

МЕТОД ОЦЕНКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СОЛЕЙ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Расчет термодинамических характеристик химических реакций (например, их тепловых эффектов), как правило, требует знания конкретных термодинамических величин для всех участников процесса. К числу таковых относятся и стандартные энтальпии образования отдельных соединений (из простых веществ). Для солей различных органических ионов имеющиеся в литературе экспериментальные значения энтальпий образования известны для достаточно ограниченного количества соединений и не охватывают все возможное многообразие катионов и анионов. Следовательно, возникает необходимость поиска и разработки способов получения хотя бы грубой оценки (но с понимаемой точностью предсказания) энтальпий образования произвольных органических солей.

Концептуально одним из интереснейших методов нам представляется метод Матюшина и коллег, основанный на принципиальной возможности разделения энтальпии образования соли, $\Delta_f H_{AX}^\circ$, на отдельные вклады катиона и аниона ($\Delta H_{A^+/f}$ и $\Delta H_{X^-/f}$), с достаточно неплохой точностью переносимые между различными соединениями. Для соли состава A^+X^- данное разделение можно записать следующим образом:

$$\Delta_f H_{AX}^\circ = \Delta H_{A^+/f} + \Delta H_{X^-/f}. \quad (1)$$

Так, если принять, что отдельные вклады являются неизменными для различных соединений, представляется возможным оценить энтальпию образования произвольного соединения A^+X^- по энтальпии образования соединения из

того же ряда (например, с тем же органическим катионом A^+ , но другим анионом Y^-). Оценку же неизвестной (в общем случае) энтальпии образования A^+Y^- можно, в свою очередь, свести к расчету энтальпии образования иона A^+ в газовой фазе, $\Delta_f H_{A(r)}^{\circ}$, и энтальпии кристаллической решетки A^+Y^- , $\Delta_{lat} H_{AY}^{\circ}$. Пользуясь определением энтальпии решетки и уравнением (1), нетрудно показать, что тогда:

$$\Delta_f H_{AX}^{\circ} = \left(\Delta_f H_{A(r)}^{\circ} - \Delta_{lat} H_{AY}^{\circ} \right) + \left(\Delta_f H_{Y(r)}^{\circ} - \Delta H_{Y^-/f} + \Delta H_{X^-/f} \right), \quad (2)$$

где величины, входящие во вторую скобку, в сущности, являются набором констант, независимым от выбора катиона A^+ .

Энтальпию образования ионов A^+ (которая в большинстве случаев неизвестна) можно рассчитать из экспериментальных данных или оценить квантово-химическими методами. В случае катионов органического аммония, на многообразии которых проводились наши исследования, данные энтальпии были получены из величин сродства к протону и энтальпий образования газообразных аминов. Для молекул с неизвестными величинами проводили ряд расчетов квантово-химическими методами (DFT/B3LYP/def2-TZVP для сродства к протону, композитная схема B97-3с для расчета изодесмических реакций образования).

На основании экспериментально полученных нами, а также известных в литературе энтальпий образования гидрохлоридов различных аминов были рассчитаны величины энтальпии решетки для ряда соединений ACl , $\Delta_{lat} H_{ACl}^{\circ}$. В результате исследования была найдена корреляция между $\Delta_{lat} H_{ACl}^{\circ}$ и величинами изотропной поляризуемости катионов A^+ , α_{iso,A^+} , и их объема, V_{A^+} (объем, заключенный изоповерхностью электронной плотности, 0,001 а.е.), в некоторых степенях n и m . Данные параметры также были рассчитаны в рамках композитной схемы B97-3с. В текущей редакции корреляция имеет следующий вид:

$$\frac{\Delta_{lat} H_{ACl}^{\circ}}{z^+} = A \cdot \left(\frac{M_{A^+}}{\alpha_{iso,A^+}^n} \right) + B \cdot \left(\frac{V_{A^+}^m}{z^+} \right) + C, \quad (3)$$

где M_{A^+} – молярная масса иона ($\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$), z^+ – зарядовое число катиона. Регрессионный анализ показал наличие корреляции с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,99$.

Путем объединения результатов определения $\Delta_f H_{A^+}^\circ$ и результатов оценки энтальпии кристаллической решетки гидрохлорида произвольной молекулы А с уравнением (2) оказывается возможным оценить энтальпию образования произвольной соли с молекулярным ионом A^+ . Для валидации метода была проведена оценка энтальпий образования шести нитратов тех соединений, катионы A^+ в которых не присутствовали в выборке гидрохлоридов, по которым проводилась оптимизация коэффициентов A, B, C уравнения (3).

Для четырех соединений из шести в предложенной выборке описанный метод дает удовлетворительную оценку энтальпии образования (отклонение рассчитанных величин от литературных варьируется от ~ 2 до ~ 8 $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), находящуюся в пределах расширенных неопределенностей для значений, полученных по уравнениям (2) и (3). Для двух соединений (гуанидина и гидроксилamina), напротив, наблюдается сильное расхождение в значениях (более 50 $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Мы считаем, что на данном этапе разработки однозначно говорить о точности и надежности предсказания энтальпий образования по данному методу неправильно, поскольку необходимо проведение аналогичных вычислений на большем многообразии солей и более глубокий статистический анализ. Помимо этого, необходимо более детальное изучение возможностей улучшения качества отдельных составляющих расчета, прежде всего набора молекулярных параметров для корреляции вида уравнения (3). Тем не менее мы видим определенный потенциал для развития данного подхода как альтернативного метода экспрессной оценки энтальпий образования разнообразных органических солей.