

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии  
наук (УФИЦ РАН)  
Уфимский институт химии – обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного научного учреждения  
Уфимского федерального исследовательского центра Российской  
академии наук (УФИХ УФИЦ РАН)

*На правах рукописи*

**Ахметшина Екатерина Степановна**

**ГОМОДЕСМОТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ  
МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

04.06.01 – Химические науки

02.00.04 Физическая химия

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

Уфа – 2022

Работа выполнена в Уфимском Институте химии – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Научный руководитель: **Хурсан Сергей Леонидович**

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заместитель директора по науке Уфимского Института химии - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Рецензенты:

**Коледина Камила Феликсовна**

доктор физико-математических наук, доцент кафедры Информационные технологии и прикладная математика, ФГБОУ ВО УГНТУ

**Грабовский Станислав Анатольевич**

кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории химической кинетики Уфимского Института химии - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Исследование молекулярной энергетики органических веществ – актуальная задача современной физической органической химии. Расчет энергетических характеристик органических веществ позволяет решать ряд фундаментальных, научных и технологических задач, таких как установление количественной взаимосвязи между строением вещества и его свойствами; определение количественных характеристик органических соединений и процессов (константы равновесия, скорости, энергии диссоциации связи, энтальпии веществ и процессов и т.п.) для анализа химических превращений; а также возможность использования расчетных энергетических характеристик при разработке технологий производства практически значимых продуктов.

Экспериментальные методы могут быть ограничены в применении, что обуславливается рядом факторов, таких как финансовая и временная затратность, сложность используемого оборудования, высокие требования к чистоте исследуемой структуры, принципиальная неприменимость широко распространенных методик к исследованию высоколабильных органических соединений, а также невозможность прямого определения ряда энергетических характеристик. В частности, существующие экспериментальные методики неприменимы к разделению и количественному учету энергетических характеристик невалентных взаимодействий, реализующихся в веществах. Перечисленные недостатки делают интересной для исследователей задачу разработки новых теоретических методов, позволяющих осуществлять высокоточное определение характеристик энергосодержания органических соединений.

**Цель работы.** разработка методики определения энергий невалентных взаимодействий на примере циклических органических соединений различного строения.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Составить исчерпывающий тестовый набор циклических органических структур, содержащих различные по размеру циклы, а также гетероциклы и замещенные структуры.

2. С использованием авторской концепции полного набора гомодесмотических реакций представить в качестве молекулярных графов исследуемые структуры. Построить их матрицы смежности.

3. Обнуляя единицы в матрицах смежности, сконструировать полный набор гомодесмотических реакций, представлявших собой реакции разделения групп. Проанализировать полученные превращения, отобразить те, в которых реализуется декомпозиция циклической структуры.

4. Выбрать оптимальные конформеры для исследуемых соединений и реперных структур с использованием программного обеспечения

Chemosophia. Рассчитать величины тепловых эффектов сконструированных реакций с использованием абсолютных энтальпий участников реакций, полученных квантово-химическими методами G3 и G4 в пакете программ Gaussian-09, Revision C1.

5. Проанализировать реперные и исследуемые структуры на наличие в них невалентных взаимодействий. Определить их типы и количество.

6. Провести разделение величин энергии напряжения цикла и энергий, реализующихся в реперных и исследуемых соединениях невалентных взаимодействий.

7. Проанализировать влияние структурных особенностей исследуемых циклов на величину их энергии напряжения. Исследовать распределение электронной плотности с использованием метода Бейдера. Построить корреляционные зависимости, отражающие связь «энергия-строение».

#### **Степень разработанности темы:**

Разработка новых теоретических высокоточных методов определения энергетических органических веществ представляет интерес для исследователей ввиду ограниченности или неприменимости экспериментальных подходов, а также особенно актуальна в связи с развивающимися компьютерными технологиями. Методы, в основе которых лежит принцип подобия соединений, развиваются с середины прошлого века по сей день, разрабатываются новые концепции, а с появлением в общей доступности ПК наблюдается увеличение интереса к разработке алгоритмизируемых и автоматизируемых методик. Метод гомодесмотических реакций широко используется для анализа энергетических характеристик органических веществ, в ряде работ он был применен для расчета энергий напряжения циклических соединений, авторами отмечена высокая точность результатов, получаемых с его использованием.

Концепция полного набора гомодесмотических реакций позволяет осуществлять анализ широкого ряда энергетических характеристик органических веществ. Впервые теоретико-графовый подход к конструированию полных наборов формальных превращений был апробирован на расчетах энтальпий образования ациклических органических соединений. Результаты отлично коррелировали с известными литературными. Для определения энергий напряжения как совокупности невалентных взаимодействий концепция полного набора гомодесмотических реакций применена в настоящей работе впервые.

#### **Научная новизна.**

Методика определения энергий напряжения как совокупности энергий невалентного взаимодействия с помощью концепции полного набора гомодесмотических реакций является авторской, ранее не упоминаемой в

литературе. Представленная экспресс-методика определения влияния заместителя на величину энергии напряжения цикла с использованием зависимости «энергия - углерод-углеродная связь в цикле» является новой, впервые установленной в настоящей работе.

#### **Объекты исследования.**

В качестве тестового набора соединений были выбраны 65 циклических углеводородных и гетероциклических насыщенных и ненасыщенных соединений, содержащих от 3 до 6 атомов углерода в цикле, с различными заместителями, а также 24 фтор- и метилзамещенных циклопропанов различной степени замещенности.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Методика может быть применена другими исследователями для определения энергетических характеристик органических веществ, в частности – энергосодержания циклических органических соединений. Также предложенный подход к определению энергетики невалентных взаимодействий является экспресс-методикой оценки влияния строения циклического соединения на его напряженность.

Расчетные результаты работы потенциально находят применение при расчете других энергетических и термодинамических величин исследуемых соединений, предложенная методика конструирования ГДР легко алгоритмируется и автоматизируется, что позволяет ее использовать в качестве компьютерного программного обеспечения.

**Методология и методы исследования.** В качестве основного метода исследования выбрана концепция полного набора гомодесмотических реакций, заключающаяся в конструировании формальных термохимических уравнений, в основе которых лежит соблюдение ряда балансов. Для их конструирования применяется теоретико-графовый подход к представлению исследуемой структуры. При получении полных наборов гомодесмотических реакций для исследованных структур проведены поиски оптимальных конформеров участников ГДР с использованием веб-пакета программ Chemosophia. Для определения тепловых эффектов гомодесмотических реакций получены значения абсолютных энтальпий участников реакций с помощью квантово-химических расчетов композитными методами G3 и G4. Расчеты проведены в пакете программ Gaussian-09, Revision C1. Интерпретация результатов проведена с помощью анализа распределения электронной плотности методом «атом в молекуле» Бейдера, визуализацию анализа проводили в пакете программ AIMALL.

#### **Положения, выносимые на защиту**

Методика определения энергий напряжения циклических органических соединений.

Экспресс-методика определения энергии невалентных взаимодействий для замещенных циклических соединений

**Степень достоверности.** Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы и основана на значительном объеме расчетных данных, полученных с использованием высокоточных квантово-химических методов, подтверждена корреляцией с экспериментальными литературными данными, статистическим анализом и расчетным анализом распределения электронной плотности.

**Апробация работы.**

Материалы научно-квалификационной работы представлены на Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» Тверь, ТГУ (2019), XXXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», секция «Химия», Москва, МГУ (2019) I Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Вершины науки – покорять молодым! Современные достижения химии в работах молодых ученых», Уфа (2019), II Всероссийской молодежной научно-практической конференции, посвященной 70-летию Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, УФИХ УФИЦ РАН (2021), XXVII Каргинских чтениях: Всероссийской научно-технической конференции молодых учёных «Физика, химия и новые технологии», посвященной Году науки и технологий, Тверь, ТвГУ (2021), Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2021», Москва, МГУ (2021), XI Международной молодежной научно-практической конференции, Стерлитамак, БашГУ (2021), Международной научной конференции "Современная химическая физика на стыке физики, химии и биологии", Черноголовка, ИПХФ РАН (2021).

**Личный вклад автора** состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации; проведении расчетов, разработке методики, интерпретации полученных результатов; формулировке основных научных выводов; представлении результатов работы на конференциях; подготовке материалов к публикации в научных журналах. Все данные и результаты, представленные в научно-квалификационной работе, принадлежат автору и получены им лично.

**Публикации.** По материалам научно-квалификационной работы опубликовано 6 статей, 3 из которых входят в систему цитирования Scopus и Web of Science, 3 – в перечень ВАК и 7 тезисов докладов конференций.

**Объем и структура диссертации.** Научно-квалификационная работа состоит из введения, обзора литературы на тему «Теоретические методы определения энергетики органических соединений», обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов и списка

цитируемой литературы. Объем работы составляет 90 страниц машинописного текста. Работа содержит 4 схемы, 19 рисунков и 10 таблиц.

**Работа выполнена** в лаборатории химической физики УФИХ УФИЦ РАН в соответствии с планом научно-исследовательских работ УФИХ УФИЦ РАН по теме госзадания на 2022-24г.г. «Механизм и кинетические закономерности окислительных трансформаций с участием высокоактивных интермедиатов в химических и биохимических процессах» (регистрационный № 0197-2022-0021) и госзадания на 2019-21г.г. «Экспериментальное изучение и теоретическое моделирование закономерностей образования, трансформации и проявления биологической активности N,O гетероциклических интермедиатов в фото- и биохимических процессах» (регистрационный № 0246-2019-0020) госзадания на 2017-19 г.г. «Экспериментальное изучение и теоретическое моделирование закономерностей образования, трансформации и проявления биологической активности N,O гетероциклических интермедиатов в фото- и биохимических процессах» (регистрационный № 0246-2018-0018), при финансовой поддержке грантов РФФИ «Аспиранты» (№. 20-33-90194) «Концепция полного набора гомодесмических реакций для исследования молекулярной энергетики органических соединений с термодинамической точностью» и (№18-07-00584) «Создание математического и программного обеспечения для оценки молекулярной энергетики химических соединений». Квантово-химические расчеты выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую благодарность Сергею Леонидовичу Хурсану за формирование научных и исследовательских взглядов, менторство и поддержку.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность диссертационного исследования, поставлена цель, определены задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**Первая глава** (литературный обзор) посвящена обзору теоретических методов исследования молекулярной энергетики органических соединений.

**Во второй главе** представлены используемые методы расчетов, методология определения энергетики циклических соединений.

**В третьей главе** представлены результаты выполненного исследования. В пункте 3.1 главы представлены результаты определения энергий напряжения 65 соединений - углеводородных C3-C6 циклов, а

также O, N-содержащих гетероциклов. В пункте 3.2 представлена авторская экспресс-методика определения и разделения энергий невалентных взаимодействий различной природы на примере тестового набора метил- и фторзамещенных циклопропанов различной степени замещенности.

### Обсуждение результатов

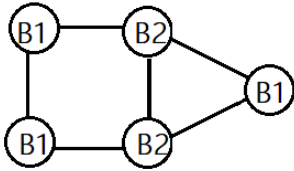
Теоретические методы определения энергосодержания вещества не только находят широкое применение в исследовательской среде, но и активно развиваются – дорабатываются существующие подходы и разрабатываются новые. В литературе ранее не поднимался вопрос разработки метода, позволяющего рассчитывать энергии невалентных взаимодействий, однако очевидна необходимость их высокоточного определения. Также немаловажным аспектом в разработке новых современных теоретических методов является возможность алгоритмизировать и максимально автоматизировать процесс расчета, что связано с общемировой тенденцией к цифровизации.

Разработка такого метода легла в основу настоящей работы, как логичное продолжение концепции полного набора гомодесмотических реакций, разработанного нашей исследовательской группой. Использование концепции полного набора ГДР не ограничивается применением к определению энгалтий образования. Логичным шагом к совершенствованию метода стал переход к определению энергетических характеристик широкого ряда органических структур различного строения, например – энергий напряжения циклических соединений.

### 1. Определение энергий напряжения цикла

Алгоритм построения полного набора ГДР можно проиллюстрировать на примере бицикло-[2.1.0]-пентана (**30**). Структура соединения (рис. 1) представляет собой два циклических фрагмента – циклопропановый и циклобутановый с общей C-C связью. Согласно теоретико-графовому подходу, описанному выше, соединение содержит 5 внутренних групп: 3 группы B1 – -CH<sub>2</sub>, 2 группы B2 – >CH-. Концевых групп в циклической незамещенной структуре нет. Молекула имеет шесть одинарных связей ( $n = 6$ ) между внутренними группами двух типов. Теоретически возможны ( $2^n - 1$ ) комбинаций для обнуления матрицы смежности, однако из-за симметрии молекулы количество независимых матричных преобразований уменьшается. На рис. 1 представлены матрица смежности и молекулярный граф для **30**.

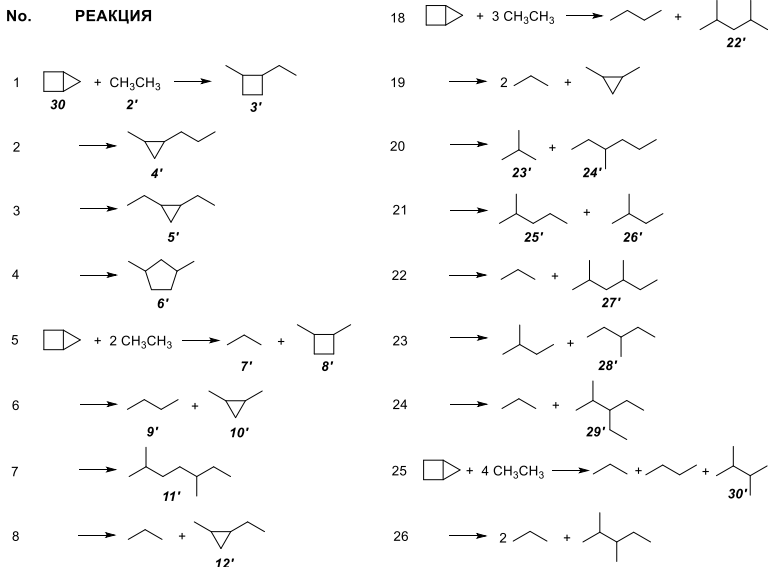




	B1	B1	B2	B2	B1
B1	0	1	1	0	0
B1	1	0	0	1	0
B2	1	0	0	1	1
B2	0	1	1	0	1
B1	0	0	1	1	0

Рисунок 1. Молекулярный граф бицикло[2.1.0]пентана и матрица смежности внутренних групп.

Обнуление каждой единицы матрицы смежности приводит к получению матриц меньшего размера, соответствующих реперным соединениям, участникам ГДР. Полный набор сконструированных ГДР, полученных путем последовательного обнуления единиц матрицы смежности, содержит 35 независимых формальных превращений (рис. 2):



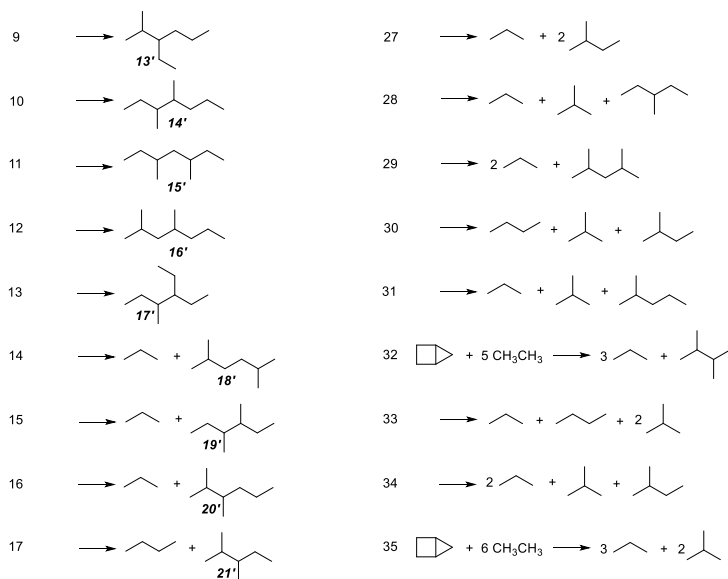











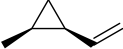

Рисунок 2. Полный набор ГДР для бицикло[2.1.0]пентана.




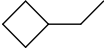










По определению тепловой эффект ГДР в случае нескомпенсированности какого-либо баланса численно будет равен энергии этого неучтенного баланса с обратным знаком. Этот подход использован в настоящей работе для определения энергий напряжения циклических структур. Все соединения тестового набора были проанализированы согласно описанному выше алгоритму. Для расчета тепловых эффектов превращений использовались результаты расчета абсолютных энтальпий участников ГДР, полученные методами G3 и G4. Анализ полученных данных позволил сделать вывод о схожести результатов, полученных методами G3, G4, поэтому далее в работе приведены результаты расчетов G4.
















Рассчитанные тепловые эффекты ГДР отличны от нуля, однако наблюдается некоторый разброс в значениях, связанный с нескомпенсированностью невалентных взаимодействий, которые реализуются в реперных структурах, но отсутствуют в исследуемом соединении. Таким образом, можно сделать вывод, что тепловой эффект ГДР будет численно равен энергиям всех неучтенных взаимодействий и энергии напряжения исследуемого цикла. Анализ строения реперных структур позволил выделить следующие эффекты: *gauche*-эффект, внутримолекулярная водородная связи для нескольких O- и N-гетероциклов, а также энергия отталкивания неподеленных электронных



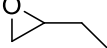

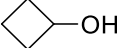
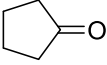
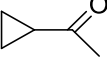

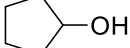

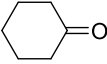
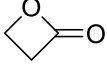
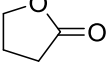

пар для *gauche*-ориентированных атомов кислорода в 1,4-диоксане. Следует отметить, что в некоторых ГДР необходимо учитывать одновременно несколько эффектов, в частности, влияние малых молекул. В таких случаях поправки не рассчитывались, а принимались равными среднему значению этой поправки для других соединений. Так, для этана использовалась поправка 1,0 (G3) и 1,1 (G4) кДж/моль, а для метиламина – 0.7 кДж/моль для обоих составных методов и т.д. Разделив энергии невалентных взаимодействий путем построения корреляционных зависимостей, получили энергии напряжения циклов (табл. 1).

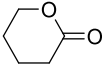
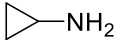
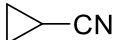

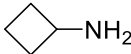
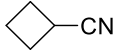
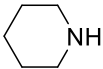
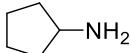
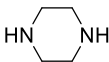


Таблица 1. Энергия напряжения цикла  $RSE$ , энергии невалентных взаимодействий  $NVE$ , и энергия эффекта малых молекул  $E_{small}$  (кДж/моль) для исследуемого набора соединений.

№.	Циклы	$RSE$	$NVE^a$	$E_{small}$
<i>C<sub>3</sub>-циклы</i>				
1		$231.2 \pm 0.1$		$1.0 \pm 0.1^b$
2		$117.4 \pm 0.1$		$0.7 \pm 0.1^c$
3		$167.2 \pm 0.2$	$2.1 \pm 0.2$	$1.3 \pm 0.2^c$
4		$233.0 \pm 1.0$		$1.1 \pm 0.2^b$
5		$117.9 \pm 0.3$	$2.4 \pm 0.1$	$0.7 \pm 0.1^c$
6		$115.2 \pm 0.2$	$-1.6 \pm 0.1$	$0.8 \pm 0.1^c$
7		$113.0 \pm 0.6$		$1.6 \pm 0.3^c$
8		$118.7 \pm 0.2$	$2.4 \pm 0.5$	$0.9 \pm 0.5^c$
9		$117.8 \pm 0.6$	$2.5 \pm 0.5$	$1.3 \pm 0.1^c$
10		$112.2 \pm 2.5$	$2.5 \pm 0.4$	$1.0 \pm 0.7^c$
<i>C<sub>4</sub>-циклы</i>				
11		$130.8 \pm 0.2$		$1.3 \pm 0.2^c$ $0.6 \pm 0.1^b$

12		$112.9 \pm 0.1$		$0.7 \pm 0.1^c$
13		$118.9 \pm 0.3$	$1.8 \pm 0.2$	$1.4 \pm 0.2^c$
14		$113.1 \pm 0.3$	$2.4 \pm 0.1$	$0.8 \pm 0.1^c$
15		$108.9 \pm 0.7$	$2.3 \pm 0.2$	$0.5 \pm 0.3^c$
16		$108.2 \pm 1.3$	$2.4 \pm 0.3$	$1.1 \pm 0.3^c$
17		$106.6 \pm 3.0$	$2.9 \pm 0.4$	$1.6 \pm 1.0^c$
18		$108.6 \pm 0.6$	$2.2 \pm 0.3$	$1.1 \pm 0.3^c$
<i>C<sub>5</sub>-циклы</i>				
19		$27.3 \pm 0.1$		$1.3 \pm 0.1^c$ $0.6 \pm 0.1^b$
20		$33.0 \pm 0.1$		$0.7 \pm 0.1^c$
21		$18.5 \pm 0.2$	$1.6 \pm 0.1$	$1.4 \pm 0.1^c$
22		$26.2 \pm 0.5$	$1.1 \pm 0.4$	$0.6 \pm 0.3^c$
23		$24.6 \pm 0.7$		$0.2 \pm 0.4^c$ $0.4 \pm 0.4^b$
24		$30.0 \pm 0.2$	$2.0 \pm 0.1$	$1.3 \pm 0.1^c$
25		$31.5 \pm 0.5$	$2.5 \pm 0.1$	$0.8 \pm 0.1^c$
<i>C<sub>6</sub>-циклы</i>				

26		$8.4 \pm 0.2$		$1.2 \pm 0.1^c$ $0.6 \pm 0.1^b$
27		$5.7 \pm 0.1$		$0.8 \pm 0.1^c$
<i>Бициклические структуры</i>				
28		$282.9 \pm 2.2$	$2.4 \pm 0.3$	
29		$266.8 \pm 1.1$	$2.5 \pm 0.2$	$0.6 \pm 0.4^c$
30		$240.3 \pm 2.3$	$2.9 \pm 0.3$	$1.3 \pm 0.5^c$
31		$218.1 \pm 4.6$	$1.8 \pm 1.8$	$0.1 \pm 1.2^c$
32		$359.1 \pm 0.6$	$-1.5 \pm 0.2$	$0.8 \pm 0.3^c$
33		$138.1 \pm 1.8$	$2.0 \pm 0.7$	$0.6 \pm 0.1^c$
34		$140.6 \pm 0.4$	$2.7 \pm 0.3$	$0.9 \pm 0.6^c$
35		$233.6 \pm 1.5$	$2.4 \pm 0.3$	$0.3 \pm 0.1^c$
36		$234.5 \pm 1.9$	$2.9 \pm 0.2$	$1.0 \pm 0.3^c$
<i>О-циклы</i>				
37		$116.1 \pm 0.6$	$-2.1 \pm 0.6^d$	$1.2 \pm 0.4^e$
38		$194.9 \pm 0.1$		$0.8 \pm 0.1^c$ $0.4 \pm 0.1^f$
39		$108.5 \pm 2.5$	$-4.3 \pm 2.9^d$	$1.1 \pm 2.0^e$
40		$106.2 \pm 1.1$		$1.5 \pm 0.5^c$ $1.5 \pm 0.6^e$

41		$105.3 \pm 0.8$		$1.6 \pm 0.4^c$ $0.6 \pm 0.4^f$
42		$27.7 \pm 0.5$		$1.2 \pm 0.2^c$ $1.3 \pm 0.3^e$
43		$115.0 \pm 0.9$	$-3.7 \pm 0.9$	$1.2 \pm 0.6^e$
44		$107.5 \pm 0.4$	$-4.1 \pm 0.7$	
45		$107.6 \pm 0.8$		$0.4 \pm 0.3^c$
46		$25.2 \pm 0.4$		$0.4 \pm 0.1^c$ $0.3 \pm 0.2^f$
47		$103.9 \pm 2.3$	$0.3 \pm 0.7$	$1.0 \pm 0.1^c$
48		$8.3 \pm 0.4$		$0.9 \pm 0.1^c$ $1.4 \pm 0.2^e$
49		$35.2 \pm 0.5$		$0.4 \pm 0.2^c$
50		$103.5 \pm 1.3$		$0.9 \pm 0.7^c$ $1.9 \pm 0.3^e$
51		$10.5 \pm 0.3$		$0.4 \pm 0.1^c$ $0.4 \pm 0.2^f$
52		$96.0 \pm 0.8$		$0.5 \pm 2.0^e$ $-1.2 \pm 2.0^g$
53		$34.3 \pm 0.8$		$-0.9 \pm 0.9^e$ $-1.2 \pm 2.0^g$
54		$21.6 \pm 0.8$	$7.6 \pm 1.1^h$ $-10.1 \pm 1.0^d$	

55		$42.2 \pm 0.6$		$-0.7 \pm 0.1^e$ $-1.0 \pm 0.7^g$
<i>N-циклы</i>				
56		$116.7 \pm 0.5$		$0.3 \pm 0.3^c$
57		$117.3 \pm 0.4$	$-2.2 \pm 0.2$	$0.9 \pm 0.2^c$
58		$29.5 \pm 0.2$		$0.3 \pm 0.1^c$ $0.7 \pm 0.1^i$
59		$110.2 \pm 0.4$		$0.5 \pm 0.2^c$
60		$108.0 \pm 0.3$	$-2.3 \pm 0.1$	$0.9 \pm 0.1^c$
61		$4.8 \pm 0.2^c$		$0.4 \pm 0.2^c$ $0.7 \pm 0.1^i$
62		$31.5 \pm 0.3$		$0.6 \pm 0.1^c$
63		$7.1 \pm 0.4$	$-5.8 \pm 0.2^d$	$0.7 \pm 0.1^i$
64		$105.3 \pm 1.2$		$1.2 \pm 0.5^i$ $2.1 \pm 0.5^j$
65		$21.2 \pm 1.2$		$1.0 \pm 0.2^i$ $1.9 \pm 0.3^j$

*Комментарии к таблице:* Стандартная ошибка усреднения принимается равной 0.1 кДж/моль, если она определена менее 0.1 кДж/моль.

<sup>a</sup>Энергия *gauche*-взаимодействия <sup>b</sup> Поправка для пропена. <sup>c</sup> Поправка для этана. <sup>d</sup> Энергия внутримолекулярной водородной связи. <sup>e</sup> Поправка для метанола. <sup>f</sup> Поправка для формальдегида. <sup>g</sup> Поправка для муравьиной кислоты. <sup>h</sup> Энергия отталкивания неподеленных пар электронов атомов кислорода. <sup>i</sup> Поправка для метиламина. <sup>j</sup> Поправка для формамида.

Анализ результатов таблицы 1 позволяет выявить следующие зависимости:

1. Как правило, влияние заместителей на *RSE* невелико. Действительно, замещенные циклопропаны попадают в диапазон  $117 \pm 2$  кДж/моль, циклобутан –  $110 \pm 3$  кДж/моль, циклопентаны –  $32 \pm 1$  кДж/моль. Заместитель аллильного типа (соединения **7**, **10**, см. также **47**) снижает *RSE* циклопропана на 5 – 10 кДж/моль.

2. Ряд *RSE* для кислородсодержащих циклов (оксиран – оксетан – ТГФ) повторяет тенденцию в насыщенных углеродных циклах  $C_3 - C_5$  со сдвигом *RSE* ниже примерно на 5 кДж/моль.

3. Включение в цикл  $sp^2$ -гибридизованного атома углерода демонстрирует инверсию деформации цикла при переходе от трех- к пятичленным циклам (кДж/моль):

4. Замена атома углерода на гетероатом несколько снижает *RSE* в ряду циклопентан – пирролидин – ТГФ: 33.0 – 29.5 – 27.7 кДж/моль.

5. Следует отметить значительное снижение *RSE* в 1-метилциклопентене **21** по сравнению с изомерными структурами **22** и **23**. Мы полагаем, что это связано с дополнительной стабилизацией тройной замещенной связи С-С в **21** по сравнению с двойной в **22** и **23**.

6. Единственный пример аддитивности *RSE* в бициклических соединениях представлен дициклопропиллом **35**. Наличие спироатома или аннелированных колец приводит к значительному и неаддитивному увеличению *RSE* для бициклов.

7. Наконец, следует отметить неожиданный факт отрицательной энергии *gauche*--взаимодействий для соединений **6**, **57** и **60**. Эти структуры объединяет присутствие в заместителе  $sp$ -гибридизованного атома углерода.

## 2. Определение энергетики невалентных взаимодействий

Следующей задачей настоящего исследования стало определение и разделение невалентных взаимодействий, реализующихся в большом количестве в одном формальном превращении. В качестве тестового набора были выбраны фтор и метилзамещенные циклопропаны различной степени замещенности (рис.3).

Во всех структурах имеют место три одинарные химические связи между тремя внутренними термодинамическими группами. Таким образом, максимальное число разрывов при декомпозиции молекулярного графа  $n = 3$ , что соответствует  $(2^n - 1 = 7)$  семи независимым ГДР в полном наборе. Однако при наличии симметрии в замещенном циклопропане (эквивалентные внутренние группы) число ГДР в полном наборе уменьшается, предельно – до трех. Конструирование ГДР производили согласно вышеописанному подходу.



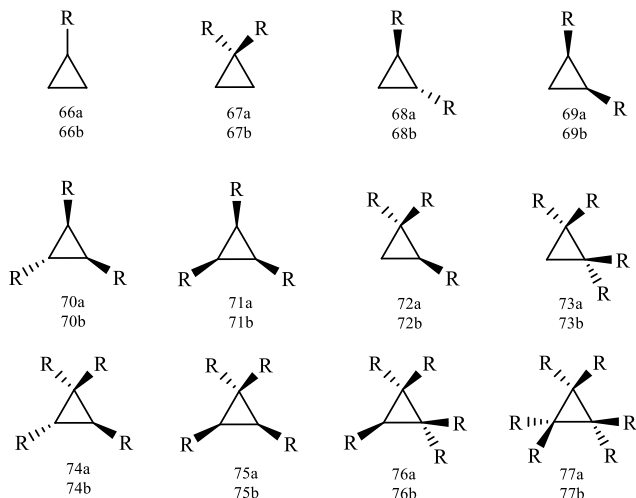


Рисунок 3. Тестовый набор соединений, R = F или Me.

Продукты ГДР для метил- и фторзамещенных циклопропанов имеют несколько одинарных С-С связей – конформационных осей вращения. При моделировании пространственной структуры выбирали конформер с минимальным числом репульсивных невалентных взаимодействий (рис. 4). Репульсивные невалентные эффекты в метилзамещенных алканах включают в себя *gauche*- (1,4-), *syn*- (1,5-) взаимодействия и эффект сильноразветвленных молекул (стерическое отталкивание соседних третбутильных и/или изопропильных фрагментов). В ряде случаев пространственная структура термодинамически наиболее стабильного конформера очевидна. В менее однозначных ситуациях для продуктов ГДР (замещенных бутанов и пентанов) осуществляли конформационный поиск наиболее стабильных изомеров с помощью программы Chemosophia. Расчеты проводили с учетом сохранения абсолютной конфигурации хиральных центров молекулы. Для всех 24 структур определены полные наборы ГДР, вычислены абсолютные энтальпии циклопропанов и остальных участников ГДР и вычислены тепловые эффекты всех ГДР, как это было описано ранее.

Анализ энергетики исследуемых соединений проведен с использованием двух исходных утверждений:

Утверждение 1. В исследуемом соединении стабилизирующие и дестабилизирующие эффекты (энергия напряжения, водородная связь и т.д.), обозначаемые далее общим термином невалентные эффекты NVE, аддитивны. Вообще говоря, это утверждение не является строго обоснованным. Однако, результаты, приведенные ниже, показывают, что

погрешность, вносимая допущением об аддитивности невалентных эффектов, невелика.

Утверждение 2. Идеальный гомодесмотический процесс термонейтрален, поэтому расчетная величина теплового эффекта гомодесмотической реакции, в которой все невалентные эффекты скомпенсированы в продуктах и реагентах, должна быть равна нулю. Как показывают наши расчеты, второе утверждение выполняется достаточно хорошо, хотя для метилциклопропанов приходится вводить поправку (эффект малых молекул, описанные ранее). Разработанная методика позволяет учесть этот дефект в виде самостоятельной поправки в рамках аддитивности NVE.

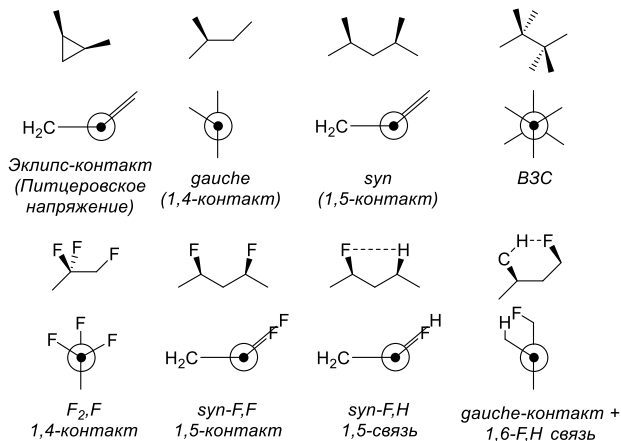


Рисунок 4 Набор репульсивных и аттрактивных эффектов, влияющих на тепловой эффект ГДР метил- и фтор-замещенных циклопропанов.

Приведены простейшие ключевые структуры и их проекции Ньюмена.

Рассчитанный тепловой эффект произвольной ГДР по абсолютной величине равен разности энергии напряжения в исследуемом циклопропане и энергий невалентных эффектов в продуктах формального процесса:

$$-\Delta_r H_{ij_i}^\circ = SE_{ij_i} - NVE_{j_i}, \quad (\text{I})$$

$i = 66 \dots 77$  – номер замещенного циклопропана;  $j_i = 1 \dots 3$  (7) – номер гомодесмотической реакции в полном наборе для циклопропана  $i$ . Для каждого  $i$  выберем референсную ГДР в полном наборе (допустим,  $j = 1$ ). Тогда

$$\Delta_r H_{ij_i}^\circ = \Delta_r H_{i1_i}^\circ - \Delta_r H_{ij_i}^\circ = (SE_{ij_i} - SE_{i1_i}) - (NVE_{j_i} - NVE_{1_i}) \quad (\text{II})$$

Первая скобка в уравнении (II) равна нулю, а вторая включает в себя набор невалентных эффектов в продуктах ГДР, который в общем случае может быть различен для всех  $j_i$ . Таким образом, получаем

$$\Delta\Delta_r H_{ij_i}^\circ = \sum_k^n \Delta NVE_{j_k}, \quad (\text{III})$$

$k = 1 \dots n$  – номер невалентного эффекта,  $n$  – число  $NVE$  различной природы в продуктах  $j$ -ГДР для циклопропана  $i$ .

С помощью вышеописанной процедуры получено 44 независимых уравнения (III) для метилциклопропанов и 19 уравнений для фторциклопропанов. Они представляют собой систему линейных алгебраических уравнений с четырьмя неизвестными – энергиями  $NVE_k$ , решение которой не представляет трудности. Вычисленные величины  $NVE_k$  представлены в табл. 3. Они хорошо согласуются с известными литературными данными и позволяют с помощью уравнения (I) вычислить энергии напряжения  $SE$  для всех изученных циклопропанов (табл. 2).

Таблица 2. Энергии напряжения, энергии невалентных взаимодействий (кДж/моль), G4

Me- циклопропан	$RSE$ , кДж/моль	F- циклопропан	$RSE$ , кДж/моль
<b>66a</b>	118.5 ±0.3	<b>66b</b>	137.9 ±0.7
<b>67a</b>	117.0 ±0.8	<b>67b</b>	164.9 ±1.2
<b>68a</b>	117.9 ±1.6	<b>68b</b>	156.8 ±0.6
<b>69a</b>	119.4 ±1.6	<b>69b</b>	156.9 ±0.3
<b>70a</b>	119.5 ±0.8	<b>70b</b>	175.4 ±1.9
<b>71a</b>	120.4 ±0.8	<b>71b</b>	167.8 ±2.8
<b>72a</b>	117.2 ±1.0	<b>72b</b>	168.2 ±2.7
<b>73a</b>	118.9 ±1.6	<b>73b</b>	192.9 ±1.5
<b>74a</b>	117.1 ±1.2	<b>74b</b>	181.9 ±2.3
<b>75a</b>	116.1 ±1.3	<b>75b</b>	181.6 ±2.2
<b>76a</b>	116.5 ±1.4	<b>76b</b>	184.3 ±3.0
<b>77a</b>	119.7 ±0.1	<b>77b</b>	194.8 ±2.7

Представленные в таблице 2 результаты расчета  $RSE$  метилциклопропанов позволяют сделать вывод о независимости энергии напряжения от числа заместителей. В противовес метилциклопропанам, в ряду **66-77b** наблюдается выраженная зависимость  $SE$  от числа атомов фтора в соединении. Даже с учетом питцеровского напряжения величины  $RSE$  (табл. 2) демонстрируют сложную зависимость от строения фторциклопропана. Отметим два факта. Во-первых, геминальные атомы фтора заметно увеличивают  $RSE$  по сравнению с вицинально расположенными заместителями. Во-вторых, при переходе от незамещенного циклопропана к фторциклопропану **66b** и далее к 1,2-транс-дифторциклопропану **68b** величина  $RSE$  увеличивается на ~19 кДж/моль,

однако последующее замещение H на F оказывает меньший эффект на *RSE*. Оба фактора могут быть интерпретированы в рамках представлений о росте энергии напряжения в цикле, зависящей от степени поляризации электронной плотности молекулы под влиянием электроотрицательных атомов фтора.

Для количественной интерпретации вышеописанного влияния атомов фтора примем во внимание, что питцеровское напряжение во фторциклопропанах также имеет полярную природу. Действительно, несмотря на существенно меньшие стерические затруднения, величина *ESE* во фторциклопропанах в 2.5 раза выше, чем в метил-замещенных  $C_3$ -циклах. Поэтому используем в качестве анализируемой величины энергию напряжения *SE*.

С этой целью выполнен QTAIM анализ распределения электронной плотности (EDD) в циклопропанах **66-77b** и прослежены закономерности изменения строения и EDD при последовательном замещении атома H на F. Волновые функции молекул, полученные в приближении CCSD(T)/GTBAs1, обрабатывали с помощью широко используемого пакета AIMAll. Атомы фтора оттягивают на себя электронную плотность, уменьшая ее в бассейне атомов углерода. Соответственно, AIM заряды на атомах C закономерно изменяются: от -0.023 для циклопропана до +0.657 а.е. для **72b** и +1.431 а.е. для **77b**. Это приводит к усилению репульсивного взаимодействия между атомами цикла и еще большему смещению связевой критической точки  $VCP(3;-1)$  от линии связи. Снижение электронной плотности на атомах углерода закономерно изменяет свойства критической точки цикла  $RCP(3;+1)$ .

Таким образом, в качестве меры влияния атомов F на *SE* фторциклопропанов использованы три параметра: (1) отклонение связевой критической точки (*DBCP*) от линии связи (рис. 5), характеризующее возрастающую кривизну «банановой» C-C связи; (2) разница длины связевого пути и линии связи (*BPL – GBL*) и (3) величина  $\nabla^2\rho$  в критической точке цикла. Для выше приведенных в качестве примера циклопропана и 1,1,2,2-тетрафторциклопропана количественно эти характеристики представлены на рисунке 18.

Во всех случаях для проанализированных фторциклопропанов **66-77b** наблюдается хорошая линейная корреляция *SE* с выбранными параметрами (рис. 6). Наилучшая корреляция ( $R = 0.99$ ) найдена для зависимости *SE* vs.  $\Sigma DBCP$ , а также для *SE* vs.  $\Sigma(BPL - GBL)$ , однако диапазон изменения последнего геометрического индекса существенно меньше. Корреляционная зависимость *SE* vs.  $\nabla^2\rho(RCP)$  демонстрирует несколько изогнутую линию тренда. На наш взгляд, это может быть связано с неравномерным EDD в несимметричных фторциклопропанах и смещением  $RCP$  от геометрического центра  $C_3$ -цикла.

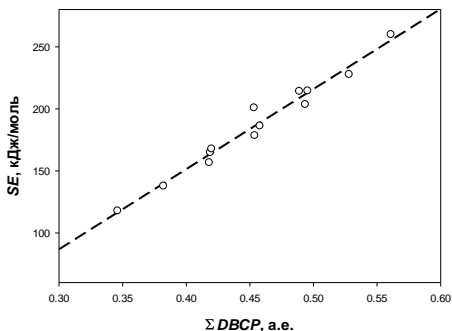


Рисунок 6. Линейная корреляция энергии напряжения фторциклопропанов и суммарного отклонения критических связевых точек от линий С-С связей.

Таким образом, в рамках научно-квалификационной работы разработана методика разделения и количественного определения энергий невалентных взаимодействий на примере циклических органических соединений, содержащих от 3 атомов в цикле, в том числе гетероциклов, бициклических структур и замещенных фтор- и метилциклопропанов.

## ВЫВОДЫ

1. Концепция полного набора гомодесмотических реакций применена для определения энергий напряжения цикла широкого ряда (89 соединений) циклических структур: углеводородные С3-С6 циклы, а также O,N-содержащие гетероциклы. Величина энергии напряжения цикла варьируется в широких пределах от  $4.8 \pm 0.2$  кДж/моль для пиперидина и  $359.1 \pm 0.6$  кДж/моль для бицикло[2.2.0]гекс-1(4)ена (расчет G4).

2. С помощью множественного регрессионного анализа разработана методика разделения и количественного определения энергий невалентных взаимодействий, влияющих на величину теплового эффекта гомодесмотической реакции. В ряду метилзамещенных циклопропанов найдено: энергий напряжения цикла равна  $118.2 \pm 1.4$  кДж/моль независимо от числа заместителей в цикле; энергия эклипс-контакта равна 4.4 кДж/моль, энергия gauche-взаимодействия равна 2.4 кДж/моль, энергия 1,5-контакта углерод-углерод равна 8.7 кДж/моль, энергия напряжения для сильно разветвленных молекул равна 3.9 кДж/моль.

3. В отличие от метилзамещенных циклопропанов энергия напряжения цикла фторциклопропанов закономерно расчет в зависимости от числа атомов фтора в цикле от  $137.9 \pm 0.7$  кДж/моль (фторциклопропан) до  $194.8 \pm 2.7$  кДж/моль (гексазамещенный фторциклопропан). Кроме энергии напряжения цикла на величину энергии напряжения фторзамещенных циклопропанов оказывает влияние энергия эклипс-контакта ( $10.9$  кДж/моль), энергия 1,4-F<sub>2</sub>-F взаимодействия ( $3.0$  кДж/моль). Найдено, что суммарная энергия напряжения линейно зависит от ряда параметров, характеризующих кривизну банановых С-С связей во фторциклопропанах.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Зиганшина Ф.Т. Исмагилова А.С., Ахметьянова А.И., Ахмеров А.А., **Ахметшина Е.С.** Компьютерное моделирование задачи определения базиса гомодесмических реакций *Системы управления и информационные технологии*, 2019, № 4(78), С. 10-15
2. **Ахметшина Е.С.**, Хурсан С.Л. Гомодесмический метод определения невалентных эффектов в ряду азотсодержащих циклических органических соединений. *Изв. УНЦ РАН*, 2019, №4, С. 87-92
3. **Ахметшина Е.С.**, Хурсан С.Л. Использование формализма реакций разделения групп для анализа невалентных эффектов органических соединений: трехчленные углеродные циклы. *Изв. АН: Сер. Хим.*, 2020, №1, С. 76-83
4. **Akhmetshina E.S.**, Khursan S.L. Complete Set of Homodesmotic Reactions for the Analysis of Non-Valence Effects in the Three-to-Six-Membered Cyclic Organic Compounds. *Thermochim. Acta*, 2020, V. 685, P. 178541.
5. **Akhmetshina E.S.**, Khursan S.L. Interplay of the ring and steric strains in the highly substituted cyclopropanes *J. Phys. Chem. A*, 2021, V. 125, N.35, P. 7607-7615, DOI: 10.1021/acs.jpca.1c04777
6. **Ахметшина Е.С.**, Хурсан С.Л. Исследование взаимосвязи энергии напряжения и строения моно- и дизамененных циклопропанов с помощью QTAIM топологического анализа электронной плотности *Вестник Башкирского Университета*, 2021, Т.26, №3, С. 620-625, DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.14
7. **Ахметшина Е.С.**, Хурсан С.Л. Гомодесмический метод исследования энергетики циклических органических соединений // Сборник IX Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» под ред. Орлова Ю.Д. - Тверь: ТГУ, 2019, С. 50-51

8. **Ахметшина Е.С., Хурсан С.Л.** Гомодесмический метод исследования энергетики циклических органических соединений // Сборник материалов XXXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», секция «Химия». 8-12 апреля 2019 г. - М.: «Перо», 2019, С. 849
9. **Ахметшина Е.С., Хурсан С.Л.** Исследование взаимосвязи энергии напряжения и строения моно- и дизамещенных циклопропанов с помощью QTAIM топологического анализа электронной плотности // Материалы II Всероссийской молодежной научно-практической конференции, посвященной 70-летию Уфимского Института химии УФИЦ РАН и 70-летию Уфимского федерального исследовательского центра РАН Уфа : Башк. энцикл., 2021, с. 95-97
10. **Ахметшина Е.С., Хурсан С.Л.** Гомодесмотический метод разделени и количественного учета невалентных эффектов различной природы // XXVII Каргинские чтения: тезисы докладов. Всеросс. научно-техническая конф. молодых учёных «Физика, химия и новые технологии», посвященная Году науки и технологий – Тверь: Тверской государственный университет, 2021. – с.23
11. **Ахметшина Е.С., Хурсан С.Л.** Гомодесмотический метод разделени и количественного учета невалентных эффектов различной природы // Материалы Межд. Молодежн. Науч. форума «ЛОМОНОСОВ-2021» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2021. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см. – 2000 экз. ISBN 978-5-317-06593-5
12. **Ахметшина Е.С., Хурсан С.Л.** Концепция полного набора гомодесмотических реакций для определения молекулярной энергетики органических веществ // МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И СИСТЕМ: Материалы XI Межд. молодежн. науч.-практ. конф. Часть 1, 10–12 ноября 2021 г., г. Стерлитамак / отв. ред. С.В. Викторov. – Стерлитамак: Стерлитамакский филиал БашГУ, 2021. – 291 с. (стр. 62-65)
13. **Ахметшина Е.С., Хурсан С.Л.** Концепция полного набора гомодесмотических реакций для определения молекулярной энергетики органических веществ // Сборник тезисов Междунар. научн. конф. "Современная химическая физика на стыке физики, химии и биологии". Тезисы докладов. / [отв. ред. - М.П. Березин]. –Черноголовка: ИПХФ РАН, 2021. – 457 с. (стр. 335-336)