептан и 4-метилгептан между собой, 3,4-диметилгексан и 2-метил-3-этилпентан между собой и т.п.

Индексы, связанные с числами $nijm$ (например, число путей длины четыре), более полно различают изомерные алканы.

Методология изучения связи “структура - свойство” через топологические индексы в теоретико-графовом подходе включает в себя следующие этапы.

1. Выбор объектов исследования (обучающая выборка) и анализ состояния численных данных по свойству P для данного круга соединений.

2. Отбор ТИ с учетом их дискриминирующей способности, корреляционной способности со свойствами и т.д.

3. Изучение графических зависимостей “Свойство P -ТИ графа молекулы”.

4. Установление функциональной (аналитической) зависимости $P=f(\text{ТИ})$ и определение (путем оптимизации) параметров в данном выражении.

5. Численные расчеты P , сопоставление рассчитанных значений с экспериментальными.

6. Предсказание свойств еще не изученных и даже не полученных соединений (вне данной выборки).

7. Не менее важна обратная задача - по свойствам на базе созданной модели узнать структуру новых соединений.