

В. М. ТАТЕВСКИЙ, КУАК ДАНГ ЧЕУ

О РАСЧЕТЕ ТЕНЗОРНЫХ СВОЙСТВ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 22 VI 1971)

Настоящая работа посвящается проблеме вычисления тензорного эллипсоида сложной системы на примере алканов, исходя из определенного числа тензорных эллипсоидов ее составных связей, которые могут быть ориентированы в пространстве произвольным образом. Эта задача охватывает определение молекулярных тензоров как электрической поляризуемости, так и магнитной восприимчивости на основе аддитивности тензоров составных связей; при этом все химические связи рассматриваются в свете представлений о типах, подтипах (видах) связей ⁽¹⁻³⁾.

Мы приписываем каждой связи индивидуальный эллипсоид с осями a_x^l, a_y^l, a_z^l . В общем случае величины a_x^l, a_y^l, a_z^l не равны. Предположим, что ось a_z^l направлена по линии, соединяющей два ядра связанных атомов. Будем считать эквивалентными эллипсоиды связей, принадлежащих к определенному подтипу (виду), в связанной с ними системе координат независимо от того, в какой молекуле находится эта связь.

Как было показано ⁽⁴⁾, тензор молекулы в общем случае может быть представлен в виде

$$T_M = \sum_l (a_l \cdot E + \beta_l \cdot A_l + \gamma_l \cdot B_l); \quad (1)$$

$$a_l = 1/3 (a_x^l + a_y^l + a_z^l), \quad (2)$$

$$\beta_l = 1/6 (2a_z^l - a_x^l - a_y^l), \quad (3)$$

$$\gamma_l = 1/2 (a_y^l - a_x^l); \quad (4)$$

E — единичная матрица третьего порядка, A_l, B_l — матрицы, характеризующие пространственное расположение связей l относительно выбранной внешней системы координат $OXYZ$.

При рассмотрении задач, связанных с расчетом тензора молекулярной поляризуемости и магнитной восприимчивости алканов, будем предполагать, что их связи обладают аксиальной симметрией, т. е.

$$a_x^l = a_y^l. \quad (5)$$

В таком случае, выражение для молекулярного тензора будет иметь следующий вид:

$$T_M = \sum_l a_l \cdot E + \sum_l \beta_l \cdot A_l; \quad (6)$$

$$a_l = 1/3 (2a_x^l + a_z^l), \quad (7)$$

$$\beta_l = 1/3 (a_z^l - a_x^l). \quad (8)$$

Первое слагаемое правой части уравнения (6) не зависит от пространственного положения связей l , оно представляет изотропную часть тензора молекулы; второе слагаемое содержит матрицы A_l , зависящие от направления связей относительно внешней фиксированной системы координат

ОХУZ. Оно составляет анизотропную часть молекулярного тензора соединений рассматриваемого класса.

Из уравнения (6) видно, что изотропная часть молекулярного тензора содержит сумму средней поляризуемости (магнитной восприимчивости) составных связей, которая, согласно принципу аддитивности, представляет среднюю молекулярную поляризуемость (восприимчивость). При вычислении указанных величин используем предложенный ранее одним из авторов ⁽³⁾ метод расчета скалярных физико-химических свойств углеводородов, т. е. будем рассматривать среднюю молекулярную поляризуемость или магнитную восприимчивость алканов как сумму вкладов соответствующего свойства от фрагментов связи $C_i - C_j$, каждый из которых содержит одну связь $C_i - C_j$, $(4 - i) / i$ и $(4 - j) / j$ связей $C_i - H$ и $C_j - H$ соответственно, т. е.

$$\bar{T}_M = \sum_l \alpha_l = \sum_{\substack{i, j \\ i \leq j}} n_{ij} a_{ij}, \quad (9)$$

$$a_{ij} = \alpha_{C_i - C_j} + \frac{4 - i}{i} \alpha_{C_i - H} + \frac{4 - j}{j} \alpha_{C_j - H}; \quad (10)$$

n_{ij} — число связей $C_i - C_j$ различных видов в молекуле.

Следовательно, выражение для изотропной части молекулярного тензора будет иметь вид

$$\sum_l \alpha_l \cdot E = \sum_{\substack{i, j \\ i \leq j}} n_{ij} a_{ij} E. \quad (11)$$

Далее, как было сделано выше с изотропной частью молекулярного тензора, будем рассматривать его анизотропную часть как сумму вкладов от составных фрагментов связей $C_i - C_j$ в молекуле. Однако проблема осложняется присутствием матриц A_l в анизотропной части молекулярного тензора.

При вычислении матриц A_l мы рассматривали их как функции эйлеровых углов, образуемых отдельными связями молекулы с осями выбранной внешней системы координат *ОХУZ*. Для иллюстрации сказанного на рис. 1 в ⁽⁵⁾ было показано расположение набора из четырех связей структурного звена алканов в алмазной решетке относительно пространственно фиксированной системы координат *ОХУZ*, а также их проекции на плоскости *ХУ*. При этом был получен набор матриц:

$$\begin{aligned} A_1 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & -\sqrt{2} \\ 0 & -1 & 0 \\ -\sqrt{2} & 0 & 0 \end{pmatrix}, & A_2 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & -1 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ A_3 &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\sqrt{2} \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}, & A_4 &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}; \end{aligned} \quad (12)$$

матрицы $A_{h, h'}, h, h' = 1, 2$ и $A_{v, v'}, v, v' = 3, 4$ характеризуют пространственное расположение связей, проекции которых на плоскости *ХУ* расположены горизонтально (по оси *ОХ*) и вертикально (по оси *ОУ*) соответственно.

Из выражений (12) можно убедиться, что

$$\sum_l A_l = 0 \text{ или } A_l = - \sum_{k \neq l} A_k, \quad k, l = 1, 2, 3, 4. \quad (13)$$

Для простоты при вычислении анизотропной части молекулярного тензора рассмотрим вклады γ_i , внесенные в нее от структурных звеньев, в центре которых находится атом углерода C_i ($i = 1, 2, 3$). На рис. 1а — в представлены проекции связей структурных звеньев C_1 , C_2 и C_3 соответственно на плоскости *ХУ*.

Из рис. 1а видно, что вклад, внесенный структурным звеном C_1 , будет

$$\gamma_1 = \beta_{C_1-H}(A_{h'} + A_v + A_{v'}) + \beta_{C_1-C_k} \cdot A_h = (\beta_{C_1-C_k} - \beta_{C_1-H}) \cdot A_h, \quad (14)$$

в силу уравнения (13).

Аналогичным образом из рис. 1б получаем

$$\gamma_2 = \beta_{C_2-H}(A_{v'} + A_{h'}) + \beta_{C_2-C_k} A_h + \beta_{C_2-C_l} A_v. \quad (15)$$

Добавим к выражению (15) такой член, чтобы сумма матриц в скобке была равна нулю, например,

$$\beta_{C_2-H}(A_h + A_{h'} + A_v + A_v).$$

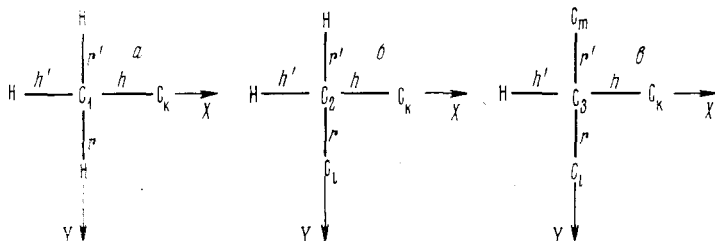


Рис. 1. Проекция связей структурных звеньев C_1, C_2, C_3 на выбранной плоскости XY . h, h', r, r' (соответствуют v, v' в тексте) указывают матрицы, определяемые пространственным положением соответствующих связей относительно выбранной внешней системы координат $OXYZ$

Тогда можно преобразовать выражение (15) к виду

$$\gamma_2 = (\beta_{C_2-C_k} - \beta_{C_2-H}) \cdot A_h + (\beta_{C_2-C_l} - \beta_{C_2-H}) \cdot A_v. \quad (16)$$

Далее, из рис. 1в видно, что

$$\gamma_3 = \beta_{C_3-C_k} \cdot A_h + \beta_{C_3-C_l} \cdot A_v + \beta_{C_3-C_m} \cdot A_{v'} + \beta_{C_3-H} \cdot A_{h'}. \quad (17)$$

Преобразуем выражение (17) аналогично (15); именно, добавим к (17)

$$2\beta_{C_3-H}(A_h + A_{h'} + A_v + A_{v'}).$$

Тогда (17) можно переписать в виде

$$\gamma_3 = (\beta_{C_3-C_k} - \beta_{C_3-H}) \cdot A_h + (\beta_{C_3-C_l} - \beta_{C_3-H}) \cdot A_v + (\beta_{C_3-C_m} - \beta_{C_3-H}) \cdot A_{v'}.$$

Анализируя (14), (16), (18) для вкладов $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$, внесенных структурными звеньями C_1, C_2, C_3 соответственно, заметим, что каждые $(4-i)/i$ связей C_i-H вносят в анизотропную часть тензора данного структурного фрагмента связи C_i-C_j вклад

$$-\beta_{C_i-H} \cdot A_{ij},$$

где матрица A_{ij} характеризует пространственное расположение самой связи C_i-C_j данного фрагмента относительно выбранной внешней системы координат $OXYZ$.

Также можно показать, что каждые $(4-j)/j$ связей C_j-H вносят в анизотропную часть молекулярного тензора вклад $-\beta_{C_j-H} \cdot A_{ij}$.

Таким образом, каждый структурный фрагмент, содержащий одну связь C_i-C_j , $(4-i)/i$ и $(4-j)/j$ связей C_i-H, C_j-H , вносит в анизотропную часть молекулярного тензора вклад

$$(\beta_{C_i-C_j} - \beta_{C_i-H} - \beta_{C_j-H}) \cdot A_{ij} = b_{ij} \cdot A_{ij}, \quad (19)$$

где

$$b_{ij} = \beta_{C_i-C_j} - \beta_{C_i-H} - \beta_{C_j-H}. \quad (20)$$

Если число структурных фрагментов связей вида C_i-C_j в молекуле равно n_{ij} , тогда общее выражение для анизотропной части молекулярного тензора будет

$$\sum_l \beta_l \cdot A_l = \sum_{\substack{i, j \\ i \geq j}} n_{ij} b_{ij} \cdot A_{ij}. \quad (21)$$

Теперь, подставляя выражения (9) и (21) для изотропной и анизотропной частей в уравнение (6), получим окончательную формулу для молекулярного тензора алканов определенной пространственной структуры в виде

$$T_M = \sum_l \alpha_l \cdot E + \sum_l \beta_l \cdot A_l = \sum_{\substack{i, j \\ i \leq j}} n_{ij} (a_{ij} \cdot E + b_{ij} \cdot A_{ij}). \quad (22)$$

Если принять обозначение

$$T_{ij} = a_{ij} \cdot E + b_{ij} \cdot A_{ij}, \quad (23)$$

уравнение (22) можно переписать в виде

$$T_M = \sum_{\substack{i, j \\ i \leq j}} n_{ij} \cdot T_{ij}. \quad (24)$$

Выражение (24) для молекулярного тензора по форме является идентичным выведенной ранее одним из авторов ⁽²⁾ формулой для расчета скалярных физико-химических свойств алканов. Из выражения (24) можно получить общее выражение для расчета анизотропии молекулярного тензора соединений рассматриваемого класса, которое позволяет учитывать как разновидности составных связей, так и эффект внутреннего вращения атомных групп вокруг связей C—C.

Следует отметить, что постоянные a_{ij} могут быть определены из экспериментальных данных по исследованию молекулярной рефракции ⁽²⁾ или магнитной восприимчивости ⁽⁶⁾; а постоянные b_{ij} — из измерений, например, деполяризации релеевского рассеяния или анизотропии магнитной восприимчивости соединений рассматриваемого класса.

Авторы выражают глубокую благодарность Е. Г. Трещовой за помощь при выполнении работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Татевский, ДАН, **74**, 287; 75, 819 (1950). ² В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, М., 1953. ³ V. M. Tatevsky, S. S. Jarovoi, Rules and Methods for Calculating of Physica Chemical Properties of Paraffinic Hydrocarbons, N. Z., 1961, XI. ⁴ Куак Данг Чеу, ДАН, **196**, 1137 (1971). ⁵ Куак Данг Чеу, ЖФХ, **46**, № 5 (1971). ⁶ Куак Данг Чеу, Вести. Моск. унив., Химия, **12**, № 4 (1971).