

УДК 541.572

DOI: 10.31040/2222-8349-2026-0-2-45-49

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ
В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ И ИЗОМЕРИЗАЦИИ ТРУКСЕНА И ИЗОТРУКСЕНА:
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

© Р.Р. Шаяхметова, И.С. Шепелевич, Р.Н. Насретдинова, Д.Ш. Сабиров

В работе методами теории функционала плотности рассчитаны термодинамические параметры реакций образования труксена ($C_{27}H_{18}$) и его структурного изомера изотруксена из индена и 1-инданона. Показано, что образование обоих изомеров из индена термодинамически более выгодно при стандартных условиях, чем из 1-инданона. Труксен характеризуется большей термодинамической устойчивостью и меньшей средней поляризуемостью по сравнению с изотруксеном. Полученные результаты имеют значение для понимания механизмов формирования полициклических ароматических углеводородов с пятичленными циклами в процессах пиролиза.

Ключевые слова: труксен, изотруксен, циклотримеризация, теория функционала плотности, поляризуемость, полициклические ароматические углеводороды, изомеризация.

Введение. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), содержащие конденсированные системы пяти- и шестичленных циклов, представляют значительный интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения [1–4]. Эти соединения являются ключевыми интермедиатами в процессах пиролиза углеводородов, образования сажи и межзвездной углеродной пыли [10, 11]. Особое место среди них занимают труксен (10, 15-дигидро-5*H*-дииндено[1,2-*a*:1',2'-*c*]флуорен) и его структурный изомер изотруксен, образующиеся при кислотной циклотримеризации индена или дегидратационной конденсации 1-инданона [1, 2].

Труксен обладает высокой симметрией C_{3h} и представляет собой жесткий π -сопряженный каркас, состоящий из трех инденовых фрагментов, конденсированных вокруг центрального бензольного кольца [5]. Благодаря своей трехлучевой симметрии и планарности молекулы, труксен широко используется как строительный блок для создания дендримеров, пористых органических каркасов, звездообразных молекул и материалов

для органической электроники [6]. Изотруксен, в свою очередь, характеризуется более низкой симметрией (C_1) и асимметричным расположением пятичленных циклов, что придает ему уникальные электронные и оптические свойства, востребованные в фотонике и сенсорике [2, 7].

Экспериментальные исследования показывают, что в условиях кислотного катализа инден подвергается циклотримеризации с образованием смеси труксена и изотруксена [3, 4]. Труксен традиционно считается термодинамически более стабильным продуктом, тогда как изотруксен часто образуется как кинетически контролируемый интермедиат, способный к последующей изомеризации [3]. Интерес к этой паре изомеров обусловлен также их возможным использованием в качестве прекурсоров в органическом синтезе фуллерена C_{60} и других полициклических каркасных молекул [8]. При этом изотруксен считается менее подходящим для этих целей соединением (в силу меньшей симметрии, а также в связи с большей склонностью к дальнейшим реакциям конденсации).

ШАЯХМЕТОВА Ралия Расимовна – к.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Башкирский государственный аграрный университет, e-mail: 14-ralij@mail.ru

ШЕПЕЛЕВИЧ Игорь Станиславович – к.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, e-mail: shepelevichis@mail.ru

НАСРЕТДИНОВА Римма Наилевна – к.х.н., Уфимский университет науки и технологий, e-mail: nasretdivarn@mail.ru

САБИРОВ Денис Шамилович – д.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, e-mail: diozno@mail.ru

В настоящей работе методом теории функционала плотности были изучены термодинамические параметры реакций образования труксена и изотруксена и проведено сравнение значений их средней поляризуемости как глобального индекса реакционной способности.

Вычислительные методы. Квантовохимические расчеты выполнены в программе PRIRODA-6.0 с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) – функционала плотности PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof). Этот функционал демонстрирует хороший баланс между точностью и вычислительной стоимостью при описании структурных и энергетических характеристик ароматических и полисопряженных систем. В качестве базисного набора применен оригинальный валентно-расщепленный набор 3 ζ , включающий поляризационные функции для корректного описания электронной плотности в сопряженных системах.

Предварительные тестовые расчеты на модельных системах (бензол, нафталин, антрацен, инден) показали, что комбинация PBE/3 ζ обеспечивает точность определения значений средней поляризуемости в пределах 3–5% относительно экспериментальных данных и высокоуровневых расчетов методами *ab initio*, что сопоставимо с результатами, полученными для фуллеренов и других полиароматических углеводородов [9, 10].

Термодинамические функции (энтальпия, энергия Гиббса, энтропия) рассчитаны в гармоническом приближении при температуре 298.15 К и давлении 1 атм с учетом поступательных, вращательных и колебательных вкладов.

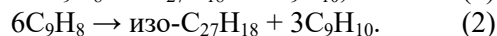
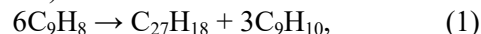
Компоненты тензора поляризуемости α_{ij} определены методом конечного поля с приложением внешнего электрического поля ± 0.001 а.е. вдоль декартовых осей. Средняя поляризуемость $\alpha_{\text{ср}}$ и анизотропия a^2 вычислены по известным формулам:

$$\alpha_{\text{ср}} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}),$$

$$a^2 = 0.5((\alpha_{yy} - \alpha_{xx})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{yy})^2).$$

Результаты и обсуждение. В экспериментальном исследовании было установлено, что труксен $C_{27}H_{18}$ (основной продукт) и изотруксен образуются из индена C_9H_8 в условиях кислотного катализа. При этом среди продуктов был обнаружен в малых количествах индан C_9H_{10} , образование которого является одним из кана-

лов расходования водорода, выделяющегося в реакциях циклотримеризации. В связи с этим были рассмотрены две стехиометрически эквивалентные формальные реакции образования труксена и изотруксена из индена с сопутствующим восстановлением части молекул до индана (рис. 1):



Рассчитанные термодинамические параметры для $T = 298.15$ К приведены в табл. 1.

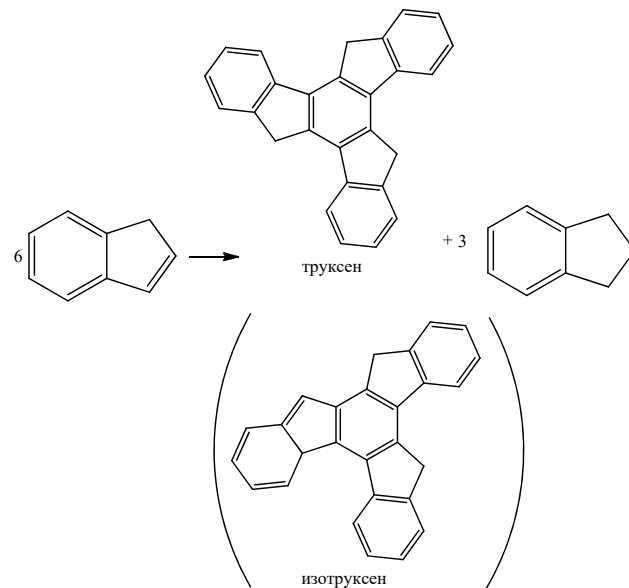


Рис. 1. Реакция образования труксена и изотруксена из индена

Таблица 1

Рассчитанные термодинамические параметры химических реакций

Реакция	$\Delta H_r^\circ,$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta G_r^\circ,$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta S_r^\circ,$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
(1)	-322.64	-205.51	-392.8
(2)	-305.12	-188.45	-391.4
(3)	+1643.10	+1625.84	+57.87

Обе реакции являются экзотермическими ($\Delta H_r^\circ < 0$) и экзергоническими ($\Delta G_r^\circ < 0$), что согласуется с экспериментальными наблюдениями их протекания при повышенных температурах в присутствии кислотных катализаторов [4, 11]. Отрицательные значения энтропии реакции ($\Delta S_r^\circ \approx -392$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹) отражают существенное уменьшение числа степеней свободы при объединении молекул индена в две более крупные жесткие структуры.

Разница в энтальпиях и энергия Гиббса реакций (1) и (2), +17.52 и +17.06 кДж·моль⁻¹ соответственно, указывают на термодинамическую предпочтительность труксена. Последнюю можно объяснить более высокой симметрией (C_{3h}), которая обуславливает более эффективную делокализацию π-электронной системы (фактор, стабилизирующий молекулярную структуру) [5]. Полученные величины хорошо согласуются с данными о том, что труксен является основным продуктом при длительном нагревании или в условиях термодинамического контроля [3].

Для сравнения нами были рассчитаны термодинамические параметры дегидратационной тримеризации 1-инданона C₉H₈O, приводящей к труксену. В отличие от циклотримеризации индена, реакция образования труксена из 1-инданона представляет собой процесс дегидратационной конденсации (рис. 2):

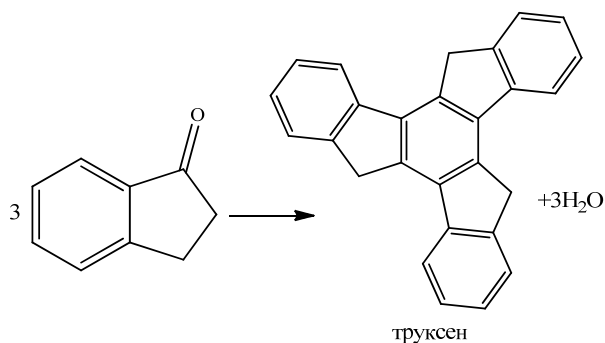
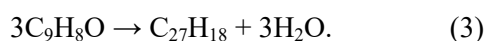


Рис. 2. Реакция образования труксена из 1-инданона

Положительное значение ΔH_r° (большое значение теплового эффекта обусловлено использованием в качестве формальной реакции брутто-уравнения, суммирующего стадии конденсации) связано с необходимостью разрыва трех карбонильных связей C=O и образования новых связей углерод–углеродных связей в ароматической системе, что требует существенных энергетических затрат. Положительное значение $\Delta S_r^\circ = +57.87$ Дж·моль⁻¹·K⁻¹ отражает увеличение числа частиц в системе и высвобождение летучего продукта (H₂O), что благоприятствует протеканию реакции при высоких температурах.

Поляризуемость является важной характеристикой, определяющей оптические свойства, межмолекулярные взаимодействия и реакционную способность π-сопряженных систем [10, 12]. В табл. 2 представлены компоненты тензо-

ра статической электрической поляризуемости α , средняя поляризуемость α_{cp} и анизотропия a^2 для труксена и изотруксена.

Т а б л и ц а 2

Компоненты диагонализированного тензора поляризуемости и интегральные характеристики

Соединение	$\alpha_{xx}, \text{Å}^3$	$\alpha_{yy}, \text{Å}^3$	$\alpha_{zz}, \text{Å}^3$	$\alpha_{cp}, \text{Å}^3$	$a^2, \text{Å}^6$
Изотруксен	22.49	60.41	74.97	52.62	2202.47
Труксен	21.75	66.31	66.33	51.46	1986.45

Для труксена (C_{3h}) компоненты α_{yy} и α_{zz} практически идентичны (66.31 и 66.33 Å³), что соответствует ожидаемой трехлучевой симметрии молекулы в плоскости (α_{xx} соответствует направлению, перпендикулярному к плоскости в которой лежит молекула). Напротив, у изотруксена наблюдается выраженная «разница» компонент, отражающая нарушение симметрии и анизотропное распределение электронной плотности. Изотруксен демонстрирует более высокую анизотропию ($a^2 = 2202.47 \text{ Å}^6$) по сравнению с труксеном ($a^2 = 1986.45 \text{ Å}^6$). Повышенная анизотропия коррелирует с меньшей симметрией молекулы и может влиять на ее ориентационное упорядочение в конденсированных фазах и взаимодействие с внешними полями [13].

В химии и астрохимии ПАУ используется принцип минимума поляризуемости, которые имеет качество корреляции и может нарушаться (термодинамически более устойчивый изомер имеет меньшую среднюю поляризуемость) [14, 15]. Более высокая средняя поляризуемость коррелирует с меньшей термодинамической стабильностью изотруксена. Это может быть связано с менее эффективным сопряжением и локализацией электронной плотности в определенных областях молекулы. Однако данная разница не компенсирует энергетического преимущества труксена, что подчеркивает доминирующую роль геометрических и резонансных факторов в определении относительной стабильности изомеров.

При этом различия в тензоре поляризуемости могут быть использованы для селективного разделения изомеров методами электрофореза или хроматографии в электрическом поле.

Заключение. Были получены квантовохимические оценки термодинамических параметров реакций образования труксена и изотруксена. Реакции циклотримеризации индена с образованием этих изомерных соединений являются термодинамически выгодными ($\Delta G_r^\circ < 0$), причем труксен стабильнее своего менее симметричного изомера на $17.06 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ по энергии Гиббса. Эта небольшая разница в ΔG_r° обуславливает возможность их сосуществования в равновесной смеси при комнатной температуре, что согласуется с экспериментальными данными о совместном синтезе.

Анализ тензора электрической поляризуемости показал, что изотруксен характеризуется более высокой анизотропией вследствие отсутствия трехлучевой симметрии, тогда как труксен демонстрирует ожидаемое для C_{3h} -симметрии вырождение компонент в плоскости молекулы. Более высокая средняя поляризуемость изотруксена коррелирует с его меньшей термодинамической стабильностью.

Полученные результаты вносят вклад в фундаментальное понимание механизмов формирования полициклических ароматических углеводородов с пятичленными циклами и могут быть использованы для рационального дизайна функциональных материалов на основе тримерных архитектур с заданными оптическими и электронными свойствами.

Литература

1. Alvi S., Ali R. Novel truxene-based dipyrromethanes (DPMs): synthesis, spectroscopic characterization and photophysical properties // *Beilstein J. Org. Chem.* 2024. V. 20. P. 2163–2170.
2. Ali R., Alvi S. The story of π -conjugated isotruxene and its congeners: From syntheses to applications // *Tetrahedron*. 2020. Vol. 76. 131345.
3. Yang J.-S., Huang H.-H., Lin S.-H. Facile Multistep Synthesis of Isotruxene and Isotruxenone // *J. Org. Chem.* 2009. Vol. 74. P. 3974–3977.
4. Barzaga R. et al. An easy synthetic access to isotruxene and truxene // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2025. Vol. 33. P. 112–125.
5. Lock P.E., Reginato N., Bruno-Colmenárez J., McGlinchey M.J. Syntheses, Structures and Reactivity of Metal Complexes of Trindane, Trindene, Truxene, Decacyclene and Related Ring Systems: Manifestations of Three-Fold Symmetry // *Molecules*. 2023. Vol. 28. 7796.
6. Alvi S., Ali R. Applications of Truxene and Its Congeners in Solar Cells // *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2024. Vol. 34. P. 1234–1245.
7. Chen L. et al. Isotruxene-based organic semiconductors: synthesis and optoelectronic properties // *J. Mater. Chem. C*. 2021. Vol. 9. P. 12345–12356.
8. Dehmlow E.V., Kelle T. Synthesis of New Truxene Derivatives via Acid-Catalyzed Cyclotrimerization // *Synthesis*. 1997. Vol. 1997. P. 1234–1240.
9. Rudyak V.Y., Laikov D.N. Efficient calculation of van der Waals dispersion coefficients with time-dependent density functional theory // *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 127. 014107.
10. Maroulis G. Polarizability of Kekulene, Septulene, and Nearest Non-Planar Isomers: A DFT Study // *Molecules*. 2023. Vol. 28. 61.
11. Harper W.L. et al. Trimerization of indene to truxenes. Y-1712 Report, Union Carbide, 1970.
12. Champagne B., Perpète E.A., Jacques V. Electric field effects on the polarizability of conjugated molecules // *Int. J. Quantum Chem.* 2000. Vol. 76. P. 460–469.
13. Buckingham A.D. Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces // *Adv. Chem. Phys.* 1967. Vol. 12. P. 107–242.
14. Sabirov D.Sh., Garipova R.R., Cataldo F. Polarizability of isomeric and related interstellar compounds in the aspect of their abundance // *Mol. Astrophys.* 2018. Vol. 12. P. 10–19.
15. Sabirov D.Sh., Terentyev A.O., Bulgakov R.G. Carbon nanostructures in astrochemical environments: formation pathways and detection signatures // *ACS Earth Space Chem.* 2022. Vol. 6. P. 1234–1245.



**THERMODYNAMIC PARAMETERS AND POLARIZABILITY
IN THE FORMATION AND ISOMERIZATION REACTIONS OF TRUXENE AND ISOTRUXENE:
A QUANTUM CHEMICAL STUDY**

© R.R. Shayakhmetova^{1,2}, I.S. Shepelevich¹, R.N. Nasretdinova³, D.Sh. Sabirov¹

¹ Institute Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
141, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

² Bashkir State Agrarian University,
34, ulitsa 50-letiya Oktyabrya, 450001, Ufa, Russian Federation

³ Ufa University of Science and Technology,
32, ulitsa Zaki Validi, 450076, Ufa, Russian Federation

In this study, the thermodynamic parameters of the reactions for the formation of truxene (C₂₇H₁₈) and its structural isomer, isotruxene, from indene and 1-indanone were calculated using density functional theory methods. It was shown that the formation of both isomers from indene is thermodynamically more favorable than from 1-indanone. Truxene is characterized by greater thermodynamic stability and lower average polarizability compared to isotruxene. The obtained results are important for understanding the mechanisms of formation of polycyclic aromatic hydrocarbons with five-membered rings during pyrolysis processes.

Keywords: truxene, isotruxene, cyclotrimerization, density functional theory, polarizability, polycyclic aromatic hydrocarbons, isomerization.