

Член-корреспондент АН СССР Б. В. НЕКРАСОВ

ОБЩИЙ ВИД УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ЭНЕРГИИ ВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

В одной из предыдущих работ (1) для энергий валентных связей было предложено уравнение общего вида

$$\mathcal{E}_{AB} = K^k(E_{AB} + E_{BA}) - K^e(\delta_A \cdot \delta_B),$$

где \mathcal{E}_{AB} — энергия связи А — В, E_{AB} и E_{BA} — значения динамического электросродства обоих атомов, δ_A и δ_B их формальные эффективные заряды, а K^k и K^e — ковалентный и электростатический коэффициенты соответственно. Приложимость такого уравнения была показана на примере молекул предельных углеводородов.

Наличие в уравнении суммы значений электросродства (или, что по существу то же — их среднеарифметического) имело тот принципиальный недостаток, что давало бы конечное значение ковалентной части энергии связи даже в том случае, если бы E_{AB} или E_{BA} равнялось нулю. От этого недостатка уравнение освобождается, если среднеарифметическое значение заменяется среднегеометрическим — $(E_{AB} \cdot E_{BA})^{1/2}$. При такой замене общее уравнение для энергий валентных связей в развернутой форме приобретает вид

$$\mathcal{E}_{AB} = K^k(E_{AB} \cdot E_{BA})^{1/2} - 332 \frac{\delta_A \delta_B}{\tau_{AB} d_{AB}} \text{ ккал/моль},$$

где d_{AB} — ядерное расстояние, а τ_{AB} — характерный для данной валентной связи фактор рассеивания (заменяющий диэлектрическую проницаемость макроскопических систем).

Так как уравнение ориентировано на целочисленные (1—3) кратности связей и стандартные для последних ядерные расстояния, оно является приближенным. Уточнение его путем учета характерных для отдельных молекул небольших изменений порядков связей и ядерных расстояний в принципе не представляет трудностей. Однако из-за отсутствия достаточно точных и надежных данных для сколько-нибудь обширного набора соединений того или иного класса такое уточнение в настоящее время вряд ли целесообразно.

Применительно к предельным углеводородам при $d_{CH} = 1,10 \text{ \AA}$, $d_{CC} = 1,54 \text{ \AA}$, $\tau = 3,1$ и обратном распределении с $\alpha = 2/3$ расчетные уравнения приобретают вид:

$$\mathcal{E}_{CH} = 88,3(E_{CH} \cdot E_H)^{1/2} - 97\delta_H\delta_C \text{ ккал/моль},$$

$$\mathcal{E}_{CC} = 71,6(E_{C_{xy}} \cdot E_{C_{yx}})^{1/2} - 70\delta_{C_x}\delta_{C_y} \text{ ккал/моль}.$$

Результаты суммирования рассчитанных по ним энергий связей (Σ) сопоставлены ниже с опытными значениями атомных теплот образования (ΔH_a^0) простейших предельных углеводородов (ккал/мол):

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	HC(CH ₃) ₃	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₄
Σ	397,1	674,7	954,9	1234,8	1236,6	1514,9	1516,9	1519,5
ΔH_a^0	397,2	674,6	954,3	1234,8	1236,8	1514,7	1516,6	1519,4
Δ	-0,1	0,1	0,6	0,0	-0,2	0,2	0,3	0,1

Как видно из приведенных данных согласие рассчитанных и экспериментальных величин даже несколько лучше достигавшегося ранее (1).

Столь же хорошие результаты дает замена сумм электросродства их среднегеометрическим значением и при расчете средних длин углерод-углеродных связей (2), где используемое уравнение приобретает вид:

$$\delta_{CC}(\text{Å}) = 1,637 / \rho^{1/6} (E_{C_1} \cdot E_{C_2})^{1/2}.$$

В обоих случаях возможность замены среднеарифметического значения среднегеометрическим обусловлена тем, что числовое различие между $1/2(A+B)$ и $(A \cdot B)^{1/2}$ резко проявляется лишь при очень отличающихся друг от друга величинах A и B.

Поступило
24 XI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. В. Некрасов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, № 10, 2191. ² Б. В. Некрасов, ДАН, 189, № 4, 783 (1969).