



1. Быков, А.Г. Физико-химические свойства растворов иодида лития в N-метилпирролидоне при 298,15 / А.Г. Быков, О.Ф. Ленина, А.Н. Новиков, В.А. Василёв // Успехи в химии и хим.технологии: сб. науч. тр. – 2005. – Т. XIX, № 3, С. 40.
2. Hoiland, H. Partial molal volumes and additivity of group partial molal volumes of alcohols in aqueous solution at 25 and 35°C / H. Hoiland, E. Vikingstad // Acta Chem. Scand. – 1976. – V. 30, № 3. – P. 182–185.
3. Hoiland, H. Partial molal volumes of alcohols in propylene carbonate at 25°C / H. Hoiland // J. Solut. Chem. – 1976. – V.5, №11. – P. 773–776.
4. Белоусов, В.П. Термодинамика водных растворов неэлектролитов / В.П. Белоусов, М.Ю. Панов. – Л.: Химия, 1983. – 264 с.
5. Новиков, А.Н. Термодинамические свойства и сольватация бромида, иодида и нитрата аммония в метилпирролидоне при 298,15 К / А.Н. Новиков, В.А. Василёв, О.Ф. Ленина // Ж. физ. химии. – 2007. – Т.81, №11. – С. 1947.
6. Marcus, Y. Standard Partial Molar Volumes of Electrolytes and Ions in Nonaqueous Solvents / Y. Marcus, G. Hefter // Chem. Rev. – 2004. – V.104, №7. – P. 3405–3452.
7. Лебедева, Е.Ю. Термодинамика ионной сольватации в разбавленных и концентрированных растворах 1–1 электролитов в диметилформамиде: автореф. дис. ...канд. хим. наук: 02.00.08 / Лебедева Е.Ю. – Иваново, 1998. – 15 с.
8. Крестов, Г.А. Проблемы химии растворов. Ионная сольватация / Г.А. Крестов, Н.П. Новоселов, И.С. Перельгин [и др]. – М.: Наука, 1987. – 320 с.
9. Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно-термодинамические аспекты / Под ред. А.М. Кутепова. – М.: Наука, 1998. – 247 с.
11. Marcus, Y. Electrostriction, Ion Solvation and Solvent Release on Ion Pairing / Y. Marcus // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V.109, №39. – P. 18541–18549.

УДК 544.18+544.182.24

И.В. Юрова, А.И. Ермаков

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

ПАРАМЕТР ОБЕСПЕЧЕННОСТИ ЭЛЕКТРОНА БАЗИСНЫМИ ФУНКЦИЯМИ КАК МЕРА ДЛЯ ОЦЕНКИ ШИРОТЫ И СБАЛАНСИРОВАННОСТИ БАЗИСНЫХ НАБОРОВ STO-3G И 6-31G** ПРИ РАСЧЕТЕ ВОДОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ВТОРОГО ПЕРИОДА

As a measure of width of a basic set (BS) for a concrete molecule it is offered to use the parameter defining quantity of functions, falling one electron. As shown calculations by method UHF/MP2, balance STO-3G and 6-31G ** basic sets depends not only on their type, but also and from the researched molecular system. With growth of parameter defining quantity of the functions falling a molecule, value of full energy of a relaxation of functions of basic sets, and also relative errors of calculation of some molecular properties tend to downturn.

В качестве меры широты базисного набора (БН) для конкретной молекулы предложено использовать параметр обеспеченности электрона базисными функциями. Расчетами UHF/MP2 показано, что сбалансированность БН STO-3G и 6-31G** зависит не только от их типа, но и от рассматриваемой молекулярной системы. Установлено, что, по мере увеличения параметра обеспеченности молекулы, значение полной энергии при релаксации функций базисных наборов, а также относительная ошибка расчета некоторых молекулярных свойств имеют тенденцию к понижению.



В настоящей работе изучена релаксация базисных функций (РБФ) базисных наборов STO-3G [1] и 6-31G** [2-6] при квантово-химических расчетах методом UHF/MP2 [7] в молекулах LiH, CH₄, NH₃, H₂O, HF. Экспонентные множители гауссовых функций и коэффициенты разложения по гауссовым примитивам базисных функций находились оптимизацией по критерию минимума полной энергии симплекс-методом и методом Розенброка.

Сбалансированность полученных базисных наборов оценивалась по изменению относительной ошибки расчета межатомных расстояний, энергий ионизации, частот колебательного спектра, энтальпий образования. Экспериментальные значения данных свойств были взяты из справочной литературы [8,9].

Для анализа сбалансированности данных БН введем параметр обеспеченности электрона базисными функциями:

$$f_e = \frac{N}{N_e},$$

где N – количество базисных функций, а N_e – количество электронов в рассматриваемой системе. Общепринятые базисные наборы содержат одинаковое число базисных функций для разных химических элементов одного и того же периода. Однако, количество электронов при этом изменяется. Поэтому введенная характеристика базисного набора зависит от типа молекулы.

Для молекулы можно также ввести параметр, характеризующий относительную обеспеченность базисными функциями атомов молекулы:

$$\theta_b = \frac{\text{MIN}[f_e(X), f_e(H)]}{\text{MAX}[f_e(X), f_e(H)]}$$

В случае $\theta_b=1$ количество вариационных параметров, приходящихся на каждый электрон, в обоих атомах одинаково. В таких случаях базисный набор по параметру обеспеченности является сбалансированным. Рис.1 а,б показывает различие параметра обеспеченности и его относительного значения для исследуемых молекул.

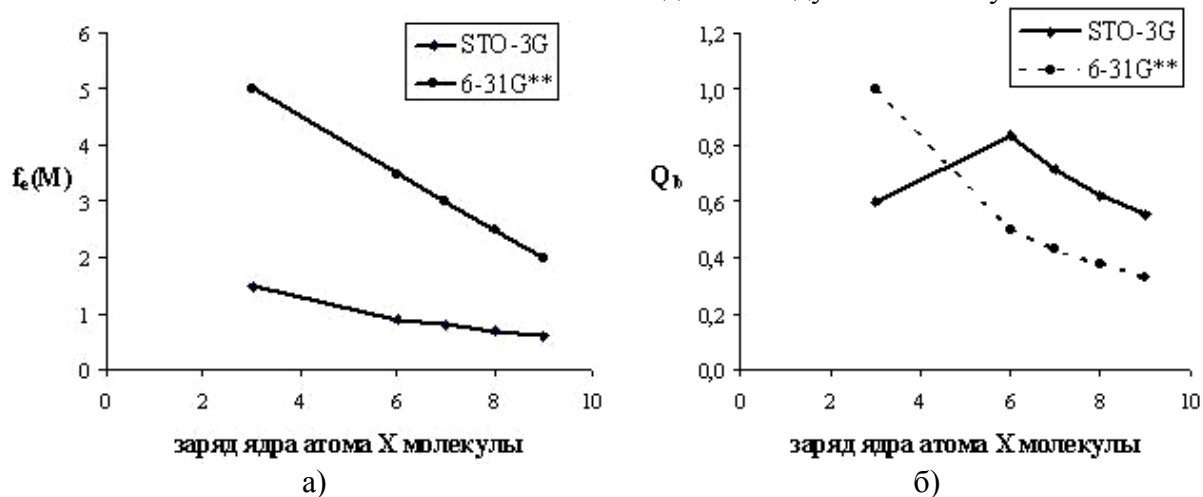


Рис. 1. Изменение параметра обеспеченности (а) и его относительного значения (б) для изученных молекул

Функция, одновременно учитывающая широту и взаимную сбалансированность БН по параметру обеспеченности для конкретной молекулы, может быть мерой его качества, а относительные ошибки расчёта молекулярных свойств должны зависеть от данной функции. В настоящей работе в качестве такой функции испытана функция



сбалансированной обеспеченности, получаемая в предположении независимого влияния широты и взаимной сбалансированности:

$$f_{eb} = f_e \cdot \theta_b$$

После оптимизации всех параметров базисных наборов STO-3G и 6-31G** для исследованного ряда молекул были рассчитаны энергии релаксации, представляющие собой разность полных энергий молекулы в релаксированном и стандартном БН. Установлено, что рассмотренные базисные наборы имеют общую тенденцию к увеличению энергий релаксации при возрастании обратного параметра сбалансированности $1/f_e(M)$ (рис.2).

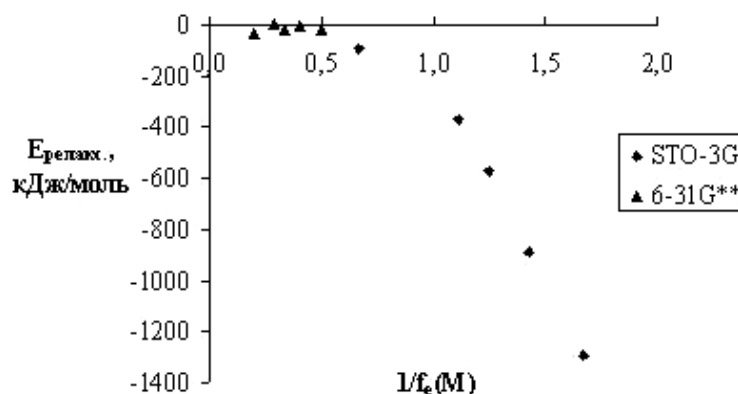
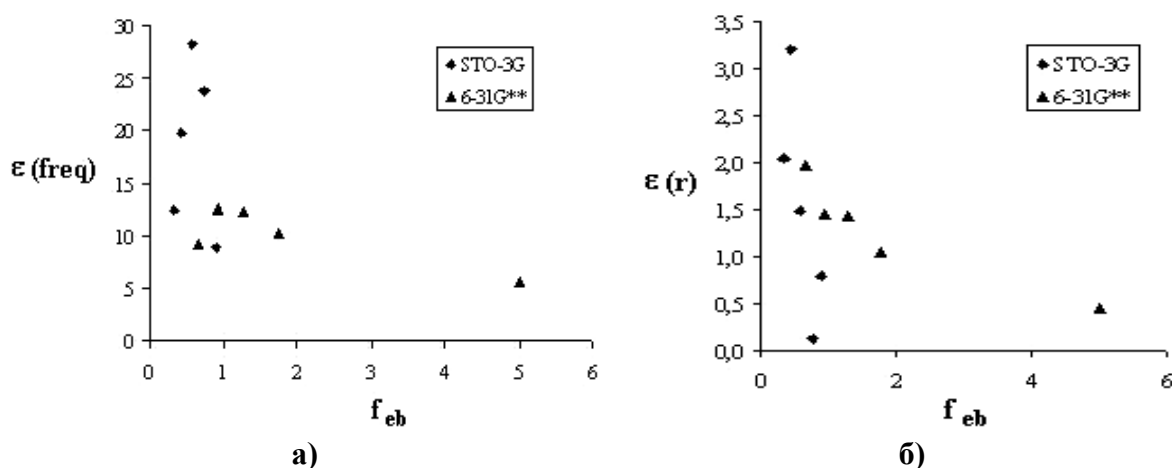


Рис. 2. Изменение энергии релаксации базисных функций STO-3G и 6-31G** изученных молекул в зависимости от обратной функции сбалансированной обеспеченности молекулы.

Относительные ошибки расчета межатомного расстояния, энергии ионизации, частот колебательного спектра, энтальпии образования имеют тенденцию к уменьшению при увеличении функции сбалансированной обеспеченности. Данные зависимости представлены на рис.3(а-г).



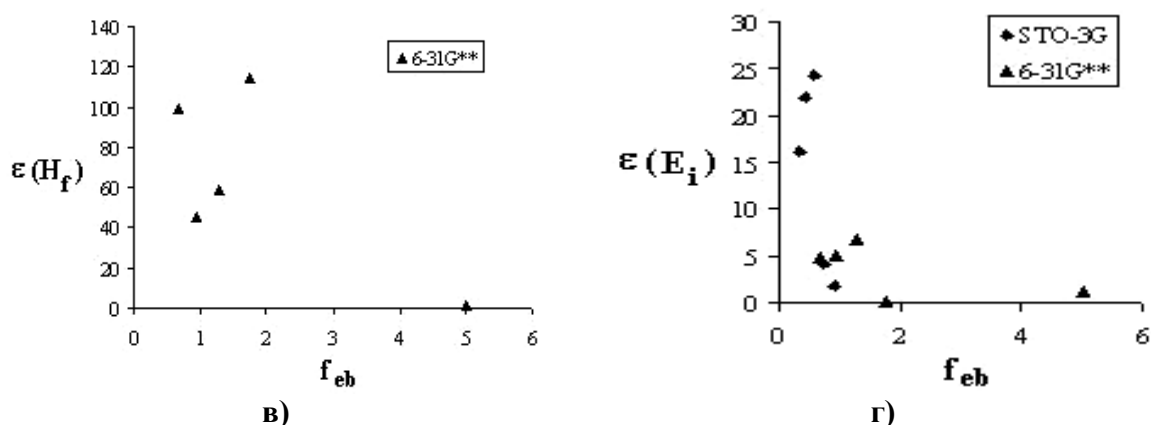


Рис. 3. Зависимости относительной ошибки расчета различных свойств от функции сбалансированной обеспеченности: а) частот колебательного спектра ϵ (freq); б) межатомного расстояния ϵ (r); в) энтальпии образования ϵ (H_f); г) энергии ионизации ϵ (E_i)

Учитывая вышеприведенные зависимости, можно предложить использование критерия взаимной сбалансированности атомов молекулы по параметру обеспеченности в качестве меры широты и сбалансированности базисных наборов.

Список литературы

1. Hehre, W.J. / Hehre W.J., Stewart R.F., Pople, J.A. // J. Chem. Phys. – 1969 – 51, N 6. – P. 2657 - 2664.
2. Hariharan, P.C. / Hariharan P.C., Pople J.A. // Theor. Chim. Acta. – 1973. – 28, N3. - P. 213 - 222.
3. Ditchfield, R. / Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. // J. Chem. Phys. - 1971. - 54, P. 724-728.
4. Binkley, J.S. / Binkley J.S., Pople J.A. // J. Chem. Phys. – 1977. - 66, P. 879-880.
5. Henre, W.L.J. / Henre W.L.J., Ditchitchfield R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. – 1972. – 56, N 5. – P. 2257 – 2261.
6. Dill, J.D. / Dill J.D., Pople J.A. // J. Chem. Phys. – 1975. – 62, N7. – P.2921-2923
7. Pople, J.A. / J.A. Pople, R.K. Nesbet // J.Chem.Phys 22, 571 (1954)
8. Краснов, К.С. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник/Под ред. Краснова К.С./К.С. Краснов, Н.В. Филиппенко, В.А. Бобкова и др. – Л.: Химия, 1979. – 448 с.
9. Гурвич, Л.В. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Отв. ред. В.Н. Кондратьев/ Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев и др.. – М.: Наука, 1974. – 351 с.

УДК 547.412.123:547.538.141:541.127

С.Н. Соболев, М.Н. Горохова

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В РЕАКЦИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕМИНАЛЬНЫХ ДИФТОРЦИКЛОПРОПАНОВ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Has been researched the influence of solvents in reaction of (1-methyl-2,2-difluorocyclopropyl) benzene synthesis in phase-transfer catalysis at presence of solid sodium hydroxide and potassium hydroxide as the bases. Satisfactory linear correlation in coordinates $\ln k - 1/\square$ was observed. It is shown, that at presence of solid alkali and using of halogenarenes as solvents allows to reach 90 - 95 % yield of gem-difluorocyclopropanes.

Было исследовано влияние растворителей в реакции получения 1-(1-метил-2,2-дифторциклопропил)бензола в условиях межфазного катализа в присутствии твердых гидроксида натрия и гидроксида калия в качестве оснований. Наблюдалась удовлетворительная линейная корреляция в ко-