

УДК 544-971:544.332.2:547.712.5

DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-4-87-92

**ГОМОДЕСМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕВАЛЕНТНЫХ ЭФФЕКТОВ
В РЯДУ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

© Е.С. Ахметшина, С.Л. Хурсан

Анализ зависимости термодинамических характеристик вещества от его строения является приоритетной задачей современной физической органической химии. Гомодесмическая методология представляет собой теоретический метод расчета термохимических характеристик вещества. На ее основании исследованы невалентные эффекты в ряду азотсодержащих циклических и гетероциклических структур (циклопропиламин (1), циклопропанкарбонитрил (2), пироллидин (3), циклобутиламин (4), циклобутанкарбонитрил (5), пиперидин (6), циклопентиламин (7) и пиперазин (8)) на примере расчета энергии напряжения цикла. С использованием теории графов сконструированы полные наборы гомодесмических реакций (ГДР). С помощью квантово-химических композитных методов G3, G4 рассчитаны абсолютные энтальпии всех участников ГДР и тепловые эффекты реакций. Показано, что ненулевой тепловой эффект ГДР определяется наличием невалентных взаимодействий в участниках ГДР. Вычислены величины энергий напряжения цикла (E_S) для соединений тестового набора (G4, кДж/моль): $E_S = 116.3$ (1), 115.2 (2), 28.3 (3), 109.2 (4), 105.4 (5), 3.3 (6), 30.0 (7), 5.7 (8), а также значения «вторичных» невалентных эффектов: энергии *goш*-взаимодействия в продуктах ГДР для циклических нитрилов и внутримолекулярной N-H...N водородной связи – в продуктах ГДР пиперазина.

Ключевые слова: азотсодержащие циклические соединения, энергия напряжения цикла, гомодесмическая реакция.

Введение. Исследование энергетических характеристик вещества является фундаментальной задачей современной органической химии. Классические экспериментальные подходы к получению энергетических величин зачастую являются достаточно затратными и сопряжены с рядом погрешностей, что делает теоретические методы востребованными в исследовательской практике. Одним из способов получения термодинамических характеристик вещества является метод, основанный на конструировании гомодесмических реакций (ГДР) [1–3] для исследуемых структур, где ГДР – формальное термохимическое уравнение, при построении которого учтен ряд балансов: материальный, изогирический, связевой, групповой и баланс по невалентным эффектам. Чаще всего на практике ГДР используются для сравнительного анализа, причем исследователями конструируются одно, реже – два-три уравнения. Такой подход исключает проверку воспроизводимости полученных результатов, к более надежным

результатам приводит конструирование полного набора ГДР. Рутинный перебор всех возможных реакций является затратным, поэтому авторами [4, 5] был предложен алгоритм получения полного набора реакций разделения групп, основанного на теоретико-графовом представлении анализируемых структур. Сохранение всех перечисленных балансов ГДР приводит к термонеutralности реакции. При несоблюдении баланса по какому-либо взаимодействию, тепловой эффект ГДР становится его энергетической характеристикой. Эта идея легла в основу настоящей работы, в которой исследуется применимость гомодесмической методологии к анализу невалентных взаимодействий на примере энергии напряжения цикла (E_S). Объектами исследования выбраны 8 циклических органических соединений, содержащих атом азота в цикле или в заместителе.

Методика расчета. В работе исследованы 8 соединений: циклопропиламин (1), циклопро-

АХМЕТШИНА Екатерина Степановна, Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: e.s.burtseva@mail.ru

ХУРСАН Сергей Леонидович – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

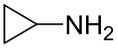
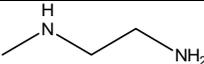
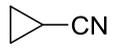
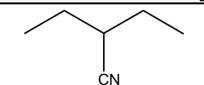
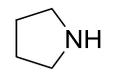
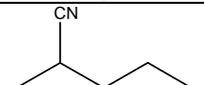
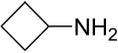
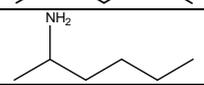
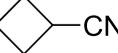
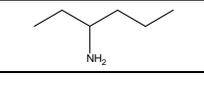
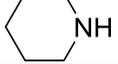
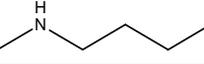
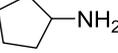
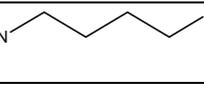
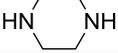
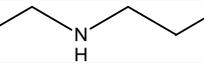
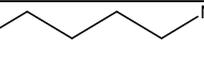
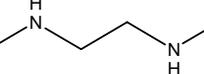
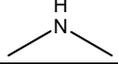
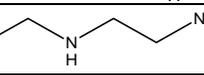
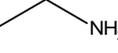
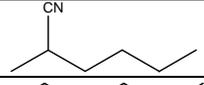
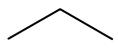
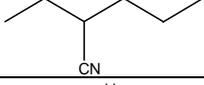
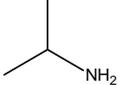
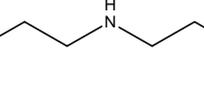
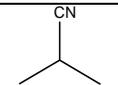
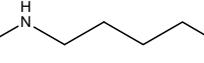
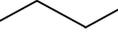
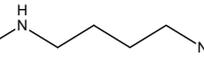
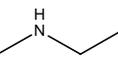
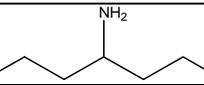
e-mail: khursansl@anrb.ru

панкарбонитрил (2), пиrolлидин (3), циклобутиламин (4), циклобутанкарбонитрил (5), пиперидин (6), цикlopентиламин (7) и пиперазин (8). Для исследуемых соединений сконструированы полные наборы ГДР. С помощью композитных квантово-химических методов расчета G3 [6] и G4 [7] получены величины

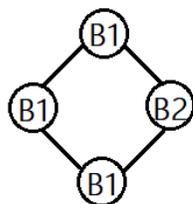
абсолютных энтальпий всех участников ГДР, значения приведены в табл. 1. Вычисления проведены на кластерном суперкомпьютере УФИХ УФИЦ РАН, в пакете программ Gaussian 09, Revision C01 [8]. Визуализацию результатов расчета осуществляли в программе ChemCraft [9].

Т а б л и ц а 1

Стандартные энтальпии H° (Хартри) исследуемых структур

№ 1	Соединение 2	H° (G3) 3	H° (G4) 4	№ 5	Соединение 6	H° (G3) 7	H° (G4) 8
1		-173.077496	-173.110659	29		-229.598969	-229.642145
2		-209.971231	-210.00994	30		-289.736982	-289.789572
3		-212.369973	-212.40935	31		-289.736162	-289.788848
4		-212.350326	-212.390134	32		-292.111508	-292.165809
5		-249.245048	-249.290398	33		-292.1111	-292.16548
6		-251.649057	-251.69561	34		-252.827231	-252.874387
7		-251.650794	-251.69701	35		-268.876342	-268.92666
8		-267.681336	-267.731417	36		-252.830376	-252.877368
9	CH_3CH_3	-79.718910	-79.733661	37		-252.836735	-252.883717
10	CH_3NH_2	-95.755734	-95.773914	38		-268.859477	-268.910039
11		-135.015700	-135.041338	39		-268.871693	-268.921979
12		-135.028075	-135.053325	40		-329.005906	-329.065822
13		-118.988316	-119.010256	41		-329.006729	-329.066595
14		-174.302763	-174.335297	42		-292.09982	-292.153961
15		-211.195862	-211.234133	43		-292.096933	-292.151338
16		-158.257936	-158.287099	44		-308.136513	-308.194297
17		-174.288307	-174.321050	45		-331.38076	-331.44228

1	2	3	4	5	6	7	8
18		-174.297574	-174.330033	46		-331.380869	-331.442485
19		-213.572192	-213.611991	47		-331.381204	-331.442728
20		-250.466444	-250.511882	48		-308.145953	-308.20346
21		-190.339139	-190.374983	49		-324.183246	-324.244058
22		-197.527548	-197.563944	50		-308.132237	-308.189929
23		-252.841810	-252.888865	51		-331.369392	-331.430777
24		-252.841527	-252.888471	52		-331.369667	-331.431138
25		-213.557698	-213.597628	53		-347.406084	-347.47109
26		-213.567054	-213.606799	54		-363.443211	-363.511323
27		-213.560934	-213.600768	55		-363.440848	-363.508902
28		-236.797195	-236.840900				



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

Рис. 1. Молекулярный граф циклобутанкарбонитрила и его матрица смежности

Таблица 2

Тепловые эффекты гомодесмических реакций ($\Delta_r H^\circ$, кДж/моль)

№	Реакция	G3	G4	n_{gauche}
1	5 + 9 \rightarrow 41	-112.3	-111.7	2
2	5 + 9 \rightarrow 40	-110.1	-109.6	1
3	5 + 2 9 \rightarrow 13 + 30	-111.4	-110.6	2
4	5 + 2 9 \rightarrow 14 + 22	-106.4	-106.0	0
5	5 + 2 9 \rightarrow 13 + 31	-109.2	-108.7	1
6	5 + 2 9 \rightarrow 16 + 20	-109.0	-108.3	1
7	5 + 3 9 \rightarrow 2 13 + 20	-108.4	-107.7	1
8	5 + 3 9 \rightarrow 13 + 16 + 14	-105.9	-105.3	0
9	5 + 4 9 \rightarrow 3 13 + 14	-105.3	-104.6	0

Примечание. n_{gauche} – число *gou*-взаимодействий в продуктах ГДР. Номера соединений соответствуют табл. 1.

Результаты и их обсуждение. Подробно рассмотрим гомодесмическую методологию на примере циклобутанкарбонитрила (5). Структура внутренних групп 5 (B1 – B2) может быть описана графом, показанным на рис. 1, математическим представлением данного графа является матрица смежности.

Получена симметричная диагональная матрица, единицами в которой обозначены связи между узлами графа. Последовательное обнуле-

ние единиц в матрице смежности приводит к ее трансформации в другую матрицу или набор матриц меньшего размера, которые соответствуют продуктам ГДР. Таким образом, придя в итоге к нулевой матрице, мы получим полный набор ГДР для исследуемой структуры. В частности, для циклобутанкарбонитрила (5) сконструировано 9 формальных уравнений (табл. 2). Для каждой реакции рассчитан тепловой эффект.

Величины тепловых эффектов ГДР отличны от нуля, что является результатом отсутствия баланса по энергии напряжения цикла. По определению, тепловой эффект ГДР равен E_S с обратным знаком. Однако, как следует из полученных данных, наблюдается некоторая невоспроизводимость результатов расчета E_S в диапазоне 2–7 кДж/моль. Такой разброс связан с тем, что среди продуктов ГДР есть структуры с 1,4-стерическим взаимодействием между двумя sp^3 - и sp -гибридизованными атомами углерода (*gauche*-эффект). Величина этого взаимодействия вносит свой вклад в величину теплового эффекта ГДР. Следовательно, E_S равна разнице теплового эффекта ГДР и энергии *gauche*-взаимодействия, и данные табл. 2 позволяют провести раздельное определение невалентных эффектов (табл. 3). Для реакции 9 значение теплового эффекта ГДР также вычислено с использованием экспериментальных энтальпий образования участников ГДР [10]. Найдено, $\Delta_r H^\circ = -103.6$ кДж/моль, что хорошо согласуется с данными композитных расчетов: -105.3 (G3) и -104.6 (G4) кДж/моль. Аналогичная работа по определению E_S проведена для всех структур исследуемого набора. Результаты представлены в табл. 3.

Заключение. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о надежной

применимости гомодесмической методологии к определению соотношений «структура–свойство». Сочетая в себе простоту, высокую точность, экспрессность и возможность автоматизации, метод представляется привлекательным для исследования более сложных структур. По результатам, представленным в табл. 3, можно сделать ряд выводов:

- Наблюдается хорошее соответствие данных двух независимых оценок (методы G3 и G4), что свидетельствует о надежности термодимических расчетов;

- Соединения с одинаковыми циклами (1 и 2, 4 и 5) имеют близкие значения E_S , т.е. изученные заместители ($-NH_2$, $-CN$) не оказывает существенного влияния на величину E_S . Аналогичный вывод был сделан ранее при исследовании углеводородных циклических систем [11];

- Природа гетероатома в пятичленном цикле (3 и 7) также не оказывает заметного влияния на величину E_S ;

- В шестичленных насыщенных циклах (циклогексан, $E_S = 0, 6, 8$) добавление атома азота вызывает увеличение энергии напряжения цикла примерно на 3 кДж/моль;

- Необходимо учитывать невалентные эффекты в продуктах ГДР, которые влияют на результаты определения E_S . В продуктах теоретико-графовой декомпозиции соединения 8 – это внутримолекулярная водородная $N-H \cdots N$ связь в ди- и триаминах. В циклических нитрилах 2 и 5 – это sp^3 - sp *gauche*-взаимодействие. Интересно отметить, что, в отличие от классического sp^3 - sp^3 *gauche*-эффекта, это взаимодействие стабилизирует молекулу, очевидно, вследствие гиперконъюгации. Механизм этого эффекта в настоящий момент изучается в нашей лаборатории.

Т а б л и ц а 3

Энергии напряжения цикла E_S и энергия *gauche*-взаимодействий E_{gauche} (кДж/моль)

Соединение	E_S	E_S	E_{gauche}
	G3	G4	G4
Циклопропиламин	118.3 ± 0.8	116.3 ± 0.4	–
Циклопропанкарбонитрил	117.3 ± 0.3	115.2 ± 0.4	-2.3 ± 0.3
Пирролидин	28.1 ± 0.6	28.3 ± 0.6	–
Циклобутиламин	110.1 ± 0.5	109.2 ± 0.6	–
Циклобутанкарбонитрил	106.0 ± 0.3	105.4 ± 0.4	-2.7 ± 0.3
Пиперидин	3.0 ± 0.7	3.3 ± 0.7	–
Циклопентиламин	28.9 ± 0.6	30.0 ± 0.8	–
Пиперазин	5.7 ± 0.4	5.7 ± 0.4	-4.5 ± 0.3*

Примечание. * Энергия водородной связи $N-H \cdots N$ (см. текст).

Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме НИР УФИХ УФИЦ РАН АААА-А17-117011910028-7 (серийный номер 0246-2018-0018), а также при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-07-00584 А.

Литература

1. Radom L., Hehre W.D., Pople J.A. Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. VII. Systematic study of energies, conformations, and bond interactions // J. of the American Chemical Society. 1971. V. 93, № 2. P. 289–300.
2. George P., Trachtman M., Bock C.W., Brett A.M. An alternative approach to the problem of assessing stabilization energies in cyclic conjugated hydrocarbons // Theoretical Chimica Acta. 1975. V. 38. P. 121–129.
3. Dill J.D., Greenberg A., Liebman J.F. Substituent effects on strain energy // J. of the American Chemical Society. 1979. V. 101, № 23. P. 6814–6826.
4. Хурсан С.Л., Исмагилова А.С., Ахмеров А.А., Спивак С.И. Конструирование гомодесмических реакций для расчета энтальпий образования органических соединений // Журнал физической химии. 2016. Т. 90, № 4. С. 569–575.
5. Хурсан С.Л., Исмагилова А.С., Спивак С.И. Теоретико-графовый метод определения базиса гомодесмических реакций для ациклических химических соединений // Доклады Академии Наук. 2017. Т. 474, № 4. С. 454–457.
6. Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Rassolov V., Pople J.A. Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms // J. of Chemical Physics. 1998. V. 109. P. 7764–7776.
7. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K., Gaussian-4 theory // J. of Chemical Physics. 2007. V. 126. P. 84–108.
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery G.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision C.1, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.

9. Andrienko G.A. Chemcraft. Version 1.8 (build 489). URL: <http://www.chemcraftprog.com>

10. NIST Chemistry Web Book, NIST Standard Reference Database No. 69, P.J. Linstrom, W.G. Mallard (eds). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, doi:10.18434/T4D303 (retrieved August, 7, 2019).

11. Бурцева Е.С., Ахметьянова А.И., Исмагилова А.С., Хурсан С.Л. Гомодесмический метод определения невалентных эффектов в ряду производных циклопропана // Вестник Башкирского университета. 2017. Т. 22, № 4. С. 946–952.

References

1. Radom L., Hehre W.D., Pople J.A. Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. 7. Systematic study of energies, conformations, and bond interactions. Journal of the American Chemical Society, 1971, vol. 93, no. 2, pp. 289–300.
2. George P., Trachtman M., Bock C.W., Brett A.M. An alternative approach to the problem of assessing stabilization energies in cyclic conjugated hydrocarbons. Theoretical Chimica Acta, 1975, vol. 38, pp. 121–129.
3. Dill J.D., Greenberg A., Liebman J.F. Substituent effects on strain energy. Journal of the American Chemical Society, 1979, vol. 101, no. 23, pp. 6814–6826.
4. Khursan S.L., Ismagilova A.S., Akhmerov A.A., Spivak S.I. Design of homodesmic reactions for calculating the enthalpies of formation of organic compounds. Zhurnal fizicheskoy khimii, 2016, vol. 90, no. 4, pp. 569–575.
5. Khursan S.L., Ismagilova A.S., Spivak S.I. A graph theory method for determining the basis of homodesmic reactions for acyclic chemical compounds. Doklady Physical Chemistry, 2017, vol. 474, no. 2, pp. 99–102.
6. Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Rassolov V., Pople J.A. Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms. Journal of Chemical Physics, 1998, vol. 109, pp. 7764–7776.
7. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K., Gaussian-4 theory. Journal of Chemical Physics, 2007, vol. 126, pp. 84–108.
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery G.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision C.1, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.

Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision C.1, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.

9. Andrienko G.A. Chemcraft. Version 1.8 (build 489). Available at: [://www.chemcraftprog.com](http://www.chemcraftprog.com)

10. NIST Chemistry Web Book, NIST Standard Reference Database No. 69, P.J. Linstrom, W.G. Mallard (eds). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, doi:10.18434/T4D303 (retrieved August, 7, 2019).

11. Burtseva E.S., Akhmetyanova A.I., Ismagilova A.S., Khursan S.L. Homodesmic method for determination of non-valent effects in a series of cyclopropane derivatives. Vestnik Bashkirskogo universiteta, 2017, vol. 22, no. 4, pp. 946–952.

HOMODESMIC METHOD FOR DETERMINING NON-VALENT EFFECTS IN A SERIES OF NITROGEN-CONTAINING CYCLIC ORGANIC COMPOUNDS

© E.S. Akhmetshina, S.L. Khursan

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

An analysis of the “Structure – Property” dependence applied to the thermodynamic characteristics of chemical compounds is a priority for modern physical organic chemistry. The homodesmic methodology is a theoretical method for calculating the thermochemical characteristics of a substance. Based on it, non-valent effects in a series of nitrogen-containing cyclic and heterocyclic structures (cyclopropyl amine (1), cyclopropane carbonitrile (2), pyrrolidine (3), cyclobutyl amine (4), cyclobutane carbonitrile (5), piperidine (6), cyclopentyl amine (7) and piperazine (8)) were investigated on the example of calculating the ring strain energy. Using the author's technique, complete sets of homodesmic reactions (HDR) were constructed for all the structures under study. The absolute enthalpies were calculated using the composite methods G3 and G4 for all the participants of the HDR reactions. In the case of cyclobutane carbonitrile 5, a homodesmic methodology for determining the ring strain energy is described in detail. Based on the molecular graph of this structure, a complete set of HDRs containing 9 formal equations is obtained. For each reaction, the values of the thermal effect are calculated. A comparative analysis of the thermal effects obtained using the experimental values of the formation enthalpies and calculated data is carried out, their good correspondence to each other is shown. The values of the ring strain energies (E_S) for the compounds of the test set are calculated, as well as the energies of the “secondary” non-valent effects that occur in the HDR products and affect the thermal effect of the reaction, namely: *gauche* interactions in the HDR products of cyclic nitriles 2 and 5, as well as intramolecular NH...N hydrogen bonds - in the products of the HDR of piperazine 8. The applicability of the homodesmic methodology to obtain the energy characteristics of non-valence interactions is noted. It is shown that the substituent does not have a significant effect on the ring strain energy. Replacing a carbon atom with a nitrogen atom in five and six-membered saturated rings slightly (by no more than 3 kJ / mol) increases the ring strain energy. The results obtained using the composite methods G3 and G4 are consistent with each other. For the studied structures, it was found (G4, kJ/mol): $E_S = 116.3$ (1), 115.2 (2), 28.3 (3), 109.2 (4), 105.4 (5), 3.3 (6), 30.0 (7), 5.7 (8).

Key words: nitrogen-containing cyclic compounds, ring strain energy, homodesmic reaction.