

УДК 519.6, 544.33, 544.182.34

Конструирование гомодесмических реакций для циклических химических соединений *

А.С. Исмагилова ¹, А.И. Ахметьянова ¹, Ф.Т. Зиганшина ²

Башкирский государственный университет¹, Уфимский государственный нефтяной
технический университет²

Настоящая работа является продолжением исследований, начатых авторами в [1, 2]. Ранее показано, что наиболее надежным является метод сравнительного расчета, основанный на использовании гомодесмических реакций (ГДР). Целью является конструирование независимых ГДР для циклических химических соединений, позволяющее проводить независимую оценку энергосодержания вещества, выявлять ошибочные данные и, в конечном счете, надежно определять тепловые эффекты химических реакций.

Алгоритм конструирования базиса ГДР для циклического соединения включает в себя следующие основные этапы:

1. Представить всевозможные варианты молекулы, которая получена из исходной «разрывом» одной или нескольких связей. Выявить все независимые комбинации внутренних групп, образующих химическое соединение.

2. Для каждого составляющего подобрать концевые группы из тех, что присутствуют в исходном химическом соединении. Сформировать правые части ГДР. Если в составе соединения нет концевых или нет подходящих среди имеющихся, сконструировать «новую», присоединением валентно-связанных атомов.

3. Для определения реагента (реагентов) исходного химического соединения учесть групповой состав продуктов правой части ГДР. Реагенты состоят из концевых групп, входящих в продукты.

4. Рассчитать стехиометрические коэффициенты в ГДР согласно групповому балансу – сохранение числа групп (внутренних и концевых) каждого типа.

Рассмотрим пример конструирования базиса ГДР для молекулы бициклопропила C_6H_{10} . Строение соединения представляется в виде комбинации двух типов внутренних групп (B_1, B_2) (Рис. 1). В данной молекуле присутствуют два типа химических связей: $C - C$ и $C - H$.

Всевозможные варианты разрывов связей представлены на рис. 2. Для слагаемых всех тридцати пяти комбинаций подходящей является концевая группа K_1 . Тем самым нетрудно сформировать правые части ГДР. Учет группового состава продуктов правой части ГДР позволяет определить реагент K_1K_1 для исследуемого химического соединения. Сохранение группового баланса позволяет проставить стехиометрические коэффициенты в ГДР.

Таким образом, получен базис из 35 ГДР:

- 1) $C_6H_{10} + K_1K_1 \rightarrow K_1B_1B_1B_2K_1(B_2B_1B_1)$
- 2) $C_6H_{10} + K_1K_1 \rightarrow K_1B_1B_2B_1K_1(B_2B_1B_1)$
- 3) $C_6H_{10} + K_1K_1 \rightarrow 2K_1B_2B_1B_1$
- 4) $C_6H_{10} + 2K_1K_1 \rightarrow K_1B_1B_1K_1 + K_1K_1B_2(B_2B_1B_1)$
- 5) $C_6H_{10} + 2K_1K_1 \rightarrow K_1B_1B_1(B_2K_1)(B_2K_1)(B_1B_1K_1)$
- 6) $C_6H_{10} + 2K_1K_1 \rightarrow (B_1K_1)(B_1K_1)B_2B_2(B_1K_1)(B_1K_1)$
- 7) $C_6H_{10} + 2K_1K_1 \rightarrow K_1B_1K_1 + K_1B_1(K_1B_2)(B_2B_1B_1)$
- 8) $C_6H_{10} + 2K_1K_1 \rightarrow (K_1B_1)(K_1B_1)B_2(B_2K_1)B_1(K_1B_1)$
- 9) $C_6H_{10} + 2K_1K_1 \rightarrow (K_1B_1)B_1(K_1B_2K_1) + K_1(B_2B_1B_1)$

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-07-00584 А).

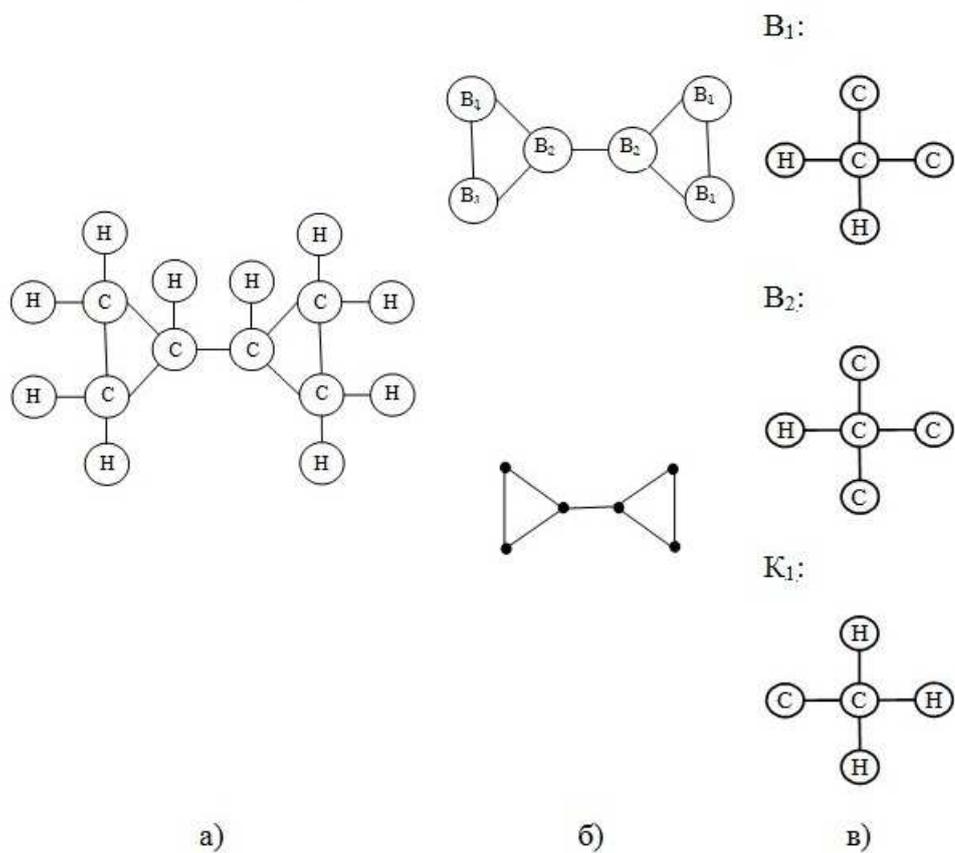


Рис. 1. а) Молекула бициклопропила; б) Структурная формула молекулы и ее групповой состав; в) Внутренние группы B_1 и B_2 и концевая группа K_1 .

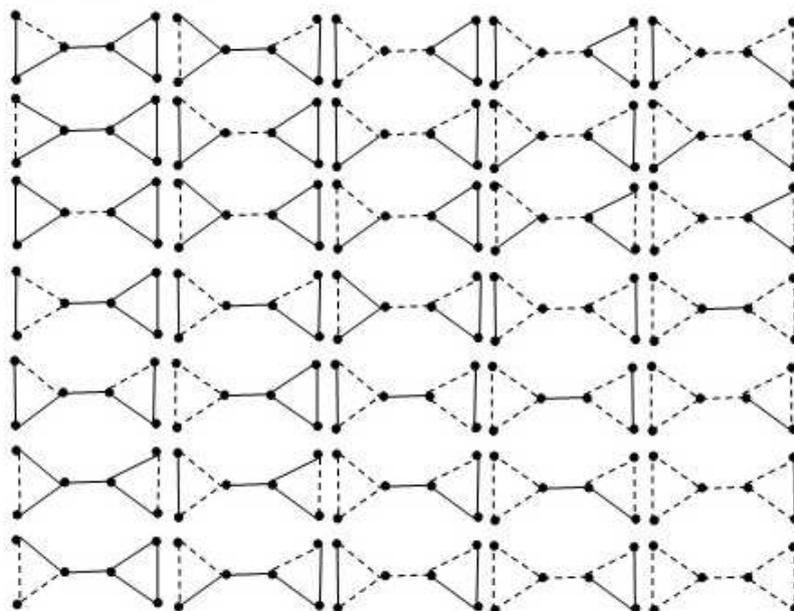


Рис. 2. Варианты разрывов связей в молекуле бициклопропила.

- 10) $C_6H_{10} + 2K_1K_1 \rightarrow K_1B_1(B_2K_1)B_1K_1 + K_1(B_2B_1B_1)$
- 11) $C_6H_{10} + 3K_1K_1 \rightarrow K_1B_1B_1K_1 + K_1K_1B_2(B_2K_1)B_1B_1K_1$
- 12) $C_6H_{10} + 3K_1K_1 \rightarrow 2K_1B_1K_1 + K_1K_1B_2(B_2B_1B_1)$
- 13) $C_6H_{10} + 2K_1K_1 \rightarrow K_1B_1B_1K_1 + K_1K_1B_2(B_2B_1B_1)$
- 14) $C_6H_{10} + 3K_1K_1 \rightarrow K_1B_1K_1 + K_1B_1(B_2K_1)(B_2K_1)B_1B_1K_1$
- 15) $C_6H_{10} + 3K_1K_1 \rightarrow K_1B_1B_1K_1 + K_1K_1B_2K_1 + K_1(B_2B_1B_1)$
- 16) $C_6H_{10} + 3K_1K_1 \rightarrow 2K_1B_1B_1B_2K_1K_1$
- 17) $C_6H_{10} + 3K_1K_1 \rightarrow K_1B_1K_1 + K_1B_1B_2K_1K_1 + K_1(B_2B_1B_1)$
- 18) $C_6H_{10} + 3K_1K_1 \rightarrow K_1B_1(B_2K_1)B_1K_1 + K_1K_1B_2B_1K_1$
- 19) $C_6H_{10} + 4K_1K_1 \rightarrow 2K_1B_1B_1K_1 + K_1K_1B_2B_2K_1K_1$
- 20) $C_6H_{10} + 4K_1K_1 \rightarrow 2K_1B_1K_1 + K_1K_1B_2(B_2K_1)B_1B_1K_1$
- 21) $C_6H_{10} + 4K_1K_1 \rightarrow K_1B_2K_1K_1 + K_1B_1B_1K_1 + K_1K_1B_2B_1B_1K_1$
- 22) $C_6H_{10} + 4K_1K_1 \rightarrow K_1B_2K_1K_1 + K_1B_1B_1K_1 + K_1B_1(B_2K_1)B_1K_1$
- 23) $C_6H_{10} + 4K_1K_1 \rightarrow K_1B_1K_1 + K_1B_1B_2K_1K_1 + K_1K_1B_2B_1B_1K_1$
- 24) $C_6H_{10} + 4K_1K_1 \rightarrow K_1B_1K_1 + K_1B_1B_2K_1K_1 + K_1B_2(B_1K_1)(B_1K_1)$
- 25) $C_6H_{10} + 5K_1K_1 \rightarrow 2K_1B_1B_1K_1 + 2K_1K_1B_2K_1$
- 26) $C_6H_{10} + 5K_1K_1 \rightarrow 2K_1B_1K_1 + K_1K_1B_2B_2K_1K_1 + K_1B_2B_2K_1$
- 27) $C_6H_{10} + 5K_1K_1 \rightarrow 3K_1B_1K_1 + K_1K_1B_2(B_2K_1)B_1K_1$
- 28) $C_6H_{10} + 5K_1K_1 \rightarrow 2K_1B_1K_1 + K_1K_1B_2K_1 + K_1K_1B_2B_1B_1K_1$
- 29) $C_6H_{10} + 5K_1K_1 \rightarrow K_1B_1B_1K_1 + K_1K_1B_2K_1 + K_1K_1B_2B_1K_1 + K_1B_1K_1$
- 30) $C_6H_{10} + 5K_1K_1 \rightarrow 2K_1B_1K_1 + 2K_1B_1B_2K_1K_1$
- 31) $C_6H_{10} + 5K_1K_1 \rightarrow 2K_1B_1K_1 + K_1K_1B_2K_1 + K_1B_1(B_2K_1)B_1K_1$
- 32) $C_6H_{10} + 6K_1K_1 \rightarrow 4K_1B_1K_1 + K_1K_1B_2B_2K_1K_1$
- 33) $C_6H_{10} + 6K_1K_1 \rightarrow 3K_1B_1K_1 + K_1K_1B_2K_1 + K_1K_1B_2B_1B_1K_1$
- 34) $C_6H_{10} + 6K_1K_1 \rightarrow 2K_1B_1K_1 + 2K_1K_1B_2K_1 + K_1B_1B_1K_1$
- 35) $C_6H_{10} + 7K_1K_1 \rightarrow 4K_1B_1K_1 + 2K_1K_1B_2K_1$

Литература

1. Хурсан С. Л. Сопоставительный анализ теоретических методов определения термодинамических характеристик органических соединений // Вестник Башкирского университета. Т.19, № 2. 2014. С. 395-401.
2. Хурсан С. Л., Исмагилова А. С., Ахмеров А. А., Спивак С. И. Конструирование гомодесмических реакций для расчета энтальпий образования органических соединений // Журнал физической химии. Т. 90, № 4. 2016. С. 569-575.

MSC 92E10 90C35 65K05

Design of homodesmic reactions for cyclic chemical compounds*

A.S. Ismagilova¹, A.I. Akhmetyanova¹, F.T. Ziganshina²

Bashkir State University¹, Ufa State Petroleum Technological University²

*This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 18-07-00584 A).