

УДК539.19+536.722-13+541.66

А.О. Васильев (Донецкий национальный университет экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского), **Е.А. Беляева**, канд..хим.наук, **Ю.Б. Высоцкий**, д-р хим.наук, профессор (ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет)

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ В РАМКАХ СУПЕРПОЗИЦИОННО-АДДИТИВНОГО ПОДХОДА

Предложенный ранее суперпозиционно-аддитивный метод, показавший высокую точность в описании структурных и физико-химических параметров насыщенных и ненасыщенных систем, в данной работе апробирован при расчете тензора электрических поляризуемостей замещенных углеводородов. Рассмотрены три суперпозиционно-аддитивные схемы, различающиеся степенью взаимного наложения молекулярных графов. Показано, что величины, рассчитанные в рамках каждой из предложенных схем с высокой степенью точности воспроизводят имеющиеся экспериментальные параметры.

Ключевые слова: суперпозиционно-аддитивный подход, тензор электрической поляризуемости, замещенные углеводороды.

Введение. Предложенный ранее суперпозиционно-аддитивный подход показал высокую степень точности в описании электронной структуры сопряженных систем и расчете их физико-химических свойств (энтальпии образования и атомизации, дипольных электрических поляризуемостей, молекулярных диамагнитных восприимчивостей и электронных вкладов в них, π-электронных кольцевых токов) [1-2], а также в расчетах термодинамических параметров образования и кластеризации замещенных алканов на поверхности раздела фаз вода/воздух [3-4]. Ввиду возможности столь широкого и разнопланового применения суперпозиционно-аддитивного подхода в данной работе рассмотрена возможность описания в его рамках электрических свойств насыщенных систем, в частности тензора электрических поляризуемостей.

Обсуждение результатов. Теоретической основой суперпозиционно-аддитивного метода выступает постулат о существовании атомов в молекулах [5]. Каждый атом (или группировка атомов) в молекуле сохраняет свою индивидуальность. Причем эта индивидуальность сохраняется в различных химических комбинациях, то есть в различных молекулах. Это говорит о переносимости (трансферабельности) атомных свойств. Кроме того, атомные величины при их суммировании по всем атомам данной молекулы дают молекулярное среднее, то есть обладают аддитивными свойствами [5].

Основная идея суперпозиционно-аддитивного подхода основана на том, что существование явлений трансферабельности и аддитивности атомных свойств приводит к тому, что при мысленном взаимном наложении (суперпозиции) двух молекулярных графов свойства атомов остаются неизменными. В случае, когда одна и та же суперпозиция может быть достигнута разными способами, появляется возможность, зная структуру и свойства трех молекул из четырех, и используя ту или иную суперпозиционно-аддитивную схему, рассчитать соответствующие свойства четвертой молекулы.

Отметим, что в качестве физико-химических характеристик, рассматриваемых в рамках суперпозиционно-аддитивного подхода для описания свойств исследуемой молекулы, можно брать как рассчитанные в рамках того или иного подхода, так и экспериментальные данные. Существенным фактором влияющим на прогностическую ценность полученных результатов является наличие самосогласованной выборки экспериментальных

данных, т.е. результатов измерений полученных в одинаковых условиях. В предложенной работе мы опираемся на экспериментальные данные, которые взяты из соответствующих литературных источников.

Ранее было показано [3-4], что для получения корректных результатов возможно использование различных суперпозиционно-аддитивных схем, но наилучшие результаты дают схемы, обеспечивающие максимальное наложение молекулярных графов. Поэтому в данной работе была использована приведенная ниже схема, отвечающая максимальному наложению углеводородных радикалов ($C_{n-2}H_{2n-4}$):

$$\text{Схема 1: } A(C_nH_{2n+1}X) = A(C_{n-1}H_{2n-1}X) + A(C_{n-1}H_{2n-1}Y) - A(C_{n-2}H_{2n-3}Y), \quad (1)$$

где A – рассчитываемый параметр (электрическая поляризуемость и т.д.); n – число атомов углерода в углеводородной цепи; X и Y – схематическое обозначение функциональной группы ($X(Y) = H$ для алканов, $X(Y) = Br$ для бромалканов).

Видим, что для вычисления по суперпозиционно-аддитивной схеме 1 электрической поляризуемости алкана, содержащего n атомов углерода в цепи нужно использовать параметры двух алканов с $n-1$ атомом углерода и одного – с $n-2$ атомами. Так, например, при вычислении термодинамических характеристик октана складывали значения дипольной поляризуемости двух молекул гептанов и вычитали из них соответствующее значения для гексана. В расчетах для нонана использовали соответствующие параметры двух молекул октанов и одной молекулы гептана и т.д.

Отметим, что хотя вышеприведенная схема ввиду максимального перекрытия молекулярных графов, участвующих в ней структур, оптимальна, возможно достаточно корректное применение и других схем, которым отвечает меньшая область перекрытия.

Приняв $X=Y$, проведем расчеты по схеме 1 ($X=Y$) с использованием параметров одного класса соединений. В расчете использовались имеющиеся экспериментальные значения электрической поляризуемости углеводородов. Результаты расчетов по схеме 1 ($X=Y$) для алканов приведены в табл. 1. В столбце Схема1 (exp) – значения рассчитанные по схеме 1 с использованием имеющихся экспериментальных значений, Эксперимент – соответствующие экспериментальные данные.

Кроме того, в качестве сравнения, рассмотрели еще две схемы, где $X=Y$. Их отличия заключаются в том, что схема 2 использует в расчетах не два ближайших члена гомологического ряда с длиной углеводородного радикала меньшей, чем у расчетного мономера, как схема 1, а три. То есть, рассчитывая параметры нонана, складывают соответствующие параметры октана и гептана и вычитают параметры гексана. В схеме же 3 расчеты проводятся с использованием соединений с длиной углеводородного радикала большей, чем у расчетного на один и два атома углерода. Для того, чтобы рассчитать электрические характеристики гептана по схеме 3 нужно сложить соответствующие параметры двух молекул октана и вычесть параметры нонана. Схему 2 и схему 3 схематично можно представить следующим образом:

$$\text{Схема 2: } A(C_nH_{2n+1}X) = A(C_{n-1}H_{2n-1}X) + A(C_{n-2}H_{2n-3}Y) - A(C_{n-3}H_{2n-5}Y), \quad (2)$$

$$\text{Схема 3: } A(C_nH_{2n+1}X) = A(C_{n+1}H_{2n+3}X) + A(C_{n+1}H_{2n+3}Y) - A(C_{n+2}H_{2n+5}Y). \quad (3)$$

Таблица 1. Электрические поляризуемости ряда алканов, 10^{-24} см³

Молекула	Схема 1	Схема 2	Схема 3	Эксперимент [5]
CH ₄	-	-	2,57	2,593
C ₂ H ₆	-	-	4,38	4,43
C ₃ H ₈	6,267	-	6,41	6,29
C ₄ H ₁₀	8,15	8,127	8,08	8,2
C ₅ H ₁₂	10,11	10,06	10,1	9,99
C ₆ H ₁₄	11,78	11,9	11,5	11,9
C ₇ H ₁₆	13,81	13,69	14,1	13,7
C ₈ H ₁₈	15,5	15,61	16,3	15,9
C ₉ H ₂₀	18,1	17,7	17,2	17,7
C ₁₀ H ₂₂	19,5	19,9	19,2	19,1
C ₁₁ H ₂₄	20,5	20,9	-	21
C ₁₂ H ₂₆	22,9	22,4	-	22,8
C ₁₃ H ₂₈	24,6	24,7	-	-
Средне квадратичная ошибка	0,31	0,33	0,30	

Видим, что все три предложенные суперпозиционно-аддитивные схемы в равной степени корректно описывают имеющие экспериментальные данные.

Рассмотрим возможность использования в расчетах электрической поляризуемости по суперпозиционно-аддитивным схемам соединений, относящихся к двум разным классам (т.е. $X \neq Y$). Так, например, рассчитывая электрические параметры октана с использованием параметров бромоктана, нужно сложить соответствующие электрические характеристики (дипольную поляризуемость) гептана и бромгептана и вычесть соответствующие параметры бромгексана.

Результаты проведенных по вышеперечисленным схемам вычислений приведены в таблице 2.

Таблица 2. Электрические поляризуемости бромзамещенных алканов, 10^{-24} см³

Молекула	Схема 1	Схема 2	Схема 3	Эксперимент [6]
CH ₃ Br	-	-	5,42	5,87
C ₂ H ₅ Br	-	-	7,13	7,28
C ₃ H ₇ Br	9,117	-	9,07	9,04
C ₄ H ₉ Br	10,9	10,877	11,19	10,86
C ₅ H ₁₁ Br	12,77	12,72	12,64	13,1
C ₆ H ₁₃ Br	14,89	15,01	14,03	14,44
C ₇ H ₁₅ Br	16,35	16,23	16,22	16,23
C ₈ H ₁₇ Br	18,03	18,14	18,41	18,02
C ₉ H ₁₉ Br	20,22	19,82	19,7	19,81
C ₁₀ H ₂₁ Br	21,61	22,01	-	21,6
C ₁₁ H ₂₃ Br	23	23,4	-	-
C ₁₂ H ₂₅ Br	-	-	-	25,18
C ₁₃ H ₂₇ Br	26,98	27,08	-	-
Средне квадратичная ошибка	0,31	0,47	0,27	

Среднеквадратическая ошибка расчета электрических поляризуемостей бромзамещенных алканов по трем указанным схемам низкие, близки друг к другу и к соответствующим ошибкам расчета поляризуемостей для алканов (см. табл.1).

Тензор дипольных электрических поляризуемостей рассматривался для ряда алканов. При этом использовались следующие значения компонент

тензора для метана $\alpha_{xx}=\alpha_{yy}=\alpha_{zz}=2,59$ и этана $\alpha_{xx}=4,99$, $\alpha_{yy}=\alpha_{zz}=4,22$. Полученные по схеме 1 результаты для пропана $\alpha_{xx}=7,39$, $\alpha_{yy}=\alpha_{zz}=5,85$ сопоставлялись с значениями для пропана $\alpha_{xx}=7,66$, $\alpha_{yy}=\alpha_{zz}=5,74$ [7]. В литературе не достаточно представлены самосогласованные экспериментальные данные по рассматриваемым классам углеводородов.

В таблице 3 представлены результаты вычислений для рядов алкенов полученные по разным схемам и среднеквадратичная ошибка описания.

Таблица 3. Электрические поляризуемости ряда алкенов, 10^{-24} см³

Молекула	Схема 1	Схема 2	Схема 3	Эксперимент [7]
C2H4			4,35	4,25
C3H6	6,087		6,18	6,26
C4H8	8,12	8,097	7,74	7,97
C5H10	9,88	9,83	9,9	9,65
C6H12	11,44	11,56	11,3	11,7
C7H14	13,61	13,49		13,5
Средне квадратичная ошибка	0,22	0,15	0,27	

В данном случае величины среднеквадратических отклонений соизмеримы с соответствующими значениями, рассчитанными для алканов и бромзамещенных алканов (см. табл. 1 и табл. 2).

Выводы. Таким образом, в работе показано, что все три предложенные ранее суперпозиционно-аддитивные схемы [3, 4] позволяют с высокой степенью точности оценить тензор электрической поляризуемости углеводородов, что еще более расширяет сферу применения суперпозиционно-аддитивного метода и позволяет предположить, что любые физико-химические характеристики как насыщенных, так и ненасыщенных систем могут быть корректно рассчитаны в рамках предлагаемого подхода.

Список использованной литературы

1. Vysotsky Yu. B. Calculations of Thermo-chemical properties of conjugated radicals / Vysotsky Yu. B., Bryantsev V.S. // International Journal of Quantum Chemistry. — 2004. — V. 96 (2). — P. 123.
2. Vysotsky Yu. B. Electronic structure, aromaticity and physicochemical properties of derivatives of carbenic, radical and ionic imidazoles and their oxygen and thioanalogs / Vysotsky Yu. B. Bryantsev V. S., Gorban O. A. // Khimiya geterotsiklicheskih soedinenii issue. — 2002. — V. 12. — P. 1451–1468.
3. Superposition-additive approach: thermodynamic parameters of clusterization of monosubstituted alkanes at the air/water interface / Yu. B. Vysotsky, E. A. Belyaeva, E. S. Fomina, E. V. Aksenenko [et al.] // Phys.Chem. Chem. Phys. — 2011. — V. 13. — P. 20927–20932.
4. Superposition-additive approach. Thermodynamic parameters of monosubstituted alkanes / Yu. B. Vysotsky, E. A. Belyaeva, A.O. Vasylyev [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. — 2012. — V. 387. — P. 162–174.
5. Bader R.F.W. Atoms in molecules. A quantum theory / R.F.W. Bader. — Clarendon Press: Oxford, 2001. — 532 p.
6. David R. Lide Handbook of Chemistry and Physics; CRC Press, 2004. — 2475 p.
7. Dipole Polarizabilities of Fluorinated Hydrocarbons / Ladislav Ehn, Ivan Cernusak, Pavel Neogrady // Croat. Chem Acta 82 (1) / — 2009. — P. 253–259.

Надійшла до редколегії 20.12.2012.

О.О.Васильев, О.О.Беляева, Ю.Б. Висоцкий РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРИЧНИХ ПОЛЯРИЗУЄМОСТЕЙ ВУГЛЕВОДНІВ В РАМКАХ СУПЕРПОЗИЦІЙНО-АДИТИВНОГО ПІДХОДА

Запропонований раніше суперпозиційно-адитивний підхід, що вже показав високу точність при описанні структурних і фізико-хімічних параметрів насичених і ненасичених систем, в даній роботі апробовано в розрахунках тензору електричній поляризуємості заміщених вуглеводнів. Розглянуто три суперпозиційно-адитивні схеми, що різняться ступенем взаємного накладення молекулярних графів. Показано, що значення, отримані в рамках кожної з запропонованих схем, з високим ступенем точності відтворюють наявні експериментальні дані.

Ключові слова: суперпозиційно-адитивний підхід, тензор електричній поляризуємості, заміщені вуглеводні.

A.O. Vasylyev, E.A. Belyaeva, Yu.B. Vysotsky CALCULATIONS OF THE ELECTRIC POLARIZATION OF THE HYDROCARBONES IN THE FRAMEWORK OF THE SUPERPOSITION-ADDITIVE APPROACH

Superposition-additive approach which was proposed earlier has shown a high accuracy in description of the thermodynamic parameters of formation and atomisation of conjugate systems, their dipole polarisability, molecular diamagnetic susceptibility, π -electronic ring currents, structural and physico-chemical parameters of the saturated and unsaturated systems.

The superposition-additive approach is based on the transferability of atomic properties and the additivity of molecular properties; the essence of the procedure is the assumption that when two molecular graphs are virtually superimposed, the properties of the constituent atoms remain unchanged. If the same superposition can be constructed in two different ways, each one involving two entities (ions, radicals, clusters etc.), it becomes possible to calculate the structure and properties of one of these entities, the structure and properties of the remaining three entities being known.

In this paper this approach was probed in the calculations of the tensor of electric polarization of the substituted hydrocarbons. There are three superposition-additive schemes, which are differ with the level of mutual overlapping of the molecular graphs. The values which were gotten in the framework of the each scheme reproduce present experimental data with high level of accuracy.

Key words: superposition-additive approach, tensor of electric polarization, substituted hydrocarbons.

Васильев Алексей Олегович – ассистент кафедры экологии, физики и безопасности жизнедеятельности, Донецкий национальный университет экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского, Донецк, Украина.

Беляева Елена Александровна – канд.хим.наук, доцент кафедры физической и органической химии, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина; e-mail: eabelyaeva@mail.ru.

Висоцкий Юрий Борисович – д-р хим.наук, профессор, зав. кафедрой физической и органической химии, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина.

УДК (543.422.3-74 + 543.429.23) : 544.18

Т.Г. Тюрина, канд.хим.наук, ст.науч.сотр. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины г. Донецк)

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РАСЧЕТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ МОЛЕКУЛ МОНОМЕРОВ ДЛЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Установлена зависимость длины и порядка связей $C^1=C^2$ и $C=O$ или заряда на атомах углерода C^1 и C^2 с частотой полосы их валентных колебаний в ИК или величиной химического сдвига в ^{13}C ЯМР спектрах разбавленных растворов виниловых, аллиловых и циклических кислородсодержащих мономеров для радикальной (со)полимеризации.

Ключевые слова: длина, порядок, двойная связь, заряд на атомах углерода, частота валентных колебаний, химический сдвиг, структурно-спектральная взаимосвязь.