

УДК 544.31.031: 547.21: 544.169

DOI: 10.31040/2222-8349-2026-0-1-51-55

**КОНЦЕПЦИЯ ПОЛНОГО НАБОРА ГОМОДЕСМОТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ СОПРЯЖЕНИЯ С=C СВЯЗЕЙ В 1,3-ДИЕНАХ**

© Е.С. Ахметшина, С.Л. Хурсан

Концепция полного набора гомодесмотических реакций применена для решения задачи определения энергии сопряжения в сопряженных диеновых углеводородах (C_4 – C_9) – производных бутадиена-1,3 и изопрена. Для сконструированных формальных превращений с использованием композитного квантово-химического метода G4 вычислены их тепловые эффекты. Установлено, что для сбалансированных реакций величина теплового эффекта близка к нулю, а для несбалансированных – его величина характеризует энергию сопряжения. Подтверждено, что линейные структуры с терминальными кратными связями являются менее стабильными (средняя $E_c = 15.5 \pm 0.6$ кДж/моль), сравнительно с диенами с эндо-расположением кратных связей ($E_c = 16.8 \pm 0.6$ кДж/моль). Изопреновые производные характеризуются меньшими средними значениями энергий сопряжения 13.4 ± 0.7 кДж/моль. Для бутадиена-1,3 и изопрена рассчитанные E_c равны 12.9 и 10.9 кДж/моль соответственно. Предложенная в работе методика расчета является универсальной и легко адаптируемой для других сопряженных систем.

Ключевые слова: гомодесмотическая методология, энергия сопряжения, сопряженные диены.

Органические соединения, содержащие в своей структуре углеродный фрагмент $CN=CHCN=CH$ типа, представляют собой особый класс структур, что обуславливается их физическими и химическими свойствами. Диеновые углеводороды такого типа находят свое применение в качестве мономеров для синтеза эластомеров и синтетического каучука, вступают в перициклические реакции (например, Дильса–Альдера) с образованием промышленно важных органических соединений, обладают хорошей способностью к поглощению, что делает их интересными для разработки новых материалов в области электроники и красителей [1]. Такие структуры называют сопряженными системами [2], что по определению ИЮПАК характеризуется взаимодействием одной p -орбитали с другой через промежуточную σ -связь [3]. Наличие взаимодействия между соседними π -электронными системами дополнительно стабилизирует молекулу и объясняет особые свойства таких структур. Количественная характеристика такого взаимодействия называется энергией сопряжения (*conjugation energy*, E_c), и она является ключевым параметром для анализа степени стабилизации сопряженных структур. Соединения, характеризую-

щиеся более высокой E_c являются термодинамически более устойчивыми. Энергия сопряжения зависит от ряда факторов, включая конфигурацию молекулы, электронные эффекты, стерические взаимодействия. Формально E_c определяется как разница в энергии между существующим химическим соединением и гипотетической структурой, имеющей локализованные π -связи.

Прямых экспериментальных методов измерения E_c не существует. Основной метод определения представляет собой сравнение тепловых эффектов реакций гидрирования несопряженных и сопряженных соединений. Так, для пентадиена-1,4 и пентадиена-1,3 такое сравнение позволило определить E_c , равную 14.7 кДж/моль [4]. Для бутадиена-1,3 в работе [5] было получено значение $E_c = 15$ кДж/моль. Также используются квантово-химические методы для определения E_c , например, в работе [6] для бутадиена-1,3 рассчитана энергия активации вращения C_2 – C_3 связей, равная 26.8 кДж/моль, что авторами предлагается как характеристика энергии стабилизации сопряженного диена.

Перспективным расчетным методом определения E_c может быть концепция полного набора гомодесмотических реакций (ГДР) [7, 8],

АХМЕТШИНА Екатерина Степановна – к.х.н., 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

ранее [9–11] успешно апробированная на решении задач определения энергий стерических и невалентных взаимодействий различной природы в органических соединениях. Этот метод лег в основу настоящей работы.

В качестве тестового набора соединений были выбраны линейные сопряженные алкадиены от 4 до 9 атомов углерода в цепи, с 1,3; 2,4; 3,5-положениями сопряженных С=С связей и гомологи изопрена (рис. 1).

Методы. Для всех структур тестового набора получены полные наборы ГДР. По определению, ГДР – формальный термохимический процесс, при конструировании которого сохраняется структурное подобие исследуемой структуры и референсных соединений, что достигается учетом ряда балансов – атомарного, связевого, изогирического, группового, а также баланса по невалентным взаимодействиям. При нарушении одного или нескольких балансов тепловой эффект ГДР становится численной характеристикой энергии неучтенного эффекта. Такой подход лег в основу определения E_c .

Полные наборы ГДР конструировали с использованием теоретико-графового подхода, описанном в [7, 8]. В качестве минимальных термохимических групп выбирали фрагменты молекулы, содержащие 2 или 3 атома углерода, с которыми проводили процедуру декомпозиции анализируемой структуры по одинарным или двойным углерод-углеродным связям с формированием молекул меньшего размера – «продуктов» формального гомодесмотического процесса. Для сохранения материального баланса ГДР подбирали «сореагент», представляющий собой соединение, содержащее С-С связь, по которой осуществляли декомпозицию исследуемой структуры: этилен – при разрыве двойной связи, этан – одинарной. Групповое представление исследуемого соединения, а также соответствующий полный набор ГДР показаны на рис. 2 на примере одного из проанализированных соединений – октадиена-3,5 (11). «Сореагенты» приведены в правой части уравнения для формального термохимического процесса с отрицательными стехиометрическими коэффициентами.

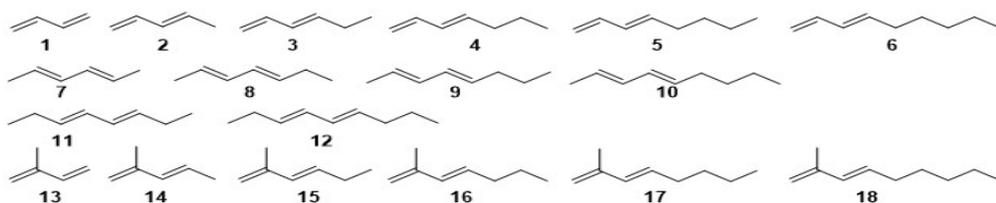


Рис. 1. Тестовый набор исследуемых соединений

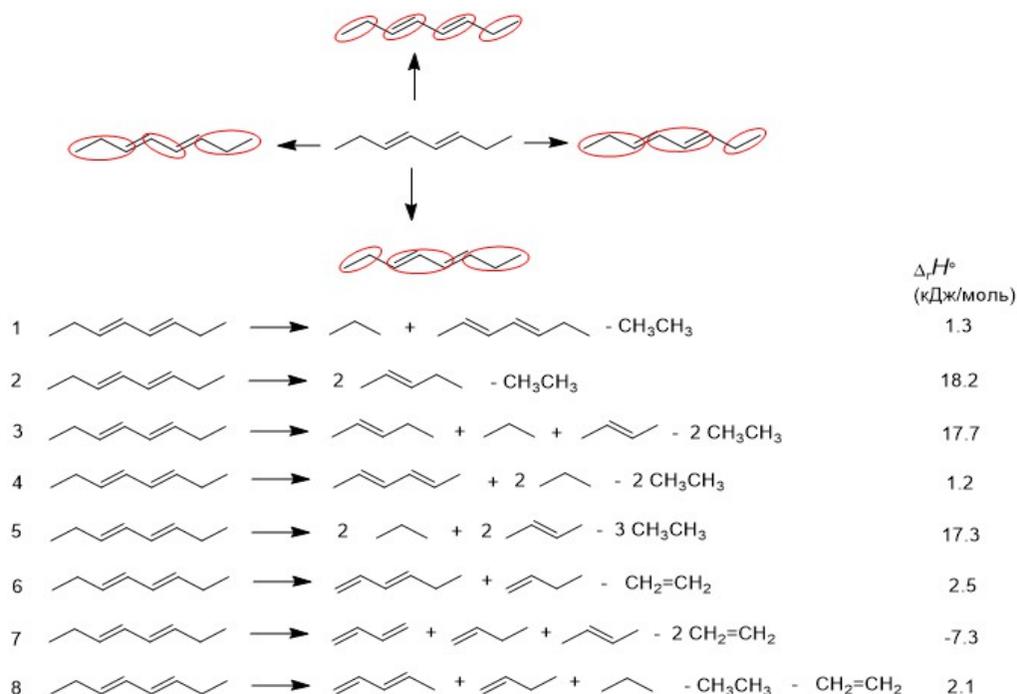


Рис. 2. Описание группового состава октадиена-3,5 (11) и сконструированный полный набор ГДР

Результаты расчета энергии сопряжения (кДж/моль) для структур тестового набора

Диен	E_c	Диен	E_c	Диен	E_c
1	12.9	7	16.1	13	10.9
2	14.9	8	16.2 ± 0.3	14	12.5
3	14.8 ± 0.3	9	16.9 ± 0.7	15	$12.8 \pm 0,3$
4	15.6 ± 0.7	10	17.3 ± 0.8	16	13.5 ± 0.7
5	15.9 ± 0.6	11	17.7 ± 0.5	17	13.9 ± 0.6
6	16.1 ± 1.0	12	16.5 ± 0.3	18	14.3 ± 1.0

Полные наборы ГДР для соединений тестового набора составляли от одного до 17 формальных превращений. Тепловые эффекты ($\Delta_r H^\circ$) ГДР рассчитывали с использованием композитного квантово-химического метода G4 [12], который ранее [9] был успешно использован при анализе и определении энергий невалентных и стерических взаимодействий циклических органических соединений. Расчеты проводили в пакете программ Gaussian 09, Revision C1 [13].

Результаты и их обсуждение. В случае идеальной сбалансированности сконструированной реакции тепловой эффект ГДР равен нулю. Действительно, термонеutralность ГДР наблюдается для реакций 1, 4, 6-8 (рис. 2). В то же время в некоторых случаях $\Delta_r H^\circ$ ГДР заметно отличается от нуля и лежит в диапазоне 17–18 кДж/моль (рис. 2, реакции 2, 3, 5). В этих превращениях отсутствует гомодесмотическая сбалансированность, поскольку исследуемое соединение является сопряженной системой, тогда как референсные структуры не содержат сопряженных связей. Учитывая, что по остальным энергетическим вкладом в этих ГДР соблюдается баланс, можно сделать вывод, что тепловой эффект ГДР $\Delta_r H^\circ$ по абсолютной величине равен энергии сопряжения E_c . В реакциях 1, 4, 6–8 среди референсных структур присутствуют сопряженные соединения, т.е. в этих случаях энергия сопряжения сбалансирована, что обеспечивает термонеutralность ГДР. Усредняя значения $\Delta_r H^\circ$ для несбалансированных по E_c реакциям внутри полного набора ГДР, получим величину E_c для исследуемого соединения. Так, для **11** эта величина составляет 17.7 ± 0.5 кДж/моль.

Результаты расчета энергии сопряжения для исследованных структур представлены в табл. 1. Воспроизводится хорошо известная закономерность, согласно которой структуры с терминаль-

ными кратными связями термодинамически менее стабильны. Это проявляется в несколько меньшей энергии сопряжения для диенов **2-6**, имеющих одну кратную связь на конце углеродного скелета ($E_c = 15.5 \pm 0.6$ кДж/моль), по сравнению с линейными диеновыми углеводородами **7-12** с *эндо*-расположением сопряженных связей, среднее значение E_c для которых равно 16.8 ± 0.6 кДж/моль. Для бутадиена-1,3 с двумя терминальными С=C связями $E_c = 12.9$ кДж/моль, рассчитанная по единственной гомодесмотической реакции. Характерно, что изопрен и его гомологи (**13-18**) характеризуются еще меньшими значениями $E_c = 10.9$ и 13.4 ± 0.7 кДж/моль соответственно. Разница в величине E_c для линейных и изопреновых диенов тестового ряда объясняется стерическим отталкиванием атомов углерода метильной группы и соседней С=C связи в диенах **13-18**.

Выводы. Таким образом, концепция полного набора ГДР применена для определения величин энергий сопряжения E_c в диеновых углеводородах. Установлена слабая зависимость E_c от строения диена в ряду изопрены (13.4 ± 0.7 кДж/моль) – терминальные диены (15.5 ± 0.6 кДж/моль) – диены с *эндо*-расположением сопряженных связей (16.8 ± 0.6 кДж/моль). Предложенная методика расчета E_c может быть адаптирована для различных типов сопряженных систем, в частности, для енонов, ениминнов, полиенов и полиинов.

Литература

1. Грандберг И.И., Нам Н.Л. // Органическая химия: учебник для академического бакалавриата. М: Юрайт, 2023. 608 с.
2. Thiele J. Zur kenntniss der ungesättigtenverbindungen. Theorie der ungesättigten und aromatischenverbindungen // Justus Liebigs Annalen der Chemie. 2006. V. 306. P. 87–142. DOI: 10.1002/jlac.18993060107

3. Conjugated system, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2025.

4. Francis A Carey D., Giuliano R.M. // Organic Chemistry. McGraw-Hill Education, 2013. 1232 p.

5. Vollhardt K.P.C., Schore E.N. // Organic Chemistry; Structure and Functions. New York, 2007. 1254 p.

6. Feller D., Craig N.C. High level ab initio energies and structures for the rotamers of 1,3-butadiene // Journal of Physical Chemistry A. 2009. V. 113. № 8. P. 1601–1607. DOI: 10.1021/jp8095709

7. 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. DOI: 10.7868/S0044453716030201

8. 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. DOI: 10.7868/S0869565217040120

9. 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 // Thermochemica Acta. 2020. V. 685. P. 178541. DOI: 10.1016/j.tca.2020.178541

10. Khursan S.L., Akhmetshina E.S. Interplay of the ring and steric strains in the highly substituted cyclopropanes // The Journal of Physical Chemistry A. 2021. V. 125. № 35. P. 7607–7615. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c04777

11. Akhmetshina E.S., Khursan S.L. Application of group separation reaction formalism for analysis of non-valence effects of organic compounds: Three-carbon rings // Russian Chemical Bulletin. 2020. V. 69. № 1. P. 76–83. DOI: 10.1007/s11172-020-2725-7

12. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory // The Journal of chemical physics. 2007. V. 126. № 8. P. 084108. DOI: 10.1063/1.2436888

13. 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 J.J.A., 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.

References

1. Grandberg I.I., Nam N.L. // Organic Chemistry: a textbook for the academic bachelor's degree. M: Yurait, 2023. 608 p.

2. Thiele J. Zur Kenntniss der ungesättigtenverbindungen. Theorie der ungesättigten und aromatischenverbindungen // Justus Liebigs Annalen der Chemie, 2006, vol. 306, pp. 87–142. DOI: 10.1002/jlac.18993060107

3. Conjugated system, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2025.

4. Francis A Carey D., Giuliano R.M. // Organic Chemistry. McGraw-Hill Education, 2013, 1232 p.

5. Vollhardt K.P.C., Schore E.N. // Organic Chemistry; Structure and Functions. New York, 2007, 1254 p.

6. Feller D., Craig N.C. High level ab initio energies and structures for the rotamers of 1,3-butadiene // Journal of Physical Chemistry A., 2009, vol. 113, no. 8, pp. 1601–1607. DOI: 10.1021/jp8095709

7. Khursan S.L., Ismagilova A.S., Akhmerov A.A., Spivak S.I. Constructing homodesmotic reactions for calculating the enthalpies of formation of organic compounds // Russian Journal of Physical Chemistry A., 2016, vol. 90, no. 4, pp. 569–575. DOI: 10.7868/S0044453716030201

8. Khursan S.L., Ismagilova A.S., Spivak S.I. A graph theory method for determining the basis of homodesmotic reactions for acyclic chemical compounds // Doklady Physical Chemistry, 2017, vol. 474, no. 4, pp. 454–457. DOI: 10.7868/S0869565217040120

9. 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 // Thermochemica Acta, 2020, vol. 685, 178541 p. DOI: 10.1016/j.tca.2020.178541

10. Khursan S.L., Akhmetshina E.S. Interplay of the ring and steric strains in the highly substituted cyclopropanes // The Journal of Physical Chemistry A., 2021, vol. 125, no. 35, pp. 7607–7615. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c04777

11. Akhmetshina E.S., Khursan S.L. Application of group separation reaction formalism for analysis of non-valence effects of organic compounds: Three-carbon rings // Russian Chemical Bulletin, 2020, vol. 69, no. 1, pp. 76–83. DOI: 10.1007/s11172-020-2725-7

12. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory // The Journal of chemical physics. 2007. V. 126. № 8. P. 084108. DOI: 10.1063/1.2436888

13. 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., Na-

kajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.J.A., 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.



THE CONCEPT OF A COMPLETE SET OF HOMODESMOTIC REACTIONS FOR DETERMINING THE C=C BONDS CONJUGATION ENERGY IN 1,3-DIENES

© 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

The concept of a complete set of homodesmotic reactions is applied to solve the problem of determining the conjugation energy in conjugated diene hydrocarbons (C_4 - C_9) – derivatives of butadiene-1,3 and isoprene. For the constructed formal transformations, their thermal effects are calculated using the composite quantum-chemical method G4. It is found that for balanced reactions the thermal effect value is close to zero, and for unbalanced reactions its value characterizes the conjugation energy. It was confirmed that linear structures with terminal multiple bonds are less stable (average $E_c = 15.5 \pm 0.6$ kJ/mol), compared to dienes with endo-arrangement of multiple bonds ($E_c = 16.8 \pm 0.6$ kJ/mol). Isoprene derivatives are characterized by lower average values of conjugation energies of 13.4 ± 0.7 kJ/mol. For butadiene-1,3 and isoprene, the calculated E_c values were 12.9 and 10.9 kJ/mol, respectively. The calculation method proposed in the work is universal and easily adaptable to other conjugated systems.

Keywords: homodesmotic methodology, conjugation energy, conjugated dienes.