

На правах рукописи

ПАПУЛОВА Дарья Романовна

**ЭНЕРГИЯ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ:
НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И
МЕТОДЫ РАСЧЕТА В АТОМ-АТОМНОМ
ПРЕДСТАВЛЕНИИ**

02.00.04 - физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Тверь – 2012

Работа выполнена на кафедре физической химии
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего профессионального образования
«Тверской государственной университет»

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор Виноградова Марина Геннадьевна
Официальные оппоненты:	Луцик Владимир Иванович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Тверской государственной технический университет», химико- технологический факультет, кафедра химии, зав. кафедрой Смирнов Борис Борисович, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН», лаборатория функциональных органических соединений (№ 8), старший научный сотрудник
Ведущая организация	ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Защита состоится " 26 " апреля 2012 г. в 15 час. 30 мин.
на заседании диссертационного совета Д 212.263.02 при ФГБОУ ВПО
«Тверской государственной университет» по адресу: 170002, г. Тверь,
Садовый пер. 35; ауд. 226

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет» по адресу:
170100, Тверь, ул. Володарского, 44а

С авторефератом диссертации можно ознакомиться на сайте ТвГУ
<http://university.tversu.ru/aspirants/abstracts/>

Автореферат разослан " 12 " марта 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук,
доцент

М.А. Феофанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Энергия химической связи – основная количественная характеристика связи, необходимая для решения многих задач теоретической и прикладной химии. Особое значение она имеет в химической термодинамике, термохимической кинетике и др. [1]. Экспериментальные сведения по энергиям связей (и другим энергетическим характеристикам молекул) в различных классах химических соединений неполны и порой противоречивы. Поэтому важное значение имеет разработка расчетных методов их определения, а также анализ исходной и полученной с помощью этих методов новой количественной информации в плане систематизации данных и выявление определенных закономерностей [2; 3].

Число полученных веществ непрерывно возрастает. Экспериментальное определение физико-химических свойств нередко сопряжено со значительными техническими трудностями. Оно требует больших затрат материальных средств, квалифицированного труда и времени, да и не всегда возможно. В результате число изученных веществ резко отстает от числа известных (особенно это касается органических соединений, число которых исчисляется миллионами). Наличие *надежных расчетных методов исследования* позволяет предсказывать характеристики вещества (прежде, чем оно синтезировано, а свойство измерено) и тем самым выбрать из многих (еще не изученных и даже не полученных) соединений те, которые (согласно прогнозу) удовлетворяют поставленным требованиям. Это закладывает *научные основы создания новых веществ и материалов с заранее заданными свойствами*.

В арсенале современной теоретической химии есть *разные группы методов*: методы квантовой химии (строгие и полуэмпирические), статистической термодинамики, молекулярной механики, а также феноменологические методы теории химического строения (аддитивные схемы), теоретико-графовые методы, методы молекулярного докинга и т.д., которые не исключают, а, скорее, дополняют друг друга.

В принципе физико-химические свойства веществ можно вывести из фундаментальных положений квантовой механики и физической статистики. Однако полные неэмпирические расчеты (*ab initio*) весьма трудоемки, что ограничивает их практические возможности. Различные же их упрощения (на полуэмпирическом уровне) не всегда дают должную количественную информацию (из-за низкой точности).

Феноменологические методы (они составляют основной предмет настоящей работы) более просты в обращении и успешно справляются с решениями задач массового расчета, хотя и требуют для своего использования определенного количества исходных (реперных) данных. Без таких методов невозможно создание информационно-поисковых систем, полноценных баз и банков данных, целенаправленный поиск новых структур, решение задач молекулярного дизайна [2; 4].

Все это требует дальнейшего развития теории, связывающей свойства веществ со строением молекул, расширения исследований по математической химии и компьютерному моделированию.

Таким образом, тема диссертационной работы вполне актуальна.

Диссертация *выполнена в соответствии с планом НИР Тверского государственного университета* по направлению "Связь свойств веществ со строением молекул: математическое моделирование", а также в рамках Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 04-03-96703р2004Центр-а, 07-03-96403-рЦентр-а, 10-03-97500-рЦентр-а) и др.

Цель работы – разработка теории и методов расчета и прогнозирования энергий связей (и иных сопутствующих величин), установление количественных соотношений "структура - свойство" в рядах выбранных соединений. В соответствии с этим были поставлены следующие задачи:

- раскрыть *основания* разрабатываемого подхода (исходные понятия и постулаты), его ограничения и границы применимости и т.д.;
- вывести на основе избранной концепции *рабочие формулы*, удобные для практического использования;
- обсудить *состояние числовых данных* по отдельным свойствам;
- провести *численные расчеты* изучаемых свойств в рядах выбранных соединений; сделать предсказания;
- выявить определенные закономерности.

Бытует мнение, что теоретическая задача определения энергий связей сводится в конечном итоге к расчету самих молекул [1]. Однако отнесение энергии молекулы к отдельным связям имеет свою специфику (см. далее).

Научная новизна работы определяется тем, что *в ней проведено систематическое исследование* энергий связей (и других энергетических величин) на основе развитой в диссертации концепции попарных и более сложных (многочастичных) взаимодействий атомов. Сформулированы основания подхода (физические предпосылки, математическая модель), обозначены приближения.

Разработана общая методология расчета физико-химических свойств веществ феноменологическими методами, которая включает в себя [4]:

1. *Выбор объектов* исследования, генерирование и систематизация изучаемых структур (на множестве выбранных объектов).
2. *Анализ состояния числовых данных* по свойству P для данного круга соединений: их сбор, упорядочение по рядам сходных молекул и т.д.
3. *Выбор метода* (методов) исследования; вывод *рабочих формул*. Взаимосвязь между расчетными схемами, алгоритмическая и вычислительная реализуемость методов, предсказательные возможности теории.
4. *Определение параметров схем расчета* через исходные надежные (опорные) экспериментальные (или расчетные) данные ключевых соединений.
5. *Проведение численных расчетов* свойств, сопоставление результатов расчета с экспериментом. Предсказание свойств (вне данной выборки), получение расчетным путем новой количественной информации.
6. *Выяснение закономерностей*, связывающих свойства и строение веществ.

Основные положения, выносимые на защиту:

- общая методология расчета и прогнозирования энтальпий образования, энергий связей и других сопутствующих величин;
- расчетные формулы определения обозначенных свойств и получение с помощью этих формул новой количественной информации;
- выявленные закономерности в изменениях свойств (на основе численных расчетов и графических зависимостей).

Практическая значимость. Работа носит фундаментальный характер. Разработанные методы открывают широкие возможности для массового расчёта свойств и предсказания. Результаты работы могут быть использованы:

- химиками-технологами и инженерами-химиками при проведении ими термодинамических и теплофизических расчётов в таких областях, как нефтехимия и химии топлива (крекинг, пиролиз углеводородов) и др.;
- при подготовке справочных изданий по термодинамическим свойствам органических (и элементоорганических) соединений;
- при чтении общих и специальных курсов для студентов и магистрантов, специализирующихся по физической органической химии.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались (и/или были отражены в виде тезисов и материалов) на: III научной конференции аспирантов и студентов химического факультета ТвГУ (Тверь, 12 мая 2004 г.); XII Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Пушино, 14-18 июня 2004 г.); VI International Congress on Mathematical Modeling (Nizhny Novgorod, Sept. 20-26, 2004); 4-й Всероссийской конференции “Молекулярное моделирование” (Москва, 12-15 апреля 2005 г.), I Региональных Менделеевских чтений (Удомля, 19-20 мая 2005 г.); IV научной конференции аспирантов и студентов химического факультета ТвГУ (Тверь, 24 мая 2005 г.); Областной научно-технической конференции молодых ученых “Физика, химия и новые технологии” (в рамках XIII Региональных Каргинских чтений; Тверь, 30 марта 2006 г.); II Региональных Менделеевских чтений (Удомля, 27-29 апреля 2006 г.); Областной научно-технической конференции молодых ученых “Физика, химия, и новые технологии” в рамках XIV Региональных Каргинских чтений (Тверь, 29 марта 2007 г.); XVII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 17-20 апреля 2007 г.); 5-й Всероссийской конференции “Молекулярное моделирование” (Москва, 18-20 апреля 2007 г.); III Региональных Менделеевских чтений (Удомля, 19-21 апреля 2007 г.); VI научной конференции аспирантов и студентов химического факультета ТвГУ (Тверь, 25 апреля 2007 г.); XVIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 22-25 апреля 2008 г.); IV Региональных Менделеевских чтений (Удомля, 17-18 апреля 2008 г.); VII научной конференции аспирантов и студентов химического факультета ТвГУ (Тверь, 16 мая 2008 г.); III Международной научной конференции РАЕ «Современные проблемы науки и образования» (Москва, 13-15 мая 2008 г.); International Conference on Modeling of nonlinear processes and systems (Moscow: MSTU “STANKIN”, Oct. 14-18, 2008); XXIV Всероссийской конференции обучающихся «НАЦИОНАЛЬНОЕ ДОСТОЯНИЕ РОССИИ» («Непедино» Моск. обл., 25-28 марта 2009 г.); V Региональных Менделеевских чтений (Удомля, 28-30 апреля 2009 г.); XVII Международной конференции по химической термодинамике в России (Казань, 29 июня - 3 июля 2009 г.); V Общероссийской научной конференции РАЕ «Актуальные вопросы науки и образования» (Москва, 13-15 мая 2009 г.); Областной научно-технической конференции молодых ученых “Физика, химия и новые технологии” (в рамках XVII Региональных Каргинских чтений; Тверь, 25 марта 2010 г.); VI Региональных Менделеевских чтений (Удомля, 16-17 апреля 2010 г.); XXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 20-24 апреля 2010 г.); II Международной научно-практической конференции, посвященной Международному году химии «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования» (Курск, 17-20 мая 2011 г.); II Международной конференции “Моделирование нелинейных процессов и систем” (Москва, 6-11 июня 2011 г.); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 25-30 сентября 2011 г.) и др.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 45 научных работ, в том числе одна монография, одно учебно-методическое пособие, 3 статьи в журналах рекомендованных ВАК РФ, 17 статей в других журналах, 23 тезиса докладов на различных конференциях.

Личный вклад. Все основные результаты диссертации получены автором самостоятельно или в соавторстве при его непосредственном участии. Автор выражает глубокую благодарность д.х.н., профессору М.Г. Виноградовой.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов, приложений, списка литературы из 272 наименований. Она включает в себя 34 таблицы и 12 рисунков и занимает в общей сложности 140 страниц машинописного текста .

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во «ВВЕДЕНИИ» обоснована актуальность диссертационной работы, дана постановка проблемы, определены цель и задачи исследования и др.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ (некоторые фрагменты)

Глава содержит обзор работ по затронутым вопросам (перечисления структур, аддитивные схемы, состояние числовых данных и др.).

В построении расчетных схем на каком-либо множестве объектов важное значение имеет генерирование и систематизация этих объектов (на основе теории перечисления графов). Удобно выделить базовые соединения (такие, как метан или этан) и провести упорядочение структур по рядам их X-, XY-,... замещенных. Число видов замещенных метана и его аналогов – силана, моногермана, станнана и т.д. типа $\text{Э}_{n-l}X_l$, $\text{Э}_{n-l-m}X_lY_m, \dots$, где $\text{Э} = \text{C, Si, Ge, Sn, } \dots$, а $X, Y, \dots = \text{D, T, F, Cl, Br, I, CH}_3, \text{NO}_2, \dots$, дается как [2, 4]

$$v(k) = \Gamma_{k+1}^4 = C_{k+4}^4 = (1/4!)(k+1)(k+2)(k+3)(k+4)$$

(k – число разноименных заместителей). У нас $v(1) = 5$, это суть: ЭН_4 , $\text{ЭН}_3\text{X}$, $\text{ЭН}_2\text{X}_2$, ЭНХ_3 , ЭХ_4 ; $v(2) = 15$, это ЭН_4 , $\text{ЭН}_3\text{X}$, $\text{ЭН}_3\text{Y}$, $\text{ЭН}_2\text{X}_2$, $\text{ЭН}_2\text{XY}, \dots$; $v(3) = 35$ и т.д. Подобно число видов монадиалов $\text{ЭН}_{3-l}\text{X}_l, \dots$ будет

$$v'(k) = \Gamma_{k+1}^3 = C_{k+3}^3 = (1/3!)(k+1)(k+2)(k+3).$$

Так, $v'(1) = 4$, это суть: ЭН_3 , $\text{ЭН}_2\text{X}$, ЭНХ_2 , ЭХ_3 ; $v'(2) = 10$ и т.п.

Замещенные этана и его аналогов $\text{ЭН}_{3-l}\text{X}_l \square -\text{Э}'\text{Н}_{3-l}\text{X}'_l, \dots$ ($\text{Э}, \text{Э}' = \text{C, Si, Ge, } \dots$; $X, Y, \dots = \text{D, T, F, Cl, } \dots$) разделим на две группы [4]:

1) замещенные с одинаковыми скелетными атомами ($\text{Э} = \text{Э}'$), например $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{X}$, $\text{SiH}_3\text{-SiH}_2\text{X}, \dots$ (замещенные 1-го рода), и

2) замещенные с разными скелетными атомами ($\text{Э} \neq \text{Э}'$), например $\text{CH}_3\text{-SiH}_3$, $\text{CH}_3\text{-SiH}_2\text{X}, \dots$ (замещенные 2-го рода).

Число видов замещенных $\text{ЭН}_{3-l}\text{X}_l\text{-Э}'\text{Н}_{3-l}\text{X}'_l, \dots$ (1-го рода) дается числом сочетаний из $v'(k)$ элементов по два с повторениями

$$\sigma(k) = \Gamma_{v'(k)}^2 = (1/2!)(k+1)(k+2)(k+3)(k+4)(k^2+2k+3).$$

У нас $\sigma(1) = 10$, это суть $\text{ЭН}_3\text{-ЭН}_3$, $\text{ЭН}_3\text{-ЭН}_2\text{X}, \dots$, $\text{ЭХ}_3\text{-ЭХ}_3$; $\sigma(2) = 55$, это $\text{ЭН}_3\text{-ЭН}_3$, $\text{ЭН}_3\text{-ЭН}_2\text{X}, \dots$, $\text{ЭY}_3\text{-ЭY}_3$ и т.д. Число видов замещенных $\text{ЭН}_{3-l}\text{X}_l\text{-Э}'\text{Н}_{3-l}\text{X}'_l, \dots$ (2-го рода) дается $\sigma^*(k) = v^*(k)v'(k)$, где $v^*(k)$ – число комбинаций $\text{Э}'\text{Н}_{3-l}\text{X}'_l, \dots$. Так, $\sigma^*(1) = 16$, это $\text{ЭН}_3\text{-Э}'\text{Н}_3$, $\text{ЭН}_3\text{-Э}'\text{Н}_2\text{X}, \dots$, $\text{ЭХ}_3\text{-Э}'\text{X}_3$; $\sigma^*(2) = 100$ и т.д.

Нужно знать также вид и число изомеров членов данного ряда.

Систематические данные об энергетических свойствах (по отдельным классам веществ) нередко скудны и порой разноречивы. Так, для молекул галогензамещенных метана согласно [5] известны всего 18 значений энтальпий образования $\Delta_f H_{298(\text{r})}^0$ (из 70), для монадиалов этих замещенных согласно [6] – 17 значений $\Delta_f H_{298(\text{r})}^0$ (из 35), среди которых 10 могут быть рекомендованы и т.д.

Для энергий разрыва связей D в галогензамещенных метана (при 298 К) согласно [7] имеются (в кДж/моль):

- 14 D_{298} для связей C-H (из 35): $\text{CH}_3\text{-H}$, $\text{CH}_2\text{F-H}$, $\text{CH}_2\text{Cl-H}$, $\text{CH}_2\text{Br-H}$, $\text{CH}_2\text{I-H}$, $\text{CHF}_2\text{-H}$, $\text{CHCl}_2\text{-H}$, $\text{CHBr}_2\text{-H}$, $\text{CHI}_2\text{-H}$, $\text{CF}_3\text{-H}$, $\text{CF}_2\text{Cl-H}$, $\text{CFCl}_2\text{-H}$, $\text{CCl}_3\text{-H}$, $\text{Cl}_3\text{-H}$;
- 13 D_{298} для связей C-F (из 35): $\text{CH}_3\text{-F}$, $\text{CH}_2\text{F-F}$, $\text{CH}_2\text{Cl-F}$, $\text{CH}_2\text{Br-F}$, $\text{CHF}_2\text{-F}$, $\text{CHCl}_2\text{-F}$, $\text{CHBr}_2\text{-F}$, $\text{CHI}_2\text{-F}$, $\text{CF}_3\text{-F}$, $\text{CF}_2\text{Cl-F}$, $\text{CFCl}_2\text{-F}$, $\text{CCl}_3\text{-F}$, $\text{CBr}_3\text{-F}$;
- 12 D_{298} для связей C-Cl (из 35): $\text{CH}_3\text{-Cl}$, $\text{CH}_2\text{F-Cl}$, $\text{CH}_2\text{Cl-Cl}$, $\text{CH}_2\text{Br-Cl}$, $\text{CH}_2\text{I-Cl}$, $\text{CHF}_2\text{-Cl}$, $\text{CHCl}_2\text{-Cl}$, $\text{CF}_3\text{-Cl}$, $\text{CF}_2\text{Cl-Cl}$, $\text{CFCl}_2\text{-Cl}$, $\text{CCl}_3\text{-Cl}$, $\text{CBr}_3\text{-Cl}$;
- 13 D_{298} для связей C-Br (из 35): $\text{CH}_3\text{-Br}$, $\text{CH}_2\text{F-Br}$, $\text{CH}_2\text{Cl-Br}$, $\text{CH}_2\text{Br-Br}$, $\text{CH}_2\text{I-Br}$, $\text{CHF}_2\text{-Br}$, $\text{CHCl}_2\text{-Br}$, $\text{CHBr}_2\text{-Br}$, $\text{CF}_3\text{-Br}$, $\text{CF}_2\text{Cl-Br}$, $\text{CFCl}_2\text{-Br}$, $\text{CCl}_3\text{-Br}$, $\text{CBr}_3\text{-Br}$;
- 9 D_{298} для связей C-I (из 35): $\text{CH}_3\text{-I}$, $\text{CH}_2\text{Cl-I}$, $\text{CH}_2\text{Br-I}$, $\text{CH}_2\text{I-I}$, $\text{CHF}_2\text{-I}$, $\text{CHBr}_2\text{-I}$, $\text{CHI}_2\text{-I}$, $\text{CF}_3\text{-I}$, $\text{Cl}_3\text{-I}$.

По последним (известным нам) сведениям [8] во FClBrI-замещенных метана есть значения D_{298} для 21 связей C-H, 22 связей C-F, 21 связей C-Cl, 23 связей C-Br, 21 связей C-I, которые приняты нами.

2. НЕКОТОРЫЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ

Кривая (поверхность) потенциальной энергии. Общие условия химического связывания

Взаимодействие двух атомов описывается потенциальной кривой, представляющей зависимость потенциальной энергии системы двух частиц U от расстояния между ними r : $U = E^{(e)}(r)$ (рис. 1).

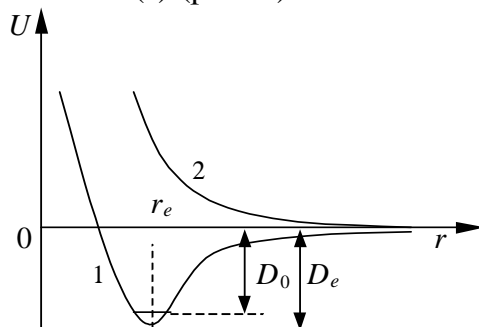


Рис. 1. Типичные кривые потенциальной энергии двухатомной молекулы:
1. - кривая с минимумом (связь есть); 2 - кривая отталкивательного типа

Кривая потенциальной энергии двухатомной молекулы характеризуется следующими параметрами:

1) r_e – равновесное межъядерное расстояние, соответствующее минимуму потенциальной кривой (длина связи);

2) D_e – глубина минимума (при $r = r_e$), иначе – энергия связи, отсчитываемая от минимума потенциальной кривой. Эта величина отличается от истинной энергии связи D_0 (энергии диссоциации молекулы), отсчитываемой от нижнего колебательного уровня, на энергию нулевых колебаний (в гармоническом приближении $D_0 = D_e - 1/2 h\nu$);

3) $k_e = (d^2U/dr^2)_e$ – силовая постоянная (в минимуме кривой), определяющая вблизи r_e кривизну кривой (узкий или широкий минимум).

К числу параметров потенциальной кривой относятся также энергия молекулы в минимуме кривой $U(r_e) = E_e$ (электронная энергия), постоянные ангармоничности ($\omega_e x_e, \omega_e y_e, \dots$), константа связи вращения и колебания (α_e) и др.

Пример 1. Для основного электронного состояния ($X^1\Sigma_g^+$) молекулы водорода

$$D_e = 4,75 \text{ эВ}; D_0 = 4,478 \text{ эВ}; r_e = 0,74142 \text{ \AA}.$$

Примем, что $U(\infty) = 2E_H$, где E_H – энергия атома водорода. Тогда

$$E_e = U(r_e) = -D_e + U(\infty) = -4,75 - 2 \cdot 13,6 = -31,95 \text{ эВ}.$$

Среди возбужденных электронных состояний молекулы H_2 ($b^3\Sigma_u^+, B^1\Sigma_u^+, c^3\Pi_u, a^3\Sigma_g^+, C^1\Pi_u, E^1\Sigma_g^+, \dots$) есть устойчивые (с минимумом на потенциальной кривой).

На практике важны эмпирические потенциальные функции; одной из них является хорошо известная функция *П. Морзе* (1929).

Потенциальная энергия многоатомной (K -ядерной) молекулы U зависит от ядерных координат R_1, R_2, \dots, R_n как от параметров: $U = E^{(e)} = E^{(e)}(R_1, R_2, \dots, R_n)$, где $n = 3K - 6$ для нелинейных молекул и $n = 3K - 5$ для линейных молекул. Геометрически эта зависимость представляет собой потенциальную поверхность. Если такая поверхность имеет (при $R_{1e}, R_{2e}, \dots, R_{ne}$) хотя бы один достаточно глубокий минимум E_e по сравнению с энергией теплового движения (при $25^\circ C$ $RT = 2,48 \text{ кДж/моль} \approx 0,0257 \text{ эВ} \approx 200 \text{ см}^{-1}$), то молекула в данном состоянии может существовать как единая устойчивая система.

Признаками химической связи является понижение (при сближении атомов из бесконечности) энергии системы $E^{(e)}$ до минимума E_e и повышение при этом электронной плотности (и плотности вероятности конфигураций ядер) в пространстве между связывающими атомами. Если такого минимума нет, то химическая связь не возникает (молекула в данном состоянии не существует).

Энергия и длина связей в двухатомных молекулах

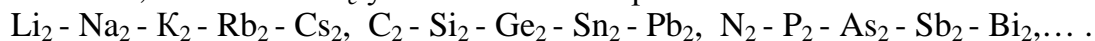
Анализ экспериментальных данных по D_0 и r_e позволяет выявить в изменениях этих характеристик определенные закономерности [3; 4]:

1. Величины D_0 и r_e изменяются в широких пределах. Ср.

	Ne ₂	Ar ₂	Xe ₂	Cs ₂	CO	NO ⁺	N ₂
D_0 , кДж/моль	~ 0,2	~ 1,0	2,8	38,0	1071,77	1046,9	941,6

2. Значения D_0 и r_e зависят от положения элемента в Периодической системе (в работе приведены графические зависимости энергий и длин связей от заряда ядра атома). Для гомоядерных молекул вырисовывается следующая картина.

При следовании по подгруппе (сверху вниз) величины D_0 , как правило, уменьшаются, а величины r_e увеличиваются. Ср.:



Однако это не имеет места в ряду $\text{F}_2 - \text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ (энергия связи максимальна у Cl_2 из-за наличия в этой молекуле дативных связей), в ряду $\text{Cu}_2 - \text{Ag}_2 - \text{Au}_2$ (энергия связи минимальна у Ag_2) и др.

Ярко выражены различия в D_0 и r_e у молекул двух подгрупп первой группы. Значительно большая прочность Cu_2 , Ag_2 , Au_2 по сравнению с K_2 , Rb_2 , Cs_2 объясняется наличием у первых дативных связей.

При следовании по периоду (слева направо) изменения D_0 и r_e в рядах



происходят явно немонотонно (наблюдаются максимумы D_0 и минимумы r_e у молекул N_2 , P_2 , As_2 , Sb_2). Выпадают также (Be_2), Mg_2 , Ca_2 .

3. Для энергий связей и длин связей в рядах сходных молекул вида AX и BX ($A = \text{K}$, $B = \text{Na}$; $X = \text{F}$, Cl , Br , I); AX и AY ($A = \text{Li}$, Na , K , Rb , Cs ; $X = \text{Cl}$, $Y = \text{Br}$) имеют место приближенные линейные зависимости вида $D_{B-X} = aD_{A-X} + b$ и т.п.

4. Влияние изотопного замещения мало.

В интерпретации свойств двухатомных молекул и ионов весьма плодотворно молекулярно-орбитальное описание (что содержится в работе).

Классификация атомов и связей [3; 4]

Атомы в молекулах разделяются по 1) *химической индивидуальности* (C , H , ...), *изотопному составу* (^{12}C и ^{13}C); 2) *роду*, что задается зарядом ядра Z и валентностью q ; 3) *типу*, что характеризуется зарядом ядра Z , валентностью q и распределением единиц сродства по связям: $>\text{C}<$, $>\text{C}=\text{}$, $-\text{C}\equiv$, $=\text{C}=\text{}$ и т.д.; 4) *виду* (в зависимости от окружения) и 5) *разновидности* (см. ниже).

Атомы углерода в молекулах CH_4 и CO разного рода, а в молекулах CH_3-CH_3 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}\equiv\text{CH}$ разного типа. В зависимости от первого (ближайшего) окружения атомы углерода в алканах распадаются на 5 видов C_i : атом C в метане ($i = 0$) и первичные ($i = 1$), вторичные ($i = 2$), третичные ($i = 3$) и четвертичные ($i = 4$) атомы: При учете второго окружения атомы углерода в алканах распадаются на 70 видов C_i^{spqr} ($s, p, q, r = 0, 1, 2, 3, 4$; $s \leq p \leq q \leq r$).

Пример 2. Для хирального (асимметрического) атома C возможны две зеркальные разновидности – правая R (rectus) и левая S (sinister).

Химические связи различаются по: 1) *химической индивидуальности* связанных атомов ($\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$, ...), 2) *изотопному составу* ($^{12}\text{C}-\text{H}$ и $^{13}\text{C}-\text{H}$), 3) *кратности* ($\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$), 4) *роду* ($\text{C}-\text{NH}_2$, $\text{C}-\text{NO}_2$), 5) *типу* ($-\text{>C}-\text{C}<-$, $-\text{>C}-\text{C}\equiv$, ...), 6) *виду* (в зависимости от окружения), 7) *разновидности* (см. ниже).

Связи $\text{C}-\text{N}<$ и $\text{C}-\text{N}=\text{}$ одного рода, но разных типов; связи $\text{C}_1-\text{N}<$, $\text{C}_2-\text{N}<$ и $\text{C}_3-\text{N}<$ одного типа, но разных видов. В зависимости от первого окружения связи $\text{C}-\text{C}$ в алканах распадаются на 10 видов C_i-C_j ($i, j = 1, 2, 3, 4$; $i \leq j$). а связи $\text{C}-\text{H}$ – на 4 вида C_i-H ($i = 0, 1, 2, 3$). Связи C_2-C_2 , C_2-C_3 , C_3-C_3 имеют по две поворотные-изомерные разновидности (рис. 2).

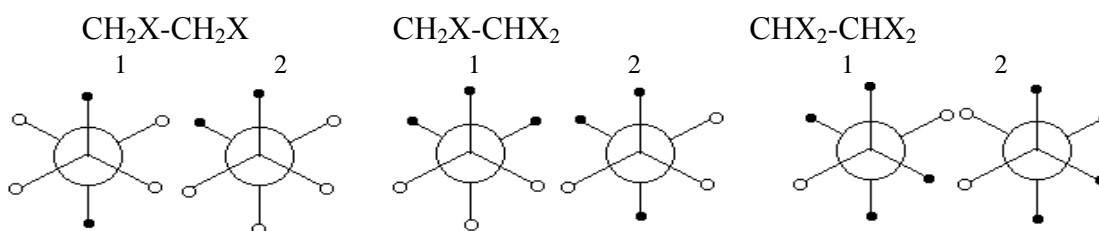


Рис. 2. Поворотные изомеры в ряду X-замещенных этана (○ H; ● X = Cl, ...)

Пример 3. Связи вида $C_1-C_3R'R''$ с одним хиральным атомом C (3-метилгексан) имеют два энантиомера (*R* и *S*). Для связи вида $RR'C_3-C_3RR'$ с двумя одинаковыми хиральными атомами C (3,4-диметилгексан появляются диастереомеры: *мезо*-форма ($RS = SR$) и *трео*-изомеры (RR и SS), а для связи вида $RR'C_3-C_3RR''$ с двумя различными хиральными атомами C (3,4-диметилгептан) – диастереомеры: *эритро*-изомеры (RS и SR) и *трео*-изомеры (RR и SS).

3. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ВЫРАЖЕНИЯ

Основания подхода

С феноменологической точки зрения молекула выступает как система взаимодействующих атомов. В системе из K частиц взаимное влияние частиц складывается из взаимодействий всех пар частиц между собой (парные взаимодействия), всех троек частиц между собой (тройные взаимодействия) и т.д.

Строго говоря, все молекулярные системы состоят из ядер и электронов (*электронно-ядерная модель*). Поскольку атомы, объединяясь в молекулу, не теряют своей индивидуальности, то молекулы (в определенном приближении) можно рассматривать как системы атомов. Естественно, состояние атома в молекуле (эффективного атома) иное, чем свободного атома. *Атом-атомная* (механическая) *модель* молекулы не противоречит квантовой механике (проблеме выделения атомов в молекулах с квантовомеханической точки зрения посвящены подходы В.М. Татевского [3], Р. Бейдера [9] и др.).

Естественно предположить, что некоторое (экстенсивное) свойство вещества P может быть представлено как сумма свойств, приходящихся на отдельные атом-атомные взаимодействия: одноцентровые (p_α), двухцентровые – парные ($p_{\alpha\beta}$), трехцентровые – тройные ($p_{\alpha\beta\gamma}$) и т.д. [2-4]:

$$P = \sum_{\alpha} p_{\alpha} + \sum_{\alpha, \beta} p_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha, \beta, \gamma} p_{\alpha\beta\gamma} + \dots \quad (1)$$

(*математическая модель*). Это уравнение охватывает разные физические свойства: скалярные (такие, как энергия образования), векторные и тензорные. Оно имеет *квантовомеханическое и статистическое обоснование* и в принципе допускает прямые расчеты (которые в общем случае весьма трудоемки).

Уравнение (1) выражает основной постулат феноменологической теории связи свойств веществ со строением молекул и служит базой для построения расчетных методов теории химического строения.

Атом-атомное представление

Внутримолекулярные взаимодействия разделяются на валентные (ξ) и невалентные. Последние распадаются на взаимодействия атомов, удаленных по цепи молекулы через один скелетный атом (η), через два таких атома (ζ), через три (ϑ) и т.д. Одноцентровые взаимодействия ($\epsilon_C, \epsilon_H, \dots$) можно отнести к парам валентно связанных атомов: $\xi^*_{CC} = \xi_{CC} + (1/2)\epsilon_C$, $\xi^*_{CH} = \xi_{CH} + (1/4)\epsilon_C + \epsilon_H, \dots$ Среди η -взаимодействий часто выделяются тройные.

Пример 4. Для молекулы метана, учитывая все парные взаимодействия атомов, а также тройные невалентные взаимодействия, из (1) будем иметь

$$P_{CH_4} = 4\xi^*_{CH} + 6\eta_{HH} + 4\eta_{HHH}.$$

Расчетные схемы алканов

Для алканов находим [2; 4]

$$P_{C_n H_{2n+2}} = a + bn + x_{CC_1} \Gamma_{CC} + x_{CCC_1} \Delta_{CCC} + x_{CC_2} \tau_{CC} + x_{CC_3} \omega_{CC} + x_{CC_4} \nu_{CC} + x_{CC_5} \mu_{CC} + x_{CC_6} o_{CC} + \dots \quad (2)$$

Здесь a и b представляют валентную часть, Γ_{CC} и Δ_{CCC} – эффективные невалентные взаимодействия соответственно пары и тройки атомов С около одного и того же углеродного атома; τ_{CC} , ω_{CC} , ν_{CC} , μ_{CC} , o_{CC}, \dots – эффективные невалентные взаимодействия пар атомов С, удаленных по цепи соответственно через два, три, четыре, пять и шесть атомов углерода и т.д.; x_{CC_1} , x_{CCC_1} , x_{CC_2} , x_{CC_3}, \dots – числа соответствующих взаимодействий. Формула (2) обобщает известные схемы Фаянса, Цана, Аллена и др. Она имеет теоретико-графовое истолкование. Числа взаимодействий можно выразить через топологические индексы (ТИ): p_l – числа путей длины $l = 1, 2, 3, \dots$; R – число троек смежных рёбер, имеющих общую вершину, как: $x_{CC_0} = p_1$, $x_{CC_1} = p_2$, $x_{CCC_1} = R$, $x_{CC_2} = p_3$, $p_4 = x_{CC_3}, \dots$.

Схемы расчета замещенные метана и его аналогов [2; 4]

Учитывая все попарные валентные и невалентные взаимодействия атомов, для молекул X-замещенных метана и его аналогов из (1) получим [2; 4]

$$P_{ЭН_{4-l}X_l} = a_0 + a_1 l + a_2 l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3, 4), \quad (3)$$

где

$$\left. \begin{aligned} a_0 &= 4\xi^*_{ЭН} + 6\eta_{НН}, \\ a_1 &= -\xi^*_{ЭН} + \xi^*_{ЭХ} - (7/2)\eta_{НН} + 4\eta_{НХ} - (1/2)\eta_{ХХ}, \\ a_2 &= (1/2)\eta_{НН} - \eta_{НХ} + (1/2)\eta_{ХХ}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Свойство P ряда $ЭН_{4-l}X_l$ является согласно (3) квадратичной функцией степени замещения l . Если выполняется $\eta_{НХ} = (1/2)(\eta_{НН} + \eta_{ХХ})$ – допущение о среднем арифметическом, то параметр a_2 , как видно из (4), исчезает; и свойство P становится линейной функцией l . При учете тройных взаимодействий несвязанных атомов проявляются члены с кубическими степенями l .

Для монаорадикалов X-замещенных метана и его аналогов при учете парных взаимодействий находим [2; 4]

$$P_{ЭН_{3-l}X_l} = \dot{a}_0 + \dot{a}_1 l + \dot{a}_2 l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3), \quad (5)$$

где \dot{a}_0 , \dot{a}_1 , \dot{a}_2 – параметры, выражающиеся через валентные и невалентные взаимодействия атомов (в радикалах). Если $\dot{\eta}_{НХ} = (1/2)(\dot{\eta}_{НН} + \dot{\eta}_{ХХ})$, то $\dot{a}_2 = 0$.

Рабочие формулы для X-, XY-, XYZ-,... замещенных метана и его аналогов в линейном приближении содержат соответственно 2, 3, 4,... $(k+1)$ параметров (линейные числа), в квадратичном приближении – 3, 6, 10,... $(1/2)(k+1)(k+2)$ параметров (треугольные числа), в кубическом приближении – 4, 10, 20,... $(1/6)(k+1)(k+2)(k+3)$ параметров (тетраэдрические числа), что характеризует алгоритмическую реализуемость метода.

Неизвестные параметры определяются в феноменологическом подходе через исходные данные. Так, для расчёта свойств 5 представителей ряда $ЭН_{4-l}X_l$ в квадратичном приближении нужно 3 исходных величины, остальные 2 вычисляются; для расчёта свойств 15 представителей ряда $ЭН_{4-l-m}X_l Y_m$ в этом приближении требуется 6 исходных величин, остальные 9 вычисляются и т.д.. Видно, что *предсказательная сила теории* с ростом числа разноименных заместителей k заметно возрастает (вычислительная реализуемость метода).

Схемы расчета замещенные этана и его аналогов

При учёте попарных взаимодействий атомов (без различий между *транс*- и *гош*-взаимодействиями) для молекул X-замещенных этана и его аналогов $ЭН_{3-l}X_l$ – $ЭН_{3-l}X_{l'}$ (1-го рода) получим [2; 4]

$$P^{ll'} = \lambda_0 + \lambda_1(l+l') + \lambda_2(l'^2 + l^2) + \lambda_3(ll') \quad (l, l' = 0, 1, 2, 3; l \leq l'). \quad (6)$$

Здесь

$$\begin{aligned}\lambda_0 &= \xi_{\text{ЭЭ}}^* + 6\xi_{\text{ЭН}}^* + 6\eta_{\text{ЭН}} + 6\eta_{\text{НН}} + 9\zeta_{\text{НН}}, \\ \lambda_1 &= -\xi_{\text{СН}}^* + \xi_{\text{СХ}}^* - \eta_{\text{СН}} + \eta_{\text{СХ}} - (5/2)\eta_{\text{НН}} + 3\eta_{\text{НХ}} - (1/2)\eta_{\text{ХХ}} - 3\zeta_{\text{НН}} + 3\zeta_{\text{НХ}}, \\ \lambda_2 &= (1/2)\eta_{\text{НН}} - \eta_{\text{НХ}} + (1/2)\eta_{\text{ХХ}}, \lambda_3 = \zeta_{\text{НН}} - 2\zeta_{\text{НХ}} + \zeta_{\text{ХХ}}.\end{aligned}$$

Для X-замещенных этана и его аналогов вида $\text{ЭН}_{3-l}\text{X}_l - \text{Э}'\text{Н}_{3-l}\text{X}'_l$ (2-го рода) в рассматриваемом приближении будем иметь [4]

$$P^{ll'} = \lambda_0 + \lambda_1 l + \lambda'_1 l' + \lambda_2 l^2 + \lambda'_2 l'^2 + \lambda_3 (ll') \quad (l, l' = 0, 1, 2, 3), \quad (7)$$

где $\lambda_0, \lambda_1, \lambda'_1, \lambda_2, \lambda'_2, \lambda_3$ – параметры.

Если $\eta_{\text{НХ}} = (1/2)(\eta_{\text{НН}} + \eta_{\text{ХХ}})$, то $\lambda_2 = 0$. Если же $\zeta_{\text{НХ}} = (1/2)(\zeta_{\text{НН}} + \zeta_{\text{ХХ}})$, то $\lambda_3 = 0$. Можно отобразить поворотные изомеры (рис. 2).

При распространении на XY-, XYZ-,... замещенные этана и его аналогов формула (6) по числу параметров образует ряд 4, 9, 16,... $(k+1)^2$ (квадратные числа), формула (7) – ряд 6, 15, 28,... $(2k^2 + 3k + 1)$.

Представление по связям [3; 4]

1. В простейшем случае свойство P записывается как сумма свойств отдельных связей, не различающихся между собой иначе, как по химической индивидуальности связанных атомов и кратности связи. В результате получается *простая схема по связям Фаянса*, содержащая для алканов 2 параметра

$$P_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}} = (n-1)r_{\text{C-C}} + (2n+2)r_{\text{C-H}}, \quad (8)$$

где $r_{\text{C-C}} = \xi_{\text{CC}}^* = \xi_{\text{CC}} + (1/2)\epsilon_{\text{C}}$, $r_{\text{C-H}} = \xi_{\text{CH}}^* = \xi_{\text{CH}} + (1/4)\epsilon_{\text{C}} + \epsilon_{\text{H}}$.

2. При учете ближайшего окружения связи С-Н в алканах распадаются на виды $\text{C}_i\text{-H}$ ($i = 0, 1, 2, 3$). Если связи С-С оставить без изменения, то получится *схема с неполным первым окружением по связям – схема Лайдлера*:

$$P_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}} = (n-1)r_{\text{C-C}} + \sum_{i=1}^3 n_i r_{\text{C}_i\text{-H}}. \quad (9)$$

Параметры схемы (9) можно выразить через взаимодействия атомов.

3. Связи С-С в алканах при учете ближайшего окружения распадаются на виды $\text{C}_i\text{-C}_j$ ($i, j = 1, 2, 3, 4; i \leq j$). Если это же самое сделать для связей С-Н, то получится *схема с первым окружением по связям*

$$P_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}} = \sum_{i,j=1; i \leq j}^4 n_{ij} r_{\text{C}_i\text{-C}_j} + \sum_{i=1}^3 n_i r_{\text{C}_i\text{-H}}, \quad (10)$$

Числа n_i можно выразить через n_{ij} . В результате вместо 10) получим

$$P_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}} = \sum_{i,j=1; i \leq j}^4 n_{ij} P_{ij}, \quad (11)$$

где

$$P_{ij} = r_{\text{C}_i\text{-C}_j} + [(4-i)/i]r_{\text{C}_i\text{-H}} + [(4-j)/j]r_{\text{C}_j\text{-H}}. \quad (12)$$

Формула (11) представляет *схему Татевского* с 10 параметрами P_{ij} , которые тоже можно выразить через внутримолекулярные взаимодействия.

4. При учете окружения в два слоя связи С-С в алканах распадаются на 2415 видов, а связи С-Н – на 34 вида. Получается *схема со вторым окружением по связям* (мало пригодная из-за обилия параметров в практическом отношении).

Другие схемы

В диссертации рассмотрены схемы по атомам и группам атомов (групповые методы), включая схему с первым окружением по атомам (схема Бенсона), а также схемы Тэйлора - Пигнокко - Россини, Смоленского – Сейфера и др. Установлены связи между различными схемами [2; 4; 6; 10].

4. ЭНЕРГЕТИКА МОЛЕКУЛ

Энергия и энтальпия образования

Энергия молекулы (E) – это энергия, выделяющаяся при образовании её из свободных атомов. Отдельные молекулы в массе вещества могут иметь разный запас энергии: поступательной, электронной, колебательной, вращательной. Однако при заданных физических условиях (температура, давление) для молекул каждого рода существует определенное среднее значение энергии.

Аддитивность энергии образования связана преимущественно с электронной энергией E_e (которая вносит основной вклад в E), отчасти с энергией колебаний ядер E_v ; члены E_r и E_t , характеризующие вращательное и поступательное движение молекулы как целого, при обычных температурах малы.

Пример 5. Основную часть колебательной энергии обычно составляет нулевая энергия (ϵ_0). В гармоническом приближении (в кДж/моль)

	Метан	Этан	Пропан	<i>n</i> -Бутан	2-Метилпропан	Этилен	Бензол
ϵ_0	113,37	189,1	263,6	337,2	335,6	127,6	280,7

Пример 6. Согласно статистической механике средняя поступательная энергия движения молекулы (для одного моля идеального газа) равна $(3/2)RT$, вращательная энергия – RT (для линейных молекул) и $(3/2)RT$ (для нелинейных молекул). У нас:

T, K	273	298	400	600	1000	3000
$RT, кДж/моль$	2,3	2,5	3,3	5,0	8,3	~ 25

Энергия образования молекулы представляет собой изменение внутренней энергии (ΔU), сопровождающее реакцию образования молекулы из свободных атомов. В термохимических расчетах (вместо ΔU) обычно используется соответствующее изменение энтальпии (ΔH): $E = \Delta U = \Delta H - \Delta nRT$ (Δn – изменение числа молей газообразных участников реакции); $-\Delta H^0 = \Delta_a H^0$ – энтальпия атомизации, которая может быть вычислена из энтальпии образования из элементов ($\Delta_f H^0$). Так,

$$-\Delta_a H^0 c_n n_m x_k = \Delta_f H^0 c_n n_m x_k - n \Delta_f H^0 c - m \Delta_f H^0 n - k \Delta_f H^0 x. \quad (13)$$

Здесь $\Delta_f H^0 c$ – энтальпия сублимации углерода (графита); $\Delta_f H^0 n$ – энтальпия образования атомов Н; $\Delta_f H^0 x$ – энтальпия образования атомов Х. В работе для $\Delta_f H^0_{298}$ атомов приняты значения [7] (в кДж/моль):

C $716,68 \pm 2,09$; Si $451,9$; Ge $376,6 \pm 4,2$; Sn $302,1$; Pb $195,14$;
H $217,999 \pm 0,004$; D $221,69$; T $223,34$; N $472,67 \pm 0,42$; O $249,17 \pm 0,10$;
F $79,5$; Cl $121,290 \pm 0,008$; Br $111,84 \pm 0,12$; I $106,763 \pm 0,042$ и др.

В работе вычленяются зависимости энтальпий образования $\Delta_f H^0_{298(r)}$ от отдельных факторов химического строения: длины цепи (размеров цикла), изомерии, наличия кратных связей, сопряжения, циклизации и т.д. Так, разветвленные алканы имеют более высокие значения $\Delta_a H^0_{298}$, чем нормальные, что и свидетельствует о различиях в энергиях связей отдельных видов (см. далее).

Полезны диаграммы «Свойство – ТИ». Зависимости «Энтальпии образования $\Delta_f H^0_{298}$ – степень замещения l », как найдено в рядах замещенных метана, силана и т.д., в общем случае нелинейны, однако линии замещения на одну и ту же группу F, Cl, Br, CH₃,... (линии фтора, хлора, брома и т.п.) симбатны между собой. Ранее эти зависимости, построенные по известным экспериментальным данным, оказались линейными, а линии замещения на один и тот же заместитель – параллельными между собой. Однако использование более точных значений энтальпий образования показало, что это не так. Например, величина $\Delta_f H^0_{298}$ [5] в ряду CH₄ $-74,4 \pm 0,4$; CH₃Cl $-81,9 \pm 0,5$; CH₂Cl₂ $-95,6 \pm 1,2$; CHCl₃ $-103,6 \pm 1,3$; CCl₄ $-95,8 \pm 1,1$ кДж/моль изменяется с ростом l немонотонно ($\Delta_f H^0$ максимальна по абсолютной величине для трихлорметана). Такого рода зависимости позволяют графическим путем получать недостающие значения о свойствах.

При помощи (2) можно оценить влияние валентных и невалентных взаимодействий на величины $\Delta_f H^0_{298}$ алканов, используя соответственно (первые) 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 параметров, найденных МНК. Средняя абсолютная ошибка расчета ($|\bar{\varepsilon}|$) и максимальное отклонение (ε_{\max}) составляют (в кДж/моль) [2; 4].

Число параметров	2	3	4	5	6	7	8
$ \bar{\varepsilon} $	5,2	3,2	2,9	0,8	0,8	0,7	0,7
ε_{\max}	+14,6	+8,4	+8,1	-5,6	-4,6	-4,0	-3,9

Такие же погрешности дает расчет по (2) энтальпий атомизации ($\Delta_a H^0_{298}$).

Схемы (2) по разному отображают изомерные алканы. Простая схема с 2-мя параметрами (a, b) не различает их вовсе. Схема с 3-мя параметрами (a, b, G_{CC}) различает изомерные бутаны, пентаны, частично гексаны и т.д. По значениям параметров (в высоких приближениях) могут быть рассчитаны энтальпии образования высших алканов (нонанов, деканов и т.д.).

В диссертации проведен расчёт величин $\Delta_f H^0_{298}$ всех 70 представителей FCIBrI-замещенных метана. В квадратичном приближении (в кДж/моль):

$$\Delta_f H^0_{298} \text{CH}_{4-l-m-n-t} \text{F}_l \text{Cl}_m \text{Br}_n \text{I}_t = -69,48 - 174,58 l - 10,70 l^2 - 21,71 m + 3,95 m^2 + 2,38(lm) + 28,72 n + 4,38 n^2 + 2,39(ln) + 8,04(mn) + 72,67 t + 11,51 t^2 + 5,83(lt) + 8,05(mk) + 3,53(nk) \quad (l, m, n, t = 0, 1, 2, 3, 4; l \leq m \leq n \leq t).$$

Показатели расчета $|\bar{\varepsilon}| = 2,9$; $\varepsilon_{\max} = -9,2$ кДж/моль. Некоторые параметры могут выпадать из-за недостатка надежных опорных данных для их определения. Ранее [2] такой расчет был проведен с неполным числом параметров (без постоянных перед mt и nt , отражающих взаимодействия атомов Cl с I и атомов Br с I). В линейном приближении: $|\bar{\varepsilon}| = 10,3$; $\varepsilon_{\max} = -35,7$; в кубическом – $|\bar{\varepsilon}| = 0,2$; $\varepsilon_{\max} = -1,1$ кДж/моль (ср. [2]).

Подобные расчеты были осуществлены ранее для всех 35 представителей монаорадикалов FCIBrI-замещенных метана в линейно-квадратичном приближении ($|\bar{\varepsilon}| = 0,9$; $\varepsilon_{\max} = \pm 2,1$ кДж/моль) [2], ряда алкилхлорсиланов и др.

Приведенные выше рабочие формулы могут быть использованы для массового расчета и прогнозирования. На этом пути можно охватить большие массивы соединений, не только, все 70 видов галогензамещенных метана (силана, моногермана, стананна,...), но и 630 видов такого рода замещенных этана (дисилана, дигермана,...) или 9450 видов такого же рода замещенных пропана, 126 видов галогенметилзамещенных метана и 1596 такого рода замещенных этана, 210 видов дейтеротритийгалогензамещенных метана и т.п.

В диссертации затронуты квантовомеханические расчеты (табл. 1).

Таблица 1. Полная электронная энергия $E^{(e)} = E^{el} + U_{nn}$ молекул HF, CH₄, NH₃, H₂O, рассчитанная методом Хартри – Фока – Рутаана в различных базисах¹ (в эВ) [4; 11].

Базис	HF	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
STO-3G	-2682,17	-1080,97	-1508,90	-2039,74
4-31G	-2717,92	-1092,21	-1526,54	-2065,43
6-31G*	-2721,08	-1093,71	-1528,77	-2068,26
6-31G**	-2721,30	-1093,90	-1529,07	-2068,59
XФ предел	-2722,93	-1094,52	-1529,88	-2069,73;

¹ В книге [11] значения энергии приведены в единицах “хартри”.

1 хартри = 27,21 эВ = 2626 кДж/моль

Если поделить энергию молекул CH₄, NH₃, H₂O (табл. 1) на число связей, то получим соответствующие энергии связей в этих молекулах (см. далее).

Благодаря быстрому прогрессу ЭВМ, область неэмпирических расчетов непрерывно расширяется, и они становятся все более доступными.

Энтальпия атомизации и средние энергии связей

Энергия химической связи ϵ (термохимическая энергия связи) – это доля энтальпии атомизации молекулы, приходящаяся на данную связь в этой молекуле (так, что сумма по всем энергиям связей равна $\Delta_a H^0$).

Химическая связь не есть отношение только валентно связанных атомов; она складывается из влияния всех атомов в молекуле. Энергии связей можно выразить через валентные и невалентные взаимодействия.

Пример 7. Для энергии связи С-Н в молекуле метана (см. пример 4) имеем

$$\epsilon_{\text{C-H}} = (1/4)\Delta_a H^0_{\text{CH}_4} = \xi^*_{\text{CH}} + (3/2)\eta_{\text{HH}} + \eta_{\text{HHH}}.$$

Две связи эквивалентны (по энергии), если они совмещаются при действии операций симметрии (в одной и той же молекуле). Очевидно, точной эквивалентности связей в разных молекулах (за исключением энантиомеров), вообще говоря, быть не может. Приближенная эквивалентность связей может быть введена через классификацию связей (по Фаянсу, Лайдлеру или Татевскому).

Энергия химических связей зависит от природы связанных атомов (С-С, С-Н), их изотопного состава (C^{12} -Н и C^{13} -Н), кратности связи (С-С, С=C, С≡С), валентных состояний атомов – гибридизации АО ($>\text{C}<$, $>\text{C}=>$, $-\text{C}\equiv$), влияния окружения (C_1-C_1 , C_1-C_2 , $\text{C}_1-\text{C}_3, \dots$) и др. (что обсуждается в работе).

Для молекул вида ЭХ_n (с одинаковыми связями) средняя энергия связи вычисляется по формуле

$$\epsilon_{\text{Э-Х}} = (1/n)\Delta_a H^0_{\text{ЭХ}_n} = (1/n)[\Delta_f H^0_{\text{Э}} + n\Delta_f H^0_{\text{Х}} - \Delta_f H^0_{\text{ЭХ}_n}] \quad (14)$$

($\Delta_a H^0$ – энтальпии атомизации). Расчеты по (14) показаны в табл. 2.

Таблица 2. Средние энергии связей в молекулах вида ЭХ_n при 298,15 К¹ (в кДж/моль)

Молекула	Связь	$\epsilon_{\text{Э-Х}}$	Молекула	Связь	$\epsilon_{\text{Э-Х}}$
CH ₄	C-H	415,8	GeH ₄	Ge-H	289,5
CD ₄	C-D	423,6	GeF ₄	Ge-F	471,1
CT ₄	C-T	426,8	GeCl ₄	Ge-Cl	~341,6
CF ₄	C-F	492,1	GeBr ₄	Ge-Br	~280,7
CCl ₄	C-Cl	324,4	GeI ₄	Ge-I	~210,3
CBr ₄	C-Br	262,0	SnH ₄	Sn-H	252,7
CI ₄	C-I	189,0*	PbH ₄	Pb-H	199,8
SiH ₄	Si-H	322,2	(CH ₃) ₄ C	C-C	367,2
SiF ₄	Si-F	596,2	(CH ₃) ₄ Si	C-Si	316,5
SiCl ₄	Si-Cl	398,6	(CH ₃) ₄ Ge	C-Ge	~262,1
SiBr ₄	Si-Br	329,7	(CH ₃) ₄ Sn	C-Sn	226,2
SiI ₄	Si-I	266,9	(CH ₃) ₄ Pb	C-Pb	160,9

¹ Подобные расчеты выполнены в работе для CX_3 и CX_2 (X = H, F, Cl, Br, I).

Анализ фактического материала по энергиям связей позволяет выявить определенные закономерности [2; 4]:

1. Влияние изотопного замещения на энергии связей мало; в ряду CH₄, CD₄, CT₄ оно несколько повышает величину $\epsilon_{\text{C-Х}}$ (табл. 2). Это же имеет место для ряда NH₃, ND₃, NT₃, ряда H₂O, D₂O и др.

2. Энергии связей $\epsilon_{\text{C-Х}}$ в гидридах CH₄, SiH₄, GeH₄, SnH₄, PbH₄ монотонно уменьшаются с увеличением атомного номера (табл. 2). Это же имеет место для тетраметилзамещенных ряда (табл. 2) и др.

3. Энергии связей в ряду ЭН₄, ЭF₄, ЭCl₄, ЭBr₄, ЭI₄ при Э = C, Si, Ge (табл. 2) изменяются немонотонно (величина $\epsilon_{\text{C-Х}}$ максимальна у фторидов). Такое anomalous поведение фтора имеет место в этом ряду и при Э = Sn, Pb, а также в рядах CH₃, CF₃, CCl₃, CBr₃, CI₃ и CH₂, CF₂, CCl₂, CBr₂, CI₂ и других случаях.

4. Энергии связей в ряду ЭН_4 , ЭF_4 , ЭCl_4 , ЭBr_4 , ЭI_4 при $\text{Э} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ (табл. 2) изменяются немонотонно (величина $\epsilon_{\text{C-X}}$ максимальна у фторидов). Такое аномальное поведение фтора имеет место, вероятно, и при $\text{Э} = \text{Sn}, \text{Pb}$, а также в рядах CH_3 , CF_3 , CCl_3 , CBr_3 , CI_3 и CH_2 , CF_2 , CCl_2 , CBr_2 , CI_2 и в других случаях.

5. Интерес представляет также изменение энергий связей в рядах CX_4 , CX_3 , CX_2 при переходе $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

6. В сходных рядах вида $\text{CH}_3\text{-X}$ и $\text{ЭН}_3\text{-X}$ ($\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \dots$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) энергии связей $\epsilon_{\text{C-X}}$ должны быть связаны линейными зависимостями (такого рода зависимостями связаны соответствующие длины связей [3; 4]).

Отнесение энтальпии атомизации молекулы к отдельным связям в общем случае требует дополнительных предположений. Так, в рамках простой схемы Фаянса (принимая связи C-C и C-H теми же, что и в алканах) несложно оценить энергии связей C=C (изолир.), C=C (сопряж.), $\text{C}\equiv\text{C}$ и др.

Для энергий связей в алканах из величин $\Delta_a H^0_{298}$ по схемам (8) и (9) при помощи МНК соответственно получим [2; 4] (в кДж/моль) $\epsilon_{\text{C-C}} = 345,33$; $\epsilon_{\text{C-H}} = 414,27$; $\epsilon_{\text{C-C}} = 349,63$; $\epsilon_{\text{C}_1\text{-H}} = 413,41$; $\epsilon_{\text{C}_2\text{-H}} = 411,48$; $\epsilon_{\text{C}_3\text{-H}} = 409,76$.

Энергии связей $\epsilon_{\text{C}_i\text{-C}_j}$ и $\epsilon_{\text{C}_i\text{-H}}$ по Татевскому нельзя найти из (10), так как они оказываются линейно зависимыми. Через энтальпии атомизации можно определить лишь комбинации этих величин (12), но не сами величины в отдельности

Воспользуемся зависимостью между энергией связи (ϵ) и ее длиной (r): $\epsilon = f(r)$, которая в первом приближении (при малых изменениях в энергиях связей одного и того же типа) должна быть линейной. Действительно, разлагая функцию $f(r)$ в ряд Тэйлора

$$f(r) = f(r_0) + \{(r-r_0)/1!\}(df/dr)_{r=r_0} + \{(r-r_0)^2/2!\}(d^2f/dr^2)_{r=r_0} + \dots$$

и ограничиваясь первыми двумя членами разложения, найдем $\epsilon = \alpha + \beta r$, где α и β – постоянные. Запишем для энергий связей отдельных видов в алканах

$$\epsilon_{\text{C}_i\text{-C}_j} = A + B r_{\text{C}_i\text{-C}_j}, \quad \epsilon_{\text{C}_i\text{-H}} = a + b r_{\text{C}_i\text{-H}}. \quad (15)$$

Подставляя (14) в (12), будем иметь

$$E_{ij} = A + B r_{\text{C}_i\text{-C}_j} + [(4-i)/i](a + b r_{\text{C}_i\text{-H}}) + [(4-j)/j](a + b r_{\text{C}_j\text{-H}}). \quad (16)$$

Получаем систему из 10 уравнений с четырьмя неизвестными A, B, a, b , которые (если длины связей известны) можно определить (МНК), а по ним согласно (15) найти и энергии связей отдельных видов (в кДж/моль):

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{C}_0\text{-H}} &= 415,77; \quad \epsilon_{\text{C}_1\text{-H}} = 412,80; \quad \epsilon_{\text{C}_2\text{-H}} = 411,92; \quad \epsilon_{\text{C}_3\text{-H}} = 410,44; \\ \epsilon_{\text{C}_1\text{-C}_1} &= 351,14; \quad \epsilon_{\text{C}_1\text{-C}_2} = 350,93; \quad \epsilon_{\text{C}_1\text{-C}_3} = 350,72; \quad \epsilon_{\text{C}_1\text{-C}_4} = 349,88; \quad \epsilon_{\text{C}_2\text{-C}_2} = 349,04; \\ \epsilon_{\text{C}_2\text{-C}_3} &= 348,62; \quad \epsilon_{\text{C}_2\text{-C}_4} = 348,20; \quad \epsilon_{\text{C}_3\text{-C}_3} = 346,94; \quad \epsilon_{\text{C}_3\text{-C}_4} = 344,85; \quad \epsilon_{\text{C}_4\text{-C}_4} = 331,02. \end{aligned}$$

Есть и другие значения [6], сопоставимые с данными в нашей работе. Приведенные энергии связей отдельных видов плавно уменьшаются (вследствие индукционного эффекта $+I$) в рядах $\text{C}_1\text{-C}_j$, $\text{C}_2\text{-C}_j$, $\text{C}_3\text{-C}_j$, $\text{C}_4\text{-C}_j$ ($j = 1, 2, 3, 4$).

Подобные (15) и (16) формулы получены нами для энергий связей отдельных видов в замещенных метана и этана. Очевидно, в расчетах энергия связей таким способом важна точность значений длин связей (в третьем знаке после запятой), которые не везде надежны.

В литературе используются разные эмпирические зависимости энергий связей от длин связей (например, по Глоклеру $\epsilon_{\text{CC}} = ar^{-1} + br^{-2} + cr^{-3} + dr^{-4}$, где a, b, c, d – постоянные). Так могут быть оценены энергии связей C-C отдельных типов. Эти величины повышаются с изменением гибридизации АО в следующем порядке: $sp^3\text{-}sp^3$, $sp^3\text{-}sp^2$, $sp^3\text{-}sp$, $sp^2\text{-}sp^2$, $sp^2\text{-}sp$, $sp\text{-}sp$. Здесь в упрочнении C-C связей важно π -сопряжение двойных связей, как в бутадиене-1,3 ($sp^2\text{-}sp^2$), а также, вероятно, сверхсопряжение (σ, π -сопряжение).

При переходе от пропана и циклопропану (циклизация) энергии связей C-C понижаются (из-за деформации валентных углов) [1].

5. ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ

Энергия разрыва связи (D) определяется как тепловой эффект реакции гомолитического (или гетеролитического) распада по данной связи. Средняя энергия связи и энергия разрыва связей – величины суть разные. Такое несовпадение обусловлено тем, что при распаде молекулы происходит изменение электронной и ядерной конфигурации системы.

Энергии разрыва связей могут быть выражены через энтальпии образования исходной молекулы и образующихся частиц. Привлекая (3), (5), (13) для ряда X -замещенных метана и его аналогов $\text{Э}_{\text{H}_4-l\text{X}_l}$ найдем [2; 4]:

$$-D\text{Э}^l-\text{H} = d_0 + d_1l + d_2l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3), \quad (17)$$

$$-D\text{Э}^l-\text{X} = \bar{d}_0 + \bar{d}_1l + \bar{d}_2l^2 \quad (l = 1, 2, 3, 4). \quad (18)$$

Здесь $d_0, d_1, d_2, \bar{d}_0, \bar{d}_1, \bar{d}_2$ – параметры.

Энергии разрыва связей появляются согласно (17) и (18) как *квадратичные функции чисел замещения l* . Параметры d_2 и \bar{d}_2 (перед l^2) исчезают, если выполняется допущение о среднем арифметическом (см. ранее). При учете тройных взаимодействий проявляются члены с l^3 . Все эти формулы распространены на $\text{XY-}, \text{XYZ-}, \dots$ замещенные метана и его аналогов.

Ниже показаны величины D_{298} в FCIBrI -замещенных метана (кДж/моль):

- для связей **C-H**: $\text{CH}_3\text{-H}$ ($439,3 \pm 0,4$), $\text{CH}_2\text{F-H}$ ($423,8 \pm 4,2$), $\text{CH}_2\text{Cl-H}$ ($419,0 \pm 2,3$), $\text{CH}_2\text{Br-H}$ ($427,2 \pm 2,4$), $\text{CH}_2\text{I-H}$ ($433,0 \pm 8,4$), $\text{CHF}_2\text{-H}$ ($431,8 \pm 4,2$), CHFCl-H ($421,7 \pm 10$), CHFBr-H ($415,6^*$), CHF-I-H ($423,2^*$), $\text{CHCl}_2\text{-H}$ ($400,6 \pm 2,0$), CHClBr-H ($406,0 \pm 2,4$), CHClI-H (414^*), $\text{CHBr}_2\text{-H}$ ($417,1 \pm 7,5$), CHBrI-H ($423,4^*$), $\text{CHI}_2\text{-H}$ ($431,0 \pm 8,4$), $\text{CF}_3\text{-H}$ ($446,4 \pm 4,2$), $\text{CF}_2\text{Cl-H}$ ($421,4 \pm 8,4$), $\text{CF}_2\text{Br-H}$ ($415,5 \pm 12,6$), $\text{CF}_2\text{I-H}$ ($425,7^*$), $\text{CFCl}_2\text{-H}$ ($410,9 \pm 8,4$), CFCIBr-H (413 ± 21), CFCII-H (412^*), $\text{CFBr}_2\text{-H}$ ($401,1^*$), CFBrI-H (411^*), $\text{CFI}_2\text{-H}$ ($421,2^*$), $\text{CCl}_3\text{-H}$ ($392,5 \pm 2,5$), $\text{CCl}_2\text{Br-H}$ (387 ± 21), $\text{CCl}_2\text{I-H}$ ($398,8^*$), $\text{CCIBr}_2\text{-H}$ (371 ± 21), CCIBrI-H (401^*), $\text{CCII}_2\text{-H}$ (412^*), $\text{CBr}_3\text{-H}$ ($401,7 \pm 6,7$); $\text{CBr}_2\text{I-H}$ ($411,5^*$), $\text{CBrI}_2\text{-H}$ ($421,4^*$), $\text{Cl}_3\text{-H}$ (423 ± 29);

- для связей **C-F**: $\text{CH}_3\text{-F}$ ($460,2 \pm 8,4$); $\text{CH}_2\text{F-F}$ ($496,2 \pm 8,8$), $\text{CH}_2\text{Cl-F}$ ($465,3 \pm 9,6$), $\text{CH}_2\text{Br-F}$ (466 ± 17), $\text{CH}_2\text{I-F}$ ($\leq 460,2$), $\text{CHF}_2\text{-F}$ ($533,9 \pm 5,9$), CHFCl-F ($462,3 \pm 10$), CHFBr-F ($487,4^*$), CHF-I-F ($491,1^*$), $\text{CHCl}_2\text{-F}$ (446 ± 23), CHClBr-F (450 ± 17), CHClI-F ($444,7^*$), $\text{CHBr}_2\text{-F}$ (443 ± 21), CHBrI-F ($459,4^*$), $\text{CHI}_2\text{-F}$ (477 ± 38), $\text{CF}_3\text{-F}$ ($546,8 \pm 2,1$), $\text{CF}_2\text{Cl-F}$ ($511,7 \pm 38$), $\text{CF}_2\text{Br-F}$ (504 ± 21), $\text{CF}_2\text{I-F}$ ($460,7^*$), $\text{CFCl}_2\text{-F}$ ($482,0 \pm 10,5$), CFCIBr-F (479 ± 17), CFCII-F (479 ± 17), $\text{CFBr}_2\text{-F}$ ($462,1^*$), CFBrI-F ($467,7^*$), $\text{CFI}_2\text{-F}$ ($477,5^*$), $\text{CCl}_3\text{-F}$ ($439,3 \pm 4$), $\text{CCl}_2\text{Br-F}$ (438 ± 21), $\text{CCl}_2\text{I-F}$ ($432,0^*$), $\text{CCIBr}_2\text{-F}$ (418 ± 21), CCIBrI-F ($443,9^*$), $\text{CCII}_2\text{-F}$ ($456,3^*$), $\text{CBr}_3\text{-F}$ (414 ± 21), $\text{CBr}_2\text{I-F}$ ($441,3^*$), $\text{CBrI}_2\text{-F}$ ($476,2^*$), $\text{Cl}_3\text{-F}$ (459 ± 42);

- для связей **C-Cl**: $\text{CH}_3\text{-Cl}$ ($350,2 \pm 1,7$), $\text{CH}_2\text{F-Cl}$ ($354,4 \pm 11,7$), $\text{CH}_2\text{Cl-Cl}$ ($338,0 \pm 3,5$), $\text{CH}_2\text{Br-Cl}$ ($332,8 \pm 4,6$), $\text{CH}_2\text{I-Cl}$ (346 ± 27), $\text{CHF}_2\text{-Cl}$ (364 ± 8), CHFCl-Cl ($346,0 \pm 13,4$), CHFBr-Cl ($309,3^*$), CHF-I-Cl ($352,1^*$), $\text{CHCl}_2\text{-Cl}$ ($311,1 \pm 2,0$), CHClBr-Cl (308 ± 17), CHClI-Cl ($327,4^*$), $\text{CHBr}_2\text{-Cl}$ (299 ± 21), CHBrI-Cl ($322,2^*$), $\text{CHI}_2\text{-Cl}$ (333 ± 32), $\text{CF}_3\text{-Cl}$ ($365,3 \pm 3,8$), $\text{CF}_2\text{Cl-Cl}$ ($333,9 \pm 10,5$), $\text{CF}_2\text{Br-Cl}$ ($269,9 \pm 6,3$), $\text{CF}_2\text{I-Cl}$ ($354,1^*$), $\text{CFCl}_2\text{-Cl}$ ($320,9 \pm 8,4$), CFCIBr-Cl (321 ± 17), CFCII-Cl ($336,0^*$), $\text{CFBr}_2\text{-Cl}$ ($254,1^*$), CFBrI-Cl ($302,4^*$), $\text{CFI}_2\text{-Cl}$ ($341,7^*$), $\text{CCl}_3\text{-Cl}$ ($296,6$), $\text{CCl}_2\text{Br-Cl}$ ($287 \pm 10,5$), $\text{CCl}_2\text{I-Cl}$ ($307,8^*$), $\text{CCIBr}_2\text{-Cl}$ (274 ± 17), CCIBrI-Cl ($304,3^*$), $\text{CCII}_2\text{-Cl}$ ($317,1^*$), $\text{CBr}_3\text{-Cl}$ ($271 \pm 10,5$), $\text{CBr}_2\text{I-Cl}$ ($294,0^*$), $\text{CBrI}_2\text{-Cl}$ ($312,3^*$), $\text{Cl}_3\text{-Cl}$ (321 ± 42);

- для связей **C-Br**: $\text{CH}_3\text{-Br}$ ($294,1 \pm 2,1$), $\text{CH}_2\text{F-Br}$ (295 ± 17), $\text{CH}_2\text{Cl-Br}$ ($277,3 \pm 3,6$), $\text{CH}_2\text{Br-Br}$ ($276,1 \pm 5,3$), $\text{CH}_2\text{I-Br}$ ($274,5 \pm 7,5$), $\text{CHF}_2\text{-Br}$ ($288,7 \pm 8,4$), CHFCl-Br (281 ± 17), CHFBr-Br ($266,7^*$), CHF-I-Br ($273,1^*$), $\text{CHCl}_2\text{-Br}$ (248 ± 21), CHClBr-Br (241 ± 21), CHClI-Br ($222,1^*$), $\text{CHBr}_2\text{-Br}$ ($274,9 \pm 13$), CHBrI-Br ($341,0^*$), $\text{CHI}_2\text{-Br}$ (280 ± 38), $\text{CF}_3\text{-Br}$ ($296,2 \pm 1,3$), $\text{CF}_2\text{Cl-Br}$ (268 ± 8), $\text{CF}_2\text{Br-Br}$ (270 ± 17), $\text{CF}_2\text{I-Br}$ ($273,6^*$), $\text{CFCl}_2\text{-Br}$ ($257,7 \pm 17$), CFCIBr-Br (257 ± 5), CFCII-Br ($224,7^*$), $\text{CFBr}_2\text{-Br}$ ($210,5 \pm 10,5$), CFBrI-Br ($325,9^*$), $\text{CFI}_2\text{-Br}$ ($199,2^*$), $\text{CCl}_3\text{-Br}$ ($231,4 \pm 4,2$), $\text{CCl}_2\text{Br-Br}$ ($225,5 \pm 17$), $\text{CCl}_2\text{I-Br}$ (171 ± 23), $\text{CCIBr}_2\text{-Br}$ ($229,2^*$), CCIBrI-Br ($283,1^*$), $\text{CCII}_2\text{-Br}$ ($197,9^*$), $\text{CBr}_3\text{-Br}$ ($242,3 \pm 8,4$), $\text{CBr}_2\text{I-Br}$ ($401,7 \pm 6,7$), $\text{CBrI}_2\text{-Br}$ ($426,0^*$), $\text{Cl}_3\text{-Br}$ (262 ± 46);

• для связей C-I: CH₃-I (238,9 ± 2,1), CH₂F-I (233 ± 25), CH₂Cl-I (221,8 ± 4,2), CH₂Br-I (219,2 ± 5,4), CH₂I-I (216,9 ± 7,9), CHF₂-I (240 ± 25), CHFCl-I (221 ± 23), CHFBr-I (208,7*), CHFI-I (217,9*), CHCl₂-I (189 ± 21), CHClBr-I (187 ± 23), CHClI-I (295,1*), CHBr₂-I (185 ± 27), CHBrI-I (183,8*), CHI₂-I (220,5 ± 33), CF₃-I (227,2 ± 1,3), CF₂Cl-I (208 ± 27), CF₂Br-I (207 ± 21), CF₂I-I (≤ 214,6 ± 8), CFCl₂-I (197 ± 23), CFClBr-I (187,2*), CFClI-I (196 ± 23), CFBr₂-I (220,2*), CFBrI-I (182,3*), CFI₂-I (222,3*), CCl₃-I (168 ± 42), CCl₂Br-I (160,1*), CCl₂I-I (370,0*), CClBr₂-I (155 ± 27), CClBrI-I (262,0*), CClI₂-I (398,3*), CBr₃-I (152 ± 27), CBr₂I-I (144,8*), CBrI₂-I (137,0*), CI₃-I (192 ± 50).

Здесь экспериментальные данные взяты из [8]. Звездочкой помечены вычисленные МНК значения. Показатели $|\bar{\epsilon}|$ и ϵ_{\max} составляют (в кДж/моль):

	C-H	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
$ \bar{\epsilon} $	1,6	4,8	5,6	5,5	2,2
ϵ_{\max}	-5,4	21,7	-28,4	23,5	6,3

Нами предсказаны 14 значений D_{298} для связей C-H (из 35), 13 значений D_{298} для связей C-F (из 35), 14 значений D_{298} для связей C-Cl (из 35), 12 значений D_{298} для связей C-Br (из 35), 14 значений D_{298} для связей C-I (из 35).

Подобно в работе охвачены другие ряды, в частности, $(\text{CH}_3)_l \text{H}_{3-l} \text{C-X}$ для X = H, CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃, C₆H₅, F, Cl, Br, I, CH₂Cl, CH₂OH, OCH₃ и т.д. (табл. 3).

Таблица 3. Энергии разрыва связей в рядах $(\text{CH}_3)_l \text{H}_{3-l} \text{C-X}^1$ [2; 4]

Заместитель (группа)	D_{298} , кДж/моль			
	CH ₃ -X	CH ₃ CH ₂ -X	(CH ₃) ₂ CH-X	(CH ₃) ₃ C-X
X = OH	383 ± 4	381 ± 4	389 ± 13	388
X = SH	311 ± 9	300 ± 9	295	292
X = NO	175*	164*	153 ± 13	142 ± 13
X = NO ₂	256 ± 6	243 ± 9	244	230
X = NH ₂	338 ± 14	336 ± 10	334	~ 336
X = CN	482 ± 8	487	475	446*

¹ Опытные данные взяты из [7]. Звездочкой помечены значения, вычисленные с использованием квадратичной или линейной зависимостей.

Аналогичные формулы получены для энергий разрыва связей в замещенных этана и его аналогов (1-го и 2-го рода).

При помощи формул типа (17) и (18) можно оценить недостающие значения D_{298} в рядах сходных молекул, что позволяет привести в систему данные по энергиям разрыва связей в таких рядах. Можно выделить ключевые значения, дать рекомендации.

Анализ числовых данных по энергиям разрыва связей дает возможность выявить определенные закономерности [1; 2; 4].

1. Энергии разрыва связей в органических (и иных) соединениях изменяются в довольно широких пределах. Ср. D_{298} [7]:

$$D_{\text{CH}_3-\text{CH}_3} = 369, D_{\text{CH}_2=\text{CH}_2} = 711, D_{\text{CH}\equiv\text{CH}} = 962 \pm 17 \text{ кДж/моль.}$$

Значительны D_{298} в нитрилах R-CN, не так велики – в нитрозосоединениях R-NO (табл. 3). Более малы D_{298} в органических перекисях и гидроперекисях [7]:

$$D_{\text{CH}_3\text{O}-\text{OCH}_3} = 142 \pm 17, D_{\text{CH}_3\text{OO}-\text{OCH}_3} = 17 \pm 42, D_{\text{CH}_3\text{O}-\text{OH}} = 182 \pm 19 \text{ кДж/моль,}$$

$$D_{\text{CH}_3\text{OO}-\text{OH}} = 118 \pm 21, D_{\text{CH}_3\text{O}-\text{OON}} = 83 \pm 21, D_{\text{CH}_3\text{OO}-\text{OON}} = 21 \pm 4 \text{ кДж/моль.}$$

2. В гомологических рядах с увеличением длины цепи энергия разрыва связей уменьшается, стремясь к некоторому пределу.

3. В ряде случаев величины D_{298} слабо зависят от строения алкильной группы R. Сюда попадают алканола R-OH, тиолы R-SH, амины R-NH₂ (табл. 3) и др.

4. Величины D_{298} снижаются при появлении в α-положении (к отрываемой группе) двойной связи, фенильной группы, моноцикла и др.

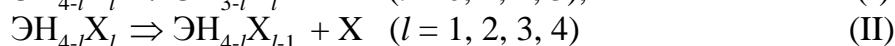
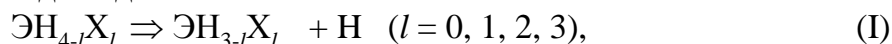
5. В рядах R-X величины D_{298} изменяются (с отдельными отступлениями) в следующем порядке: C-CN > C-F > C-T ≥ C-D ≥ C-H > C-OH > C-CH₃ > C-Cl > C-NH₂ > C-SH > C-Br > C-NO₂ > C-I > C-NO.

6. Энергии разрыва связей обычно уменьшаются с ростом степени замещения. Это уменьшение, как правило, происходит монотонно, в частности, линейно. Однако не всегда (см. табл. 3). Ср. D_{298} [7] (в кДж/моль):

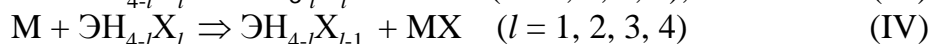
	CH ₃ -X	CH ₂ Br-X	CHBr ₂ -X	CBr ₃ -X	
X = D	444	419 ± 21	390 ± 21	364	
X = I	234 ± 4	211	190	167*]
X = I	238,9 ± 2,1	219,2 ± 5,4	185 ± 27	152 ± 27	
	CH ₃ -X	CH ₂ X-X	CHX ₂ -X	CX ₃ -X	
X = F	469	479 ± 21	536 ± 21	540 ± 12	
X = F	460,2 ± 8,4	496,2 ± 8,8	533,9 ± 5,9	546,8 ± 2,1	
	CH ₃ O-X	CH ₃ CH ₂ O-X	(CH ₃) ₂ CHO-X	(CH ₃) ₃ CO-X	
X = H	428 ± 8	425	435	434	
X = NO ₂	163 ± 8	160 ± 4	171,5	197,5*	

Термохимическая кинетика радикальных реакций

Обсудим количественные соотношения, связывающие тепловые эффекты (q), энергии активаций (ϵ^\ddagger) и логарифмы констант скоростей ($\lg k$) реакций радикального распада вида



и реакций радикального замещения вида



(Э = C, Si, Ge, Sn, ... ; X = D, T, F, CH₃, NO₂, ... ; R = Cl, CH₃, ... ; M = Na, ...) со строением реагирующих частиц в атом-атомном представлении [2; 4].

Тепловые эффекты реакций (I)-(IV) могут быть выражены через энтальпии образования исходной молекулы и образующихся частиц (энергии разрыва связей). Поэтому при учете парных взаимодействий получим:

$$q_l^{(i)} = a^{(i)} + b^{(i)}l + c^{(i)}l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3; i = 1, 3) \quad (19)$$

$$q_l^{(i)} = a^{(i)} + b^{(i)}l + c^{(i)}l^2 \quad (l = 1, 2, 3, 4; i = 2, 4) \quad (20)$$

($a^{(i)}$, $b^{(i)}$, $c^{(i)}$ – параметры, выражающиеся через взаимодействия атомов).

Энергии активации реакций (I)-(IV) – это разности между энергией активированного комплекса (переходного состояния)

$\text{H} \dots \text{ЭН}_{3-l}\text{X}_l$ или $\text{X} \dots \text{ЭН}_{4-l}\text{X}_{l-1}$; $\text{R} \dots \text{H} \dots \text{ЭН}_{3-l}\text{X}_l$ или $\text{X} \dots \text{M} \dots \text{ЭН}_{4-l}\text{X}_{l-1}$ и энергией исходных частиц. Энергии этих комплексов можно выразить через атом-атомные взаимодействия и записать (при учете парных взаимодействий) в виде (3). В таком же виде можно представить энергии активации:

$$\epsilon_l^{\ddagger(i)} = a^{\otimes(i)} + b^{\otimes(i)}l + c^{\otimes(i)}l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3; i = 1, 3) \quad (21)$$

$$\epsilon_l^{\ddagger(i)} = a^{\otimes(i)} + b^{\otimes(i)}l + c^{\otimes(i)}l^2 \quad (l = 1, 2, 3, 4; i = 2, 4) \quad (22)$$

($a^{\otimes(i)}$, $b^{\otimes(i)}$, $c^{\otimes(i)}$ – некоторые параметры).

Константы скорости реакций (I)-(IV) подчиняются (в определенном температурном интервале) уравнению Аррениуса, которое (в логарифмической форме) имеет вид $\lg k = \lg Z - \epsilon^\ddagger/RT$, где ϵ^\ddagger – энергия активации, а Z – предэкспоненциальный множитель. Мы будем полагать, что Z в серии однотипных реакций близки (т.е. $Z_l^{(1)} \approx Z^{(1)}$, $Z_l^{(2)} \approx Z^{(2)}$). Поскольку величины ϵ_l^{\ddagger} можно записать в виде (21)-(22), то в этом же виде можно представить логарифмы констант скоростей рассматриваемых реакций:

$$\lg k_l^{(i)} = a^{\#(i)} + b^{\#(i)}l + c^{\#(i)}l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3; i = 1, 3) \quad (23)$$

$$\lg k_l^{(i)} = a^{\#(i)} + b^{\#(i)}l + c^{\#(i)}l^2 \quad (l = 1, 2, 3, 4; i = 2, 4) \quad (24)$$

($a^{\#(i)}$, $b^{\#(i)}$, $c^{\#(i)}$ – некоторые параметры).

Величины q_l , ε_l^\ddagger и $\lg k_l$ появляются в (19)-(24) как *квадратичные функции чисел замещения l*. Параметры $c^{(i)}$, $c^{\otimes(i)}$, $c^{\#(i)}$ (перед l^2) исчезают, если выполняется допущение о среднем арифметическом (см. ранее). При учете тройных взаимодействий проявляются члены с l^3 . Рассматриваемые формулы распространяются на замещенные с большим числом разноименных заместителей.

Соотношения (19)-(24), как показывают численные расчеты, выполняются в ряде случаев уже в линейном приближении (табл. 4), но не всегда.

Из (19) и (21), (20) и (22) в линейной форме следуют линейные соотношения между энергиями активаций и тепловыми эффектами реакций:

$$\begin{aligned} \varepsilon_l^{\ddagger(i)} &= A + Bq_l^{(i)} \quad (l = 0, 1, 2, 3; i = 1, 3); \\ \varepsilon_l^{\ddagger(j)} &= C + Dq_l^{(j)} \quad (l = 1, 2, 3, 4; j = 2, 4) \end{aligned}$$

(A, B, C, D – постоянные). Эти формулы выражают известное правило Поляни-Семенова (см. [1]). Линейные соотношения получаются в таком случае между логарифмами констант скоростей и тепловыми эффектами и т.д. Можно также вывести соотношения типа Гаммета и др.

Таблица 4. Тепловые эффекты, энергии активации и логарифмы констант скоростей реакций¹ $\text{Na} + (\text{CH}_3)_l (\text{C}_2\text{H}_5)_m \text{Cl}_n \text{H}_{3-l-m-n} \text{C}-\text{Cl} \Rightarrow \text{NaCl} + (\text{CH}_3)_l (\text{C}_2\text{H}_5)_m \text{Cl}_n \text{H}_{3-l-m-n} \text{C}$ ($T = 548 \text{ K}$) [4]

Реакция R = CH ₃ , R' = C ₂ H ₅	q_l , кДж/моль		ε_l^\ddagger , кДж/моль		$\lg k_l$ (k , с ⁻¹ см ³ /моль)	
	Опыт	Расч.	Опыт	Расч.	Опыт	Расч.
Na + CH ₃ Cl ⇒	60,7	(60,7)	41,8	(41,8)	10,7	(10,7)
Na + CH ₂ Cl ₂ ⇒	81,6	(81,6)	31,0	(31,0)	11,75	(11,75)
Na + CHCl ₃ ⇒	102,5	102,5	20,9	20,2	12,7	12,8
Na + CCl ₄ ⇒	123,8	123,4	14,6	9,4	13,3	13,8
Na + RCH ₂ Cl ⇒	71,1	(71,1)	39,3	(39,3)	10,85	(10,85)
Na + R ₂ CHCl ⇒		81,5	36,0	36,8	11,18	11,0
Na + R ₃ CCl ⇒	94,1	91,4	32,6	34,3	11,52	11,15
Na + RCHCl ₂ ⇒		92,0		28,5	11,89	11,90
Na + RCCl ₃ ⇒		112,9		17,7		12,95
Na + R ₂ CCl ₂ ⇒		102,4		26,0	12,45	12,05
Na + R'CH ₂ Cl ⇒	83,7	(83,7)	38,5	(38,5)	11,06	(11,06)
Na + R'CHCl ₂ ⇒		104,6		27,7	12,22	12,1
Na + R'CCl ₃ ⇒		125,5		16,9		13,1
Na + RR'CHCl ⇒		94,1		36,0	11,16	11,2
Na + RR'CCl ₂ ⇒		115,0		25,2		12,2
Na + R' ₂ CHCl ⇒		106,7		35,2		11,5
Na + R' ₂ CCl ₂ ⇒		127,6		24,4		12,5
Na + R ₂ R'CCl ⇒		104,5		33,5	11,92	11,3
Na + RR' ₂ CCl ⇒		117,1		32,7		11,6
Na + R' ₃ CCl ⇒		129,7		31,9		11,9

¹ В скобки заключены значения, использованные для определения параметров.

В настоящее время полномасштабные численные расчеты обсуждаемых величин в рамках избранного подхода ограничены из-за недостатка исходных (реперных) данных по ключевым соединениям выбираемого ряда, изучение которых прежде всего и должно быть запланировано экспериментально или теоретически (при помощи строгих методов квантовой химии) [11; 12].

ВЫВОДЫ

1. Предпринято феноменологическое (достаточно полное) изучение энергий химических связей, где в соответствии с общими принципами математического моделирования определены: 1) исходные понятия и постулаты (физические предпосылки, математическая модель); 2) решение той математической задачи, к которой приводит модель, получение выходной количественной информации; 3) сопоставление результатов расчета с экспериментом (адекватность модели) и предсказание новых данных.

2. Обозначены закономерности в энергиях и длинах связей двухатомных молекул (исходя из Периодической системы элементов).

3. Представлена классификация атомов и связей в молекулах в зависимости от химической индивидуальности атомов, их изотопного состава, кратности связей, валентных состояний атомов, окружения и др.

4. Выработана общая методология феноменологических расчетов физико-химических свойств веществ (см. текст ранее).

5. На основе концепции попарных и более сложных взаимодействий атомов воспроизведены рабочие формулы для оценки энергетических (и иных) характеристик в рядах выбранных соединений.

6. Вычислены средние энергии связей в частицах вида ЭX_4 , ЭX_3 и ЭX_2 ($\text{Э} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \dots$; $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \dots$). Отмечены закономерности.

7. С привлечением зависимости между энергией связи и ее длиной оценены энергии связей отдельных видов в алканах и других соединениях.

8. Проведены численные расчеты энергий разрыва связей для данного круга соединений, а также тепловых эффектов, энергий активаций и логарифмов констант скоростей ряда радикальных реакций распада и замещения. Получены новые данные. Выявлены закономерности.

9. Приведены в систему (упорядочены) по рядам сходных молекул ранее известные и вновь полученные значения (в плане организации баз данных) с выделением ключевых соединений и т.д. Даны рекомендации.

Цитируемая литература

1. Кондратьев, В.Н. Энергия химических связей / В.Н. Кондратьев // Успехи химии. – 1957. – Т. 26, № 8. – С. 861-894.
2. Папулов, Ю.Г. Расчётные методы в атом-атомном представлении / Ю.Г. Папулов, М.Г. Виноградова. – Тверь: ТвГУ, 2002. – 232 с.
3. Татевский, В.М. Строение молекул и физико-химические свойства молекул и веществ / В.М. Татевский – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993. – 463 с.
4. Папулов, Ю.Г. Строение молекул и физические свойства / Ю.Г. Папулов, Д.Р. Папулова. – Тверь: ТвГУ, 2010. – 280 с.
5. Pedley, J.V. Thermochemical data of organic compounds / J.V. Pedley, R.D. Naylor, S.P. Kirby. 2nd ed. London; New York: Chapman and Hall, 1986. P. 87-232.
6. Орлов, Ю.Д. Термохимия органических свободных радикалов / Ю.Д. Орлов, Ю.А. Лебедев, И.Ш. Сайфуллин – М.: Наука, 2001. – 304 с.
7. Гурвич, Л.В. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В.К. Потапов, Ю.С. Ходеев – М.: Наука, 1974. – 351 с.
8. Luo, Yu-Ran. Comprehensive handbook of chemical bond energies / Yu-Ran Luo – CRC Press. 2007. – 1687 p.
9. Бейдер, Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория / Р. Бейдер – М.: Мир, 2001. – 532 с.
10. Степанов, Н.Ф. Методы линейной алгебры в физической химии / Н.Ф. Степанов, М.Е. Ерлыкина, Г.Г. Филиппов – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 360 с.
11. Rayk, A. Orbital interaction theory of organic chemistry / A. Rayk – New York: John Wiley & Sons, inc. 1994. – 307 p.
12. Храпковский, Г.М. Механизмы газофазного распада С-нитросоединений по результатам квантовомеханических расчетов / Г.М. Храпковский, А.Г. Шапов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, № 10. – С. 980-1021.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ:

1. Vinogradova, M.G.. Nonvalence interactions of atoms and calculation of properties substituted ethanes and their analogs / M.G. Vinogradova, D.R. Papulova, V.M. Smolaykov, Yu.G. Papulov // Russ. J. Phys. Chem. – 2005. – V. 79. – Suppl. 1. – P. 8-13.
2. Папулов, Ю.Г. Термохимическая кинетика радикальных реакций: математическое моделирование / Ю.Г. Папулов, Д.Р. Папулова, М.Г. Виноградова, А.И. Павлова // Вестн. Казанского технологич. ун-та. – 2010. – № 1. – С. 124-127.
3. Папулова, Д.Р. О методах расчета энергии химических связей / Д.Р. Папулова // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85, № 1. – С. 151-157.

Монографии

4. Папулов, Ю.Г. Строение молекул и физические свойства / Ю.Г. Папулов, Д.Р. Папулова. – Тверь: ТвГУ, 2010. – 280 с. – ISBN 978-5-7609-0697-4.

Учебно-методические пособия

5. Виноградова, М.Г. Строение вещества / М.Г. Виноградова, Д.Р. Папулова – Тверь: ТвГУ, 2010. – 64 с.

Работы, опубликованные в центральной печати, в материалах общероссийских и международных конференций:

6. Vinogradova, M.G. Modeling of bond energy in substituted methanes and ethanes and their analogs / M.G. Vinogradova, Yu.G. Papulov, D.R. Papulova // Book of abstr. VI Intern. Congress on Mathematical Modeling. Russia. Nizhny Novgorod – 2004. – P. 515.
7. Виноградова, М.Г. Энергии связей замещенных метана и его аналогов / М.Г. Виноградова, Д.Р. Папулова, А.А. Артемьев // Успехи совр. естествознания. – 2006. – № 11. – С. 36-37.
8. Виноградова, М.Г. Теория графов в исследовании корреляций “структура – свойства” / М.Г. Виноградова, Д.Р. Папулова, А.А. Артемьев // Успехи совр. естествознания. – 2006. – № 11. – С. 37-38.
9. Папулова, Д.Р. Энергии связей в замещенных метана и его аналогов / Д.Р. Папулова // Тез. докл. XVII Российск. молодежн. научн. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. – 2007. – С. 308-309.
10. Виноградова, М.Г. Энергия химических связей в атом-атомном представлении / М.Г. Виноградова, М.Н. Салтыкова, Д.Р. Папулова, С.А. Соколов // Тез. докл. 5-я Всероссийск. конф. “Молекулярное моделирование”. Москва, ГЕОХИ РАН. – 2007. – С. 45.
11. Виноградова, М.Г. Термохимическая кинетика радикальных реакций замещения / М.Г. Виноградова, Д.Р. Папулова // Совр. наукоемкие технологии. – 2007. – № 8. – С. 29.
12. Папулова, Д.Р. Энергетика реакций радикального распада замещенных метана и его аналогов / Папулова Д.Р. // Тез. докл. XVIII Российск. молодежн. научн. конф., посвященной 90-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. – 2008. – С. 293-294.
13. Papulov, Yu.G. Mathematical modeling of reactivity: radical reactions of dissociation / Yu.G. Papulov, M.G. Vinogradova, D.R. Papulova, A.I. Pavlova. // Book of abstr. Intern. Conf. on Modeling of Nonlinear Processes and Systems. Moscow: MSTU “STANKIN” – 2008. – P. 17.
14. Виноградова, М.Г. Тепловые эффекты и энергии активаций радикальных реакций распада / М.Г. Виноградова, Д.Р. Папулова, А.А. Артемьев // Фундаментальные исследования. 2008. – № 4. – С. 105-106.
15. Виноградова, М.Г. Энергетика реакций радикального замещения / М.Г. Виноградова, Д.Р. Папулова, А.А. Артемьев // Совр. наукоемкие технологии. 2008. – № 4. – С. 137-138.

16. Папулова, Д.Р. Энергия химических связей: некоторые закономерности и методы расчета / Д.Р. Папулова // Сб. тез. докл. XXIV Всерос. конф. обучающихся «НАЦИОНАЛЬНОЕ ДОСТОЯНИЕ РОССИИ». «Непецино»: Минобрнауки РФ, Рособразование, РОСКОСМОС, РАО, НС «ИНТЕГРАЦИЯ». – 2009. – С. 1205-1206.
17. Papulov, Yu.G., Thermochemical kinetics of radical reactions: mathematical modeling / Yu.G. Papulov, D.R. Papulova, M.G. Vinogradova, A.I. Pavlova // Abstr. XVII Intern. Conf. on Chem. Thermodynamics in Russia: Vol. 1. Kazan – 2009. – P. 60.
18. Виноградова, М.Г. Энергии разрыва С-С-связи в рядах замещенных этана / М.Г. Виноградова, Д.Р. Папулова, А.А. Артемьев // Совр. наукоемкие технологии. – 2009. – № 2. – С. 40-42.
19. Виноградова, М.Г. Методология расчета термохимических характеристик радикальных реакций / М.Г. Виноградова, Д.Р. Папулова // Фундаментальные исследования. – 2009. – № 5 (приложение). – С. 25-26.
20. Виноградова, М.Г. Расчетные методы исследования термохимических характеристик радикальных реакций распада и замещения / М.Г. Виноградова, Д.Р. Папулова // Совр. проблемы науки и образования – 2009. – № 6. – С. 17-18.
21. Папулова, Д.Р. Энергия и длина связей отдельных видов / Д.Р. Папулова // Тез. докл. XX Российск. молодежн. научн. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. – 2010. – С. 489-490.
22. Виноградова, М.Г. Термохимическая кинетика радикальных реакций: компьютерное моделирование / М.Г. Виноградова, Д.Р. Папулова // Совр. наукоемкие технологии – 2010. – № 10. – С. 204-205.
23. Виноградова, М.Г. Энергия разрыва связи в металлоорганических соединениях / М.Г. Виноградова, О.А. Мальчевская, Д.Р. Папулова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований – 2010. – № 1. – С. 96-97.
24. Папулова, Д.Р. Энергии связей в замещенных метана и его аналогов / Д.Р. Папулова, М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования: Сб. статей II Междунар. научно-практ. конф., посвященной Междунар. году химии. Курск: Юго-Зап. гос. ун-т. – 2011. – С. 166-169.
25. Папулова, Д.Р. Энергия химических связей: математическое моделирование / Д.Р. Папулова, Ю.Г. Папулов, М.Г. Виноградова // Тез. докл. II Междунар. конф. “Моделирование нелинейных процессов и систем”. Москва, Станкин – 2011. С. 193.
26. Папулова, Д.Р. Энергия химических связей: методология расчета / Д.Р. Папулова, М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов // Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикл. химии. Волгоград, 2011. – Т.1. – С. 329.

Работы в других изданиях:

27. Папулова, Д.Р. Энергии разрыва связей в замещенных этана и его аналогов / Д.Р. Папулова // Тез. докл. III науч. конф. аспирантов и студентов химич. ф-та Твер. гос. ун-та. Тверь: ТвГУ – 2004. – С. 32.
28. Виноградова, М.Г. Межъядерные расстояния и энергии связей: периодическое изменение свойств (двухатомные молекулы) / М.Г. Виноградова, Д.Р. Папулова // Материалы I Региональных Менделеевских чтений. Удомля, КалининАтом-ТехЭнерго – 2005. – С. 6-9.
29. Папулова, Д.Р. Влияние заместителей на энергии разрыва связей / Д.Р. Папулова // Тез. докл. IV науч. конф. аспирантов и студентов химич. ф-та Твер. гос. ун-та. Тверь: ТвГУ – 2005. – С. 47.
30. Папулова, Д.Р. Энергии разрыва связей в замещенных этана и его аналогов / Д.Р. Папулова, М.Г. Виноградова, М.Н. Салтыкова // Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер. «Химия» – 2005. – № 8 [14]. – Вып. 2. – С. 161-163.
31. Папулова, Д.Р. Схемы расчета свойств замещенных этана и его аналогов / Д.Р. Папулова // Тез. докл. Обл. науч.-технич. конф. молодых ученых “Физика, химия, и новые технологии” (в рамках XIII Региональных Каргинских чтений). Тверь: ТвГУ – 2006. – С. 58.
32. Виноградова, М.Г. Закономерности в энергиях связей соединений главной подгруппы IV группы / М.Г. Виноградова, Д.Р. Папулова // Тез. докл. II Региональных Менделеевских чтений. Тверь: ТвГУ – 2006. – С. 10-12.

33. Папулова, Д.Р. Еще раз об энергиях связей в замещенных этана и его аналогах / Д.Р. Папулова, М.Н. Салтыкова, С.А. Соколов // Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер. «Химия» – 2006. – № 8 [25]. – Вып. 3. – С. 40-44.
34. Папулова, Д.Р. Систематика изомеров замещения этана и его аналогов / Д.Р. Папулова // Тез. докл. Обл. науч.-технич. конф. молодых ученых “Физика, химия, и новые технологии” (в рамках XIV Региональных Каргинских чтений). Тверь: ТвГУ – 2007. – С. 46.
35. Виноградова, М.Г. Папулова Д.Р., Соколов С.А. О закономерностях реакций радикального распада соединений главной подгруппы IV группы / М.Г. Виноградова, Д.Р. Папулова, С.А. Соколов // Тез. докл. III Региональных Менделеевских чтений. Тверь: ТвГУ. – 2007. – С. 12-13.
36. Папулова, Д.Р. О закономерностях в радикальных реакциях замещения соединений главной подгруппы IV группы / Д.Р. Папулова // Тез. докл. VI научн. конф. аспирантов и студентов химич. ф-та Твер. гос. ун-та. Тверь: ТвГУ. – 2007. – С. 35.
37. Папулова, Д.Р. Некоторые закономерности в радикальных реакциях замещения соединений главной подгруппы главной подгруппы IV группы / Д.Р. Папулова, М.Г. Виноградова, С.А. Соколов // Тез. докл. IV Региональных Менделеевских чтений. Тверь: ТвГУ. – 2008. – С. 16-17.
38. Папулова, Д.Р. Энергетика радикальных реакций распада с участием нитро-соединений / Д.Р. Папулова // Тез. докл. VII научн. конф. аспирантов и студентов химич. ф-та Твер. гос. ун-та. Тверь: ТвГУ. – 2008. – С. 16-17.
39. Папулова, Д.Р. Термохимическая кинетика радикальных реакций (количественные соотношения структура – свойство / Д.Р. Папулова, А.И. Павлова, М.Г. Виноградова // Тез. докл. V Региональных Менделеевских чтений. Тверь: ТвГУ. – 2009. – С. 29.
40. Папулова, Д.Р. Энергии связей и межъядерные расстояния в двухатомных молекулах / Д.Р. Папулова, М.Г. Виноградова // Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер. «Химия» – 2009. – № 39. – Вып. 9. – С. 59-64.
41. Папулова, Д.Р. Энергии связей отдельных видов в замещенных этана / Д.Р. Папулова // Тез. докл. Обл. науч.-технич. конф. молодых ученых “Физика, химия и новые технологии” (в рамках XVII Региональных Каргинских чтений). Тверь: ТвГУ. – 2010. – С. 68.
42. Папулова, Д.Р. Энергия химических связей / Д.Р. Папулова, М.Г. Виноградова, А.И. Павлова // Тез. докл. VI Региональных Менделеевских чтений. Тверь: ТвГУ. – 2010. – С. 34-35.
43. Виноградова, М.Г. Прочность химических связей в элементоорганических соединениях / М.Г. Виноградова, Д.Р. Папулова, О.А. Мальчевская // Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер. «Химия». – 2010. – № 13. – Вып. 10. – С. 69-74.
44. Виноградова, М.Г. Расчетные методы в термохимической кинетике радикальных реакций / М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов, Д.Р. Папулова, М.Н. Салтыкова // Труды региональных конкурсов научных проектов в области фундаментальных и гуманитарных исследований. Тверь: Изд-во М. Батасовой. – 2010. – С. 12-19.
45. Папулова, Д.Р. Энергии разрыва связей в галогензамещенных метана / Д.Р. Папулова, М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов // Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер. «Химия» – 2011. № 25. Вып. 11 – С. 19-26.

Технический редактор А.В. Жильцов
Подписано в печать 02. 03. 2012. Формат 60x84 1/16.
Бумага типографская. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,3 Тираж 100 экз. Заказ № 90. .
Тверской государственной университет.
Редакционно-издательское управление.
Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.
Тел. РИУ: (4822)356063.