ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XLVIII 1974 № 2

УДК 536.7

ПРИБЛИЖЕННЫЙ СПОСОБ НАХОЖДЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ИЗОТОПНЫХ ФАКТОРОВ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДА

Э. М. Галимов

Предложен способ приближенного вычисления β-факторов соединений углерода путем суммирования величин, названных автором «изотопическими числами связей». Указаны конкретные величины этих чисел для различных типов химических связей, образуемых атомом углерода при 300° К. Сопоставление величин β-факторов, рассчитанных через колебательные частоты изотопных форм с применением ЭВМ и полученных предложенным способом, показывает удовлетворительную сходимость. На основе предложенного метода с известным приближением можно рассчитывать любые, как угодно сложные соединения, в том числе и такие, для которых не может быть пока решена колебательная задача.

Фракционирование изотопов в химических реакциях оценивается коэффициентом разделения изотопов, величина которого для состояния равновесия изотопного обмена может быть определена расчетным путем через термодинамические изотопные факторы (β-факторы) соединений, образующих обменную систему [1]. Известный метод расчета β-фактора (или отношения статсумм изотопных форм [2]) основан на нахождении колебательных частот изотопных разновидностей молекулы путем решения уравнения ее движения и требует, особенно при исследовании многоатомных соединений, больших затрат квалифицированного труда и машинного времени ЭВМ. В ряде случаев вообще невозможно получить надежные значения β-факторов, например если отсутствуют или неполны сведения о колебательном спектре исследуемого соединения.

В данной работе предложен метод приближенного вычисления β-факторов с использованием числовых операторов, названных нами «изотопическими числами связей».

Известно, что при расчете колебательных частот молекул весьма полезным оказывается принцип перенесения силовых постоянных. Колебательные частоты данного соединения, рассчитанные с использованием силовых постоянных, определенных для аналогичного типа взаимодействия в других соединениях, как правило, оказываются в удовлетворительном согласии с экспериментально наблюдаемыми частотами.

В связи с этим возникает вопрос: нельзя ли величину β-фактора представить как некоторую комбинацию числовых величин, каждая из которых характеризует определенный тип связи и с одинаковым значением входит в β-факторы тех соединений, которые включают данный тип связи? Подобная величина означала бы не что иное, как конечный результат всей суммы математических преобразований, совершаемых над некоторой совокупностью динамических и кинематических элементов матриц векового уравнения, которые для одного и того же типа связи практически в неизменном виде включаются в исходную информацию, но для каждого соединения вновь проходят весь цикл решения вплоть до получения величины β-фактора.

Можно показать, что такой подход действительно уместен.

Общее выражение для β-фактора имеет вид

$$\beta = \prod_{i}^{3N-6} \frac{\nu_i^* \exp(-h\nu_i^*/2kT)\,[1-\exp(-h\nu_i/kT)]}{\nu_i \exp(-h\nu_i/2kT)\,[1-\exp(-h\nu_i^*/kT)]}, \qquad (1)$$

где ν_i и ν_i^* — колебательные частоты изотопных форм (индекс * относится к молекуле, содержащей тяжелый изотоп), h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, °К; N — число атомов в молекуле.

Введя обозначения $a=hc/2kT$ (c — скорость света) и переходя к частотам, выраженным в обратных сантиметрах $\tilde{\nu}_i$ (волновым числам), будем иметь

$$\beta = \prod_{i}^{n} \frac{\tilde{\nu}_i^* (e^{a\tilde{\nu}_i} - e^{-a\tilde{\nu}_i})}{\tilde{\nu}_i (e^{a\tilde{\nu}_i^*} - e^{-a\tilde{\nu}_i^*})}. \qquad (2)$$

При T=const, a — величина постоянная и для 300° К $a=2{,}4\cdot 10^{-3}$ см. Так как в большинстве случаев колебательные частоты равны $\sim 10^3$ см$^{-1}$, величиной $e^{-a\nu_i}$ можно пренебречь по сравнению с $e^{a\nu_i}$. Частоты изотопно-замещенной формы меньше, чем основной: $\tilde{\nu}_i > \tilde{\nu}_i^*$ или $\tilde{\nu}_i^* = \tilde{\nu}_i - \Delta\tilde{\nu}_i$. Принимая это во внимание, приведем выражение (2) к виду

$$\beta \simeq \prod \frac{\tilde{\nu}_i^*}{\tilde{\nu}_i} e^{a\Delta\tilde{\nu}_i}. \qquad (3)$$

Представим экспоненту в правой части (3) в виде ряда:

$$1 + \frac{a\Delta\tilde{\nu}_i}{1!} + \frac{(a\Delta\tilde{\nu}_i)^2}{2!} \ldots$$

и, учитывая, что $a\Delta\tilde{\nu}_i \ll 1$, ограничимся первыми двумя членами ряда:

$$\beta \simeq \prod_{i}^{n} \frac{\tilde{\nu}_i^*}{\tilde{\nu}_i}(1+a\Delta\tilde{\nu}_i) \simeq \left(1+a\sum_{i}^{n} a\Delta\tilde{\nu}_i\right) \prod_{i}^{n} \frac{\tilde{\nu}_i^*}{\tilde{\nu}_i}. \qquad (4)$$

Вековое уравнение, описывающее колебательное движение молекулы, в матричной записи имет вид

$$|GF-\lambda| = 0, \qquad (5)$$

где G — матрица кинематических элементов, F — матрица силовых постоянных, λ — корни уравнения.

Сумма корней λ_i равна следу (сумме диагональных элементов) матрицы векового уравнения

$$\sum_{i}^{n} \lambda_i = \mathrm{Spur}(GF).$$

Диагональный элемент $\{GF\}_{ii}$ матрицы GF может быть представлен через элементы G и F матриц следующим образом:

$$\{GF\}_{ii} = \sum_{i}^{n} \{G\}_{ik}\{R\}_{ki},$$

отсюда

$$\sum_{i}^{n} \lambda_i = \sum_{i}^{n} \{GF\}_{ii} = \sum_{i}^{n}\sum_{k}^{n} \{G\}_{ik}\{F\}_{ki}. \qquad (6)$$

Аналогичное выражение имеет место для корней λ_i^* — изотопно-замещенной формы. Принимая во внимание, что элементы F-матрицы, т. е. силовые постоянные для изотопных форм молекул, одинаковы, получим для разности корней

$$\sum_i^n \Delta\lambda_i = \sum_{i,k}^n [\{G\}_{ik} - \{G^*\}_{ik}]\{F\}_{ki}. \tag{7}$$

С достаточно хорошим приближением сумму в правой части выражения (7) можно представить в виде подсумм, каждая из которых содержит элементы $\{F\}$ и $\{G\}$, отвечающие некоторой связи в составе данного соединения:

$$\sum_i^n \Delta\lambda_i = \sum_{i,m} [\{G\}_{im} - \{G^*\}_{im}]\{F\}_{mi} + \sum_{i,l} [\{G\}_{il} - \{G^*\}_{il}]\{F\}_{li} + \dots , \tag{8}$$

здесь индексы $m, l \dots$ сответствуют номерам координат, относящихся к различным связям. Вводя обозначение L_j' для сумм в правой части выражения (8), перепишем его в более компактном виде:

$$\sum_i^n \Delta\lambda_i = \sum_j^m L_j', \tag{9}$$

где m — теперь число связей в молекуле, j — индекс связи.

Если силовые постоянные выражены в $см^{-2}$, то корни векового уравнения равны квадратам соответствующих частот: $\lambda_i = \bar{\nu}_i^2$, а так как $\Delta\lambda \ll \lambda$, то $\Delta\lambda_i = 2\Delta\bar{\nu}_i$, следовательно,

$$\sum_i^n \Delta\bar{\nu}_i = \frac{1}{2}\sum_i^n \Delta\lambda_i = \frac{1}{2}\sum_j^m L_j'. \tag{10}$$

Произведение корней векового уравнения равно детерминанту GF: $\prod \lambda_i = \mathrm{Det}\, GF$; то же самое для изотопно-замещенной формы. Причем элементы F-матриц в обоих случаях равны. Отсюда

$$\prod_i^n \frac{\bar{\nu}_i^*}{\bar{\nu}_i} = \left(\frac{\mathrm{Det}\, G^*}{\mathrm{Det}\, G}\right)^{1/2}. \tag{11}$$

Отношение детерминантов всегда меньше единицы, причем мало отличается от единицы. Поэтому его можно представить в виде $1-d$. Учитывая это и подставляя (10) и (11) в выражение (4), получим

$$\beta \simeq \left(1 - \frac{d}{2}\right)\left(1 + \frac{a}{2}\sum_i^m L_j'\right). \tag{12}$$

Обе скобки в правой части близки к единице. Вводя обозначения $\frac{a}{2}L_j' = L_j$ и $-\frac{d}{2} = \Delta$, получим

$$\beta \simeq 1 + \sum_j^m L_j + \Delta. \tag{13}$$

Таким образом, β-фактор в некотором приближении оказывается возможным выразить через сумму чисел L_j, значение которых определяется ха-

Сопоставление значений β-факторов изотопных форм соединений углерода, рассчитанных на ЭВМ путем решения спектральной задачи, и β *-факторов, полученных методом изотопических чисел связей, для 300° К

Соединение	β	β *	$\overset{\Delta}{=}$ β — β *
Двуокись углерода $^{13}CO_2$	1,191 [2]	1,192	—0,001
Окись углерода ^{13}CO	1,097 [2]	1,096	0,001
Карбонат-ион $^{13}CO_3^{2-}$	1,205 [2]	1,206	—0,001
Цианистый водород $H^{13}CN$	1,120 [2]	1,120	0,000
Циан $^{13}CN^-$	1,088 [2]	1,091	—0,003
Метан $^{13}CH_4$	1,122 [2]	1,114	0,008
	1,114 [3]	1,114	0,000
Этан $(^{13}CH_3)_2$	1,132 [3]	1,132	0,000
Пропан $(CH_3)_2{}^{13}CH_2$	1,149 [3]	1,149	0,000
$(^{13}CH_3)_2CH_2$	1,133 [3]	1,132	0,001
Бутан $(CH_3)_2(^{13}CH_2)_2$	1,151 [3]	1,149	0,002
$(^{13}CH_3)_2(CH_2)_2$	1,133 [3]	1,132	0,001
Пентан $(CH_3)_2(CH_2)_2{}^{13}CH_2$	1,152 [3]	1,149	0,003
$(CH_3)_2(^{13}CH_2)_2CH_2$	1,151 [3]	1,149	0,002
$(^{13}CH_3)_2(CH_2)_2CH_2$	1,133 [3]	1,132	0,001
Бензол $(^{13}CH)_6$	1,153 [3]	1,153	0,000
Толуол $(^{13}CH)_5CCH_3$	1,154 [3]	1,153	0,001
$(CH)_5{}^{13}CCH_3$	1,168 [3]	1,170	—0,002
$(CH)_5{}^{13}CH_3$	1,129 [3]	1,131	—0,002
Циклогексан $(^{13}CH_2)_6$	1,154 [3]	1,149	0,005
Метиламин $NH_2{}^{13}CH_3$	1,136 [3]	1,137	—0,001
Метиловый спирт $^{13}CH_3OH$	1,135 [3]	1,140	—0,005
Уксусная кислота $^{13}CH_3COOH$	1,138 [3]	1,132	0,006
$CH_3{}^{13}COOH$	1,218 [3]	1,197	0,021
Монохлоруксусная кислота $CCl^{13}COOH$	1,177 [4]	1,197	—0,020
Уксусный альдегид $^{13}CH_3CHO$	1,236 [3]	1,170	0,066
	1,160 [4]	1,170	—0,010
$CH_3{}^{13}CHO$	1,131 [3]	1,132	—0,001
	1,141 [4]	1,132	0,010
Пропинал $H^{13}C{\equiv}C—CHO$	1,117 [4]	1,116	0,001
$HC{\equiv}{}^{13}C—CHO$	1,116 [4]	1,133	—0,017
$HC{\equiv}C—{}^{13}CHO$	1,170 [4]	1,170	0,000
Муравьиная кислота $H^{13}COOH$	1,197 [4]	1,180	0,017
Формилфлюорит $H^{13}COF$	1,186 [4]	1,181	0,005
Графит $(^{13}C_4)$	1,179 [5]	1,184	—0,005
Алмаз $(^{13}C_4)$	1,179 [2]	1,184	—0,005
Четыреххлористый углерод $^{13}CF_4$	1,186 [4]	1,181	0,005

рактером соответствующих типов связей, образующих данное соединение. Эти величины при 300° К имеют следующие значения для различных типов химических связей, образуемых атомом углерода:

Связь	C—H	C—C	C—N	C—O	C—F	C=C	C=O	C=N	C≡C	C≡N
L_j	0,0285	0,046	0,052	0,055	0,056	0,078	0,096	0,082	0,088	0,091

В таблице сопоставлены величины β-факторов соединений углерода, рассчитанные через колебательные частоты изотопных форм с величинами, полученными путем сложения изотопических чисел связей по формуле $\beta^*=1+\Sigma L_j$ (без учета Δ). Видно, что для большинства соединений имеется вполне удовлетворительное согласие.

Возможность достижения результата столь простыми средствами может показаться неожиданной, учитывая ту тщательность, с которой обычно приходится подбирать силовые постоянные (практически колебательную задачу на ЭВМ приходится решать десятки раз с разными вариантами силового поля) для достижения удовлетворительного совпадения расчетного и экспериментального колебательных спектров и, следовательно, получения более или менее надежного значения β-фактора.

Объяснение, очевидно, состоит в том, что положенный в основу предлагаемого метода принцип определяющий роли типов химических связей и аддитивного учета их вкладов имеет более глубокий физический смысл, чем это до сих пор считалось. Существенно, что одна и та же система изотопических чисел связей описывает β-факторы как органических, так и неорганических соединений, как простых, так и сложных многоатомных молекул.

Следует подчеркнуть, что приведенные в таблице величины β-факторов получены суммированием только изотопических чисел связей без учета члена Δ в выражении (13). Величины Δ можно рассматривать как структурные поправки, однако для большинства случаев, указанных в таблице, они малы, т. е. величина β-фактора в первую очередь определяется характером химических связей в соединении и в гораздо меньшей степени его строением. Несколько больше величина расхождения Δ для соединений, содержащих функциональные группы. Возможно, в этом случае особенности строения соединений играют большую роль, но указанное расхождение может объясняться также недостаточной надежностью величин β-факторов, рассчитанных через колебательные частоты (ср., например, данные разных авторов для уксусного альдегида; таблица).

Очевидно, что на основе предлагаемого метода можно безгранично расширить список соединений углерода, для которых становится известной величина термодинамического изотопного фактора, включая сложные органические соединения. При этом трудоемкую и не всегда осуществимую операцию, каковой является решение колебательной задачи и расчет β-фактора, удается свести к элементарной операции сложения нескольких числовых величин.

Однако еще предстоит работа по уточнению изотопических чисел связей, определению структурных поправок и проверке действительной универсальности метода.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности им. И. М. Губкина

Поступила
19.X.1972

ЛИТЕРАТУРА

1. *Э. М. Галимов*, Ж. физ. химии, 45, 1187, 1971.
2. *H. C. Urey*, Res. Chem. Progr., 9, 69, 1948.
3. *Э. М. Галимов, А. А. Ивлев*, Ж. физ. химии, 47, 2707, 2708, 2787, 1973.
4. *H. Johansen*, Z. Phys. Chem. B, 227, 305, 1964.
5. *Y. Bottinga*, Geochim. et cosmochim. acta, 33, 49, 1969.