

На правах рукописи



АХМЕТШИНА ЕКАТЕРИНА СТЕПАНОВНА

**РАЗВИТИЕ КОНЦЕПЦИИ ПОЛНОГО НАБОРА ГОМОДЕСМОТИЧЕСКИХ
РЕАКЦИЙ ДЛЯ АНАЛИЗА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ С НЕВАЛЕНТНЫМИ ЭФФЕКТАМИ СТЕРИЧЕСКОЙ И
ЭЛЕКТРОННОЙ ПРИРОДЫ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук (в лаборатории химической физики Уфимского института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук)

Научный руководитель: **Хурсан Сергей Леонидович**
доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химической физики Уфимского института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Официальные
оппоненты: **Зимин Юрий Степанович**
доктор химических наук, профессор кафедры физической химии и химической экологии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Уфимский университет науки и технологий» (УУНиТ)

Туровцев Владимир Владимирович
доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой медицинской биофизики Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования "Тверской государственный медицинский университет" Министерства здравоохранения Российской Федерации (Тверской ГМУ).

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Казанский национальный исследовательский технологический университет**» (г. Казань)

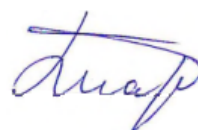
Защита диссертации состоится «25» сентября 2024 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.218.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 69 (УфИХ УФИЦ РАН, зал заседаний). Тел./факс: (347) 2356066. E-mail: dissovetioh@xmail.ru.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141.

С текстом диссертации можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ufaras.ru) по адресу: http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2024/06/AkhmetshinaES_Dissertacia.pdf

Автореферат разослан « ____ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.218.02,
доктор химических наук, профессор



Шарипов Г.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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 кинетических и термодинамических параметров органических соединений и процессов (константы равновесия, скорости, энергии диссоциации связи, энтальпии веществ и процессов и т.п.) для анализа химических превращений; а также использовать энергетические характеристики 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 лабильных органических соединений, а также невозможность прямого определения некоторых энергетических характеристик. Перечисленные недостатки делают интересной для исследователей задачу разработки новых теоретических методов, позволяющих осуществлять высокоточное определение энергосодержания органических соединений. Таким методом стала концепция полного набора гомодесмотических реакций (ГДР), являющихся формальными термохимическими уравнениями, разрабатываемая нашей исследовательской группой. Ранее эта концепция была успешно апробирована на решении задачи определения стандартных энтальпий образования насыщенных ациклических органических соединений, поэтому логичным развитием исследований является переход к более сложным для описания структурам, на энергетику которых оказывают заметное влияние невалентные эффекты различной природы.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УФИХ УФИЦ РАН по темам госзадания на 2022-24г.г. «Механизм и кинетические закономерности окислительных трансформаций с участием высокоактивных интермедиатов в химических и биохимических процессах» (регистрационный № 0197-2022-0021), 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), а также 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.

Степень разработанности темы. Ранее концепция полного набора ГДР, основанная на структурном подобии исследуемого соединения и соединений сравнения, была апробирована на расчетах энтальпий образования ациклических органических соединений. В таких структурах термодинамические группы оказывают незначительное влияние друг на друга, что при выполнении группового баланса ГДР обеспечивает ее энергетический баланс. Термонейтральность ГДР позволяет осуществлять высокоточную оценку термодинамических характеристик органических соединений¹. Однако на молекулярную энергетику во многих соединениях оказывают существенное влияние невалентные эффекты различной природы. Применимость концепции полного набора ГДР к таким структурам ранее не была изучена. Поэтому объектами исследования в настоящей работе были выбраны циклические соединения, на энергию которых оказывает заметный вклад стерическое напряжение, а также свободные алкильные радикалы, в которых реализуется существенное взаимодействие неспаренного электрона с соседними группами.

Цель работы. развитие концепции полного набора ГДР для определения молекулярной энергетики органических соединений со стерическими и электронными эффектами строения на примере расчета термодинамических характеристик (стандартных энтальпий образования, энергий невалентных взаимодействий, энергий диссоциации связей) циклических органических соединений и свободных алкильных радикалов.

Задачи работы:

1. Составить репрезентативный тестовый набор органических структур, включающий в себя различные по размеру циклы, гетероциклы и замещенные структуры, а также свободные алкильные радикалы C3-C9.

2. Описать термодинамический групповой состав соединений, с использованием теоретико-графового подхода представить исследуемые структуры в виде молекулярных графов и построить матрицы смежности групп.

3. На основании теоретико-графового представления исследуемых соединений сконструировать полный набор ГДР, представляющих собой реакции разделения групп. Проанализировать их с точки зрения соответствия балансам гомодесмотической методологии.

4. Рассчитать величины тепловых эффектов сконструированных реакций с использованием абсолютных энтальпий участников реакций, найденных квантово-химическими методами G3, G4, M06-2X/cc-pVTZ.

5. Проанализировать реперные и исследуемые структуры на наличие в них невалентных взаимодействий. Определить типы взаимодействий и их количество. При необходимости провести разделение величин энергий невалентных взаимодействий согласно типам и осуществить их количественное определение.

6. Рассчитать значения стандартных энтальпий образования исследованных алкильных радикалов, энергии диссоциации связей C-H, C-CH₃ в соответствующих

¹ Khursan S.L. et al., Constructing Homodesmic Reactions for Calculating the Enthalpies of Formation of Organic Compounds // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2016. – V. 90. – N. 4. – P. 796-802.

алканах, энергии напряжения циклических структур тестового набора. Проследить корреляционные зависимости «энергия-строение», и установить закономерности для достижения поставленной цели работы.

Научная новизна. Установлена применимость концепции полного набора ГДР к определению энтальпий образования и энергий диссоциации связей для стерически затрудненных органических соединений при условии выполнении баланса по невалентным эффектам. Кроме того, концепция позволяет осуществлять определение энергий невалентных взаимодействий при условии их некомпенсированности в гомодесмотической реакции, а также может быть использована для анализа и количественного разделения нескольких эффектов при их совместном проявлении. В работе **впервые** с помощью концепции полного набора ГДР получены следующие результаты:

- энтальпии образования и энергии напряжения циклических органических соединений (65 циклических углеводородных и гетероциклических насыщенных и ненасыщенных соединений, содержащих от 3 до 6 атомов углерода в цикле, с различными заместителями)
- энтальпии образования свободных алкильных радикалов (C_5 - C_9 первичные, вторичные и третичные структуры нормального строения и метил-замещенные)
- энергии диссоциации связей $C-H$ и $C-CH_3$ для алканов, соответствующих радикалам C_5 - C_9 .

Теоретическая и практическая значимость. Развиваемая в УфИХ УФИЦ РАН оригинальная концепция полного набора ГДР расширена на циклические углеводородные, гетероциклические насыщенные и ненасыщенные соединения, свободные алкильные радикалы нормального и разветвленного строения, установлена методика их термохимического описания в рамках теоретико-графового подхода. Предложен подход к определению энергетики невалентных взаимодействий, в том числе, при совместном проявлении нескольких эффектов, разработана экспресс-методика оценки энергии напряжения производных циклопропана в зависимости от строения циклического соединения.

Существенно расширена база данных по стандартным энтальпиям образования органических соединений, а для свободных алкильных радикалов имеющаяся до начала настоящей работы база увеличена более, чем в шесть раз. Это дает возможность применить результаты работы в качестве реперной информации при определении различных кинетических и термодинамических величин, таких как энтальпии процессов и веществ, константы скоростей и равновесия химических реакций, что позволяет анализировать химический потенциал органических соединений, определять механизм и термодинамическую вероятность процессов, участниками которых они являются, составлять технологические карты для химических производств. Предложенная методика конструирования ГДР легко алгоритмируется и автоматизируется, что позволяет ее использовать для разработки соответствующего компьютерного программного обеспечения. Работы по компьютерному моделированию ведутся в УфИХ УФИЦ РАН совместно с УУНиТ и не являются предметом настоящей работы.

Методология и методы исследования. В качестве основного метода исследования выбрана концепция полного набора гомодесмотических реакций, заключающаяся в конструировании ряда независимых формальных термохимических уравнений, в основе которых лежит соблюдение ряда балансов. Для их конструирования применяется теоретико-графовый подход к представлению исследуемой структуры. Для определения тепловых эффектов гомодесмотических реакций получены значения абсолютных энтальпий участников реакций с помощью квантово-химических расчетов композитными методами G3 и G4, а также методом M062X/cc-pvtz. 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:

Концепция полного набора ГДР для стерически затрудненных соединений. Методика определения энергий напряжения циклических органических соединений, в частности, энергии напряжения цикла, а также энергий других невалентных взаимодействий стерической и электронной природы, в том числе при их совместном проявлении. Методика определения энтальпий образования свободных алкильных радикалов. Анализ взаимосвязи «структура-свойство» для исследованного массива соединений.

Степень достоверности результатов и апробация работы. 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.

Материалы диссертационной 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 Института химии УФИЦ РАН и 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), Всероссийской конференции с международным участием "Свободные радикалы и антиоксиданты в химии, биологии и медицине", Новосибирск (2022), Двенадцатой Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (2022), XXIII международной конференции по химической термодинамике в России (RCST-2022).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 7 статей, 4 из которых входят в систему цитирования Scopus и Web of Science, 3 – в перечень ВАК.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертации соответствуют паспорту специальности 1.4.4 – «Физическая химия» ВАК РФ: п.10 - Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства.

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 диссертационной работе, принадлежат автору и получены им лично.

Структура и объем работы. Диссертационная 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 175 страниц машинописного текста. Работа содержит 3 схемы, 41 рисунок и 15 таблиц.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н., профессору Сергею Леонидовичу Хурсану за формирование научных и исследовательских взглядов, менторство и поддержку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Результаты данной диссертационной работы изложены в трех основных разделах. **Во введении** описаны основные характеристики работы: ее актуальность, поставленные цели и задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна, практическая применимость, апробация.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором рассматриваются классические и новейшие подходы к определению молекулярной энергетики органических соединений, даны основные положения гомодесмотической методологии, концепции полного набора гомодесмотических реакций (ГДР).

Вторая глава посвящена описанию методики исследования, в ней описаны подход к выбору квантово-химических методов расчета, методы описания термодимического состава соединения, способы конструирования полных наборов ГДР для ациклических и циклических структур, даны используемые в работе математические выкладки и вспомогательные программы и процедуры.

В третьей главе представлены результаты работы: расчеты стандартных энтальпий образования циклических соединений и свободных алкильных радикалов, энергий напряжения цикла, а также энергий невалентных взаимодействий.

1. Расчет стандартных энтальпий образования циклических соединений. Анализ энергетики невалентных эффектов.

В качестве тестового набора соединений выбраны 65 циклических углеводородных и гетероциклических насыщенных и ненасыщенных соединений, содержащих от 3 до 6 атомов углерода в цикле, с различными заместителями (Рисунок 3). В соответствии с концепцией полного набора ГДР описаны групповые составы исследуемых соединений и сконструирован молекулярный граф вещества, узлами которого являются термодимические группы. Математическое представление такого графа – симметричная диагональная матрица смежности групп, в которой единицами отмечается наличие связей между группами, а нулями – отсутствие. Комбинаторное обнуление каждой единицы в матрице смежности позволяет получить матрицы меньшего размера, которые соответствуют продуктам ГДР, а также все пути декомпозиции графа, то есть все возможные независимые ГДР. Описанный алгоритм проиллюстрирован на примере бицикло-[2.1.0]-пентана (*C*₃₀ – нумерация соответствует рисунку 3). Согласно теоретико-графовому подходу, соединение содержит 5 внутренних групп: 3 группы IG1 – (C-(C)₂(H)₂), 2 группы IG2 – (C-(C)₃(H)). Концевых групп в циклической незамещенной структуре нет. Молекула имеет шесть одинарных связей (n = 6) между внутренними группами двух типов. Теоретически возможны (2ⁿ - 1) комбинаций для обнуления матрицы смежности, однако из-за симметрии молекулы количество независимых матричных преобразований уменьшается. На рисунке 1 представлены матрица смежности и молекулярный граф для *C*₃₀.

Полный набор сконструированных ГДР, полученных путем последовательного обнуления единиц матрицы смежности, содержал 35 независимых формальных превращений (Рисунок 2):

С использованием описанного подхода для всех структур были сконструированы полные наборы ГДР, из них были отобраны только те, в которых реализуется полная декомпозиция цикла, то есть продуктами ГДР являются только ациклические соединения. Для всех структур рассчитаны значения абсолютных энтальпий методами G3, G4, получены тепловые эффекты ГДР по формуле:

$$\Delta_f H^\circ = (\sum H^\circ_{298} \text{prod} - \sum H^\circ_{298} \text{reag}) * 2625.5$$

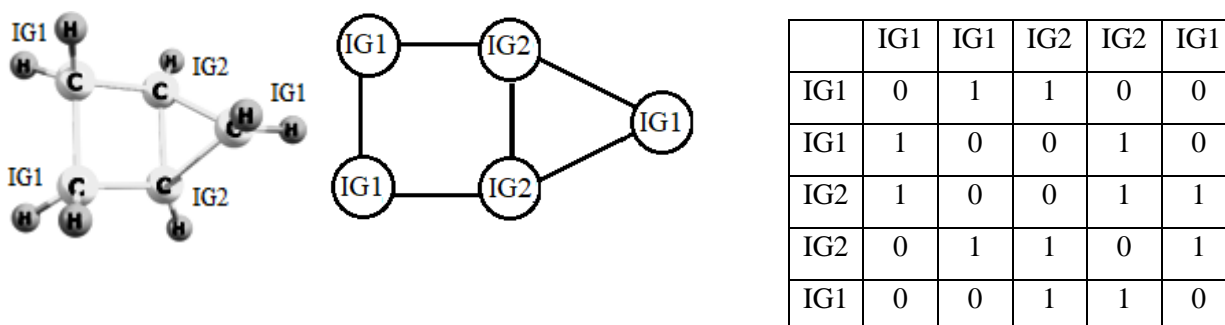


Рисунок 1 – Структура, молекулярный граф бицикло[2.1.0]пентана и матрица смежности внутренних групп.

No.	РЕАКЦИЯ	$\Delta_r H^\circ$ (G4, кДж/моль)
1		
2		
3		
4		
5		
6		$\Delta_r H^\circ$ (G4, кДж/моль)
7		-229.6
8		
9		-222.5
10		-222.0
11		-229.0
12		-231.6
13		-217.1
14		-231.4
15		-219.0
16		-223.7
17		-223.2
18		-232.6
19		
20		-231.0
21		-231.2
22		-230.4
23		-228.7
24		-224.2
25		-227.4
26		-222.6
27		-230.5
28		-230.2
29		-231.9
30		-232.7
31		-232.7
32		-226.8
33		-234.3
34		-232.1
35		-233.6

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

Рассчитанный тепловой эффект таких ГДР значительно отличен от нуля (Рисунок 2), причем наблюдается определенный разброс в значениях $\Delta_r H^\circ$. Такой разброс обуславливается влиянием на величину $\Delta_r H^\circ$ ГДР энергий нескомпенсированных невалентных взаимодействий – энергии напряжения цикла (*RSE*) в исследуемой структуре и ряда эффектов, реализующихся в продуктах ГДР. Тепловой эффект ГДР численно определяется энергиями всех неучтенных взаимодействий и энергией напряжения исследуемого цикла. Анализ строения реперных структур позволил выделить следующие эффекты: *gauche*-эффект (2.5 кДж/моль), внутримолекулярная водородная связи для

нескольких О- и N-гетероциклов (-2.5 и -5.8 кДж/моль), а также энергия отталкивания неподеленных электронных пар для *gauche*-ориентированных атомов кислорода в 1,4-диоксане (7.6 ± 1.1 кДж/моль). С учетом этих энергий найдены энергии напряжения циклов (Рисунок 3). Для исследуемых структур были рассчитаны стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$) (Рисунок 3) по формуле:

$$\Delta_f H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ (\text{репер}) - \Delta_r H^\circ (\text{ГДР})$$

где $\Delta_f H^\circ$ реперных структур брали из литературных источников (NIST², AtCT³).

Предложенный алгоритм определения *RSE* апробирован в достаточно широком диапазоне *RSE* – от нуля до 360 кДж/моль. При этом максимальная погрешность определения *RSE* составляет 4.6 кДж/моль для соединения **C31** (2% в относительных величинах) и в большинстве случаев не превышает 1%. Рассчитанные значения *RSE* хорошо согласуются с известными данными и позволяют сделать некоторые выводы о влиянии структуры цикла на его энергию.

1. Как правило, влияние заместителей на *RSE* невелико. Действительно, замещенные циклопропаны попадают в диапазон 117 ± 2 кДж/моль, циклобутан – 110 ± 3 кДж/моль, циклопентаны – 32 ± 1 кДж/моль. Заместитель аллильного типа (соединения **C7**, **C10**, см. также **C47**) 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 -гибридизированного атома углерода демонстрирует инверсию деформации цикла при переходе от трех- к пятичленным циклам (кДж/моль):

	C_3	C_4	C_5
0 sp^2	117 ± 2	110 ± 3	32 ± 1
1 sp^2	167.2 ($\Delta = 50$)	118.9 ($\Delta = 9$)	30.0 ($\Delta = -2$)
2 sp^2	232 ± 1 ($\Delta = 65$)	130.8 ($\Delta = 12$)	25 ± 1 ($\Delta = -5$)

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 **C21** по сравнению с изомерными структурами **C22** и **C23**. Можно полагать, что это связано с дополнительной стабилизацией тройной замещенной связи С-С в **C21** по сравнению с двойной в **C22** и **C23**.
6. Единственный пример аддитивности *RSE* в бициклических соединениях представлен дициклопропилом **C35**. Наличие спироатома или аннелированных колец приводит к значительному и неаддитивному увеличению *RSE* для бициклов.

² Linstrom P., Mallard W.G. The NIST Chemistry Webbook: A Chemical Data Resource on the Internet // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2001. – V. 46. – N. P. 1059-1063.

³ Ruscic B., Active Thermochemical Tables (ATCT) Values Based on Ver. 1.124 of the Thermochemical Network, Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois 2022; Available at <https://atct.anl.gov>, 2022.

7. Наконец, следует отметить неожиданный факт отрицательной энергии *gauche*-взаимодействий для соединений **C6** (-1.6 ± 0.1 кДж/моль), **C57** (-2.2 ± 0.2 кДж/моль) и **C60** (-2.3 ± 0.1 кДж/моль). Эти структуры объединяет присутствие в заместителе *sp*-гибризованного атома углерода.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	
$\Delta_f H^\circ$	283.9	53.7 ± 1.0	191.4 ± 3.9	254.6	24.4 ± 0.4	292.2 ± 4.1	123.3 ± 4.1	-5.1 ± 1.2	
RSE	231.2 ± 0.1	117.4 ± 0.1	167.2 ± 0.2	233.0 ± 1.0	117.9 ± 0.3	115.2 ± 0.2	113.0 ± 0.6	118.7 ± 0.2	
	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	
	-11.2 ± 1.0	96.4 ± 3.1	161.6 ± 6.9	28.0 ± 1.0	119.7 ± 1.5	-1.9 ± 0.5	-24.0 ± 0.8	-41.0 ± 1.4	
	117.8 ± 0.6	112.2 ± 2.5	130.8 ± 0.2	112.9 ± 0.1	118.9 ± 0.3	113.1 ± 0.3	108.9 ± 0.7	108.2 ± 1.3	
	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	
	-40.4 ± 1.4	-32.3 ± 1.6	35.8 ± 1.8	-73.1 ± 0.9	-6.2 ± 1.8	9.5 ± 2.8	5.1 ± 0.7	9.0 ± 0.7	
	106.6 ± 3.0	108.6 ± 0.6	27.3 ± 0.1	33.0 ± 0.1	18.5 ± 0.2	26.2 ± 0.5	24.6 ± 0.7	30.0 ± 0.2	
	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31	C32	
	-104.5 ± 0.5	-4.5 ± 1.3	-121.5 ± 0.7	222.7 ± 1.0	184.8 ± 1.6	155.6 ± 0.6	234.8	370 ± 2.9	
	31.5 ± 0.5	8.4 ± 0.2	5.7 ± 0.1	282.9 ± 2.2	266.8 ± 1.1	240.3 ± 2.3	218.1 ± 4.6	359.1 ± 0.6	
	C33	C34	C35	C36	C37	C38	C39	C40	
	156.9 ± 0.8	35.8 ± 0.8	133.0 ± 0.4	128.4 ± 0.7	-50.3 ± 7.0	24.2 ± 5.1	-87.5 ± 3.4	-76.7 ± 2.7	
	138.1 ± 1.8	140.6 ± 0.4	233.6 ± 1.5	234.5 ± 1.9	116.1 ± 0.6	194.9 ± 0.1	108.5 ± 2.5	106.2 ± 1.1	
	C41	C42	C43	C44	C45	C46	C47	C48	
	-85.8 ± 2.0	-177.6 ± 1.4	-110 ± 16	-131.4 ± 7.9	-143.9 ± 1.8	-189.8 ± 1.4	-120.6 ± 4.1	-217.9 ± 1.0	
	105.3 ± 0.8	27.7 ± 0.5	115.0 ± 0.9	107.5 ± 0.4	107.6 ± 0.8	25.2 ± 0.4	103.9 ± 2.3	8.3 ± 0.4	
	C49	C50	C51	C52	C53	C54	C55	C56	
	-237.5 ± 1.0	-144 ± 12	-225.7 ± 1.0	-281.4 ± 6.2	-367.0 ± 2.5	-310.7 ± 2.8	-377.6 ± 1.8	74.6 ± 2.8	
	35.2 ± 0.5	103.5 ± 1.3	10.5 ± 0.3	96.0 ± 0.8	34.3 ± 0.8	21.6 ± 0.8	42.2 ± 0.6	116.7 ± 0.5	
	C57	C58	C59	C60	C61	C62	C63	C64	C65
	180.4 ± 4.1	-2.8 ± 2.1	46.4 ± 1.2	150.0 ± 0.7	-48.8 ± 2.0	-53.5 ± 1.0	29.7	--	--
	117.3 ± 0.4	29.5 ± 0.2	110.2 ± 0.4	108.0 ± 0.3	4.8 ± 0.2	31.5 ± 0.3	7.1 ± 0.4	105.3 ± 1.2	21.2 ± 1.2

Рисунок 3 – Рассчитанные значения $\Delta_f H^\circ$ и *RSE* (кДж/моль) циклических структур тестового набора, расчет G4.

2. Молекулярная энергетика замещенных циклопропанов

Корректное определение *RSE* циклических соединений потребовало количественного учета вклада энергии 1,4-стерического С-С взаимодействия в тепловой эффект ГДР. Для описанных выше структур такой учет несложен, однако во многих органических соединениях одновременно проявляется ряд невалентных эффектов одновременно. Их игнорирование приводит к невоспроизводимости результатов и ошибочным оценкам. Поэтому следующей задачей исследования стала разработка методики определения нескольких невалентных взаимодействий, проявляющихся одновременно в одном формальном превращении. В качестве тестового набора были выбраны фтор и метилзамещенные циклопропаны различной степени замещенности (Рисунок 4):

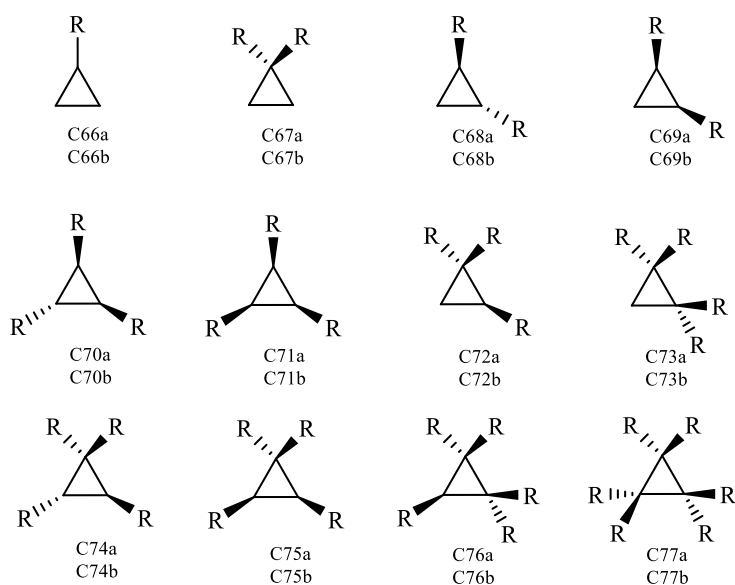


Рисунок 4 – Тестовый набор соединений, R = CH₃ (a) или F (b).

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 (раздел 1) подходу.

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 (Рисунок 5). 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). Для всех 24 структур определены полные наборы ГДР, вычислены абсолютные энтальпии циклопропанов и остальных участников ГДР и вычислены тепловые эффекты всех ГДР с использованием методов G3 и G4.

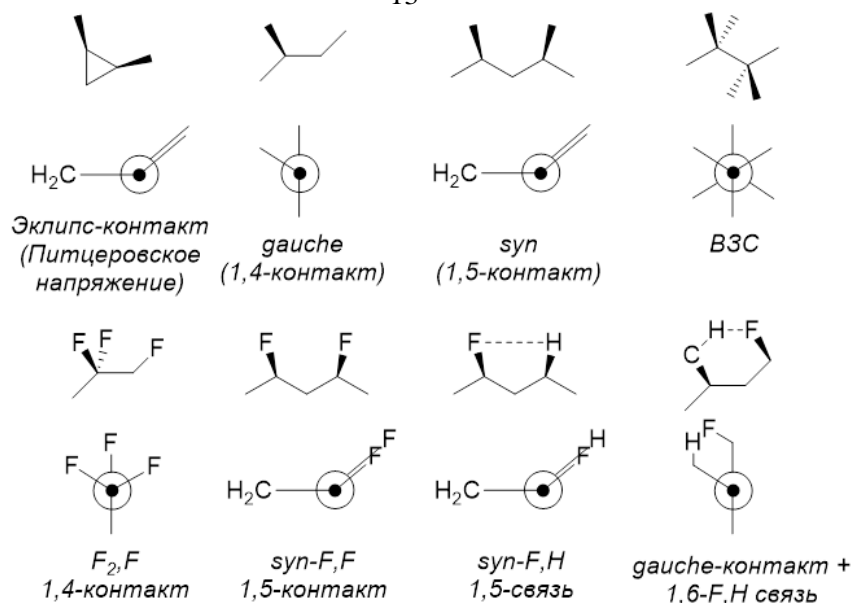


Рисунок 5 – Набор репульсивных и аттрактивных эффектов, влияющих на тепловой эффект ГДР метил- и фтор-замещенных циклопропанов. Приведены простейшие ключевые структуры и их проекции Ньюмена.

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.

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.

Расчитанный 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

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

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

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

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

С помощью вышеописанной процедуры вычислены величины NVE_k , которые позволяют с помощью уравнения (I) вычислить энергии напряжения SE для всех изученных циклопропанов (Таблица 1).

Таблица 1 – Энергии напряжения, энергии невалентных взаимодействий (кДж/моль), G4

Метилциклопропан					Фторциклопропан				
<i>RSE</i> , кДж/моль					<i>RSE</i> , кДж/моль				
C66a				118.5 ± 0.3	C66b				137.9 ± 0.7
C67a				117.0 ± 0.8	C67b				164.9 ± 1.2
C68a				117.9 ± 1.6	C68b				156.8 ± 0.6
C69a				119.4 ± 1.6	C69b				156.9 ± 0.3
C70a				119.5 ± 0.8	C70b				175.4 ± 1.9
C71a				120.4 ± 0.8	C71b				167.8 ± 2.8
C72a				117.2 ± 1.0	C72b				168.2 ± 2.7
C73a				118.9 ± 1.6	C73b				192.9 ± 1.5
C74a				117.1 ± 1.2	C74b				181.9 ± 2.3
C75a				116.1 ± 1.3	C75b				181.6 ± 2.2
C76a				116.5 ± 1.4	C76b				184.3 ± 3.0
C77a				119.7 ± 0.1	C77b				194.8 ± 2.7
<i>ESE</i>	<i>gauche</i>	1,5-C,C	CPC	<i>E_{small}</i>	<i>ESE</i>	1,4-F ₂ ,F	1,5-F,F	1,5-F,H	<i>gauche</i> +F-H
4.4	2.4	8.7	3.9	-1.0	10.9	3.0	6.0	-1.1	1.1

*CPC – сильноразветвленные структуры

Представленные в таблице 1 результаты расчета *RSE* метилциклопропанов позволяют сделать вывод о независимости энергии напряжения от числа заместителей. В противовес метилциклопропанам, в ряду **C66** - **C77b** наблюдается выраженная зависимость *SE* от числа атомов фтора в соединении. Для количественной интерпретации эффекта выполнен QTAИМ анализ распределения электронной плотности (EDD) в циклопропанах **C66** - **C77b** и прослежены закономерности изменения строения и EDD при последовательном замещении атома Н на F. Волновые функции молекул, полученные в приближении CCSD(T)/GTBas1, обрабатывали с помощью широко используемого пакета AIMAll. На рисунке 6 показаны результаты QTAИМ анализа для простейшего циклопропана и **C73b**. Атомы фтора оттягивают на себя электронную плотность, уменьшая ее в бассейне атомов углерода. Соответственно, AIM заряды на атомах С закономерно изменяются: от -0.023 для циклопропана до +0.657 а.е. для **C72b** и +1.431 а.е. для **C77b**. Это приводит к усилению репульсивного взаимодействия между атомами цикла и еще большему смещению связевой критической точки ВСП(3;-1) от линии связи. Снижение электронной плотности на атомах углерода закономерно изменяет свойства критической точки цикла RCP(3;+1).

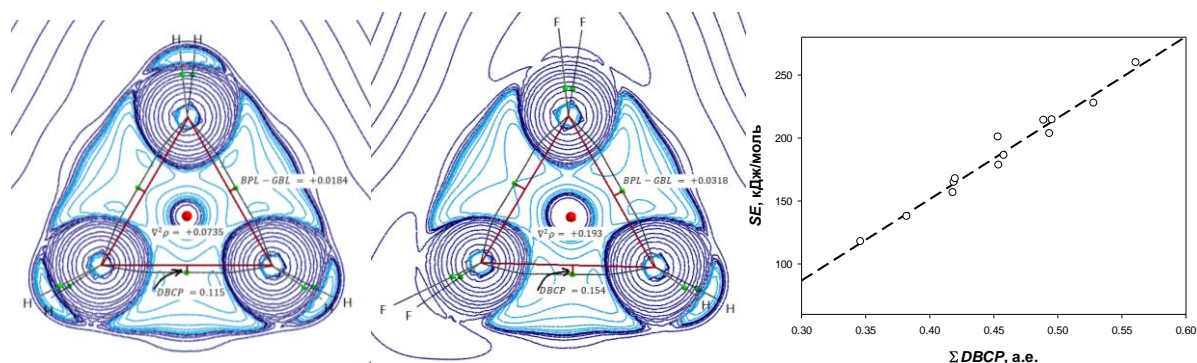


Рисунок 6 – Контурные AIM-карты лапласиана электронной плотности циклопропана и 1,1,2,2-тетрафторциклопропана с указанием трех индексов энергии напряжения фторциклопропанов – DBCP, BPL – GBL и $\nabla^2\rho$, а также корреляция *SE* vs. $\Sigma DBCP$ для ряда исследованных фторциклопропанов.

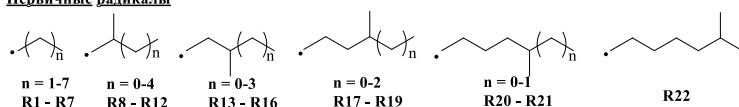
В качестве меры влияния атомов F на *SE* фторциклопропанов использованы три параметра: (1) отклонение связевой критической точки (*DBCP*) от линии связи (Рисунок 6), характеризующее возрастающую кривизну «банановой» С-С связи; (2) разница длины связевого пути и линии связи (*BPL – GBL*) и (3) величина $\nabla^2\rho$ в критической точке цикла. Во всех случаях для проанализированных фторциклопропанов **C66 -C77b** наблюдается хорошая линейная корреляция *SE* с выбранными параметрами. Наилучшая корреляция ($R = 0.99$) найдена для зависимости *SE* vs. $\Sigma DBCP$ (Рисунок 6), 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 С₃-цикла.

Описанную в данном разделе методику разделения невалентных взаимодействий и их количественного разделения можно считать универсальной и применимой к любым типам энергий невалентных эффектов и их количеству.

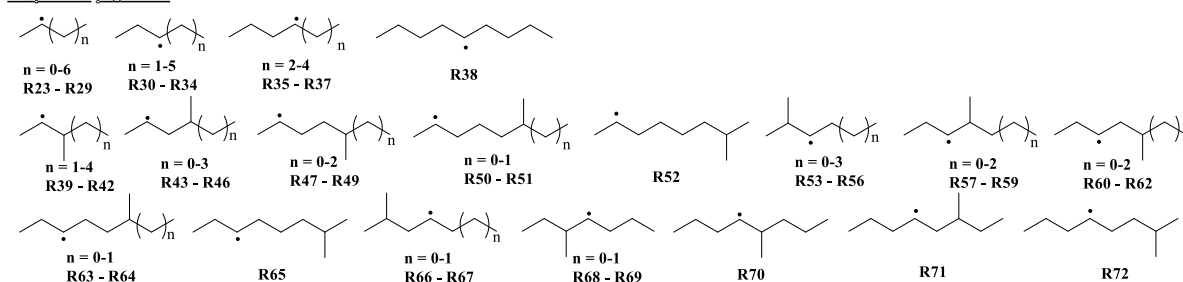
3. Определение стандартных энтальпий образования свободных алкильных радикалов

На примере исследованных циклических структур продемонстрирована эффективность концепции полного набора ГДР для термохимического анализа соединений, в которых главным образом проявляются стерические невалентные эффекты. Далее применимость концепции изучена на структурах, в которых проявляются эффекты электронной природы, влияющие на энергию соединения. Для анализа были выбраны алкильные свободные радикалы, в которых неспаренный электрон радикального центра оказывает существенное влияние на соседние атомы и группы соединения (Рисунок 7).

Первичные радикалы



Вторичные радикалы



Третичные радикалы

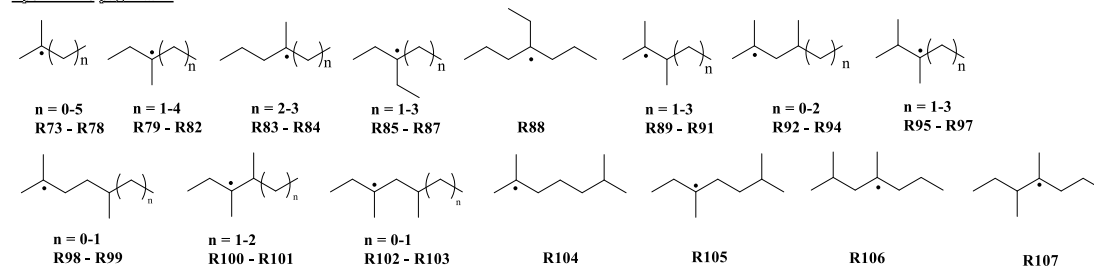


Рисунок 7 – Исследуемые радикалы.

В первую очередь необходимо определить размер радикальной термодимической группы, обеспечивающей термодимическую ГДР (Рисунок 8).

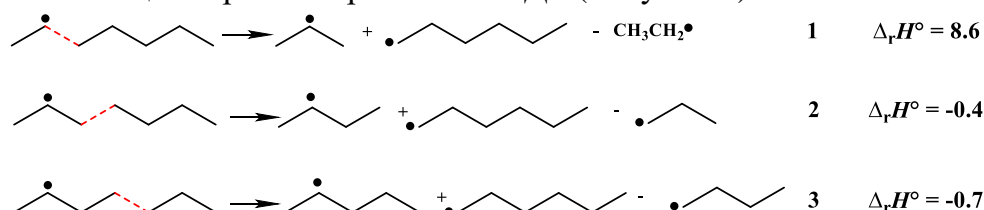


Рисунок 8 – Расчет энтальпий ГДР (кДж/моль) с радикальными термодимическими группами различного размера. Пунктиром показано место декомпозиции 2-гептила.

На примере 2-гептильного радикала (M06-2X/сс-pVTZ расчет) сделан вывод, что укрупнение термодимической группы с включением вторичного окружения радикального центра ($\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{HCH}_2\text{-(C)}$) и увеличение реперных структур до $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ и $\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ позволяет достичь термодимической ГДР, последующее увеличение термодимической группы радикального центра не приводит к значительному изменению $\Delta_f H^\circ$, но сильно сокращает число возможных формальных превращений. С использованием такого подхода был описан термодимический состав всех 107 структур, сконструированы полные наборы ГДР, рассчитаны величины $\Delta_f H^\circ$ методом M06-2X/сс-pVTZ. С использованием литературных значений $\Delta_f H^\circ$ реперных структур найдены величины $\Delta_f H^\circ$ исследуемых радикалов и энергии диссоциации связей (*BDE*) C-H и C-CH₃ (Таблица 2).

Таблица 2 – Энтальпии образования свободных алкильных радикалов ($\Delta_f H^\circ$) и энергии диссоциации связей (*BDE*) C-H и C-C в алканах, (кДж/моль).

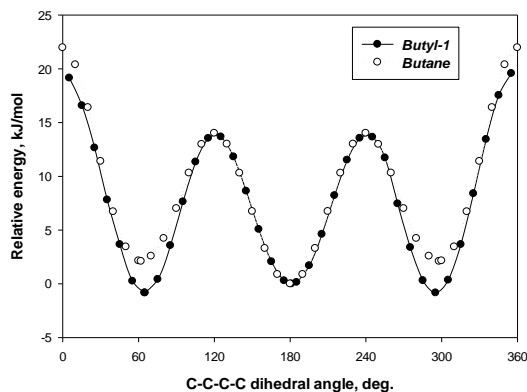
No.	Радикал	$\Delta_f H^\circ$	<i>BDE</i> (C-H)	<i>BDE</i> (C-CH ₃)
Первичные алкильные радикалы линейного строения				
R1	<i>n</i> -Пропил (референсный)	101.0	423.7	373.1
R2	<i>n</i> -Бутил (референсный)	80.5	424.1	373.8
R3	<i>n</i> -Пентил	59.8	424.6	373.4
R4	<i>n</i> -Гексил	39.3	424.4	373.5
R5	<i>n</i> -Гептил	18.7	424.5	373.3
R6	<i>n</i> -Октил	-1.9	424.8	373.4
R7	<i>n</i> -Нонил	-22.7	423.6	373.5
Метил-замещенные первичные алкильные радикалы				
R8	<i>i</i> -Бутил (референсный)	70.0	422.2	369.8
R9	2-Метилбутил	50.4	421.7	369.0
R10	2-Метилпентил	30.1	422.7	368.8
R11	2-Метилгексил	9.4	422.4	368.5
R12	2-Метилгептил	-11.1	422.4	369.1
R13	3-Метилбутил	47.0	418.3	368.1
R14	3-Метилпентил	28.8	418.9	367.6
R15	3-Метилгексил	8.5	418.8	367.1
R16	3-Метилгептил	-12.2	418.4	368.0
R17	4-Метилпентил	31.3	424.0	372.8
R18	4-Метилгексил	13.4	423.7	372.4
R19	4-Метилгептил	-6.9	423.2	373.3
R20	5-Метилгексил	12.0	425.0	374.0
R21	5-Метилгептил	-5.9	424.7	374.3
R22	6-Метилгептил	-8.7	424.8	373.7

Вторичные алкильные радикалы линейного строения				
R23	Изопропил (референсный)	88.7	411.4	369.4
R24	Бутил-2 (референсный)	68.0	411.6	367.8
R25	Пентил-2	47.8	412.6	369.0
R26	Гексил-2	27.1	412.2	368.6
R27	Гептил-2	6.5	412.3	368.5
R28	Октил-2	-14.0	412.7	368.5
R29	Нонил-2	-34.6	411.7	368.4
R30	Пентил-3 (референсный)	47.7	412.5	366.3
R31	Гексил-3	27.4	412.5	366.2
R32	Гептил-3	6.7	412.5	365.8
R33	Октил-3	-13.7	413.0	366.5
R34	Нонил-3	-34.4	411.9	366.4
R35	Гептил-4	6.7	412.4	365.2
R36	Октил-4	-14.1	412.6	366.1
R37	Нонил-4	-34.6	411.7	366.3
R38	Нонил-5	-34.8	411.5	366.0
Метил-замещенные вторичные радикалы				
R39	3-Метилпентил-2	16.8	406.9	362.5
R40	3-Метилгексил-2	-3.7	406.6	356.7
R41	3-Метилгептил-2	-24.2	406.4	358.3
R42	3-Метилоктил-2	-44.8	406.9	358.3
R43	4-Метилпентил-2	13.6	406.3	362.2
R44	4-Метилгексил-2	-4.5	405.8	361.3
R45	4-Метилгептил-2	-24.6	405.5	362.7
R46	4-Метилоктил-2	-45.4	406.3	362.6
R47	5-Метилгексил-2	-1.5	411.5	367.5
R48	5-Метилгептил-2	-19.5	411.1	367.8
R49	5-Метилоктил-2	-40.0	411.8	368.0
R50	6-Метилгептил-2	-20.6	412.9	369.0
R51	6-Метилоктил-2	-38.5	413.2	369.5
R52	7-Метилоктил-2	-41.4	412.6	368.8
R53	2-Метилпентил-3	18.2	410.9	363.9
R54	2-Метилгексил-3	-2.6	410.4	357.7
R55	2-Метилгептил-3	-23.2	410.3	359.3
R56	2-Метилоктил-3	-43.7	410.2	364.2
R57	4-Метилгексил-3	-2.3	408.0	357.2
R58	4-Метилгептил-3	-22.7	407.4	357.5
R59	4-Метилоктил-3	-43.2	408.5	357.6
R60	5-Метилгексил-3	-5.9	407.1	360.0
R61	5-Метилгептил-3	-24.0	406.6	361.1
R62	5-Метилоктил-3	-44.2	407.5	361.5
R63	6-Метилгептил-3	-22.2	411.3	365.1
R64	6-Метилоктил-3	-40.1	411.6	365.6
R65	6-Метилоктил-3	-40.8	413.1	367.1
R66	2-Метилгептил-4	-26.7	406.8	360.6
R67	2-Метилоктил-4	-47.3	406.6	355.8
R68	3-Метилгептил-4	-20.2	410.4	360.0
R69	3-Метилоктил-4	-40.7	411.0	360.1
R70	5-Метилоктил-4	-40.4	411.3	360.4
R71	6-Метилоктил-4	-44.7	407.0	361.0
R72	7-Метилоктил-4	-44.2	409.8	363.8

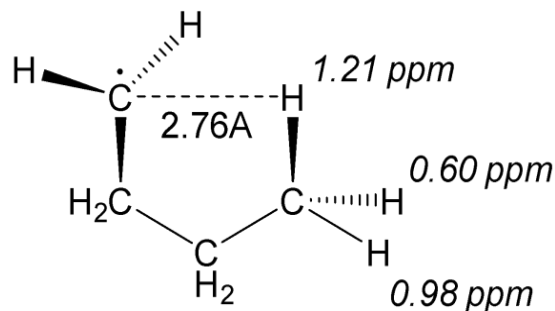
Третичные радикалы				
R73	2-Метилпропил-2 (референсный)	48.0	400.2	362.4
R74	2-Метилбутил-2 (референсный)	28.0	399.3	360.1
R75	2-Метилпентил-2 (референсный)	6.1	398.8	358.7
R76	2-Метилгексил-2	-14.6	398.4	356.5
R77	2-Метилгептил-2	-35.1	398.4	357.4
R78	2-Метилоктил-2	-55.8	398.2	358.5
R79	3-Метилпентил-3 (референсный)	10.1	400.1	358.0
R80	3-Метилгексил-3	-11.9	398.4	354.6
R81	3-Метилгептил-3	-32.9	397.6	356.2
R82	3-Метилоктил-3	-53.4	398.3	356.4
R83	4-Метилгептил-4	-33.5	396.6	353.8
R84	4-Метилоктил-4	-54.7	397.0	353.4
R85	3-Этилпентил-3 (референсный)	-9.6	398.1	351.8
R86	3-Этилгексил-3	-30.7	398.2	351.2
R87	3-Этилгептил-3	-51.	398.3	351.6
R88	4-Этилгептил-4	-53.6	396.0	349.1
Метил-замещенные третичные радикалы				
R89	2,3-Диметилпентил-2	-25.6	391.6	342.3
R90	2,3-Диметилгексил-2	-46.0	385.9	342.5
R91	2,3-Диметилгептил-2	-66.7	387.3	342.6
R92	2,4-Диметилпентил-2	-23.3	396.8	347.3
R93	2,4-Диметилгексил-2	-41.2	396.2	348.8
R94	2,4-Диметилгептил-2	-62.1	396.7	348.5
R95	2,3-Диметилпентил-3	-22.3	394.9	343.0
R96	2,3-Диметилгексил-3	-44.3	387.6	341.7
R97	2,3-Диметилгептил-3	-65.3	388.7	341.3
R98	2,5-Диметилгексил-2	-43.8	396.8	356.4
R99	2,4-Диметилгептил-2	-62.0	396.8	356.6
R100	3,4-Диметилгексил-3	-45.2	385.8	337.4
R101	3,4-Диметилгептил-3	-65.7	386.0	337.6
R102	3,5-Диметилгексил-3	-46.0	391.4	344.0
R103	3,4-Диметилгептил-3	-63.8	392.8	341.9
R104	2,6-Диметилгептил-2	-61.9	399.1	353.9
R105	3,6-Диметилгептил-3	-62.2	396.7	353.7
R106	2,4-Диметилгептил-4	-67.1	391.7	340.8
R107	3,4-Диметилгептил-4	-67.5	384.2	336.0

Погрешность $\Delta_f H^\circ$ радикалов и *BDE* определяется погрешностью $\Delta_f H^\circ$ референсных структур – ± 2 кДж/моль для первичных и вторичных радикалов и ± 3 кДж/моль для третичных радикалов

В ряду первичных радикалов нормального строения $C_4 \div C_9$ разница в энтальпиях образования ближайших гомологов составляет 20.5 ± 0.1 кДж/моль. Для первичных алкильных радикалов нормального строения рассчитанные значения *BDE* практически постоянны и лежат в диапазоне с разбросом менее 1 кДж/моль, однако при анализе *BDE* связи С-Н для разветвленных первичных алкильных радикалов был отмечен интересный эффект: *BDE* в большинстве случаев равна 421.7 ± 0.6 кДж/моль, за исключением радикалов **R13** – **R16**, у которых прочность связи С-Н систематически ниже на 4 кДж/моль, $BDE(C-H) = 424.2 \pm 0.5$ кДж/моль. Для объяснения наблюдаемого эффекта исследована поверхность потенциальной энергии радикала $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2\cdot$ как функция торсионного угла С-С-С-С' (Рисунок 9А).



А



Б

Рисунок 9 – А. Конформационный потенциал молекулы *n*-бутана и первичного *n*-бутильного радикала. Энергии антиперипланарных конформаций приняты в качестве точек отсчета конформационной энергии, расчет в приближении M06-2X/cc-pVTZ.

Б. Наиболее стабильная конформация *n*-бутильного радикала.

Расчеты подтверждают хорошо известный факт, что линейная (антиперипланарная) конформация является глобальным минимумом на ППЭ *n*-бутана, а две зеркальные *gauche*-конформации имеют избыточную энергию ~ 2.5 кДж/моль. В случае $n\text{-C}_4\text{H}_9\cdot$ скошенное 1,4-расположение атомов углерода метильной группы и радикального центра стабилизирует структуру радикала примерно на 3.3 кДж/моль. Это близко к разнице $BDE(\text{C-H})$, упомянутой выше, что объясняет стабилизацию радикалов **R13 - R16** по сравнению с остальными первичными радикалами. Для количественного описания данного эффекта был проведен расчет тензоров ядерного магнитного экранирования GIAO в $n\text{-C}_4\text{H}_9\cdot$, который указывает на слабopольный химический сдвиг этого атома водорода (относительно ТМС) по сравнению с другими атомами водорода метильной группы (Рисунок 9Б). Эти аргументы позволяют интерпретировать обнаруженный стабилизирующий контакт как слабое $\text{C-H}\cdots\pi$ 1,5-взаимодействие H-атома *gauche*-ориентированной группы с неспаренным электроном радикального центра. Этот эффект в значительной степени скомпенсирован в радикалах с линейным алкильным фрагментом 1,4-стерическим отталкиванием атомов С в *gauche*-конформации (Рисунок 9Б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ранее концепция полного набора гомодесмотических реакций была успешно применена для анализа молекулярной энергетики линейных органических соединений различных классов с изолированными полярными или ненасыщенными группами. Для соединений такой структуры конструирование ГДР с помощью РРГ (реакций разделения групп) подхода обеспечивало термонейтральность референсного процесса и, как следствие, высокую надежность термодимической оценки свойств исследуемого соединения. Однако, оставался нерешенным вопрос о применимости концепции к соединениям, для которых по комплексу структурных причин (наличие циклов, лабильная электронная система и пр.) трудно сконструировать термически сбалансированную референсную реакцию. В рамках настоящей диссертационной работы концепция полного набора ГДР адаптирована для определения энергетических характеристик органических соединений с невалентными и электронными эффектами строения – стандартных

энтальпий образования и энергий напряжения циклических соединений, а также стандартных энтальпий образования свободных алкильных радикалов. Результаты расчета термодинамических параметров показали отличную сходимость с известными и надежными литературными данными, что позволяет сделать вывод, что концепция полного набора ГДР является эффективным и надежным методом анализа молекулярной энергетики органических соединений при выполнении ряда условий. Так, подтверждено, что термонеutralность формального превращения является основным критерием качества выбранного референсного процесса: чем ближе тепловой эффект ГДР к нулю, тем точнее будут результаты расчета и тем менее затратный и сложный квантово-химический метод может быть использован для его получения. Достижение термонеutralности, как показано в работе, может быть осуществлено либо при укрупнении термодинамической группы (для соединений с электронными эффектами), либо при подборе ГДР с учетом баланса по невалентным взаимодействиям (для циклов и структур со стерическими и стабилизирующими взаимодействиями).

Анализируя возможное развитие направления исследований, подчеркнем, что настоящая работа является фундаментом для последующего расширения и развития концепции полного набора ГДР. Так, одним из направлений может стать исследование молекулярной энергетики сопряженных, ароматических и гетероароматических соединений. Кроме того, для структур большого размера (более C_{20}) или соединений с большим набором электронных, стерических эффектов строения, скорее всего, потребуется переход от гомодесмотической методологии к изодесмической. Это связано с недостатком или отсутствием надежных литературных данных по термодинамике референсных соединений для сопряженных или ароматических структур. Возможность такого перехода обеспечивает стремительное развитие высокоточных вычислительных приемов квантовой химии, сочетающих эффективность учета основных погрешностей квантово-химического метода (электронная корреляция и несовершенство базисного набора) и экономичность. Для получения точного результата такие методы менее требовательны к термодинамическому балансу формального превращения. Переход к изодесмическим схемам позволит использовать в качестве референсных структур соединения небольшого размера с надежно установленными термодинамическими характеристиками. Неоспоримым преимуществом концепции полного набора ГДР является возможность ее формализации и алгоритмизации с переносом на компьютерный язык, что позволяет осуществлять рутинное конструирование реакций сравнения машинным подбором и производить независимую термодинамическую оценку с помощью нескольких сравнительных реакций. Как показано в настоящей работе, большой объем первичной термодинамической информации позволяет проводить более глубокий анализ результатов, выявлять недостоверные данные, а также определять энергетику невалентных эффектов строения, даже при их совместном проявлении. В контексте явных преимуществ множественной термодинамической оценки свойств исследуемого соединения, наиболее перспективным вектором развития теоретической термодинамики органических соединений следует признать создание приемов и алгоритмов для разработки концепции полного (или, по крайней мере, расширенного) набора изодесмических референсных процессов.

ВЫВОДЫ

1. Показана применимость концепция полного набора ГДР для определения молекулярной энергетики органических соединений со стерическими и электронными эффектами строения на примере расчета термодимических характеристик (стандартных энтальпий образования, энергий невалентных взаимодействий, энергий диссоциации связей) циклических органических соединений и свободных алкильных радикалов.

2. Определены стандартные энтальпии образования и энергии напряжения цикла широкого ряда (89 соединений) циклических структур: углеводородные C₃-C₆ циклы, а также O,N-содержащие гетероциклы. Величина энергии напряжения цикла в изученном наборе варьируется в пределах от 4.8 ± 0.2 кДж/моль для пиперидина до 359.1 ± 0.6 кДж/моль для бицикло[2.2.0]гекс-1(4)ена (G4 расчет). Величины стандартных энтальпий образования циклических соединений в пределах экспериментальной и вычислительной погрешности совпадают с немногочисленными и надежными литературными значениями энтальпий образования.

3. С помощью множественного регрессионного анализа разработана методика разделения и количественной оценки энергий невалентных взаимодействий *NVE* в исследуемых соединениях. В ряду метил-замещенных циклопропанов *NVE* (в кДж/моль) равны: энергия напряжения цикла (118.2 ± 1.4) независимо от числа заместителей в цикле; энергия эклипс-контакта (4.4), энергия *gauche*-взаимодействия (2.4), энергия 1,5-С-С контакта (8.7), энергия напряжения для сильно разветвленных молекул (3.9).

4. В отличие от метил-замещенных циклопропанов энергия напряжения цикла фторциклопропанов закономерно растет с увеличением числа атомов фтора в цикле от 137.9 ± 0.7 кДж/моль (фторциклопропан) до 194.8 ± 2.7 кДж/моль (гексазамещенный фторциклопропан). Во фтор-замещенных циклопропанах также проявляются *NVE*: эклипс-контакт (10.9 кДж/моль), 1,4-F₂-F взаимодействие (3.0 кДж/моль). Найдено, что суммарная энергия напряжения линейно зависит от ряда параметров, характеризующих кривизну банановых С-С связей во фторциклопропанах.

5. Для набора из 107 первичных, вторичных и третичных алкильных свободных радикалов нормального и разветвленного строения рассчитаны стандартные энтальпии образования, с их использованием определены энергии диссоциации связей С-Н и С-СН₃ в соответствующих радикалам алканах. Массив известных величин $\Delta_f H^\circ$ алкильных радикалов увеличен более чем в 6 раз.

6. Установлено, что с целью достижения термонеutrальности референсного процесса и, следовательно, высокой точности термодимической оценки $\Delta_f H^\circ$ алкильных радикалов, в качестве минимальной термодимической группы, содержащей радикальный центр, необходимо использовать не только первичное, но и вторичное окружение атома углерода, несущего свободный электрон.

7. Впервые обнаружен эффект стабилизации алкильных радикалов в результате внутримолекулярного С-Н...π 1,5-взаимодействия атома Н с радикальным центром, энергия взаимодействия равна 3-4 кДж/моль и в радикалах линейного строения может маскироваться дестабилизирующим радикал *gauche*-эффектом, неизбежно возникающем при С-Н...π 1,5-взаимодействии.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Зиганшина, Ф.Т. Компьютерное моделирование задачи определения базиса гомодесмических реакций / Ф.Т. Зиганшина, А.С. Исмагилова, А.И. Ахметьянова, А.А. Ахмеров, **Е.С. Ахметшина** // Системы управления и информационные технологии. – 2019. – Т.78, № 4. – С. 10-15.
2. **Ахметшина, Е.С.** Гомодесмический метод определения невалентных эффектов в ряду азотсодержащих циклических органических соединений / Е.С. Ахметшина, С.Л. Хурсан // Известия УНЦ РАН. – 2019. – №4. – С. 87-92.
3. **Ахметшина, Е.С.** Использование формализма реакций разделения групп для анализа невалентных эффектов органических соединений: трехчленные углеродные циклы. / Е.С. Ахметшина, С.Л. Хурсан // Известия Академии Наук: Серия Химическая. – 2020. – №1. – С. 76-83.
4. **Akhmetshina, E.S.** Complete Set of Homodesmotic Reactions for the Analysis of Non-Valence Effects in the Three-to-Six-Membered Cyclic Organic Compounds / E.S. Akhmetshina, S.L. Khursan // *Thermochimica Acta*. – 2020. – V. 685. – 178541.
5. Khursan, S.L. Interplay of the Ring and Steric Strains in the Highly Substituted Cyclopropanes / S.L. Khursan, **E.S. Akhmetshina** // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2021. – V. 125. – №35. – P. 7607-7615.
6. **Ахметшина, Е.С.** Исследование взаимосвязи энергии напряжения и строения моно- и дизамещенных циклопропанов с помощью QTAIM топологического анализа электронной плотности / Е.С. Ахметшина, С.Л. Хурсан // Вестник Башкирского Университета. – 2021. – Т.26, №3. – С. 620-625.
7. **Akhmetshina, E.S.** Theoretical Determination of the Standard Enthalpies of Formation of Alkyl Radicals Using the Concept of a Complete Set of Homodesmotic Reactions / E.S. Akhmetshina, S.L. Khursan // *Journal of Molecular Graphics & Modelling*. – 2023. – V. 125. – 108615.
8. **Ахметшина, Е.С.** Гомодесмический метод исследования энергетики циклических органических соединений / Е.С. Ахметшина, С.Л. Хурсан // Сборник IX Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» под ред. Орлова Ю.Д. – Тверь, 2020. – С. 76-83.
9. **Ахметшина, Е.С.** Гомодесмический метод исследования энергетики циклических органических соединений / Е.С. Ахметшина, С.Л. Хурсан // Сборник материалов XXXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», секция «Химия». – Москва, 2019. – С. 849.
10. **Ахметшина, Е.С.** Исследование взаимосвязи энергии напряжения и строения моно- и дизамещенных циклопропанов с помощью QTAIM топологического анализа электронной плотности / Е.С. Ахметшина, С.Л. Хурсан // Материалы II Всероссийской молодежной научно-практической конференции, посвященной 70-летию Уфимского Института химии УФИЦ РАН и 70-летию Уфимского федерального исследовательского центра РАН – Уфа, 2021. – С. 95-97.

11. **Ахметшина, Е.С.** Гомодесмотический метод разделения и количественного учета невалентных эффектов различной природы / Е.С. Ахметшина, С.Л. Хурсан // XXVII Каргинские чтения: тезисы докладов. – Тверь, 2021. – с.23.

12. **Ахметшина, Е.С.** Гомодесмотический метод разделения и количественного учета невалентных эффектов различной природы / Е.С. Ахметшина, С.Л. Хурсан // Материалы Межд. Молодежн. Науч. форума «ЛОМОНОСОВ-2021» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – Москва, 2021.

13. **Ахметшина, Е.С.** Концепция полного набора гомодесмотических реакций для определения молекулярной энергетики органических веществ / Е.С. Ахметшина, С.Л. Хурсан // МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И СИСТЕМ: Материалы XI Межд. молодежн. науч.-практ. конф. Часть 1. – Стерлитамак, 2021. – с.62-65.

14. **Ахметшина, Е.С.** Концепция полного набора гомодесмотических реакций для определения молекулярной энергетики органических веществ / Е.С. Ахметшина, С.Л. Хурсан // Сборник тезисов Междунар. научн. конф. "Современная химическая физика на стыке физики, химии и биологии". Тезисы докладов. – Черноголовка, 2021. – с.335-336.

15. **Ахметшина, Е.С.** Гомодесмотический метод определения энтальпии образования свободных алкильных радикалов / Е.С. Ахметшина, С.Л. Хурсан // Сборник материалов XII Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика». – Тверь, 2022. – с.42-43.