



° ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕФРАКЦИЙ  
УГЛЕРОД - УГЛЕРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

(Тема диссертационного исследования: Метод аддитивности молярной рефракции)

Выполнил: аспирант Гладченко Д. В.

Научный руководитель:

д.ф.-м.н. профессор Путинцев Н. М.

*г. Мурманск, ФГБОУ ВПО «Мурманский государственный технический университет», кафедра «Химия»*

## **Цель работы:**

- Рассчитаны значения молекулярных рефракций углерод-углеродных связей при 20 градусах Цельсия.

## **Метод исследования:**

- Теоретический

Рефрактометрический метод исследования характеристик вещества в настоящее время в основном базируется на формуле Лорентц – Лоренца:

$$R_M = \frac{(n_V^2 - 1) M}{(n_V^2 + 2) \rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \alpha_{эл} \quad (1)$$

$R_M$  - молекулярная рефракция исследуемого вещества,  $n_V$  - абсолютный показатель преломления вещества на частоте  $\nu$ ,  $\alpha_{эл}$  - среднее значение электронной поляризуемости молекулы данного вещества,  $\rho$  - плотность вещества,  $N_A$  - число Авогадро ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>),  $M$  - молярная масса,  $\varepsilon_0 = 8,95419 \cdot 10^{-12}$  Ф/м.

Функция Ньютона – Лапласа (предложена Ньютоном, математически обоснована Лапласом):

$$r = \frac{(n_V^2 - 1)}{\rho}$$

В работах по теории поляризации молекулярных систем, молекулярная рефракция вещества определяться из выражения

$$R_M = (n_V^2 - 1) \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha_{эл} \quad (2)$$

Это вырожение соответствует функции Ньютона – Лапласа, а не Лорентц – Лоренца

# Актуальность разработанного метода расчёта молекулярной рефракции:

Повышение точности измерений показателя преломления и плотности вещества показало, что удельная или молекулярная рефракция Лорентц - Лоренца также не является константой.

## Особенность предлагаемого расчета

В настоящей работе разрабатывается рефрактометрический метод аддитивности, базирующийся на определении химических связей.

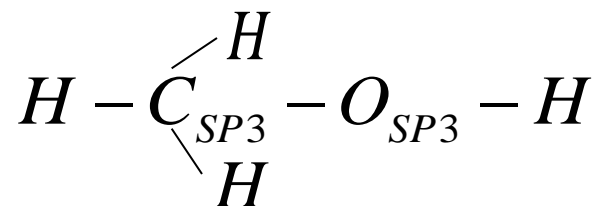
$$R_M = \sum_i^n R_{M_{св}} (X - Y)$$

# Алгоритм расчета молекулярных рефракций химических

связей независимым методом:  $R_M = (n_V^2 - 1) \frac{M}{\rho}$ ;  $R_M = \sum_{i=1}^n R_{MX\text{ св}}$

- Находим структурную формулу интересующего нас вещества (например метанол -  $CH_3OH$ )

- Считаем имеющиеся связи:



$(C_{sp^3} - H) - 3 \text{ связи}, (C_{sp^3} - O_{sp^3}) - 1 \text{ связь}, (O_{sp^3} - H) - 1 \text{ связь}$

- $R_M = \sum_{i=1}^5 R_{MX\text{ св}} = 3R_{M_{CB}} (C_{sp^3} - H) + R_{M_{CB}} (O_{sp^3} - H)$

$$+ R_{M_{CB}} (C_{sp^3} - O_{sp^3}) = (n_V^2 - 1) \frac{M}{\rho}$$

$$R_M = (1.38^2 - 1) \frac{40 \cdot 10^{-3} \text{ кг} / \text{ моль}}{790 \text{ кг} / \text{ м}^3} = 46 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{ моль}$$

- $46 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{ моль} = R_M (O_{sp^3} - H) + R_M (C_{sp^3} - O_{sp^3}) + 3R_M (C_{sp^3} - H)$

$R_M (O_{sp^3} - H)$  можно найти из данных по воде (H-O-H)

$$R_M = 2R_M (O_{sp^3} - H) = (n_V^2 - 1) \frac{M}{\rho}; R_M (O_{sp^3} - H) = 7,000 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{ моль}$$

# Молекулярная рефракция углерод-углеродных связей (С - С) при 20° С

Таблица 1

СВЯЗЬ	X <sub>i</sub>	R <sub>М</sub> <sup>20</sup> , 10 <sup>-6</sup> м <sup>3</sup> /моль	
		Настоящая работа	Рефракции по Фогелю
(C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> - C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> )	X <sub>3</sub>	7.516	R <sub>М</sub> (С - С) = 1.296
(C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> - C <sub>sp</sub> <sup>2</sup> )	X <sub>7</sub>	9.364	То же
(C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> - C <sub>sp</sub> )	X <sub>13</sub>	7.148	То же
(C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> - C <sub>ar</sub> )	X <sub>10</sub>	4.128	То же
(C <sub>sp</sub> <sup>2</sup> - C <sub>sp</sub> <sup>2</sup> )	X <sub>24</sub>	12.309	То же
(C <sub>sp</sub> <sup>2</sup> - C <sub>sp</sub> <sup>2</sup> )	X <sub>25</sub>	20.308	То же
(C <sub>sp</sub> <sup>2</sup> = C <sub>sp</sub> <sup>2</sup> )	X <sub>16</sub>	9.122	4.17
(C <sub>sp</sub> <sup>2</sup> - C <sub>sp</sub> )	X <sub>27</sub>	10.315	R <sub>М</sub> (С - С) = 1.296
(C <sub>sp</sub> <sup>2</sup> - C <sub>ar</sub> )	X <sub>14</sub>	11.414	То же
(C <sub>sp</sub> <sup>2</sup> = C <sub>sp</sub> )	X <sub>37</sub>	15.391	-
(C <sub>sp</sub> ≡ C <sub>sp</sub> )	X <sub>15</sub>	27.371	R <sub>М</sub> (С ≡ С): 5.87 (концевая), 6.24 (не концевая)
(C <sub>ar</sub> - C <sub>ar</sub> )	X <sub>8</sub>	18.160	2.688; 2.69
(C <sub>sp</sub> - C <sub>ar</sub> )	X <sub>30</sub>	9.986	R <sub>М</sub> (С - С) = 1.296
(C <sub>sp</sub> - C <sub>sp</sub> )	X <sub>32</sub>	15.069	R <sub>М</sub> (С - С) = 1.296

# Молекулярная рефракция связей углерода с другими атомами по Фогелю.

Таблица 2

Связь	$R_M^{*20}, 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{моль}$	Связь	$R_M^{*20}, 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{моль}$
(C – H)	1.676	(N – H)	1.76
(C – Cl)	6.51	(N - O)	2.43
(C – O), эфиры	1.54	(O - H), спирты	1.66
(C - O), ацетали	1.46	(O - H), кислоты	1.80
(C = O)	3.32	(C - C), циклопропан	1.50
(C = O), метилкетон	3.49	(C - C), циклобутан	1.38
(C – N)	1.57	(C - C), циклопентан	1.27
(C = N)	3.75	(C - F)	1.55
(C ≡ N)	4.82	(C - Br)	9.39

Для сравнения величин молярных рефракций, найденных из данных табл. 1 и табл. 2, рассчитаем значения молекулярной рефракции исследуемого вещества и занесем их в табл. 3



# Значения молекулярных рефракций.

Таблица 3

Вещество	Молекулярная рефракция, $10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$		$(n_D^2 + 2)$	$R_M^{20 \text{ экс}}$
	$R_M^{20 \text{ расч}}$	$R_M^{*20} \times (n_D^2 + 2)$		
$\text{CCl}_4$	$4R(C_{\text{sp}^3} - \text{Cl}) = 109.248$	107.601	4.132126	109.249
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$2R(C_{\text{sp}^3} - \text{H}) + 2R(C_{\text{sp}^3} - \text{Cl}) = 65.878$	65.950	4.028232	65.878
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$14R(C_{\text{sp}^3} - \text{H}) + 5R(C_{\text{sp}^3} - C_{\text{sp}^3}) = 116.358$	116.489	3.890240	116.358
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	$16(C_{\text{sp}^3} - \text{H}) + 6R(C_{\text{sp}^3} - C_{\text{sp}^3}) = 135.128$	135.792	3.925544	135.638
$\text{CH}_3\text{OH}$	$3R(C_{\text{sp}^3} - \text{H}) + R(C_{\text{sp}^3} - \text{O}) + R(\text{O} - \text{H}) = 31.052$	30.976	3.764646	30.971
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$5R(C_{\text{sp}^3} - \text{H}) + R(C_{\text{sp}^3} - \text{O}) + R(\text{O} - \text{H}) +$ $+R(C_{\text{sp}^3} - C_{\text{sp}^3}) = 49.822$	49.618	3.853492	49.822
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$10R(C_{\text{sp}^3} - \text{H}) + R(C_{\text{sp}^3} - C_{\text{sp}^3}) +$ $+2(C_{\text{sp}^3} - \text{O}) = 85.634$	85.904	3.829527	86.162
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	$10R(C_{\text{sp}^3} - \text{H}) + R(C_{\text{sp}^3} - C_{\text{sp}^3}) + 4(C_{\text{sp}^3} - \text{O}) = 92.450$	92.433	3.868142	92.029

Таблица 3

$C_3H_6O$	$6R(C_{sp^3}-H) + R(C_{sp^2}-O) + 2(C_{sp^3}-C_{sp^2}) = 62.073$	62.067	3.846039	62.201
$C_3H_5O_2$	$5R(C_{sp^3}-H) + R(C_{sp^3}-O) + R(O-H) +$ $+2R(C_{sp^3}-C_{sp^2}) + R(C_{sp^2}=O) = 70.617$	71.092	4.043470	71.416
$C_4H_4O_2$	$3R(C_{sp^3}-H) + R(C_{sp^3}-C_{sp^2}) + (C_{sp^2}-O) +$ $+R(O-H) + R(C_{sp^2}=O) = 50.854$	50.755	3.882110	50.472
$C_3H_6O_2$	$5R(C_{sp^3}-H) + R(C_{sp^3}-C_{sp^3}) + R(C_{sp^2}-O) +$ $+R(C_{sp^3}-C_{sp^2}) + R(C_{sp^2}=O) + R(O-H) = 69.624$	69.557	3.924879	69.070
$C_3H_6O_2$	$6R(C_{sp^3}-H) + R(C_{sp^3}-O) + R(C_{sp^2}-O) +$ $+2R(C_{sp^3}-C_{sp^2}) + R(C_{sp^2}=O) = 67.896$	67.789	3.853410	67.763
$C_4H_8O_2$	$7R(C_{sp^3}-H) + 2R(C_{sp^3}-C_{sp^3}) + R(C_{sp^3}-O) +$ $+R(C_{sp^2}-O) + R(C_{sp^2}=O) + R(C_{sp^2}-H) = 87.175$	87.308ац	3.895936	87.166
$C_3H_8O$	$7R(C_{sp^3}-H) + 2R(C_{sp^3}-C_{sp^3}) + R(C_{sp^3}-O) +$ $+R(O-H) = 68.592$	68.925	3.919776	68.783
$CH_2O_2$	$R(O-H) + R(C_{sp^2}-O) + R(C_{sp^2}=O) +$ $+R(C_{sp^2}-H) = 32.751$	32.698	3.880656	33.226
$\sum_1^{16} \Delta(R_M^{20\text{расч}} - R_M^{20\text{экс}}) = -0.650; \quad \sum_1^{16} \Delta(R_M^{*20\text{расч}} \times (n_D^2 + 2) - R_M^{20\text{экс}}) = -1.250$				

## **Выводы:**

Очевидно, что разрабатываемый нами метод аддитивности по химическим связям позволяет с небольшой погрешностью определять значения молекулярных рефракций исследуемых связей, и, следовательно, средние значения электронной поляризуемости молекул.

Спасибо за внимание.

