

DOI: 10.15643/mmcct-2023-26

# Дефрагментация молекулярных структур и ее использование при исследовании молекулярной энергетики органических соединений

С. Л. Хурсан

Уфимский институт химии УФИЦ РАН  
Россия, 450054, Уфа, пр. Октября, 71, УФИХ УФИЦ РАН.

Email: khursansl@gmail.com

Гомодесмотическая методология открывает широкие возможности для априорной оценки физико-химических свойств органических соединений. Авторский метод конструирования гомодесмотических реакций (ГДР), представляющий собой оригинальный механизм декомпозиции исследуемой структуры, состоит в алгоритмизированном подборе конечного числа независимых ГДР. Обсуждаются различные области приложения концепции полного набора ГДР для решения различных проблем молекулярной энергетики органических соединений.

**Ключевые слова:** аддитивность свойств, сравнительный расчет, гомодесмотический метод, энтальпия образования, теплоемкость, невалентные эффекты, свободные радикалы.

Прогнозирование реакционной способности органических соединений на основе структурных данных молекулы является одной из фундаментальных задач физической органической химии. Значительный прогресс в этом направлении был достигнут с развитием аддитивных и сравнительных методов априорной оценки термодинамических параметров органических соединений. В основе этих методов лежат представления о дефрагментации исследуемой структуры на субструктурные элементы, обладающие свойствами, переносимыми на соединения, в которых они присутствуют. В сочетании с современными вычислительными методиками квантовой химии на первый план вышли методы термохимических расчетов, основанные на принципе максимального подобия изучаемого соединения с рядом вспомогательных эталонных структур. Для определения энергии химических соединений (энтальпии образования

$\Delta_f H^\circ$ , прочности связи  $D$  и др.) было предложено использовать гомодесмотические реакции (ГДР), представляющие собой формальные термохимические превращения, построенные на сохранении несколько балансов в обеих частях уравнения: материальный, изогирический, связевой, групповой, а также баланс невалентных эффектов. Общим эффектом этих балансов является энергетический баланс формальной реакции, т.е. выполнение условия термонеutrальности ГДР ( $\Delta_r H^\circ = 0$ ). Гомодесмотическая методология показала свою эффективность при решении различных задач физической органической химии и вошла в исследовательский арсенал большого количества научных групп по всему миру. Так, в 21 веке опубликовано более 500 научных материалов, использующих понятие гомодесмотичности для получения различного рода термохимической информации.

В гомодесмотических расчетах часто используется одна, произвольно выбранная ГДР. Очевидно, что более надежные результаты можно получить при множественной оценке термохимической величины. В этой связи встает проблема выбора различных способов дефрагментации исследуемой структуры с условиями простоты процедуры, ее потенциальной алгоритмизации и исключения линейно зависимых способов дефрагментации. В сотрудничестве с математиками из группы С.И. Спивака мы предложили [1–3] концепцию полного набора ГДР для исследуемого соединения (*complete set of homodesmotic reactions*, CS HDR) с использованием теории графов. Основным преимуществом такого подхода является оценка исследуемой величины по нескольким независимым ГДР, что позволяет на этой основе контролировать воспроизводимость расчета, исключить сомнительные результаты и, следовательно, повысить достоверность теоретической оценки. В настоящей работе иллюстрируются возможности применения гомодесмотического метода для расчета различных свойств органических соединений с использованием формализма CS HDR и широких репрезентативных выборок органических структур.

Согласно разрабатываемой методике, исследуемое соединение представляется в виде молекулярного графа, узлами которого являются внутренние термохимические группы молекулы IG (*internal groups*). Стандартная термохимическая группа представляет собой поливалентный центральный атом или совокупность атомов, связанных с ближайшим валентным окружением одинарными связями. Концевые группы EG (*end groups*) в нашей схеме не важны и могут быть включены в соседние внутренние группы. Математическое представление графа представляет собой матрицу смежности внутренних групп, единицы которой обозначают связи между узлами графа.

Частичное обнуление матрицы ( $1 \rightarrow 0$ ) приводит к формированию меньших матриц, соответствующих графам реперных соединений. Комбинаторное обнуление одной или нескольких единиц матрицы позволяет получить полный набор независимых ГДР, соответствующих всем типам декомпозиции графа. Отметим, что обнуление не соответствует разрыву связи в химическом смысле; группы, задействованные в дефрагментации, в реперных структурах связываются с той же внутренней группой, что и в исходном соединении, но имеющей дополнительный атом водорода. Так, дефрагментация графа между узлами IG1 и IG2 приводит к структурам IG1-IG2-H и H-IG1-IG2. Универсальная схема, иллюстрирующая построение HDR CS для линейной частицы, содержащей четыре внутренние группы IG1-IG2-IG3-IG4, представлена на *рис. 1*.

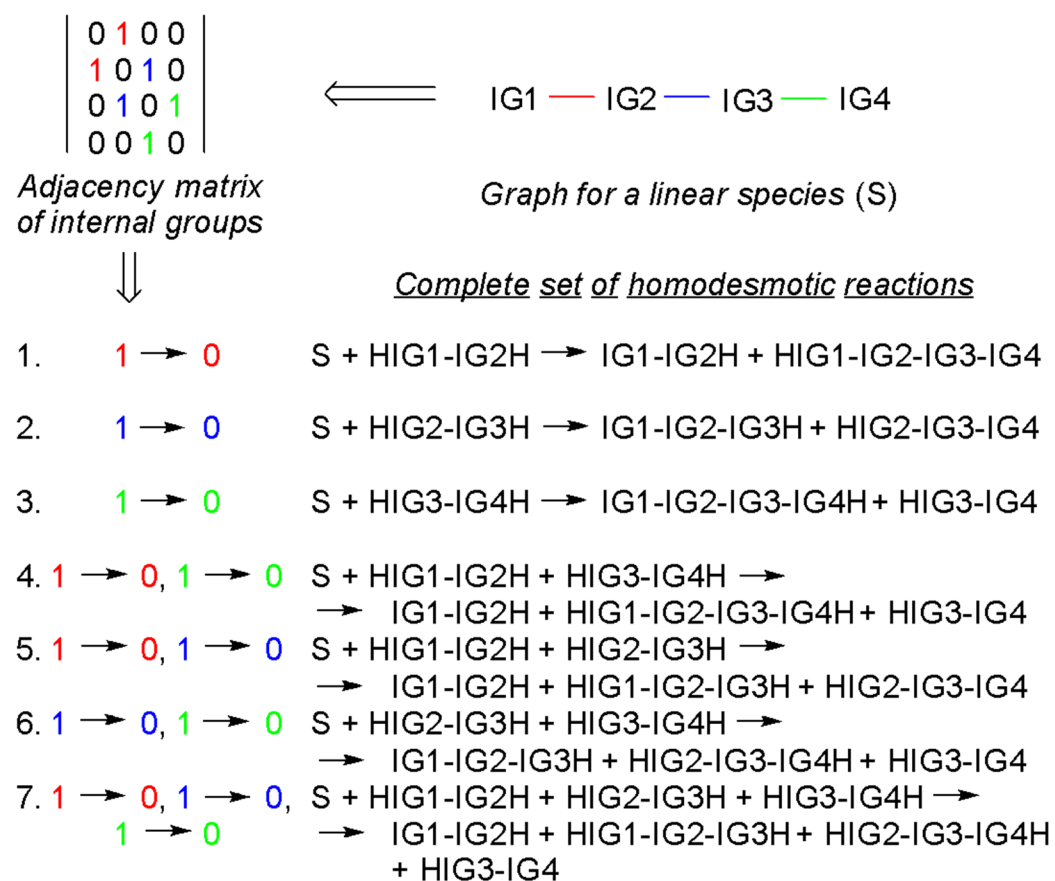


Рис. 1. Полный набор гомодесмотических реакций для произвольной частицы, содержащей четыре линейно связанные внутренние термодимические группы.

С использованием оригинальной концепции CS HDR могут быть решены различные задачи молекулярной энергетики органических соединений.

1. Энтальпии образования ациклических органических соединений. Проведены расчеты энтальпий образования для тестового набора, включающего 53 CHNO-соде-

ржащих органических соединения различных классов [1]. Показано, что гомодесми-ческий подход обеспечивает высокую надежность теоретической оценки  $\Delta_f H^\circ$ , практически независимо от используемого квантово-химического приближения: средняя абсолютная погрешность MAD расчета  $\Delta_f H^\circ$  для тестового набора составляет 2.2 кДж/моль для простого B3LYP/6-31G(d), 2.1 кДж/моль – для умеренно сложного приближения M06-2X/cc-pVTZ, применение сложного метода расчета G3 снижает величину MAD до 1.7 кДж/моль.

2. Энтальпии образования свободных алкильных радикалов [4]. С использованием теоретико-графового представления и анализа тестируемого соединения построены полные наборы ГДР для 107 ациклических алкильных свободных радикалов C<sub>4</sub>–C<sub>9</sub> нормального и разветвленного строения. Абсолютные энтальпии исследуемых соединений и эталонных структур рассчитаны на уровне теории M06-2X/cc-pVTZ. На основании этих данных вычислены тепловые эффекты ГДР, а затем применены для определения стандартных энтальпий образования исследуемых радикалов с использованием известных энтальпий образования эталонных структур, а также рассчитаны энергии диссоциации связей (*D*) C–H и C–CH<sub>3</sub>. При анализе влияния радикальной структуры на величину *D* установлен новый эффект стабилизации радикального центра в скошенной конформации свободного радикала (рис. 2); этот эффект ранее не был описан в научной литературе.

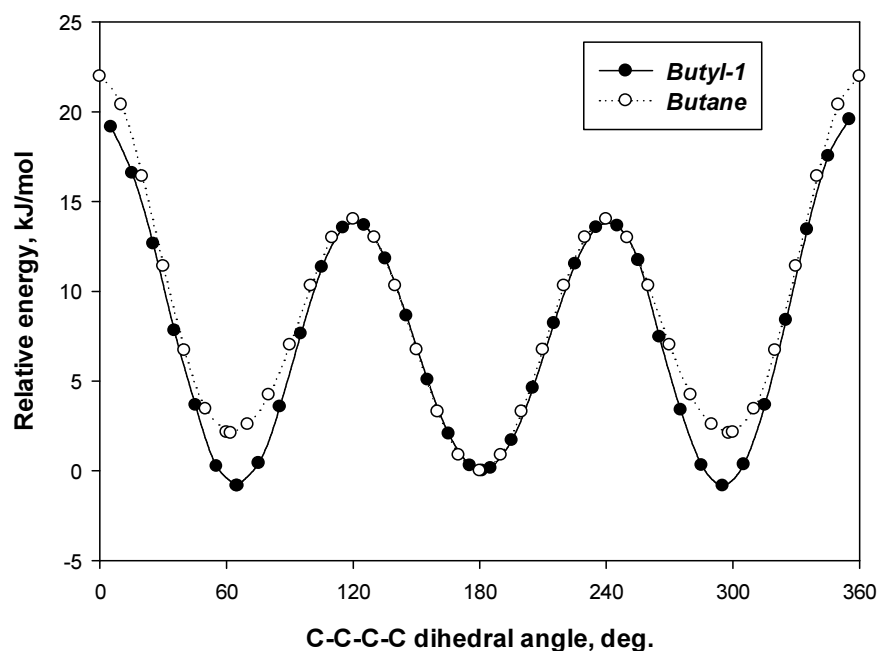


Рис. 2. Конформационный потенциал *n*-бутана и первичного *n*-бутильного радикала. Энергии *анти*-перипланарных конформаций используются как точка отсчета относительных энергий конформеров, M06-2X/cc-pVTZ расчет.

3. Анализ невалентных эффектов строения органических соединений [5]. Использование концепции CS HDR для анализа молекулярной энергетики полизамещенных метил- и фторциклопропанов позволяет оценить энергию напряжения (*strain energy, SE*) циклопропанов, свободную от вторичных эффектов, в полном соответствии с определением *SE* в «золотой книге» ИЮПАК. Корректный расчет *SE* требует количественной оценки невалентных взаимодействий в продуктах ГДР с использованием рутинного мультирегрессионного анализа. Полный набор ГДР предоставляет необходимую для анализа информацию, а именно тепловые эффекты ГДР, рассчитанные композитным методом G4, и широкий набор эталонных соединений с различными комбинациями невалентных эффектов. Значение *SE* для метилциклопропанов лежит в диапазоне от 117.0 (1,1-диметилциклопропан) до 146.1 кДж/моль (гексаметилциклопропан) и представляет собой сумму энергии напряжения цикла  $RSE = 117.9 \pm 0.3$  кДж/моль, не зависящей от числа метильных заместителей, и Питцеровской энергии  $4.4 \pm 0.1$  кДж/моль на один Me–Me контакт. В ряду фторциклопропанов *SE* изменяется от 137.9 (монозамещенный циклопропан) до 260.0 кДж/моль (гексафторциклопропан) и хорошо коррелирует с параметром  $\Sigma DBCP$  (рис. 3), полученным с помощью QTAIM-анализа электронной плотности соединения и представляющим суммарное отклонение критических точек связи от геометрических линий связей С–С. Параметр  $\Sigma DBCP$  характеризует кривизну бананоподобных связей в циклопропанах.

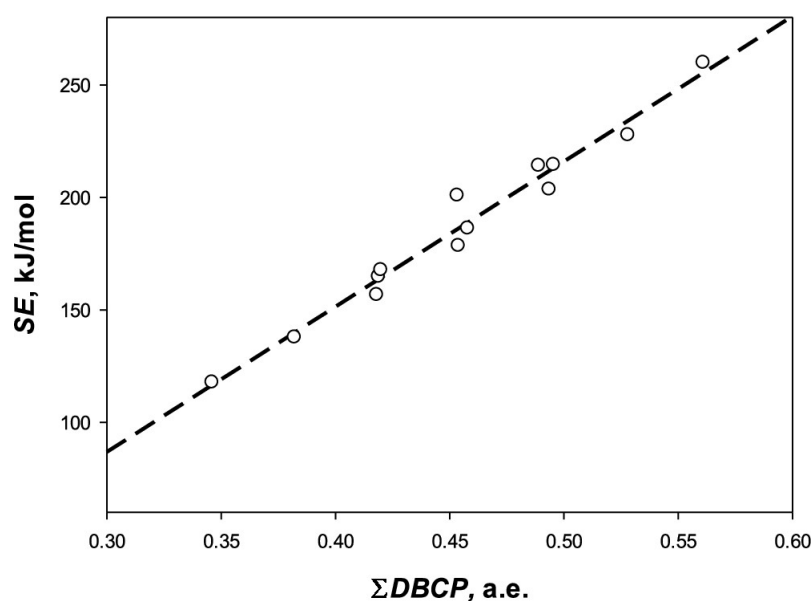


Рис. 3. Корреляции энергий напряжения фторциклопропанов и суммарного отклонения критических точек связи от геометрических линий связей С–С.

4. Газофазные и жидкофазные изобарные теплоемкости органических соединений [6]. Рассмотрены три случая расчета изобарных мольных изобарных теплоемкостей  $C_p$  применением концепции CS HDR: газо- и жидкофазных  $C_p$  органических соединений различных классов при 298 К (среднее абсолютное значение теплоемкости гомодесмотической реакции, МА  $\Delta C_p = 1.44$  и  $2.83$  Дж/моль·К для газовой и жидкой фаз соответственно), а также газофазных  $C_p$  *n*-алканов  $C_2$ – $C_{10}$  в интервале температур 200–1500 К со средней ошибкой расчета теплоемкости 0.93 Дж/моль·К. В последнем случае для всех *n*-алканов определены коэффициенты уравнения Шомейта, удовлетворяющие условию гомодесмотичности (табл. 1). Получены новые значения теплоемкостей для 41 соединения в газовой и жидкой фазах. Подход на основе CS HDR для расчета  $C_p$  органических соединений характеризуется высокой точностью, не уступающей лучшим аддитивным схемам оценки  $C_p$ , и позволяет анализировать надежность результатов расчета и исключать недостоверные справочные данные.

Таблица 1. Газофазные изобарные мольные теплоемкости *n*-алканов (Дж/моль·К) в форме коэффициентов уравнения Шомейта, 200–1500 К.

Соединение	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_{-2}$	$C_p(298K)$	$C_p(\text{calc})$
Этан	-8.48	64.96	-9.63	0.56	5.10	52.49	52.5
Пропан	-16.75	100.42	-16.54	1.07	5.59	73.60	73.8
Бутан	-26.19	136.84	-23.75	1.61	9.10	98.49	97.6
Пентан	-35.92	173.84	-31.30	2.19	11.50	120.0±0.1	120.3
Гексан	-45.66	210.85	-38.86	2.76	13.90	142.6±0.2	143.0
Гептан	-55.40	247.86	-46.42	3.33	16.31	165.2±0.3	165.7
Октан	-65.13	284.87	-53.98	3.91	18.71	187.8±0.4	188.4
Нонан	-74.87	321.88	-61.53	4.48	21.12	210.4±0.5	211.1
Декал	-84.61	358.89	-69.09	5.06	23.52	233.1±0.6	233.8

$C_p = a_0 + a_1 \cdot \tau + a_2 \cdot \tau^2 + a_3 \cdot \tau^3 + a_{-2} \cdot \tau^{-2}$ ,  $\tau = T/298.15$  – безразмерная температура.

## Литература

1. Хурсан С.Л., Исмагилова А.С., Ахмеров А.А., Спивак С.И. // *Журн. физ. хим.* **2016**. Т. 90. С. 569.
2. Хурсан С.Л., Исмагилова А.С., Спивак С.И. // *Докл. АН.* **2017**. Т. 474. С. 454.
3. Хурсан С.Л., Исмагилова А.С., Зиганшина Ф.Т., Ахметьянова А.И. // *Журн. физ. хим.* **2021**. Т. 95. С. 1059.
4. Khursan S.L., Akhmetshina E.S. // *SSRN.* **2022**. P. 1.
5. Khursan S.L., Akhmetshina E.S. // *J. Phys. Chem. A.* **2021**. Vol. 125. P. 7607.
6. Khursan S.L. // *Molecules.* **2022**. Vol. 27. P. 7814.