

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уфимский университет науки и технологий»

На правах рукописи



**Ахметьянова Альбина Ильшатовна**

**ТЕОРЕТИКО-ГРАФОВЫЙ ПОДХОД МОДЕЛИРОВАНИЯ  
ГОМОДЕСМОТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ  
ДЛЯ РАСЧЕТА СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
доцент Исмагилова А.С.

Уфа – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1 ТЕОРЕТИКО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	10
1.1 Теоретико-графовые методы моделирования в задачах физической химии .....	10
1.2 Методы расчета стандартной энтальпии образования органических соединений.....	13
1.3 Расчет стандартной энтальпии образования с использованием гомодесмотического подхода .....	22
1.4 Обзор инструментальных средств и программных решений по моделированию гомодесмотических реакций .....	31
1.5 Постановка задачи и основная идея ее решения .....	32
2 ТЕОРЕТИКО-ГРАФОВЫЙ АЛГОРИТМ КОНСТРУИРОВАНИЯ БАЗИСА ГОМОДЕСМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ АЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	33
2.1 Теоретико-графовая интерпретация ациклических органических соединений.....	34
2.2 Конструирование гомодесмотических реакций ациклических органических соединений.....	37
2.3 Расчет стандартной энтальпии образования ациклических соединений.....	39
2.3.1 Вычислительный эксперимент для ациклического соединения бутанамида $\text{PrCONH}_2$ .....	39
2.3.2 Вычислительный эксперимент для ациклического соединения бутанола $\text{BuOH}$ .....	42
2.3.3 Вычислительный эксперимент для ациклического соединения 3-метилпентана $\text{Et}_2\text{C}=\text{CH}_2$ .....	44
3 ТЕОРЕТИКО-ГРАФОВЫЙ АЛГОРИТМ КОНСТРУИРОВАНИЯ БАЗИСА ГОМОДЕСМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	47
3.1 Теоретико-графовая интерпретация циклических органических соединений.....	47
3.2 Независимая оценка структурных соединений гомодесмотических реакций .....	49
3.3 Конструирование гомодесмотических реакций и расчет стандартной энтальпии образования циклических органических соединений.....	50
3.3.1 Вычислительный эксперимент для циклического соединения оксетана $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .....	50
3.3.2 Вычислительный эксперимент для циклического соединения 1,4-диоксана $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ .....	60
3.3.3 Вычислительный эксперимент для циклического соединения пирролидина $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ .....	65
3.3.4 Вычислительный эксперимент для циклического соединения 3-метилциклопентена $\text{C}_6\text{H}_{10}$ .....	70
3.3.4 Вычислительный эксперимент для циклического соединения 1-метилциклопентена $\text{C}_6\text{H}_{10}$ .....	74
3.3.4 Вычислительный эксперимент для циклического соединения 4-метилциклопентена $\text{C}_6\text{H}_{10}$ .....	77

3.3.5 Вычислительный эксперимент для циклических соединений транс-1,3-диметилциклобутана и цис-1,3-диметилциклобутана $C_6H_{12}$ .....	80
4 ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ГОМОДЕСМОТИЧЕСКОГО ПОДХОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ .....	84
4.1 Математическое описание метода поиска базиса гомодесмотических реакций органических соединений.....	84
4.2 Описание и интерфейс разработанного программного обеспечения для конструирования гомодесмотических реакций.....	100
4.3 Компьютерное моделирование базиса гомодесмотических реакций для расчета стандартной энтальпии образования на классах органических соединений.....	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	117
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ.....	120
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 .....	143
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 .....	146
ПРИЛОЖЕНИЕ 3 .....	151
ПРИЛОЖЕНИЕ 4 .....	158
ПРИЛОЖЕНИЕ 5 .....	164
ПРИЛОЖЕНИЕ 6 .....	169
ПРИЛОЖЕНИЕ 7 .....	172

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Разработка и применение методов вычислительной квантовой химии для моделирования и прогнозирования физико-химических свойств новых материалов является важной и актуальной задачей физической химии.

Проведение экспериментов для нахождения энергетических характеристик химических соединений, как правило, является довольно затруднительным, дорогостоящим, сложным в исполнении. Для этого необходимо выполнение множества условий, которые трудно реализуемы.

Для решения данного вопроса актуальны теоретические методы оценки энтальпии образования, наиболее точные – композитные методы квантовой химии. Однако для большинства химических соединений, композитные методы расчета требуют значительных затрат компьютерных и временных ресурсов. Один из наиболее рациональных способов сокращения ресурсоемкости вычислений – использование концепции изодесмичности. Анализ квантово-химических методов «определения термодинамических характеристик органических соединений»[59, 60] показал, что наиболее надежным является метод сравнительного расчета, основанный на использовании гомодесмотических реакций.

Гомодесмотическими реакциями (ГДР) называют такие формальные химические реакции превращения «реагентов» в «продукты», строение которых обеспечивает выполнение ряда балансов: материального, связевого, изогирического, группового. Материальный баланс требуется для сохранения числа атомов каждого типа в гомодесмотических реакциях и его выход, связевой баланс – для сохранения числа связей каждого типа, изогирический баланс – для сохранения числа неспаренных электронов и неподеленных электронных пар, групповой баланс – для сохранения числа групп каждого типа. Следовательно, идеальная ГДР представляет собой термонеutralный процесс, т.е. выполняется энергетический баланс.



Гомодесмотический алгоритм предполагает сравнительный термодимический анализ энергетики исследуемых соединений, т.е. для проведения такого анализа необходима априорная информация об энергетических величинах соединений сравнения, полученная либо экспериментально, либо с помощью очень надежных теоретических вычислений, доступных только для очень малых молекул.

Действительно, в общем случае для произвольного химического соединения, существует неоднозначность в выборе ГДР. Определение базиса ГДР, – полного независимого набора, – позволяет осуществлять независимые оценки, контролировать воспроизводимость результатов и повышать надежность теоретического определения стандартной энтальпии образования химического соединения. Тем самым возникает задача построения базиса ГДР, разработка математического и программного обеспечения.

При решении данных задач целесообразным является применение аппарата теории графов. Теоретико-графовая интерпретация органических соединений позволяет сконструировать базис ГДР.

Декомпозиция графа химического соединения всевозможными способами позволяет определить базис ГДР, в которых воспроизводится и дальнейшее окружение, что позволяет изучать валентные и невалентные эффекты строения в рамках одной расчетной схемы. Разнообразие базисных ГДР обеспечивает множественность оценок термодимической величины.

Анализ базисного набора гомодесмотических реакций формирует некоторый блок соединений, энтальпии образования которых взаимосвязаны через комбинации различных ГДР, и представляется более надежным ввиду самосогласованности всех элементов блока.

Предлагаемый теоретико-графовый подход для анализа энергетики органических соединений является новым и оригинальным [65, 66]. Ранее близкие идеи использования матриц смежности «для подбора изодесмических реакций использовал Фиштик»[99], однако в цитируемой работе даже не

обсуждается идея применения такого представления для формирования базисного набора изо- или гомодесмотических процессов.

**Цель диссертационной работы** – определение базисного набора гомодесмотических реакций для расчета стандартной энтальпии образования органических соединений с применением теоретико-графового подхода.

**Задачи исследования:**

1) разработка метода конструирования базиса ГДР ациклических и циклических органических соединений на основе теоретико-графовой интерпретации;

2) проектирование реляционной базы данных, содержащей информацию о строении молекул, энергетических характеристиках органических соединений и квантово-химических методах расчета;

3) разработка компьютерной программы конструирования базисного набора ГДР с целью теоретического определения стандартной энтальпии образования органического соединения;

4) апробация теоретико-графового подхода для моделирования базисного набора ГДР с целью расчета стандартной энтальпии образования органических соединений на классах органических соединений: спиртов, газах, азотосодержащих, кислородосодержащих, простых и сложных эфирах.

**Научная новизна.** Впервые применена теоретико-графовая интерпретация органических соединений, как основа для создания алгоритма конструирования базиса участников гомодесмотических реакций (ГДР).

Главными преимуществами гомодесмотического подхода является повышение достоверности прогноза и возможность критического анализа и отсеивания ненадежных экспериментальных значений энтальпии образования реперных соединений.

Применение аппарата теории графов позволяет автоматизировать процедуру выделения базиса ГДР, что важно для последующего физико-химического анализа самых разнообразных задач молекулярной энергетики органических соединений. В частности, представленный метод может быть

применен для расчетов энтальпий образования ациклических и циклических органических соединений, энергий напряжения циклов, разделения энергий невалентных взаимодействий различной природы, энтальпий образования алкильных свободных радикалов и т.д.

**Практическая значимость результатов работы.** Разработаны универсальные, теоретические методы расчета и прогнозирования свойств химических соединений, которые позволяют произвести независимую оценку энергосодержания вещества, выявить ошибочные данные и, как следствие, точно определить тепловые эффекты химических реакций, что важно для разработки технологических регламентов и осознанного управления химическими процессами.

Теоретико-графовый метод для определения базиса гомодесмотических реакций внедрен в учебную программу кафедры математического моделирования ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»

**Личный вклад автора.** Лично автору принадлежат: разработка теоретико-графового алгоритма определения базиса ГДР ациклических и циклических соединений; проведение вычислительных экспериментов; создание программного обеспечения определения базиса ГДР ациклических и циклических соединений, расчета и вывода стандартной энтальпии образования; формирование базы данных для хранения информации об энергетических характеристиках органических соединений и методах их расчета. Автор непосредственно участвовал в постановке целей и задач диссертационной работы, подготовке публикаций, обсуждении результатов и формулировке защищаемых положений и выводов.

**Апробация работы.** Основные результаты были апробированы на различных международных и Всероссийских конференциях, в том числе: Международные конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2019, 2020, 2021); Международные конференции по системам управления, математическому моделированию, автоматизации и энергоэффективности (International Conference on Control Systems,

Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency) SUMMA (Липецк, 2019, 2021, 2022); Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2022); Международная научная конференция «Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики» (Воронеж, 2020); XI International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2019» (Санкт-Петербург, 2019); Всероссийские научно-практические конференции с международным участием «Математика и междисциплинарные исследования» (Пермь, 2017, 2018, 2019, 2020); Международная конференция «Уфимская осенняя математическая школа» (Уфа, 2019, 2022); Международные молодежные научно-практические конференции «Математическое моделирование процессов и систем» (Уфа, 2017, 2019, 2021); Международная конференция «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (Уфа, 2018); Всероссийская конференция по квантовой и математической химии (Уфа, 2017); Международная конференция «Современная математика и ее приложения» (Уфа, 2017); III Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2017) и других.

Связь с научными программами:

1. Грант Российского фонда фундаментальных исследований 2018-2020 (грант № 18-07-00584 А) «Создание математического и программного обеспечения для оценки молекулярной энергетики химических соединений».
2. Грант Республики Башкортостан для государственной поддержки молодых ученых (Приказ Министерства образования и науки Республики Башкортостан № 2449 от 10.12.2021 г.).
3. Конкурс на лучшую научную работу молодых ученых вузов и научных учреждений в Республике Башкортостан, Российский союз молодых ученых в Республике Башкортостан в номинации «Естественные науки» (Уфа, 2019).

4. Конкурс на лучшую научную работу молодых ученых вузов и научных учреждений в Республике Башкортостан, Российский союз молодых ученых в Республике Башкортостан в номинации «Математические науки» (Уфа, 2020).
5. Конкурс на лучшую научную работу молодых ученых вузов и научных учреждений в Республике Башкортостан, Российский союз молодых ученых в Республике Башкортостан в номинации «Математические науки» (Уфа, 2022).
6. Государственное задание Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZWU-2023-0002).

Результаты диссертационной работы обсуждались на научных семинарах кафедры математического моделирования ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Института нефтехимии и катализа, а также Уфимского института химии – обособленных структурных подразделений Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 43 научных публикаций, из которых – 13 это научные статьи, в том числе: 2 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссии Российской Федерации, 2 статьи в отечественном издании, которое входит в международные реферативные базы данных и системы цитирования (RSCI), 5 статей в ведущих зарубежных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 4 статьи в журналах, входящих в РИНЦ; а также 5 свидетельств о регистрации электронных ресурсов, 25 работ в трудах международных и всероссийских конференций.

Структура и объем диссертации. Материалы диссертации изложены на 176 страницах машинописного текста, включающего 46 рисунка и 22 таблицы. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованных источников и литературы из 157 наименований и приложений.

# **1 ТЕОРЕТИКО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Установлено, что термодинамические характеристики органических соединений необходимы для анализа механизмов химических реакций. Тем не менее, измерению поддаются концентрации не всех участников реакции. Как правило, возможным представляется измерить только небольшую часть продуктов реакции и реагентов и промежуточных веществ, которые необходимы для построения механизмов сложных химических реакций. На практике отсутствие экспериментальных данных об энергетических характеристиках органических соединений часто проблематично. В связи с этим появляется необходимость в разработке концептуальных подходов для расчета стандартной энтальпии образования органических соединений.

В данной главе приведен обзор современного состояния в исследовании методов и программного обеспечения теоретического расчета термодинамических величин органических соединений. Результаты проведенного анализа литературы подтверждают актуальность работы и целесообразность постановки решаемых в диссертации задач.

## **1.1 Теоретико-графовые методы моделирования в задачах физической химии**

Представление химических соединений в виде графа – это «естественное представление молекулы, макромолекулы и схемы сложной реакции»[36, 38]. Первым известным примером применения «математических методов к исследованию изомерии было в 1874 году, когда английский

математик Кэли решил классическую задачу структурной химии о перечислении изомеров углеводородов (на базе его теории деревьев)»[146]. В дальнейшем его расчеты были уточнены и распространены на другие классы соединений.

Классический язык структурной химии, был создан на основе идей теории графов[36, 50, 51, 52, 54]. В 1950-е годы в химию было внесено активное использование теории графов для рациональной классификации химических соединений, упорядочивании гигантских экспериментальных массивов химической информации и создании баз химических данных. В работах Темкина О.Н. было показано, что теоретико-графовые подходы весьма полезны для описания и классификации механизмов сложных реакций, а также для анализа механизмов (гипотез), направленных на их различение [148, 149, 150]. Графы механизмов реакций впервые были использованы для описания реакции изомеризации в работе Балабана А.Т. [77]. Это графы, в которых вершины и ребра описывают изомеры и изомеризации соответственно. Обзор этих исследований дает Балабан А.Т. [78].

Дугунджи Дж. соавторами ввел свое обобщенное понятие изомерии и использовали графы, в которых вершины представляют ансамбли изомеров, а ребра обозначали реакции их изомеризации [93]. Эти идеи получили дальнейшее развитие у КвасниЕка В. и Поспичаля Дж. [121].

Описание механизма как набора элементарных стадий и последующий стехиометрический анализ являются необходимыми процедурами в механистических и кинетических исследованиях. Однако при использовании такого описания непросто выявить специфические черты механизма сложной реакции, такие как последовательность стадий в путях реакции, наличие общих интермедиатов или стадий в разных путях, тип связи между путями в механизм и наличие циклических последовательностей стадий.

Лучшему пониманию этих топологических особенностей механизма реакции может способствовать использование различных графических

изображений. В работах Темкина О.Н. [148, 149, 150] использовали метод кинетических графиков, позволяющий изображать линейные механизмы. Однако большое разнообразие механизмов химических реакций не может быть сведено к этой категории, поскольку кинетические графики исключают рассмотрение нелинейных механизмов.

В своей статье [150] Темкин О.Н., Зейгарник А.В. и Бончев Д. рассмотрели методы изображения нелинейных механизмов и показали важность двудольных графов для распознавания топологических особенностей одномолекулярных механизмов, а также для классификации химических реакций.

В работе Скворцовой М.И. показано, что основные, известные из литературы инварианты молекулярных графов (называемые в теоретической химии топологическими индексами) могут быть на основе базисных инвариантов и базисных подграфов молекулярных графов [34].

Графы Вольперта стали основой «для изучения качественного поведения решения систем дифференциальных уравнений химической кинетики»[53]. В работе Спивака С.И., Хамитовой И.А. и Исмагиловой А.С. «графы Вольперта используются для интерпретации и выявления базисных маршрутов механизмов сложных реакций»[144].

В статье Виноградовой М.Г. обсуждены возможности теоретико-графового подхода в построении и интерпретации аддитивных схем расчета и прогнозирования [37].

В работе Хамидуллиной З.А. был «разработан и автоматизирован теоретико-графовый алгоритм для решения обратных задач химической кинетики, позволяющий выделить число и вид независимых комбинаций констант скоростей элементарных стадий непосредственно из графа химической реакции»[53].

На симпозиуме «Химические приложения топологии и теории графов» в 1983 году, проходящем в университете штата Джорджии, собралось множество ученых, интересующимися областями математической химии. В



книге Кинга Р.Б. охвачены многие вопросы о разнообразных применениях топологии и теории графов в химии [119].

Таким образом на разных исторических этапах человеческого развития, российский и зарубежные ученые применяли теоретико-графовый подход к задачам физической химии.

## **1.2 Методы расчета стандартной энтальпии образования органических соединений**

В начале 70-х годов прошлого века был предложен принцип максимального подобия, реализованный в виде концепции изодесмичности (т.е. сохранения числа и типа химических связей в формально подобранном «превращении» одного набора соединений в другой) [105, 106, 107]. Несмотря на то, что данный подход оказался весьма плодотворным для анализа взаимосвязи между строением органических соединений и их энергосодержанием, точность термодимических вычислений ограничивалась невысоким уровнем развития вычислительной квантовой химии. Вскоре было выяснено, что, дополнив набор балансов изодесмической реакции требованием группового баланса, т.е. одинакового ближайшего валентного окружения каждого атома в формальной реакции, качество расчетов можно повысить. Такой подход был назван гомодесмическим (гомодесмотическим) [122, 147, 156].

Следует отметить, что, отталкиваясь от формальной логики, дальнейшими шагами по улучшению методики должны были стать расчетные схемы, в которых учитывалось бы более далекое окружение атомов. Так как, при описании дальнего окружения будут учитываться невалентные контакты, подобные схемы, очевидно, были бы полезны для анализа молекулярной энергетики, не связанной с прямым химическим взаимодействием, т.е. для

анализа невалентных эффектов строения молекул. Однако, в явном виде таких схем не было предложено вплоть до настоящего исследования. Тем не менее, изо- и гомодесмотическая концепции применялись с успехом для описания термодимических свойств как отдельных молекул, так и некоторых классов органических соединений [61, 62, 88, 89]. В некоторых работах были исследованы также и невалентные эффекты, главным образом, энергии напряжения циклов [33, 39, 70]. Качество термодимических оценок в 1990-2010-х годах главным образом улучшалось благодаря стремительному развитию средств вычислений и появлению более эффективных вычислительных методов квантовой химии [59]. Гомодесмотический алгоритм предполагает сравнительный термодимический анализ энергетики исследуемого соединения. Следовательно, для проведения такого анализа необходима априорная информация об энергетических величинах (энтальпиях образования, прочностях связей, потенциалах ионизации) соединений сравнения, полученная либо экспериментально, либо с помощью очень надежных теоретических вычислений (впрочем, доступных только для очень малых молекул) [45]. Ненадежность реперных величин – один из главных источников погрешности гомодесмотических оценок, причем зачастую достоверность экспериментальных величин установить невозможно ввиду ограниченности сведений о термодимических свойствах органических соединений.

Предлагаемый теоретико-графовый подход для анализа энергетики органических соединений является новым и оригинальным [40, 41, 42, 71]. Ранее близкие идеи использования матриц смежности для подбора изодесмических реакций использовал Фиштик [99], однако в цитируемых работах даже не обсуждается идея применения такого представления для формирования базисного набора изо- или гомодесмотических процессов.

Предлагаемый подход, предварительно протестированный на ряде простых соединений [8, 9, 12, 31, 42, 48], учитывает отмеченные выше недостатки. Суть метода заключается в декомпозиции молекулярного графа на

подграфы меньшей размерности. Во-первых, декомпозиция графа исследуемого соединения всеми возможными способами позволит конструировать гомодесмотические реакции (ГДР), в которых воспроизводится и дальнейшее окружение, что является логическим развитием гомодесмотической концепции и позволяет изучать валентные и невалентные эффекты строения в рамках одной расчетной схемы [31, 38]. Во-вторых, разнообразие ГДР обеспечивает множественность оценок термодимической величины, что позволяет контролировать воспроизводимость результатов и отсеивать ненадежные расчетные данные [42, 63]. В-третьих, анализ базисного набора ГДР для исследуемого соединения формирует некоторый блок соединений, энтальпии образования которых взаимосвязаны через комбинации различных ГДР [26, 60, 61]. Представляется, что такой «блочный» анализ энергетики органических соединений будет более надежным ввиду самосогласованности всех элементов блока. Практическое воплощение теоретических идей требует разработки соответствующего программного обеспечения для компьютерного анализа строения исследуемого соединения и автоматического конструирования базиса гомодесмотических реакций.

Молекулярная энергетика предоставляет ценную информацию для разработки наукоемких технологических процессов, необходимых для производства органических продуктов [4, 5, 43]. Одним из наиболее эффективных способов сокращения компьютерных ресурсов является использование концепции изодесмичности» [67]. Количество ресурсов (энергии и материалов), используемых для получения единицы производимого продукта или услуг. Поскольку каждая модель имеет свои индивидуальные сильные и слабые стороны, а также его ограничения, лучшие «стратегии» для приближения «реальной проблемы» может включать в себя не одну молекулярную или квантовую химическую модель, а скорее комбинацию моделей [59].

Изодесмические реакции «представляют собой реальные или гипотетические процессы, в результате выполнения которых количество

связей каждого типа остается неизменным в обеих частях реакции»[106]. Изодесмические реакции – это подкласс изогирических реакций, последние из которых определяются как превращения, в которых реагенты и продукты имеют одинаковое количество электронных пар.

Успех изодесмического подхода сильно зависит от качества известных экспериментальных значений теплоты образования. Следует также помнить, что для оценки теплоты образования одного и того же вида могут быть установлены различные изодесмические реакции. Различные изодесмические реакции будут давать разные результаты. В случае, если известно, что теплоты образования всех вовлеченных соединений хорошо известны, для обоснования теоретических методов можно также использовать изодесмические реакции.

В работе Фукса Р. проведена оценка деформации и стабилизации молекул с использованием изодесмических реакций [101].

Арно Р., Гранд А. и Субра Р. В своих вычислениях полных энергий альфа- и бета-пропильных радикалов использовали изодесмические и гомодесмические реакции [76].

Джонсон Р.П. и Дауст К.Дж. применили изодесмические и гомодесмические реакции для оценки энергии деформации циклопропина [109].

Либман Дж.Ф. и Сканке П.Н. описывают и обсуждают ряд различных изодесмических и гомодесмотических реакций, определяющих энергию деформации в трехчленных кольцах. Одну изодесмическую и одну гомодесмотическую реакции применяют численно с целью оценки деформации в гетеросилиранах, включающих гетероатомы второго и третьего рядов. Все задействованные молекулы оптимизированы с использованием HF/6-31G\*\*, а энергии рассчитаны с использованием расчетов MP2/6-31G\*\*//HF/6-31G\*\*[124].

Исследованиям сущности понятия «изодесмические реакции» посвящена работа Пономарева Д.А. и Тахистова В.В. [137]. По мнению

Пономарева Д.А. и Тахистова В.В., «для описания относительной устойчивости свободных радикалов систематически использовались изодесмические реакции Бенсона для выбора или корректировки приведенных значений энтальпий образования некоторых свободных радикалов». Изодесмические реакции авторами используются для оценки количественной взаимосвязи структура-стабильность свободных радикалов, из которых выводятся новые количественные закономерности. Пономарева Д.А. и Тахистова В.В. показали на множестве примеров, что использование изодесмических реакций могут лечь в основу общей методики оценки энтальпий образования свободных радикалов и иногда может служить заменой эксперимента. В своей работе они рассмотрели некоторые алкильные радикалы и свободные радикалы и показали необходимость применения изодесмических реакций к термодинамике свободных радикалов» [138].

Ван Х. и Лоу С.К. также рассчитали энтальпию образования  $\Delta(f)H(298)$  с использованием гомодесмотической и изодесмической реакций для дигидробензвалена [154, 155].

Голлер А. и Кларк Т. сравнили относительную стабильность ненасыщенных и насыщенных колец с использованием изодесмических реакций раскрытия цикла и гомодесмотических реакций обмена заместителями [104].

Сантос С.М.П., Фариа Р.Б., Мачука-Херрера Дж.О. и Мачадо С.Д. рассчитали теплоту образования  $HBrOx$  с использованием изодесмических и гомодесмотических реакций и их результаты показывают, что в целом использование этих реакций дает аналогичные результаты при расчете методом Density functional theory (DFT) [141].

Американские химики Глезаков В.А., Боатц Дж.А. и Гордон М.С. описали структуру для ненасыщенной системы  $C_{36}H_{16}$  на уровне Хартри-Фока. Стандартные теплоты образования рассчитываются на основе гомодесмических и изодесмических реакций и метода G2 (MP2, SVP) на

основе двухэкспонентных базисных наборов с поляризационными функциями [102].

Дешмук М.М., Суреш С.Х. и Гадре С.Р. подробно описали в своей статье, что использование изодесмического подхода является необоснованным, а энергия изодесмических водородных связей меньше, чем их аналоги [84].

Боззелли Дж.В. и Раджасекаран И. рассчитали молекулярные структуры и частоты колебаний бициклических эпоксидов с использованием методов функционала плотности при B3LYP $\approx$ 6-31G(d,p). А также, с использованием изодесмических и гомодесмических рабочих реакций с  $\Delta_{\text{rxn}}H^\circ$  и известными энтальпиями эталонных соединений в каждой из трех различных рабочих реакций [82].

Матос М.А.Р., Соуза К.К.С. и Мораис В.М.Ф. выполнили оценки энтальпий образования всех исследованных соединений в газовой фазе с использованием DFT и других более точных расчетов с учетом корреляции электронов (MССM и G3MP2) вместе с соответствующими изодесмическими, гомодесмическими реакциями. Таким образом, авторы получили разумные расчетные данные по сравнению с экспериментальными значениями [128, 129].

В работе Рейнс, С.Л., ДеЛи, Ю.В., Чонг, Е.О., Хилл, Г., Магерс, Д.Х. рассмотрен «расчет энтальпий образования оксадиазолов и их цианопроизводных по изодесмическим и гомодесмотическим реакциям»[146].

Ту Ченг-И, Гуо Вэнь-Синь и Ху Чинг-Хан теоретически исследовали энтальпии образования каротинов C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>. Оценивали они их с помощью разделения изодесмической связи и гомодесмической связи. Применимость шести функционалов DFT оценивалась путем сравнения их предсказаний с предсказаниями, полученными с помощью теории G3 в рамках схемы атомизации [152].

В работе Састре, С., Казасновас, Р., Муньос, Ф., Фрау, Дж. «применили три метода квантовой химии (M05-2X, B3LYP и CBS-4B3\*) в сочетании с

моделями континуальных растворителей SMD и CPCM для расчета водных значений  $pK(a)$  обычных органических соединений с помощью изодесмической реакции, результатом стала хорошая точность для всех исследованных функциональных групп, в результате чего средние абсолютные отклонения составляют 0,5-1 единиц  $pK_a$ » [142]. Таким образом, изодесмическая реакция может успешно использоваться в работе с нестабильными частицами в газовой фазе или с частицами, претерпевающими большие конформационные изменения между газовой фазой и фазой раствора.

В работе Дорофеевой О.В. и Осинной Е.Л., была оценена эффективность квантово-химических моделей в отношении расчета энтальпии образования молекул, содержащих атомы CHON с использованием изодесмических реакций. За счет сочетания изодесмической схемы реакции с методами *ab initio* может достигаться высокая точность прогнозирования энтальпии образования соединений CHON. Такие методы, как G4, CBS-QB3, G4MP2 и CBS-APNO, могут обеспечить химическую точность. Другие составные методы могут дать такую точность только в сочетании с изодесмическими или гомодесмотическими реакциями. Методы DFT и MP2 дают хорошие результаты, если их использовать с гомодесмотическими реакциями. Для соединений CHO все композиционные методы демонстрируют высокую точность не только при изодесмических и гомодесмотических реакциях, но и при изогирических реакциях. «Кроме того, методы DFT и MP2 также могут дать высокую точность оценки энтальпии образования, когда они используются с изодесмическими или гомодесмотическими реакциями» [90].

Дорофеева О.В. и Филимонова М.А. с использованием «изодесмических реакций» рассчитали отклонения между теоретически предсказанными энтальпиями реакции по методу Гаусса-4 (G4) и экспериментальными значениями; в результате расчетов по методу наименьших квадратов была подтверждена точность экспериментальных энтальпий образования 15 алмамантанов, тогда как экспериментальные измерения для 10 алмамантанов требуют повторной проверки» [91].

В работе Бхавал, Б.Н. и Моранди, Б., обсуждались каталитические изодесмические реакции, протекающих посредством перераспределения химических связей, это означает, что все присутствующие в исходных материалах связи преобразуются в продукты. Авторы предположили, что разработка новых каталитических изодесмических реакций, выходящих за рамки «классических» (метатезис алкенов/алкинов и гидрогенизация с переносом), имеет большие перспективы для решения важнейших задач синтетической химии в ближайшие годы» [80].

В работе Пименовой С.М., Лукьяновой В.А., Ильина Д.Ю., Дружининой А.И., Дорофеевой О.В. «были рассчитаны энтальпии образования газов методами групповой аддитивности и изодесмических реакций, а после полученные экспериментальные и расчетные значения сравнивались» [135].

Позднее Дорофеева О.В. и Филимонова М.А. оценили точность экспериментальных данных по энтальпиям образования и испарения циклических алифатических аминов с помощью теоретических расчетов. Энтальпии парообразования оценивались по моделям групповой аддитивности и молекулярного электростатического потенциала в сочетании с изодесмическими реакциями. Российские ученые отмечали, что «доказательства экспериментальных ошибок были получены с учетом расхождений между расчетными и экспериментальными энтальпиями образования»[92].

Современные квантово-химические методы «широко используются для изучения строения и реакционной способности органических соединений, а одно из наиболее важных и интересных направлений связано с изучением механизмов химических реакций»[112]. А результаты «теоретического исследования позволили существенно расширить число обсуждаемых механизмов, дополнить и углубить трактовку эксперимента, а в ряде случаев и изменить ее»[113].

С использованием полуэмпирического квантово-химического метода MINDO/3 профессор Дьюар М. с соавторами определили переходное



состояние реакции изомеризации нитрометана в метилнитрит и установили, что «энтальпия активации этого процесса существенно, более чем на 40 кДж/моль, ниже энергии диссоциации связи C–NO<sub>2</sub> в этом соединении»[86].

По мнению Храпковского Г.М., Шамова А.Г., Николаевой Е.В. и др., «работа профессора Дьюара стимулировала интерес к подробному изучению механизма газофазного распада нитроалканов»[55]. В исследовании профессора Макки М. (1989) «проведено исследование мономолекулярной перегруппировки нитрометана в метилнитрит, при этом, на самом высоком уровне вычислений, использованном в этой работе (усеченный многоэтапный CI), в результате была получена мономолекулярная перегруппировка, противоречащая эксперименту»[130]. Важно и то, что в конце 90-х годов в мире отмечалось ограниченное количество специально разработанных специализированных химических программ для расчета. В тот период авторы в своих работах не всегда приводили сведения о расчетных значениях исходных соединений энтальпий, а также полученных в результате экспериментальных реакций. Это послужило основой для многолетнего поиска казанскими учеными Шамовым А.Г., Храпковским Г.М. и др. «новых вариантов развития реакции на основе механизмов газофазного распада C-нитросоединений по результатам квантовохимических расчетов»[68, 56, 57, 58].

Квантово-химические расчеты были выполнены с использованием программного обеспечения Gaussian-09 [122]. На протяжении всей этой работы использовались три уровня теории: 3-параметрический B3LYP/6-31G(d)-Бекке, обменно-корреляционный функционал Ли-Янга-Парра в сочетании с экономичным базовым набором двойного валентного расщепления Попла, дополненным набором функций d-поляризации, глобальный гибридный функционал M06-2X/cc-pVTZ-Minnesota 06 для термодинамики основной группы в сочетании с тройным валентным расщеплением Даннинга. По мнению С.Л. Хурсана, «Обработка любой

молекулярной структуры включает полную оптимизацию геометрических параметров, расчет частот и термодинамических величин: абсолютной энтальпии, свободной энергии Гиббса, энтропии и теплоемкости при 298 К»[118]. Влияние растворителя не учитывалось.

Резюмируя все возможные источники и наши исследования приходим к выводу о том, что применение изодесмических реакций является достаточно точным, однако наиболее надежные вычисления получаются с использованием гомодесмотических реакций.

### **1.3 Расчет стандартной энтальпии образования с использованием гомодесмотического подхода**

Ли Т.Дж. сравнил экспериментальную теплоту образования соединений на внутреннюю согласованность для  $\text{FNO}_2$  и  $\text{ClNO}_2$  с использованием изодесмической реакции. Он сделал вывод о небольшом несоответствии экспериментальных данных. Зато подход, предполагающий использование гомодесмотических реакций, дал более согласованный набор термодинамических данных [122].

Диш Р.Л., Шульман Дж.М и Пек Р.С. использовали гомодесмические реакции и групповые эквиваленты для получения теплоты образования [87].

Шеллер В.В., Хауг В. и Струтвольф Дж. с помощью соответствующих гомодесмических реакций обрисовывают в квантово-химических исследованиях *ab initio* расчеты электроциклической реакции с 2-фосфааллильным катионом и исследование различных структурных изомеров [145].

Ранее, в 1994 году Дэвис С.Р. и Тан П.Л. использовали гомодесмические реакции для определения энтальпии деформации и теплоты образования трицикло[3.1.0.0(2,6)]гексана на уровне MP2/6-311G(d,p)[85].

В научной работе американских ученых Ньюласи Л., Карпат Т. и Веспреми Т. в 1994 году была доказана стабильность циклического соединения силиленового типа (HNSi) по сравнению с (HSiN) с помощью коррелированных расчетов *ab initio*. Авторы отмечают, что «ароматичность обоих соединений была выявлена с помощью гомодесмических реакций, что указывает на то, что строительные блоки Si-II-N можно использовать для создания ароматических соединений вместо использования обычных систем с двойной связью» [132]. В 1995 году Ньюласи Л. с помощью соответствующих «гомодесмических реакций рассчитал ароматическую стабилизацию в случае плоской структуры, которая стала крупнейшим среди пятичленных гетероароматических соединений, включая тиофен» [133].

Лерой Г., Девиспелер Дж.П., Бенкадор Х., Темсамани Д.Р. и Виланте С. рассчитали энтальпию образования ряда соединений по гомодесмической реакции с полными энергиями, рассчитанными на уровне MP2 = FULL/6-31G(d,p) [123].

Диш Р.Л. и Шульман Дж.М. оценили теплоту образования додекаэдрана по разнице *ab initio* RMP2(FC)/6-31G\*/DFT/6-31G\* энергий додекаэдрана и пагодана, а также по двум гомодесмическим реакциям. Результаты расчетов согласуются со значением, оцененным Бекхаусом и другими авторами [87].

Болл Д.В. в 1996 году рассчитал теплоту образования тетраэдрана и кубана с использованием гомодесмических реакций и известных теплот образования других соединений в реакциях [79].

Максич З.Б., Эккерт-Максич М. и Клессингер М., используя гомодесмические реакции и теоретические модели показали хорошие результаты вычислений. Об этом говорит среднее абсолютное отклонение, приблизительно равное 0,8 ккал/моль [125].

Эккерт-Максич М., Глазовац З., Ходошек М., Лесар А. и Максич З.Б. исследовали энергию дестабилизации с помощью гомодесмических реакций и показали, что полная энергия деформации в хорошем приближении является

аддитивной в зависимости от числа аннелированных четырехчленных колец [94].

Эккерт-Максич М., Клесингер М. и Максич З.Б. получили правило аддитивности для сродства к протону (PAs) в полизамещенных бензолах из MP2(fc)/6-31G(\*\*)//HF/6-31G(\*) + ZPE(HF/6-31G(\*)) теоретическую модель с использованием представлений о гомодесмических реакциях и независимых заместителях [95].

Эккерт-Максич М., Клесингер М., Антол Я. и Максич З.Б. с помощью теоретической модели MP2(fc)/6-31G\*\*//HF/6-31G\*+ZPE(HF/6-31G\*) и последующего использования гомодесмических реакций показали, что абсолютное сродство к протону в дизамещенных нафталины, включающие заместители F и CN, удовлетворяют простому правилу аддитивности, которое ранее было обнаружено для полизамещенных бензолов, при этом средняя абсолютная ошибка близка к 1 ммоль/моль [98].

Глезаков В.А. и Гордон М.С. применили процедуру G2 к эталонным соединениям, которые впоследствии были связаны с двумя кольцами посредством соответствующих гомодесмических реакций. Полученная ими точность была порядка 3 ккал/моль [103].

Максич З.Б., Петанжек И., Эккерт-Максич М. и Новак И. с помощью соответствующих гомодесмических реакций оценили угловую деформацию и антиароматичность более стабильного изомера [125, 126].

Попов А.С. изучил энергетические эффекты заместителей в трехчленных азотсодержащих гетероциклах с применением квантово-химических расчетов. Заместители с полярными эффектами сопряжения увеличивают энергию деформации гомодесмических реакций разделения групп [139].

Хурсан С.Л. в 2004 году рассчитал тепловые эффекты гомодесмических реакций для семидесяти шести исследуемых соединений в приближении B3LYP/6-31G (d, p), а также энтальпия образования была рассчитана им при

использовании известных энтальпий образования остальных участников реакции методами G2 и G2MP2 [116. 117].

Расчетом теплоты реакции, с помощью гомодесмического подхода, на уровне B3PW91/6-31G\*\*, которые обеспечивают четкую поддержку некоторых экспериментальных данных за счет остальных в 2004 году проводили такие американские ученые как Полицер П., Лане П. и Конча М.С. [136].

Фишер Р., Баумгартнер Дж., Кикельбик Г., Хасслер К. и Маршнер К. выполнили расчеты *Ab initio* для исходной молекулы Si<sub>7</sub>H<sub>10</sub>. Деформация кольца каркаса была оценена ими как 168,8 кДж/моль с использованием гомодесмической реакции [100].

Емельяненко В.Н., Струтинская А. и Веревкин С.П. с использованием теории G3 (MP2), в результате гомодесмических реакций, выполнили расчеты *ab initio* хлорбензойных кислот. Полученные вычисленные данные отлично согласовываются с экспериментом [97].

Уи Дж., Сумати Р. и Грин В.Т. описали метод аддитивности групп, ориентированных на связь (BCGA), для оценки термодимических свойств полициклических ароматических молекул расширен до ароматических молекул, содержащих фурановое кольцо (кольца) и орто-арины. Их метод основан на энтальпиях образования ( $\Delta_f$ ), энтропиях ( $S(298)$ ) и теплоемкостях ( $C_p$ ), полученных из расчетов B3LYP/6-31G(d). Энтальпии образования были получены с использованием набора гомодесматических реакций, которые включают только ароматические молекулы в качестве эталона. Для описания фуранового кольца (колец) и орто-аринов определены две новые атомно-центрированные группы, что привело к добавлению 17 новых групп, центрированных по связям, в метод BCGA [157].

Шайхисламов Д.С., Талипов М.Р. и Хурсан С.Л. оценили качество расчетов энтальпий образования замещенных гидроксиламинов и оксимов различными методами с использованием гомодесмических реакций. Они

сделали вывод о том, что энтальпии образования химических соединений различного строения можно рассчитать с высокой точностью [67].

Емельяненко В.Н., Хайнц А., Корфилд Дж. А., Дейко А., Лавлок К.Р.Дж., Лицензия П. и Джонс Р.Г. рассчитали стандартную молярную энтальпию образования ионной жидкости дицианамид 1-бутил-1-метилпирролидиния, а энтальпию парообразования и масс-спектр пара (ионных пар) – по формуле температурно-программируемая десорбция и масс-спектрометрию на линии прямой видимости. Расчеты *ab initio* для дицианамида 1-бутил-1-метилпирролидиния были выполнены авторами статьи с использованием теории G3MP2 и CBS-QB3, а результаты гомодесмических реакций превосходно согласовались с экспериментами [96].

Ванг Л.М. и Луи Ю.Ф. предсказали энтальпии образования бромированных бензолов и фенолов с использованием химических моделей Gaussian-4 (G4), G3X и G3XMP2 и нескольких популярных методов функционала плотности в сочетании с гомодесмическими реакциями. Результаты G4, G3X и G3XMP2 хорошо согласовались в пределах 2 кДж/моль для всех бромированных бензолов и фенолов; в то время как результаты методов функционала плотности систематически выше, чем у G4 [155].

Карпушенкова Л.С., Кабо Г.Дж. и Дикий В.В. рассчитали молекулярные структуры и частоты колебаний с помощью теории функционала плотности (DFT) с использованием комбинации функционала B3LYP с базисными наборами 6-31G\*. Энтальпии образования изомеров C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> были получены ими из гомодесмических реакций с участием адамантана, циклогексана и фуллерена C-60 [110]. Позднее те же авторы в расширенном составе получили энтальпии образования изомеров гидрида фуллерена C<sub>60</sub>H<sub>2n</sub> с использованием гомодесмических реакций [111].

Романова Н.А., Хаврел П.А. и Сидоров Л. также используют гомодесмические реакции «в своем подходе для расчета энтальпии образования газовой фазы и энергии Гиббса образования

трифторметилпроизводных фуллеренов на уровне теории функционала плотности»[140].

Малде А.К., Строет М., Кэрон Б., Вишер К.М. и Марк А.Е. показали, что изменение метода оценки теплоты образования в вакууме как прямо, так и через гомодесмические реакции, приводят к большим различиям в относительных популяциях таутомеров. Только комбинация энтальпии образования с использованием гомодесмических реакций и явного растворителя для оценки свободной энтальпии сольватации дала результаты, совместимые с доступными экспериментальными данными [127].

В работе ученых Уфимского научного центра Хурсана С.Л. и Ахметшиной Е.С. подробно описано применение теоретических методов для расчета стандартных энтальпий образования всех участников ГДР, а также «показано, что теплота ГДР определяется разницей между энергией деформации  $E_s$  циклического соединения и энергией  $sp(3)$ - $sp(3)$ гош-взаимодействий в продуктах ГДР» [34, 75].

Существует множество различных методов для теоретической оценки энергетических характеристик. Можно выделить эмпирические, полуэмпирические и неэмпирические – *an initio* методы.

Теория Хартри-Фока стала первым *an initio* методом. Стационарное состояние задается точкой на поверхности потенциальной энергии. Теорию Хартри-Фока «можно истолковать как решение уравнения для электрона, испытывающего действие усредненного потенциала основы и прочих электронов»[91].

В расчетах «квантовой химии одним из распространенных является вид обменно-корреляционного функционала, называемый BLYP (Becke, Lee, Yang, Parr)»[116]. Наиболее часто используется «приближение B3LYP, которое основано на гибридном функционале, в котором обменная энергия рассчитывается с привлечением точного результата, полученного методом Хартри – Фока»[89].

Теория Gaussian-3 (G3) для расчета энергии молекул представляет соединения, которые содержат атомы первого ряда (Li–F) и второго ряда (Na–Cl). Эта процедура основана на *ab initio* молекулярно-орбитальной теории.

Теория Gaussian-4 (G4) для расчета энергий соединений, которые содержат атомы первой (Li–F), второй (Na–Cl) и третьей главной группы (K, Ca и Ga–Kr). Эта теоретическая процедура представляет собой четвертой в гауссовской *n* серии квантово-химических методов, которые основаны на последовательности расчетов энергии одной точки. В первую очередь, процедура экстраполяции применяется для получения предела Хартри-Фока для включения в определение полной энергии. Метод QCISD(T) заменяется методом CCSD(T) для самого высокого уровня учета энергии корреляции.

Требуемые физико-химические характеристики, необходимые для различных расчетов достаточно объемной части веществ, на данный момент так и не определены экспериментально. Прежде всего, в эти характеристики можно отнести стандартные энтальпии и энтропии образования, теплоемкости и так далее. В случаях, когда имеется недостаток информации, ученые используют неэмпирические методы для оценки характеристик химических веществ. Несмотря на обилие различных математических моделей, которые существуют на данный момент, в целом их разделяют на инкрементные методы и методы сравнительных расчетов.

Метод сравнительных расчетов относится к наиболее универсальным методам приближенного расчета физико-химических характеристик. Основаны они на том, что необходимо оценивать параметры линейных регрессионных уравнений, которые устанавливают связь между уже известными науке физико-химическими характеристиками в рядах родственных соединений.

В работе российских ученых Хурсана С.Л., Исмагиловой А.С., Спивака С.И. и Ахмерова А.А. описаны квантово-химические методы «для простого и умеренно-сложного подхода B3LYP/6-31G(d) и M06-2X/cc-pVTZ нахождения энтальпии образования» [44, 64, 112, 1113, 1114, 1115]. Кроме того,



в другой публикации представлен вариант применения «теоретико-графовой интерпретации ациклических химических соединений» успешно примененный для нахождения основы гомодесмических реакций для молекулы бутирамида» [66].

В связи с этим возникает необходимость разработки математического и программного обеспечения для нахождения базиса гомодесмических реакций для ациклических и циклических органических соединений на основе анализа молекулярного графа химического соединения.

В последнее время все чаще ученые разрабатывают различные комплексы программ для решения различных специфических задач в области химии. Несомненно то, большое количество ГДР, в том числе взаимозависимых, будут отобраны для сложных структурных соединений. Помимо этого, выбор ГДР для исследуемого соединения является неоднозначным. В работе Фиштика решается «проблема неоднозначности выбора реперной реакции» [99]. На основании вышеизложенного необходимо разработать метод получения базиса ГДР, который можно представить с помощью алгоритма, «основанного на теоретико-графовом анализе строения исследуемых структур органических соединений» [72, 74]. Предлагаемый теоретико-графовый подход для анализа энергетики органических соединений является новым и оригинальным [73, 75]. До этого, близкие идеи использования матриц смежности для подбора изодесмических реакций использовал Фиштик в своей работе [99], хотя в указанных работах идея применения такого представления для формирования полного набора изо- или гомодесмических процессов даже не обсуждается.

Разработанный теоретико-графовый алгоритм, основанный на процедуре анализа графов поиска в глубину (DFS) для определения полного набора гомодесмических реакций (ГДР) органических соединений. Полный набор ГДР строится путем разложения молекулярного графа соединения на ряд более простых компонентов. На основе полученного алгоритма DFS разработана программа для построения базиса ГДР, включающая

автоматическую генерацию структур гомодесмических участников реакции и первичный термодимический анализ (т. е. расчет тепловых эффектов ГДР из абсолютных энтальпий реагентов, полученных с помощью выбранной пользователем квантовой химии). Исследуется использование комплектов ГДР для термодимического анализа молекулярной энергетики с целью определения его преимуществ: высокая точность; возможность контроля воспроизводимости данных и отсеивания противоречивых или ошибочных термодимических данных; количественный учет невалентных структурных эффектов в органических соединениях; и блочный анализ термодимии структурно-подобных органических соединений, аналогичный известному понятию активных термодимических таблиц» [83].

Зачастую возникает проблема отсутствия экспериментальных данных об энергетических свойствах химических соединений. Следовательно, этот факт «привел к разработке новых теоретических подходов для оценки стандартной энтальпии образования» [3, 30, 32]. Аддитивно-групповая модель Бенсона является наиболее совершенной, однако мы применяем ее не полностью: двойные и тройные связи между атомами мы сохраняем, а не разрываем [35]. Предлагаемый в данной диссертационной работе метод, основан на выделении термодимических групп в органическом соединении с молекулярными поливалентными связями со всеми валентно-связанными лигандами.

## 1.4 Обзор инструментальных средств и программных решений по моделированию гомодесмотических реакций

На основе модифицированной классификации элементарных частиц ученые Нгуен Х.Т., Май Т.В.Т. и Хуин Л.К. предложили структуру для автоматической генерации многоуровневых реакций гомодесмотического разделения фрагментов (mHDFS) для химических соединений [131]. Объединив структуру mHDFS с базой данных теплоты образования (HoF) и расчетными данными электронной структуры для элементарных видов mHD, программа mHDFS-HoF была создана на языке C / C ++ для оперативного расчета теплоты образования для интересующего вида. С использованием данных электронной структуры, рассчитанных на теоретическом уровне CBS-QB3 для элементарных МГД-соединений, были обсуждены области применения и надежность кода для нескольких ациклических углеводородных систем, включая нейтральные и радикальные соединения. Также обсуждались текущие работы и расширение на другие системы.

Российский ученые Исмагилова А.С., Спивак С.И. и Ахмеров А.А. реализовали программное обеспечение, используя «гомодесмотический подход, для теоретического расчета энтальпии образования ациклических химических соединений»[1, 2, 3].

Таким образом, проблемами выбора средств и программных решений по моделированию гомодесмотических реакций в мире занимается относительно небольшой круг ученых, в этой связи данная тема является особенно актуальной и открытой для проведения дальнейших исследований.

## 1.5 Постановка задачи и основная идея ее решения

Для расчета тепловых эффектов реакций необходимо знать стандартные энтальпии образования всех веществ-участников. Часто экспериментальные данные энтальпии образования, взятые из различных источников, имеют отличающиеся значения [69, 83, 120, 134]. Кроме того, получение экспериментальных данных для некоторых соединений является процессом сложным, или даже невозможным. Данные проблемы подтолкнули к появлению теоретических методов оценки энтальпии образования органических соединений [14, 17].

Один из таких методов основан на использовании гомодесмотических реакций (ГДР). Метод ГДР заключается в разложении исходного соединения по внутренним термодимическим группам. Ясно, что количество таких разложений зависит от количества внутренних групп, входящих в состав органического соединения. Совокупность всех независимых ГДР составляет базис ГДР. Таким образом, получив различные оценки стандартной энтальпии образования для каждого ГДР, можно судить о достоверности экспериментальных данных из различных источников.

## 2 ТЕОРЕТИКО-ГРАФОВЫЙ АЛГОРИТМ КОНСТРУИРОВАНИЯ БАЗИСА ГОМОДЕСМОТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ АЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В данной главе подробно представлен теоретико-графовый подход для исследования ациклических органических соединений. Описана общая теория использования гомодесмотических реакций для независимой оценки структуры соединений.

Разработан алгоритм для нахождения базиса гомодесмотических реакций для ациклических органических соединений. Ациклические соединения, или ациклы, представляют собой молекулы, которые не содержат замкнутых цепей атомов в своей структуре. Такие соединения могут быть линейными или иметь ветвления. Примерами ациклических соединений являются простые углеводороды, аминокислоты, алканы и многие другие.

Ациклические соединения, в отличие от циклических, не образуют замкнутой структуры. Это позволяет им проявлять ряд свойств, которые недоступны для циклических соединений.

Первой особенностью ациклических соединений является возможность свободного вращения вокруг связей. В циклических соединениях атомы связаны в замкнутую структуру, в которой вращение вокруг связей ограничено. Ациклические же соединения могут совершать свободные вращения, что делает их более гибкими и податливыми к химическим реакциям.

Вторая особенность ациклических соединений – большая вариативность строения. В циклических соединениях строение определено замкнутой структурой, которая не может изменяться без нарушения целостности молекулы. А вот ациклические соединения могут иметь различные вариации связей и заместителей, что делает их более разнообразными.

Третья особенность ациклических соединений – большая возможность для образования новых соединений. Благодаря своей податливости и разнообразию строения, ациклические соединения могут участвовать во множестве реакционных схем, порождая новые соединения и свойства.

В целом, ациклические соединения представляют собой группу соединений, обладающих своими уникальными особенностями и свойствами. Они не только более гибки и податливы, но и обладают большой вариативностью строения и возможностью образования новых соединений и свойств.

Разработанный нами, совместно с Ахмеровым А.А. алгоритм апробирован на тестовом наборе «различных ациклических соединений, представляющих собой классы алканов, алкенов, алкинов, спиртов, а также простых и сложных эфиров»[5].

Произведены расчеты энергетических характеристик для исследованных соединений, а также приведено описание того, какие термодинамические характеристики можно получить, применяя гомодесмотические реакции и методы их расчета.

## **2.1 Теоретико-графовая интерпретация ациклических органических соединений**

В общем случае для произвольного химического соединения существует неоднозначность в выборе гомодесмотических реакций (ГДР). Определение всех базисных (независимых) ГДР позволяет осуществлять независимые оценки  $\Delta_f H^\circ$ , контролировать воспроизводимость результатов и тем самым повышать надежность теоретического определения стандартной энтальпии образования химического соединения.

Использование методов теории графов позволяет автоматизировать процедуру выделения базиса, получить наглядную геометрическую

интерпретацию базиса, что важно для последующего физико-химического анализа.

Каждое «ациклическое органическое соединение всегда можно представить в виде специального класса графов – дерева: вершинами дерева химического соединения являются атомы, составляющие молекулу, ребрами, соединяющими соответствующие вершины дерева химической реакции, являются связи между атомами»[64]. В качестве примера приведем ациклическое соединение  $C_9H_{16}$  4-метил-2,6-октадиена.

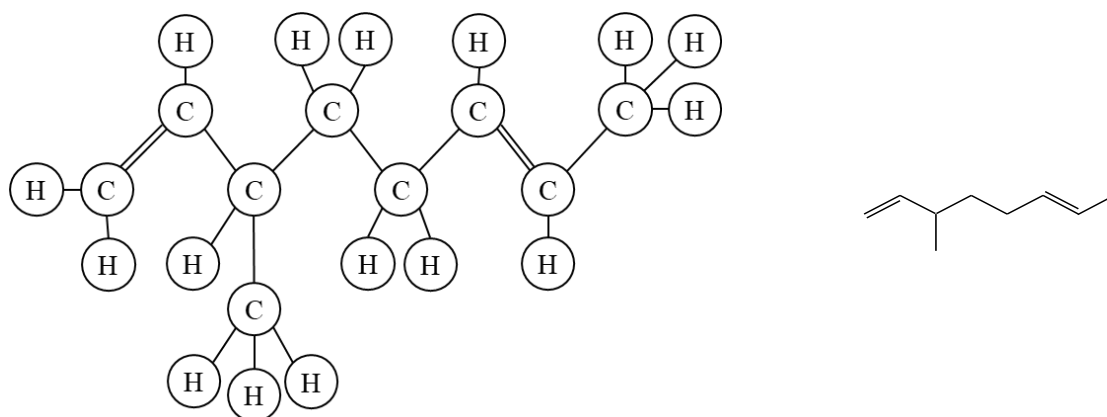


Рисунок 2.1 – Молекулярный граф и структура молекулы  $C_9H_{16}$  4-метил-2,6-октадиена

В работе используются представления о термохимических группах, сформулированные Бенсоном [35], с одним существенным изменением. В методе Бенсона центральный «атом» термохимической группы или его «лиганд» могут иметь сложный состав, если в молекуле имеются кратные связи. Однако объединение реальных атомов в сложные не применяется для кратных углерод-углеродных, азот-углеродных и ароматических связей. Это исключение ошибочно, оно приводит к значительным погрешностям расчета термохимических характеристик для ненасыщенных систем с полярными заместителями. Атомы, связанные кратными связями, объединяются в субструктуры, которые мы будем называть сложными атомами или сложными лигандами.

Таким образом, опираясь на модифицированный метод Бенсона и приложение 1, «молекулу 4-метил-2,6-октадиена образуют три типа

внутренних (В<sub>01</sub>, В<sub>04</sub>, В<sub>25</sub>, В<sub>29</sub>) и три типа концевых (К<sub>01</sub>, К<sub>04</sub>, К<sub>08</sub>) групп»[35], построим рисунок 2.2.

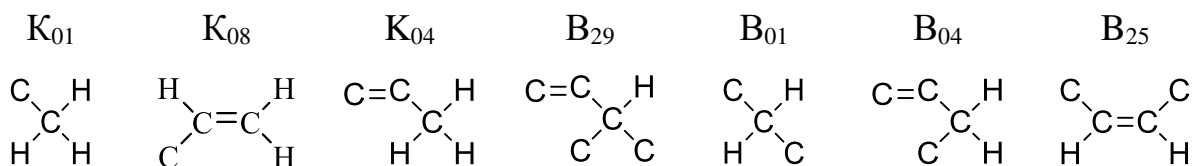


Рисунок 2.2 – Концевые и внутренние группы молекулы С<sub>9</sub>Н<sub>16</sub> 4-метил-2,6-октадиена

По терминологии Бенсона, «атомы, соединенные друг с другом кратными связями, входят в состав термохимических групп (как внутренних, так и концевых) в виде одного «сложного» атома»[35].

Ациклические соединения являются одним из основных классов химических соединений. Они не содержат кольца атомов, в отличие от циклических соединений, и часто используются в промышленности и научных исследованиях.

Одно из наиболее важных преимуществ ациклических соединений заключается в их практическом применении. Например, они используются в синтезе лекарственных препаратов, пищевых добавок, красителей и многих других промышленных продуктов. Изучение ациклических соединений помогает разрабатывать более эффективные и безопасные методы синтеза этих продуктов.

Кроме того, изучение ациклических соединений является важным аспектом фундаментальной науки. Различные ациклические соединения используются в химии, биологии и физике для исследования многих процессов, таких как химические реакции, биологические функции и электронные свойства вещества.

Таким образом, изучение ациклических соединений имеет большое значение как для развития индустрии, так и для прогресса науки. Это позволяет улучшить практическое применение соединений и расширить наши знания об их свойствах и поведении.

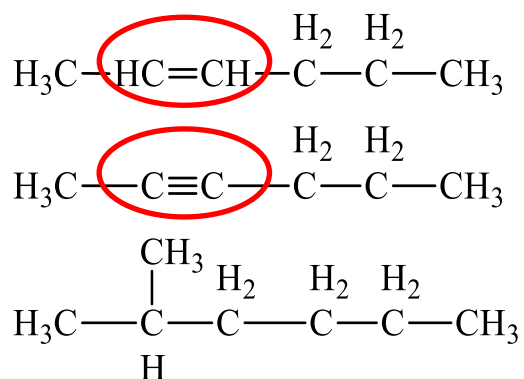


## 2.2 Конструирование гомодесмотических реакций ациклических органических соединений

За минувшие десятилетия в теоретической химии обширное продвижение приобрели понятия топологии и теории графов. Они могут быть полезны при поиске количественных соотношений «структура-свойство», и, кроме того, в решении теоретико-графовых и комбинаторно-алгебраических вопросов, образующихся в процессе сбора, сохранения и, конечно, обработки данных согласно структуре и свойствам веществ.

Теория графов применяется, в первую очередь для графической интерпретации молекул. Чтобы описать молекулу топологически, ее представляют в виде молекулярного графа. В молекулярном графе вершины соответствуют атомам, а ребра – химическим связям.

Основой любой органической молекулы является углеродный скелет, представляющий собой связанные друг с другом атомы углерода.



Двойную связь между молекулами углерода  $\text{C}=\text{C}$  не разделяем и обозначаем выделенный фрагмент как единую «сложную» молекулу  
 Тройную связь между молекулами углерода  $\text{C}\equiv\text{C}$  не разделяем и обозначаем выделенный фрагмент как единую «сложную» молекулу

Чтобы получить полный набор гомодесмотических реакций, мы используем в своей работе реакцию разделения групп. Происходит следующее: искомое химическое соединение мы превращаем в соответствующий набор, в котором присутствуют все его внутренние термодесмотические группы, а также концевые. В данной реакции разделения групп обязательно выполняется материальный баланс «при добавлении в левую часть уравнения соединений, состоящих из двух термодесмотических групп»[35, 40].

В наших статьях [11, 22, 73, 75] изложен алгоритм конструирования базиса гомодесмотических реакций (ГДР) для ациклических органических соединений:

1) Определение всевозможных комбинаций внутренних и сложных внутренних групп.

2) Получение продуктов ГДР путем добавления к каждому слагаемому комбинации подходящих концевых групп. В случае если среди концевых групп исходного соединения нет подходящих, необходимо получить «новую» концевую группу заменой лиганда на атом водорода ( $H$ ) в смежной простой внутренней группе.

3) Определение реагентов для исходного соединения с учетом группового баланса и вычисление стехиометрических коэффициентов ГДР.

В работах некоторых авторов «ранее был разработан алгоритм и программное обеспечение гомодесмического метода расчета  $\Delta_f H^\circ$  для ациклических неароматических соединений» [1, 2]. В работах С.Л. Хурсана, А.С. Исмагиловой, С.И. Спивака, а также А.А. Ахмерова показано, что «гомодесмический подход обеспечивает высокую надежность теоретической оценки  $\Delta_f H^\circ$ , практически независимо от используемого квантово-химического приближения» [62, 63].

Таким образом, существует надежный, научно-обоснованный подход для конструирования гомодесмотических реакций ациклических органических соединений.

## 2.3 Расчет стандартной энтальпии образования ациклических соединений

Любая химическая реакция влечет за собой глубокие качественные изменения в исследуемой системе. Происходит разрыв связи или связей в начальных веществах и образуются новые связи в продуктах реакции. Такие изменения приводят к поглощению и выделению энергии.

Тепловой эффект химической реакции определяется экспериментально в калориметрах. Для того, чтобы определить тепловой эффект экспериментально, необходимо произвести реакцию с точно известным количеством вещества и измерить какое количество теплоты будет образовано в результате. Необходимо соблюсти и требования к среде проведения эксперимента и другие условия.

Для определения энергетических характеристик параллельно с экспериментальными измерениями довольно активно используются теоретические методы расчета. Прямой расчет энергии или *ab initio* проводится в основном только для небольших молекул. Проводя расчеты различными квантово-химическими методами для ациклических соединений, мы пришли к выводам, что какой-то конкретный теоретический метод расчета не существенно влияет на результат при исследовании достаточно малых молекул.

### 2.3.1 Вычислительный эксперимент для ациклического соединения бутанамида $\text{PrCONH}_2$

Проиллюстрируем работу алгоритма на примере определения базиса ГДР и определения  $\Delta_f H^\circ$  для ациклического соединения бутанамида  $\text{PrCONH}_2$ . Строение соединения представляется в виде комбинации трех типов внутренних ( $V_{01}$ ,  $V_{08}$  и  $V_{23}$ ) и двух типов концевых ( $K_{01}$  и  $K_{14}$ ) термохимических

групп по приложению 1 (рисунок 2.3). «В данной молекуле присутствуют пять типов химических связей: C–C, C=O, C–N, N–H и C–H» [21].

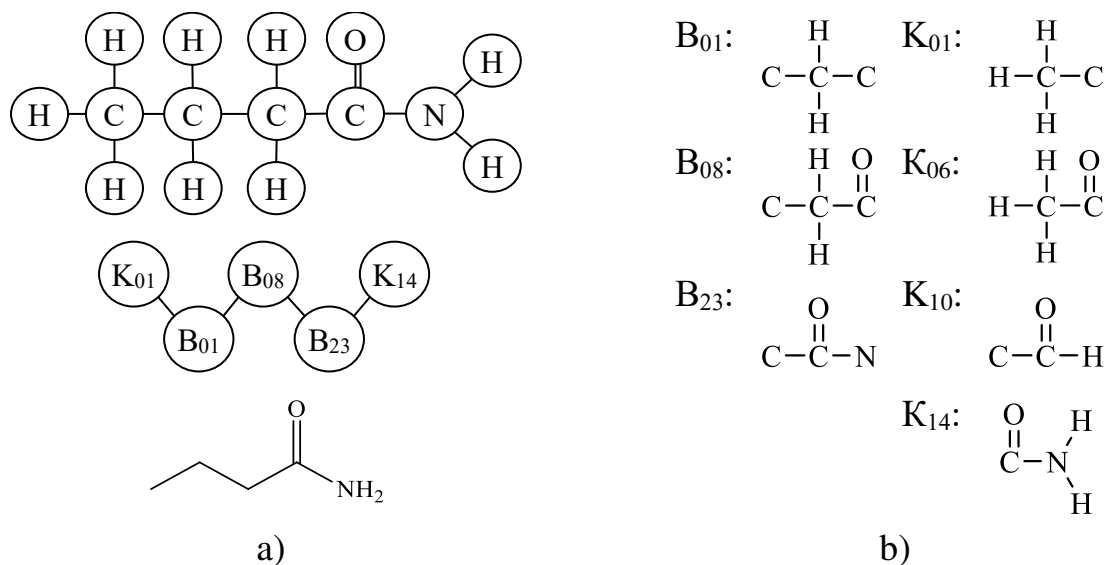
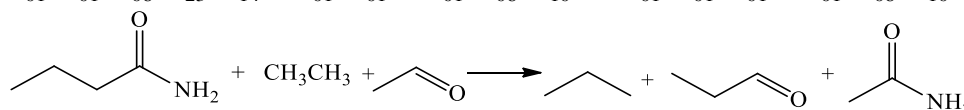
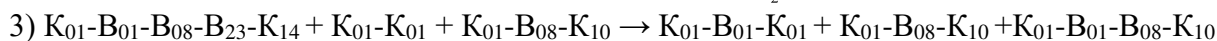
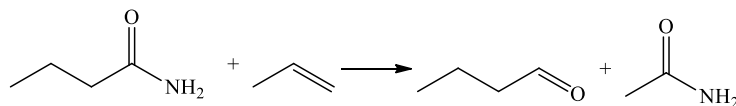
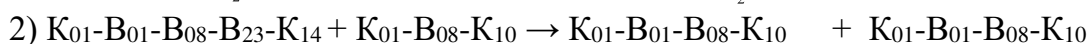
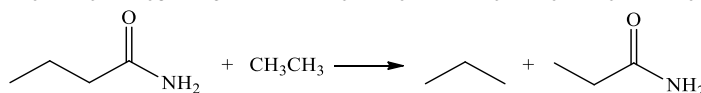
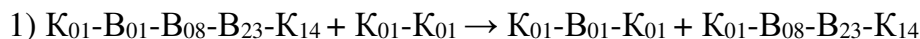


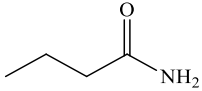
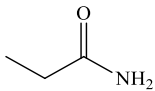
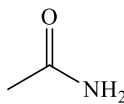

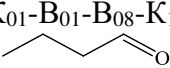
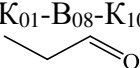

Рисунок 2.3 – а) Молекула бутанамида  $PrCONH_2$ ; Групповой состав и структурная формула молекулы;  
 б) Концевые группы  $K_{01}$ ,  $K_{06}$ ,  $K_{10}$  и  $K_{14}$ ; внутренние группы  $B_{01}$ ,  $B_{08}$  и  $B_{23}$

Так как в данном соединении три внутренние группы, то здесь возможны три разрыва: между группами  $B_{01}$  и  $B_{08}$ ;  $B_{08}$  и  $B_{23}$ ;  $B_{01}$ ,  $B_{08}$  и  $B_{23}$ .



Учет группового состава продуктов правой части ГДР позволяет определить реагенты для исследуемого химического соединения. Сохранение группового баланса позволяет проставить стехиометрические коэффициенты в ГДР. Для теоретического расчета  $\Delta_f H^\circ$  исследуемого соединения были использованы данные таблицы 2.1.

Таблица 2.1 – Данные для расчета стандартной энтальпии образования бутанамида

№ п/п	Формула	Структурная формула и групповой состав	G3, Хартри	G4, Хартри	Эксперимент, $\Delta_f H^0$ кДж/моль
1	PrCONH <sub>2</sub> – бутанамид	K <sub>01</sub> -B <sub>01</sub> -B <sub>08</sub> -B <sub>23</sub> -K <sub>14</sub> 	-287,598647	-287,651537	-279,17
2	EtCONH <sub>2</sub> – пропанамид	K <sub>01</sub> -B <sub>08</sub> -B <sub>23</sub> -K <sub>14</sub> 	-248,329143	-248,374874	-258,94
3	MeCONH <sub>2</sub> – ацетамид	K <sub>06</sub> -B <sub>23</sub> -K <sub>14</sub> 	-209,059136	-209,098040	-238,33
4	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> – пропан	K <sub>01</sub> -B <sub>01</sub> -K <sub>01</sub> 	-118,988316	-119,010256	-104,70
5	PrCHO – бутанал	K <sub>01</sub> -B <sub>01</sub> -B <sub>08</sub> -K <sub>10</sub> 	-230,858476	-232,292379	-211,80
6	EtCHO – пропанал	K <sub>01</sub> -B <sub>08</sub> -K <sub>10</sub> 	-192,979896	-193,015960	-188,70
7	MeCHO – ацетальдегид	K <sub>06</sub> -K <sub>10</sub> 	-153,709879	-153,738934	-170,70
8	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> – этан	K <sub>01</sub> -K <sub>01</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-79,71891	-79,733661	-84,00

Результаты расчетов для бутанамида PrCONH<sub>2</sub> приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Результаты расчета стандартной энтальпии образования бутанамида

Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Энтальпия образования, кДж/моль	
	G3	G4	G3	G4
PrCONH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + EtCONH <sub>2</sub>	0,3	0,2	-279,9	-279,8
PrCONH <sub>2</sub> + MeCHO → PrCHO + MeCONH <sub>2</sub>	0,5	0,1	-279,9	-279,5
PrCONH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + MeCHO → C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + EtCHO + MeCONH <sub>2</sub>	0,2	-0,3	-277,2	-276,7
Среднее значение			-279,0	-278,7
Стандартное отклонение			1,6	1,7
Эксперимент			-279,17	-279,17

Стандартное отклонение по данным метода G3 рассчитано следующим образом:

$$\sqrt{\frac{(279,9 - 279,0)^2 + (279,9 - 279,0)^2 + (277,2 - 279,0)^2}{2}} = 1,6.$$

Стандартное отклонение по данным метода G4 рассчитано следующим образом:

$$\sqrt{\frac{(279,8 - 278,7)^2 + (279,5 - 278,7)^2 + (276,7 - 278,7)^2}{2}} = 1,7.$$

Среднее значение стандартной энтальпии образования бутанамида, полученное по методу G3 равно -279,0 кДж/моль; по методу G4 – равно -278,7 кДж/моль. Стандартное отклонение по методам G3 и G4 получилось равным 1,6 кДж/моль и 1,7 кДж/моль, соответственно. Следовательно, полученные результаты соответствуют термохимической точности.

### 2.3.2 Вычислительный эксперимент для ациклического соединения бутанола BuOH

Проиллюстрируем работу алгоритма конструирования гомодесмических реакций на примере спирта, ациклического соединения 1-бутанола BuOH. Строение соединения представляется в виде комбинации двух типов внутренних ( $V_{01}$  и  $V_{13}$ ) и двух типов концевых ( $K_{01}$  и  $K_{15}$ ) термохимических групп по приложению 1 (рисунок 2.4). «В данной молекуле присутствуют четыре типа химических связей: C–C, C–O, O–H и C–H» [35].

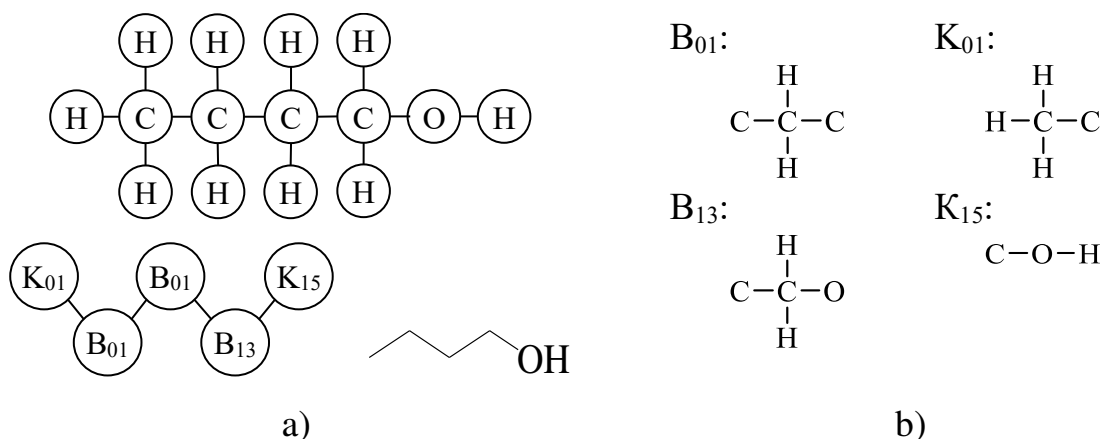


Рисунок 2.4 – а) Молекула 1-бутанола BuOH; Групповой состав и структурная формула молекулы;  
б) Концевые группы  $K_{01}$  и  $K_{15}$ ; внутренние группы  $V_{01}$  и  $V_{13}$

Поскольку в данном соединении три внутренние группы, то здесь мы получили три разрыва: между группами  $V_{01}$  и  $V_{01}$ ;  $V_{01}$  и  $V_{13}$ ;  $V_{01}$ ,  $V_{01}$  и  $V_{13}$ .

Учет группового состава продуктов правой части ГДР позволяет определить реагент  $K_{01}$ - $K_{01}$  для исследуемого химического соединения. Сохранение группового баланса позволяет проставить стехиометрические коэффициенты в ГДР. Для теоретического расчета  $\Delta_f H^\circ$  исследуемого соединения были использованы данные из таблицы 2.3.

Таблица 2.3 – Данные для расчета стандартной энтальпии образования 1-Бутанола  $BuOH$

№ п/п	Структурная формула	Наименование	G3, Хартри	G4, Хартри	Эксперимент, $\Delta_f H^0$ кДж/моль
1	$K_{01}$ - $V_{01}$ - $V_{01}$ - $V_{13}$ - $K_{15}$ 	1-Бутанола $BuOH$	-233,438077	-233,481769	-277,0
2	$K_{01}$ - $V_{01}$ - $V_{13}$ - $K_{15}$ 	1-Пропанол $PrOH$	-194,168543	-194,205018	-256,0
3	$K_{06}$ - $V_{01}$ - $V_{01}$ - $K_{01}$ 	Бутан $C_4H_{10}$	-158,257936	-158,287099	-125,6
4	$K_{01}$ - $V_{01}$ - $K_{01}$ 	Пропан $C_3H_8$	-118,988316	-119,010256	-104,7
5	$K_{01}$ - $V_{13}$ - $K_{15}$ 	Этанол $EtOH$	-154,899269	-154,928612	-234,0
6	$K_{01}$ - $K_{01}$ $CH_3CH_3$	Этан $C_2H_6$	-79,718910	-79,733661	-84,0

Результаты расчетов для 1-бутанола  $BuOH$  приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Результаты расчета стандартной энтальпии образования 1-бутанола  $BuOH$

Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Энтальпия образования, кДж/моль	
	G3	G4	G3	G4
1) $BuOH + C_2H_6 \rightarrow C_3H_8 + PrOH$	0,34	0,41	-277,04	-277,11
2) $BuOH + C_2H_6 \rightarrow C_4H_{10} + EtOH$	-0,57	-0,74	-275,03	-274,86
3) $BuOH + 2 C_2H_6 \rightarrow 2 C_3H_8 + EtOH$	-0,01	-0,09	-275,39	-275,31
Среднее значение			-275,82	-275,76
Стандартное отклонение			1,1	1,2
Эксперимент			-277,0	-277,0

Стандартное отклонение по данным метода G3 рассчитано следующим образом:

$$\sqrt{\frac{(277,04 - 275,82)^2 + (275,03 - 275,82)^2 + (275,39 - 275,82)^2}{2}} = 1,1.$$

Стандартное отклонение по данным метода G4 рассчитано следующим образом:

$$\sqrt{\frac{(277,11 - 275,76)^2 + (274,86 - 275,76)^2 + (275,31 - 275,76)^2}{2}} = 1,2.$$

Среднее значение стандартной энтальпии образования 1-бутанола, полученное по методу G3 равно -275,82 кДж/моль; по методу G4 – равно -275,76 кДж/моль. Стандартное отклонение по методам G3 и G4 получилось равным 1,1 кДж/моль и 1,1 кДж/моль, соответственно. Следовательно, полученные результаты соответствуют термохимической точности.

### 2.3.3 Вычислительный эксперимент для ациклического соединения 3-метилпентана $\text{Et}_2\text{C}=\text{CH}_2$

Проиллюстрируем работу алгоритма конструирования гомодесмических реакций на примере алкена, ациклического соединения 3-метилпентана  $\text{Et}_2\text{C}=\text{CH}_2$ . Строение соединения представляется в виде комбинации двух типов внутренних ( $\text{V}_{04}$  и  $\text{V}_{16}$ ) и одного типа концевых ( $\text{K}_{01}$ ) термохимических групп (рисунок 2.5).

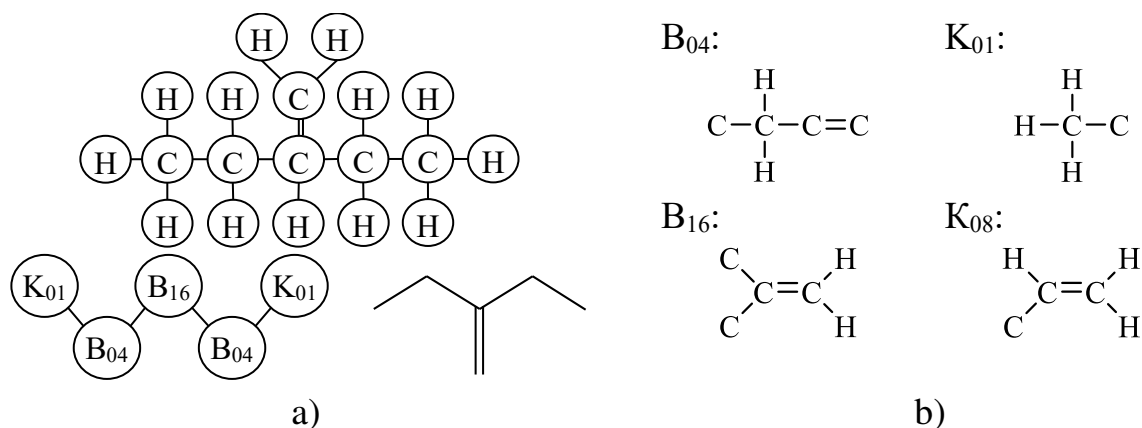


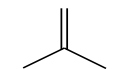
Рисунок 2.5 – а) Молекула 3-метилпентана  $\text{Et}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ; Групповой состав и структурная формула молекулы;  
 б) Концевые группы  $\text{K}_{01}$  и  $\text{K}_{15}$ ; внутренние группы  $\text{V}_{04}$  и  $\text{V}_{16}$



Если в данном соединении три внутренние группы ( $V_{04}$ ,  $V_{16}$ ), то здесь возможно три разрыва: два симметричных разрыва между группами  $V_{04}$  и  $V_{16}$ ; или сразу оба разрыва между  $V_{04}$  и  $V_{16}$ .

Учет группового состава продуктов правой части ГДР позволяет определить реагент  $K_{01}K_{08}$  для исследуемого химического соединения. Сохранение группового баланса позволяет проставить стехиометрические коэффициенты в ГДР. Для теоретического расчета  $\Delta_f H^\circ$  исследуемого соединения были использованы данные из таблицы 2.5.

Таблица 2.5 – Данные для расчета стандартной энтальпии образования 3-Метиленпентана  $Et_2C=CH_2$

№ п/п	Структурная формула	Наименование	G3, Хартри	G4, Хартри	Эксперимент, $\Delta_f H^\circ$ кДж/моль
1	$K_{01}-V_{04}-V_{16}-V_{04}-K_{01}$ 	3-Метиленпентан $Et_2C=CH_2$	-235,589929	-235,633077	-56,07
2	$K_{01}-V_{04}-V_{16}-K_{01}$ 	2-Метил-1-бутен $EtMeC=CH_2$	-196,321004	-196,357269	-35,10
3	$K_{01}-V_{16}-K_{01}$ 	2-Метил-1-пропен $Me_2C=CH_2$	-157,052525	-157,081679	-17,90
4	$K_{08}-V_{04}-K_{01}$ 	1-Бутен $EtCH=CH_2$	-157,046169	-157,075059	-0,63
5	$K_{01}-K_{08}$ 	Пропен $MeCH=CH_2$	-117,777073	-117,798805	20,41

Результаты расчетов для 3-Метилен-пентана  $Et_2C=CH_2$  приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Результаты расчета стандартной энтальпии образования 3-метиленпентана  $Et_2C=CH_2$

Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Энтальпия образования, кДж/моль	
	G3	G4	G3	G4
1) $Et_2C=CH_2 + MeCH=CH_2 \rightarrow EtCH=CH_2 + EtMeC=CH_2$	-0,4	-1,2	-55,7	-55,0
2) $Et_2C=CH_2 + 2 MeCH=CH_2 \rightarrow 2 EtCH=CH_2 + Me_2C=CH_2$	-2,1	-2,9	-57,9	-57,1
Среднее значение			-56,8	-56,0
Стандартное отклонение			1,6	1,5
Эксперимент			-56,07	-56,07

Стандартное отклонение по данным метода G3 рассчитано следующим образом:

$$\sqrt{\frac{(55,7 - 56,8)^2 + (57,9 - 56,8)^2}{1}} = 1,6.$$

Стандартное отклонение по данным метода G4 рассчитано следующим образом:

$$\sqrt{\frac{(55,0 - 56,0)^2 + (57,1 - 56,0)^2}{1}} = 1,5.$$

Среднее значение стандартной энтальпии образования 3-метилпентана, полученное по методу G3 равно -56,8 кДж/моль; по методу G4 – равно -56,0 кДж/моль. Стандартное отклонение по методам G3 и G4 получилось равным 1,6 кДж/моль и 1,5 кДж/моль, соответственно. Следовательно, полученные результаты соответствуют термохимической точности.

Таким образом, мы пришли к выводам о том, что для расчета стандартной энтальпии образования ациклических соединений, были использованы квантово-химические методы B3LYP/6-31G(d), M06-2X/cc-pVTZ, G3 и G4 дают нам равнозначными.

### **3 ТЕОРЕТИКО-ГРАФОВЫЙ АЛГОРИТМ КОНСТРУИРОВАНИЯ БАЗИСА ГОМОДЕСМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

В данной главе подробно представлен теоретико-графовый подход для исследования циклических органических соединений. Описана общая теория использования гомодесмотических реакций для независимой оценки структуры соединений.

Циклические соединения – это соединения, в которых три и более связанных атомов, которые образуют кольцо.

#### **3.1 Теоретико-графовая интерпретация циклических органических соединений**

Методы теории графов позволяет автоматизировать процедуру выделения базиса, получить наглядную геометрическую интерпретацию базиса, что важно для последующего физико-химического анализа.

Циклическое органическое соединение можно представить в виде графа, который содержит, по крайней мере, один цикл, представляющий собой путь, который начинается и заканчивается в одном и том же узле, не проходя дважды через какой-либо другой узел.

Для примера рассмотрим циклическую молекулу  $C_4H_7NO$  2-пирролидинона (рисунок 3.1).

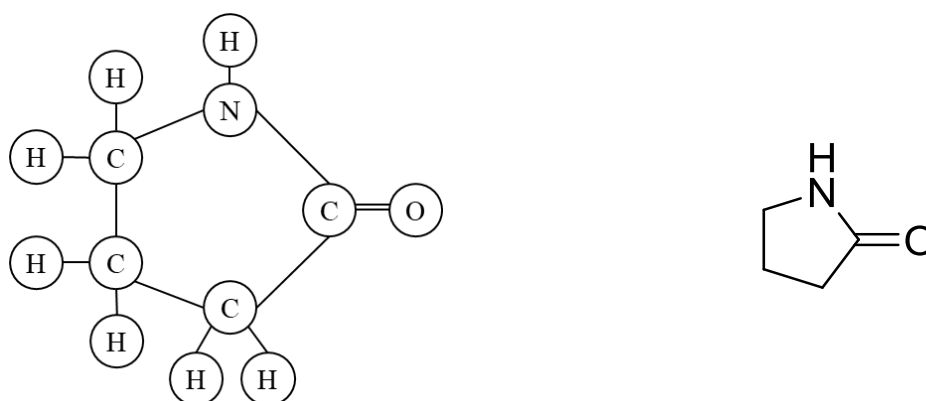


Рисунок 3.1 – Молекула  $C_4H_7NO$  2-пирролидинона

В работе российских ученых Хурсана С.Л., Спивака С.И. и Исмагиловой А.И. отмечается, что «строение химического соединения представляется в виде совокупности групп – внутренних и концевых»[64]. При этом циклические соединения могут не содержать концевых групп.

Таким образом, используя «обозначения термохимических групп Бенсона, можно видеть, что молекулу  $C_4H_7NO$  2-пирролидинона образуют пять типов внутренних ( $B_{01}$ ,  $B_{08}$ ,  $B_{10}$ ,  $B_{23}$ ,  $B_{32}$ ) групп»[35] (рисунок 3.2).

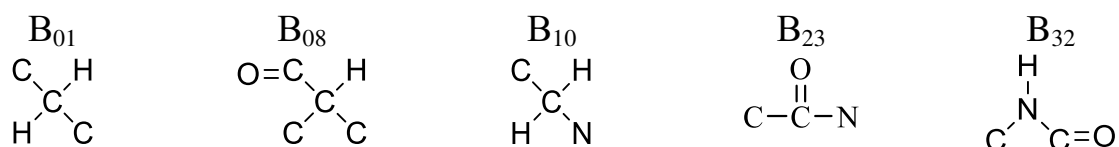


Рисунок 3.2 – Внутренние группы молекулы  $C_4H_7NO$  2-пирролидинона

В приложении 1 приведены внутренние и концевые группы согласно созданных реляционных баз данных [6, 46].

Преимущества циклических графов в том, что циклические графы могут представлять сложные структуры, такие как схемы, контуры обратной связи, которые включают циклы.

Циклические графы могут быть направленными или неориентированными и могут иметь несколько циклов разной длины и формы. Эта гибкость позволяет использовать их в широком спектре приложений.

Однако, циклические графы могут быть более сложными для анализа, чем ациклические. Для их обработки зачастую требуются специализированные алгоритмы и методы. Кроме того, циклические графы

могут быть трудны для визуализации и понимания, особенно когда они содержат несколько циклов или имеют большое количество узлов и ребер. Также, если в циклическом графе, есть цикл, который продолжается бесконечно, то это может привести к бесконечным циклам в алгоритмах. Это может быть проблемой в программах, где необходимо завершение.

### 3.2 Независимая оценка структурных соединений гомодесмотических реакций

Для описания молекулы топологически, ее представляют в виде молекулярного графа. В молекулярном графе вершины соответствуют атомам, а ребра – химическим связям.

В наших статьях [8, 12, 13, 28] изложен алгоритм конструирования базиса гомодесмических реакций для циклических органических соединений (ГДР):

- 1) Определение всевозможных комбинаций внутренних и сложных внутренних групп.
- 2) Разрыв цикла в циклическом соединении (или циклов, поочередно)
- 3) Получение продуктов ГДР путем добавления к каждому слагаемому комбинации подходящих концевых групп. В случае если среди концевых групп исходного соединения нет подходящих, необходимо получить «новую» концевую группу заменой лиганда на атом водорода ( $H$ ) в смежной простой внутренней группе.
- 4) Определение реагентов для исходного соединения с учетом группового баланса и вычисление стехиометрических коэффициентов ГДР.

Программное обеспечение для ациклических органических соединений, разработанное российскими учеными Ахмеровым А.А., Хурсанов С.Л., Исмагиловой А.С. рассчитывает энтальпию определения ациклических соединений, однако «не может корректно рассчитывать энтальпию

образования для циклических соединений» [9, 44]. Таким образом, установлено, что конструирование базиса гомодесмотических реакций циклических органических соединений требует иного подхода, в отличие от ациклических.

### **3.3 Конструирование гомодесмотических реакций и расчет стандартной энтальпии образования циклических органических соединений**

В отличие от ациклических соединений, для циклических метод теоретического расчета играет более весомую роль. При исследованиях и расчетах выявлено, что квантово-химические методы B3LYP/6-31G(d) и M06-2X/cc-pVTZ дают достаточно отдаленную информацию и являются недостаточно точными для того, чтобы применять их.

Таким образом, мы пришли к выводам о том, что для наших расчетов методы B3LYP/6-31G(d) и M06-2X/cc-pVTZ являются малозначимыми. В этой связи, после многочисленных вычислительных экспериментов, для циклических соединений было принято решение использовать квантово-химические методы более высокой точности G3 и G4 для оценки теплового эффекта реакции и определения стандартной энтальпии образования.

#### **3.3.1 Вычислительный эксперимент для циклического соединения оксетана C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O**

Рассмотрим циклическое органическое соединение оксетана C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O. Строение соединения представляется в виде комбинации двух типов внутренних термодесмотических групп – V<sub>21</sub>, V<sub>01</sub>, V<sub>13</sub> и V<sub>13</sub>. В молекуле оксетана C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O три типа химических связей: C–C, C–O и C–H. Также для записи реагентов и продуктов ГДР использовано обозначение конечных групп K<sub>01</sub>, K<sub>03</sub> и K<sub>15</sub>, нужных для получения ГДР, которые представлены на рисунке 3.3.

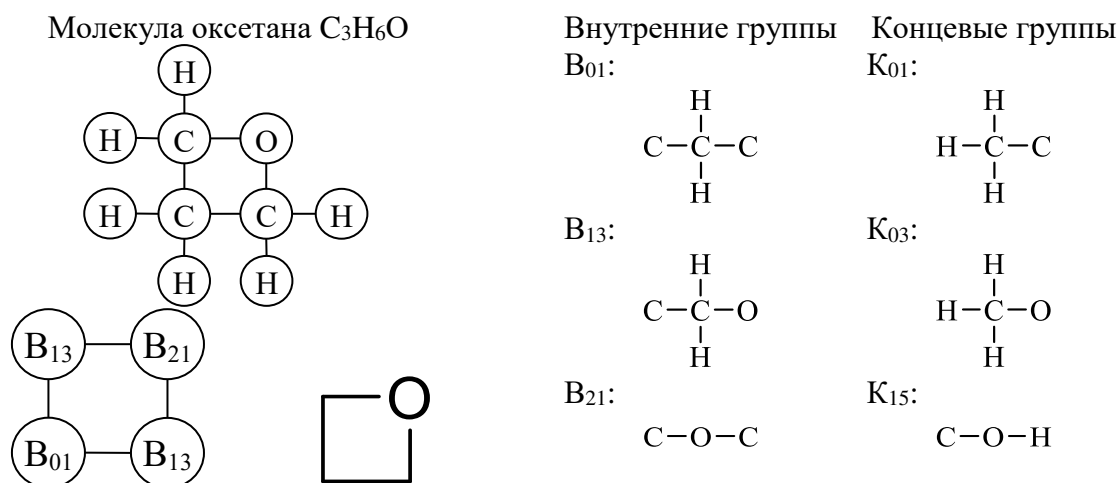


Рисунок 3.3 – Молекулярный граф оксетана  $C_3H_6O$  и его групповой состав

По нашему алгоритму, «для разрушения цикла минимальное количество разрывов равно одному, а максимальное – 4»[13]. При анализе возможных комбинаций учитывали, что «все связи  $V_{01}-V_{13}$  и  $V_{13}-V_{21}$ , одинаковы, что уменьшило число вариантов разрыва» [20].

В данном случае, на рисунке 3.4 приведен базис гомодесмотических реакций молекулы оксетана  $C_3H_6O$ . Разрывы связей на рисунке показаны в виде пунктирных линий. Существующие связи показаны сплошной линией.

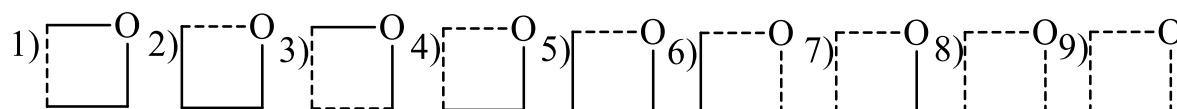
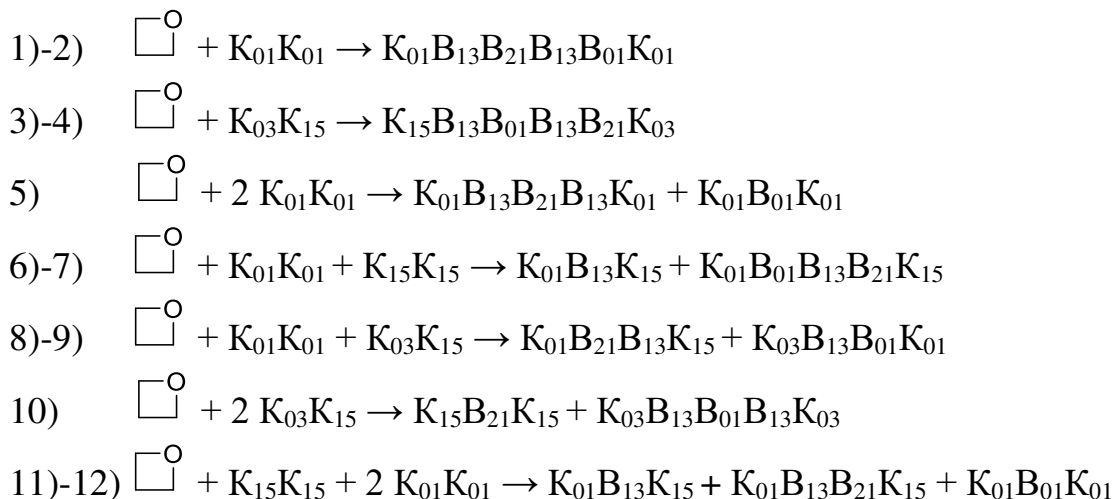
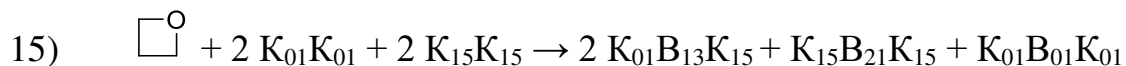
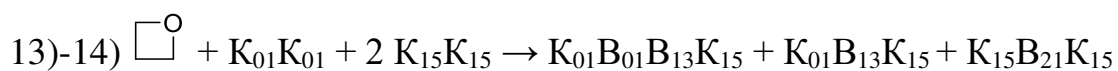


Рисунок 3.4 – Базис гомодесмических реакций молекулы оксетана  $C_3H_6O$

Симметричность молекулы оксетана  $C_3H_6O$  приводит к базису из 9 гомодесмических реакций.

Базис ГДР молекулы оксетана:




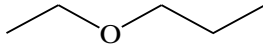
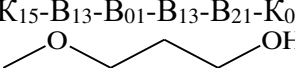
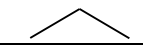
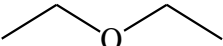
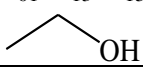
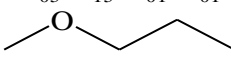
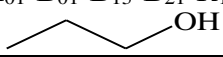
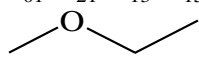
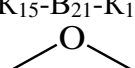
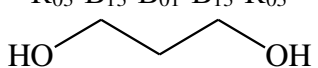


В ходе наших исследований мы выяснили, что «использование квантово-химических методов B3LYP/6-31G(d) и M06-2X/cc-pVTZ является нецелесообразным в отношении циклических соединений»[45]. Наиболее точными методами стали G3 и G4. Все вычисления проводили на оборудовании центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии УФИЦ РАН, которое было закуплено при поддержке гранта РФФИ 18-07-00584.

В таблице 3.1 приведены «абсолютные энтальпии для участников ГДР, полученные с помощью квантово-химических методов G3 и G4, а также экспериментальные данные, взятые в общедоступной базе данных NIST»[33, 69]. Обратимся к данным для расчета энтальпии образования  $\Delta_f H^0$  по Хартри и переведем в кДж/моль.



Таблица 3.1 – Данные расчета стандартной энтальпии образования оксетана C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O

№ п/п	Структурная формула и групповой состав	Название	G3, Хартри	G4, Хартри	Эксперимент, $\Delta_f H^0$ кДж/моль
1	B <sub>01</sub> -B <sub>13</sub> -B <sub>21</sub> -B <sub>13</sub> 	оксетан C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	-192,938516	-192,974928	-80,54
2	K <sub>01</sub> K <sub>01</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	этан C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-79,71891	-79,733661	-84,00
3	K <sub>01</sub> -B <sub>13</sub> -B <sub>21</sub> -B <sub>13</sub> -B <sub>01</sub> -K <sub>01</sub> 	1-этокси-пропан PrOEt	-272,699426	-272,749993	-272,20
4	K <sub>03</sub> -K <sub>15</sub> CH <sub>3</sub> OH	метиловый спирт MeOH	-115,624925	-115,647493	-205,00
5	K <sub>15</sub> -B <sub>13</sub> -B <sub>01</sub> -B <sub>13</sub> -B <sub>21</sub> -K <sub>03</sub> 	монометиловый эфир триметиленгликоля MeO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	-308,603505	-308,661830	<b>нет данных</b>
6	K <sub>01</sub> -B <sub>01</sub> -K <sub>01</sub> 	Пропан C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-118,988316	-119,010256	-104,70
7	K <sub>01</sub> -B <sub>13</sub> -B <sub>21</sub> -B <sub>13</sub> -K <sub>01</sub> 	этиловый эфир EtOEt	-233,430140	-233,473612	-252,70
8	K <sub>01</sub> -B <sub>13</sub> -K <sub>15</sub> 	этанол EtOH	-154,899269	-154,928612	-234,00
9	K <sub>03</sub> -B <sub>13</sub> -B <sub>01</sub> -K <sub>01</sub> 	метилпропиловый эфир PrOMe	-233,424615	-233,468285	-238,02
10	K <sub>01</sub> -B <sub>01</sub> -B <sub>13</sub> -B <sub>21</sub> -K <sub>15</sub> 	1-пропанол PrOH	-194,168543	-194,205018	-256,00
11	K <sub>01</sub> -B <sub>21</sub> -B <sub>13</sub> -K <sub>15</sub> 	метокси-этан EtOMe	-194,155384	-194,191947	-216,40
12	K <sub>15</sub> -B <sub>21</sub> -K <sub>15</sub> 	диметиловый эфир MeOMe	-154,880583	-154,910234	-184,10
13	K <sub>03</sub> -B <sub>13</sub> -B <sub>01</sub> -B <sub>13</sub> -K <sub>03</sub> 	1,3-пропандиол CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	-269,347614	-269,398491	-408,40

Как можно видеть из таблицы 3.1, экспериментальные данные [69] для соединения MeO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH – монометилового эфира триметиленгликоля в текущий момент отсутствуют. Следовательно, далее необходимо провести через представленный алгоритм ациклическое соединение монометилового эфира триметиленгликоля, с целью определения его стандартной энтальпии

образования. Теоретические данные были рассчитаны с помощью двух квантово-химических методов – G3 и G4.

Проанализируем молекулярный граф монометилового эфира триметиленгликоля  $\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ . Данное ациклическое соединение состоит из тех же внутренних групп, что и оксетан ( $\text{B}_{21}$ ,  $\text{V}_{01}$ ,  $\text{V}_{13}$  и  $\text{V}_{13}$ ) с концевыми группами  $\text{K}_{03}$  и  $\text{K}_{15}$ . Для записи реагентов и продуктов ГДР использовано обозначение конечных групп  $\text{K}_{01}$ ,  $\text{K}_{03}$  и  $\text{K}_{15}$ , нужных для получения ГДР, которые представлены на рисунке 3.5.

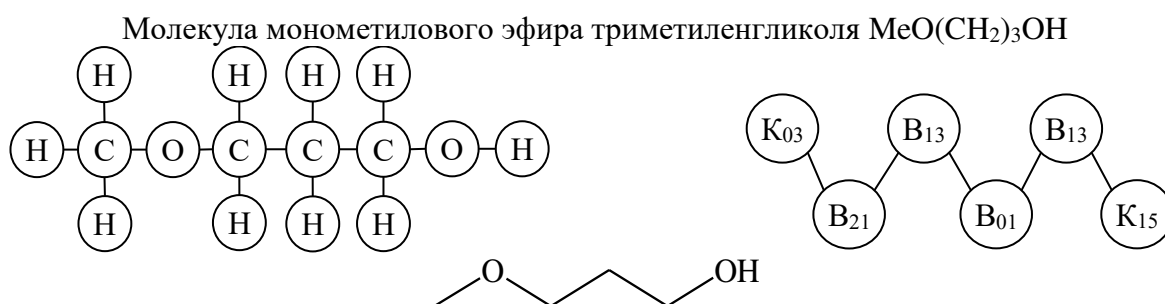
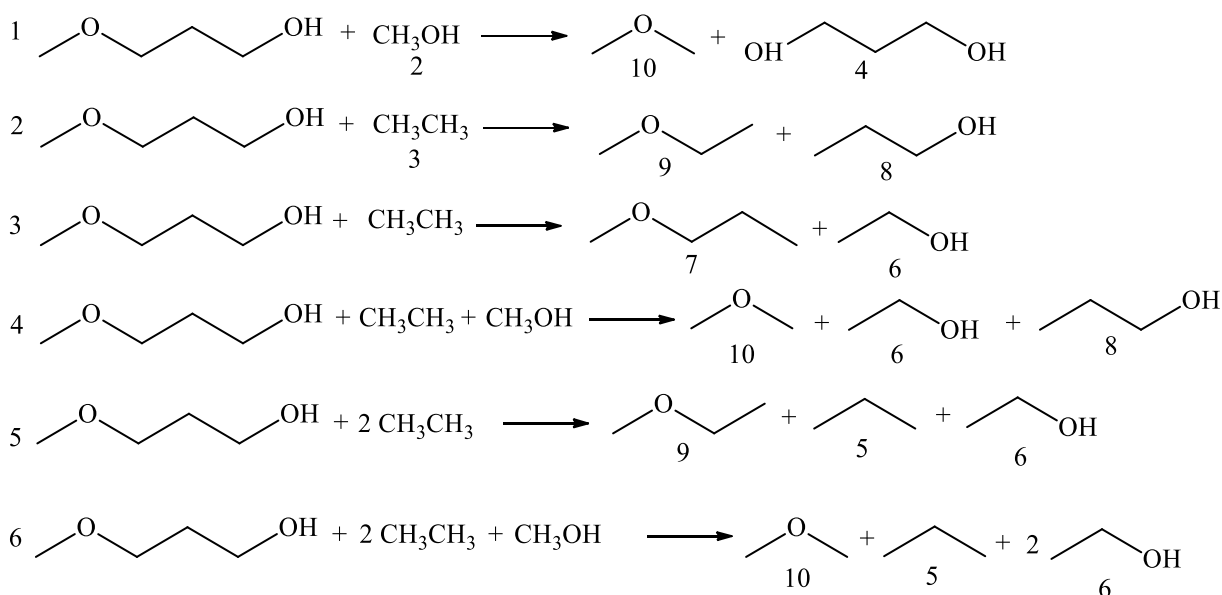


Рисунок 3.5 – Молекулярный граф монометилового эфира триметиленгликоля  $\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$  и его групповой состав

Полный набор гомодесмических реакций для молекулы монометилового эфира триметиленгликоля  $\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$  состоит из 6 реакций:



В качестве расчетных значений, для расчета стандартной энтальпии образования монометилового эфира триметиленгликоля, используем данные, приведенные в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Данные для расчета стандартной энтальпии образования монометилового эфира триметиленгликоля  $\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$

№ п/п	Структурная формула и групповой состав	Название	G3, Хартри	G4, Хартри	Эксперимент, $\Delta_f H^0$ кДж/моль
1	$\text{K}_{15}\text{-B}_{13}\text{-B}_{01}\text{-B}_{13}\text{-B}_{21}\text{-K}_{03}$ 	Монометильный эфир триметиленгликоля $\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	-308,603505	-308,661830	<b>нет данных</b>
2	$\text{K}_{03}\text{-K}_{15}$ $\text{CH}_3\text{OH}$	Метильный спирт $\text{MeOH}$	-115,624925	-115,647493	-205,00
3	$\text{K}_{01}\text{K}_{01}$ $\text{CH}_3\text{CH}_3$	Этан $\text{C}_2\text{H}_6$	-79,718910	-79,733661	-84,00
4	$\text{K}_{03}\text{-B}_{13}\text{-B}_{01}\text{-B}_{13}\text{-K}_{03}$ 	1,3-Пропандиол $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$	-269,347614	-269,398491	-408,40
5	$\text{K}_{01}\text{-B}_{01}\text{-K}_{01}$ 	Пропан $\text{C}_3\text{H}_8$	-118,988316	-119,010256	-104,70
6	$\text{K}_{01}\text{-B}_{13}\text{-K}_{15}$ 	Этанол $\text{EtOH}$	-154,899269	-154,928612	-234,00
7	$\text{K}_{03}\text{-B}_{13}\text{-B}_{01}\text{-K}_{01}$ 	Метильный пропиловый эфир $\text{PrOMe}$	-233,424615	-233,468285	-238,02
8	$\text{K}_{01}\text{-B}_{01}\text{-B}_{13}\text{-B}_{21}\text{-K}_{15}$ 	1-Пропанол $\text{PrOH}$	-194,168543	-194,205018	-256,00
9	$\text{K}_{01}\text{-B}_{21}\text{-B}_{13}\text{-K}_{15}$ 	Метокси-этан $\text{EtOMe}$	-194,155384	-194,191947	-216,40
10	$\text{K}_{15}\text{-B}_{21}\text{-K}_{15}$ 	Диметильный эфир $\text{MeOMe}$	-154,880583	-154,910234	-184,10

Вначале нужно рассчитать тепловой эффект всех ГДР, для этого Подставив энтальпии образования соединений посчитан тепловой эффект всех ГДР:

$$\begin{aligned} \Delta H^0(1) &= \Delta_f H(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2) + \Delta_f H(\text{MeOMe}) - \Delta_f H(\text{CH}_3\text{OH}) - \\ &- \Delta_f H(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}) = (-269,347614) + (-154,880583) - \\ &- (-115,624925) - (-308,603505) = 0,000233 \text{ (Хартри)}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta H^0(2) &= \Delta_f H(\text{Pr OH}) + \Delta_f H(\text{EtOMe}) - \Delta_f H(\text{CH}_3\text{CH}_3) - \\
&- \Delta_f H(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}) = (-194,168543) + (-194,155384) - \\
&- (-79,718910) - (-308,603505) = -0,001512 \text{ (Хартри)}. \\
\Delta H^0(3) &= \Delta_f H(\text{Pr OMe}) + \Delta_f H(\text{EtOH}) - \Delta_f H(\text{CH}_3\text{CH}_3) - \\
&- \Delta_f H(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}) = (-233,424615) + (-154,899269) - \\
&- (-79,718910) - (-308,603505) = -0,001469 \text{ (Хартри)}. \\
\Delta H^0(4) &= \Delta_f H(\text{MeOMe}) + \Delta_f H(\text{EtOH}) + \Delta_f H(\text{Pr OH}) - \Delta_f H(\text{CH}_3\text{OH}) - \\
&- \Delta_f H(\text{CH}_3\text{CH}_3) - \Delta_f H(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}) = (-154,880583) + \\
&+ (-154,899269) + (-194,168543) - (-115,624925) - (-79,718910) - \\
&- (-308,603505) = -0,001055 \text{ (Хартри)}. \\
\Delta H^0(5) &= \Delta_f H(\text{EtOMe}) + \Delta_f H(\text{C}_3\text{H}_8) + \Delta_f H(\text{EtOH}) - 2 \Delta_f H(\text{CH}_3\text{CH}_3) - \\
&- \Delta_f H(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}) = (-194,155384) + (-118,988316) + \\
&+ (-154,899269) - 2(-79,718910) - (-308,603505) = -0,001644 \text{ (Хартри)}. \\
\Delta H^0(6) &= \Delta_f H(\text{MeOMe}) + \Delta_f H(\text{C}_3\text{H}_8) + 2 \Delta_f H(\text{EtOH}) - \Delta_f H(\text{CH}_3\text{OH}) - \\
&- 2 \Delta_f H(\text{CH}_3\text{CH}_3) - \Delta_f H(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}) = (-154,880583) + \\
&+ (-118,988316) + 2(-154,899269) - (-115,624925) - 2(-79,718910) - \\
&- (-308,603505) = -0,001187 \text{ (Хартри)}.
\end{aligned}$$

Коэффициент Хартри равняется 2625,5 кДж/моль. В выводах, округлим до десятых долей:

$$\begin{aligned}
\Delta H^0(1) &= 0,000233 \cdot 2625,5 = 0,6 \text{ (кДж / моль)}. \\
\Delta H^0(2) &= -0,001512 \cdot 2625,5 = -4,0 \text{ (кДж / моль)}. \\
\Delta H^0(3) &= -0,001469 \cdot 2625,5 = -3,9 \text{ (кДж / моль)}. \\
\Delta H^0(4) &= -0,001055 \cdot 2625,5 = -2,8 \text{ (кДж / моль)}. \\
\Delta H^0(5) &= -0,001644 \cdot 2625,5 = -4,3 \text{ (кДж / моль)}. \\
\Delta H^0(6) &= -0,001187 \cdot 2625,5 = -3,1 \text{ (кДж / моль)}.
\end{aligned}$$

Далее будем использовать рассчитанные значения тепловых эффектов, а также возьмем из таблицы 3.3 экспериментальные энтальпии образования, необходимых для расчетов, вычислим энтальпии образования монометилового эфира триметиленгликоля  $\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ .

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}, 1) &= \Delta_f H^0(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2) + \Delta_f H^0(\text{MeOMe}) - \\ &- \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_f H^0(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}) = (-408,4) + (-184,1) - \\ &- (-205,0) - (0,6) = -388,1 \text{ (кДж / моль)}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}, 2) &= \Delta_f H^0(\text{PrOH}) + \Delta_f H^0(\text{EtOMe}) - \\ &- \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{CH}_3) - \Delta_f H^0(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}) = (-256,0) + (-216,4) - \\ &- (-84,0) - (-4,0) = -384,4 \text{ (кДж / моль)}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}, 3) &= \Delta_f H^0(\text{PrOMe}) + \Delta_f H^0(\text{EtOH}) - \\ &- \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{CH}_3) - \Delta_f H^0(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}) = (-238,02) + (-234,0) - \\ &- (-84,0) - (-3,9) = -384,2 \text{ (кДж / моль)}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}, 4) &= \Delta_f H^0(\text{MeOMe}) + \Delta_f H^0(\text{EtOH}) + \\ &+ \Delta_f H^0(\text{PrOH}) - \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{CH}_3) - \\ &- \Delta_f H^0(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}) = (-184,1) + (-234,0) + (-256,0) - \\ &- (-205,0) - (-84,0) - (-2,8) = -382,3 \text{ (кДж / моль)}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}, 5) &= \Delta_f H^0(\text{EtOMe}) + \Delta_f H^0(\text{C}_3\text{H}_8) + \Delta_f H^0(\text{EtOH}) - \\ &- 2 \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{CH}_3) - \Delta_f H^0(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}) = (-216,4) + (-104,7) + \\ &+ (-234,0) - 2(-84,0) - (-4,3) = -382,8 \text{ (кДж / моль)}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}, 6) &= \Delta_f H^0(\text{MeOMe}) + \Delta_f H^0(\text{C}_3\text{H}_8) + \\ &+ 2 \Delta_f H^0(\text{EtOH}) - \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{OH}) - 2 \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{CH}_3) - \\ &- \Delta_f H^0(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}) = (-184,1) + (-104,7) + 2(-234,0) - \\ &- (-205,0) - 2(-84,0) - (-3,1) = -380,7 \text{ (кДж / моль)}. \end{aligned}$$

Далее вычисляем среднее значение рассчитанных энтальпий образования:

$$\begin{aligned} &\left[ \Delta_f H^0(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}, 1) + \Delta_f H^0(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}, 2) + \right. \\ &\left. + \Delta_f H^0(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}, 3) + \Delta_f H^0(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}, 4) + \right. \\ &\left. + \Delta_f H^0(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}, 5) + \Delta_f H^0(\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}, 6) \right] / 6 = \\ &= \frac{-388,1 - 384,4 - 384,2 - 382,3 - 382,8 - 380,7}{6} = -383,8 \text{ (кДж / моль)}. \end{aligned}$$

Стандартное отклонение будет рассчитано следующим образом:

$$\sqrt{\left[ \begin{aligned} &(-388,1 - (-383,8))^2 + (-384,4 - (-383,8))^2 + (-384,2 - (-383,8))^2 + \\ &+ (-382,3 - (-383,8))^2 + (-382,8 - (-383,8))^2 + (-380,7 - (-383,8))^2 \end{aligned} \right]} / 5 = 2,5$$

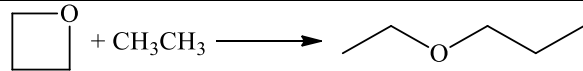
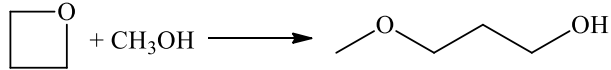
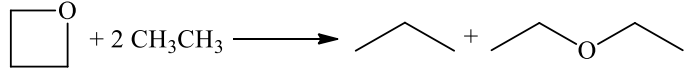
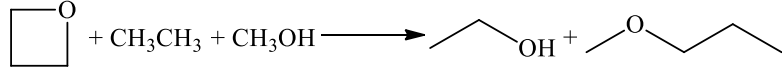
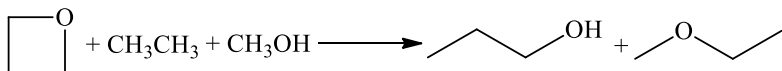
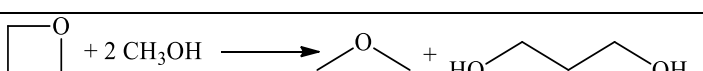
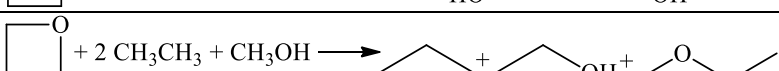
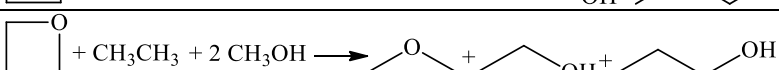
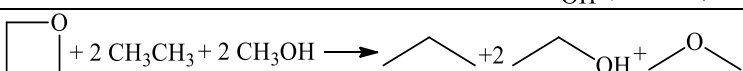
Выше произведенные расчеты были проведены для метода G3. Аналогично были произведены расчеты для метода G4. В таблице 3.3 представлены результаты вычислений по выделенным комбинациям групп, представляющие собой энтальпию образования химических соединений.

Таблица 3.3 – Энтальпии образования монометилового эфира триметиленгликоля  $\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$

Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Энтальпия образования, кДж/моль	
	G3	G4	G3	G4
1) $\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{MeOMe} + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	0,6	1,6	-388,1	-389,1
2) $\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{EtOMe} + \text{Pr OH}$	-4,0	-3,9	-384,4	-384,5
3) $\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{Pr OMe} + \text{EtOH}$	-3,9	-3,7	-384,2	-384,3
4) $\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{MeOMe} + \text{EtOH} + \text{Pr OH}$	-2,8	-2,3	-384,3	-382,8
5) $\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH} + 2\text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{EtOMe} +$ $+ \text{C}_3\text{H}_8 + \text{EtOH}$	-4,3	-4,4	-382,3	-382,7
6) $\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OH} + 2\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{MeOMe} + \text{C}_3\text{H}_8 + 2\text{EtOH}$	-3,1	-2,8	-382,8	-381,0
	Среднее значение		-383,8	-384,1
	Стандартное отклонение		2,5	2,8
	Эксперимент		нет данных	нет данных

Среднее значение стандартной энтальпии образования монометилового эфира триметиленгликоля, полученное по методу G3 равно -383,8 кДж/моль, по методу G4 равно -384,1 кДж/моль. Стандартное отклонение по методам G3 и G4 получилось равным 2,5 кДж/моль и 2,8 кДж/моль, соответственно. Следовательно, полученные результаты удовлетворяют термохимической точности. Далее произведены расчеты стандартной энтальпии образования оксетана  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  по базису гомодесмотических реакций (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Расчеты стандартной энтальпии образования оксетана C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O

Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Энтальпия образования, кДж/моль	
	G3	G4	G3	G4
1 	-110,3	-108,7	-77,9	-79,5
2 	-105,2	-103,5	-73,6	-75,5
3 	-110,6	-109,3	-78,8	-80,1
4 	-109,0	-107,2	-74,0	-75,9
5 	-109,2	-107,3	-74,2	-76,1
6 	-104,6	-101,9	-77,9	-80,6
7 	-109,5	-107,8	-72,6	-74,3
8 	-108,0	-105,8	-72,1	-74,3
9 	-108,3	-106,3	-70,5	-72,5
Среднее значение			-74,6	-76,5
Стандартное отклонение			2,9	2,9
Эксперимент			-80,54	-80,54

Среднее значение стандартной энтальпии образования оксетана, полученное по методу G3 равно -74,6 кДж/моль, по методу G4 равно -76,5 кДж/моль. Стандартное отклонение по методам G3 и G4 получилось равным 2,9 кДж/моль и 2,9 кДж/моль, соответственно. Следовательно, полученные результаты удовлетворяют термодинамической точности. В результате вычислительного эксперимента, по молекуле оксетана выявлена ошибка в экспериментальных данных, полученных учеными Дослином Д.Р., Скоттом Д.В. и другими, которые представлены в базе данных «Национальный институт стандартов и технологий (NIST)»[69].

### 3.3.2 Вычислительный эксперимент для циклического соединения 1,4-диоксана $C_4H_8O_2$

Рассмотрим циклическое соединение 1,4-диоксан, которое является гетероциклическим органическим соединением, классифицируемым как эфир. Сложные эфиры – это органические вещества, в молекулах которых углеводородные радикалы соединены через карбоксильную группу  $-COO-$ , а именно  $R_1-COOR_2$ .

Общая формула предельных сложных эфиров:  $C_nH_{2n}O_2$ .

Молекулярный граф 1,4-диоксана  $C_4H_8O_2$  представлен на рисунке 3.9. В статье Ахметьяновой А.И., Исмагиловой А.С., Зиганшиной Ф.Т. и Ахмерова А.И. органическое соединение «представляет комбинацию внутренних термодимических групп –  $V_{12}$ ,  $V_{12}$ ,  $V_{13}$ ,  $V_{13}$ ,  $V_{13}$  и  $V_{13}$ »[20]. Нами также отмечается, что «в молекуле 1,4-диоксана  $C_4H_8O_2$  три типа химических связей:  $C-C$ ,  $C-O$  и  $C-H$ »[20]. Также мы отмечаем, что «для записи реагентов и продуктов ГДР использовано обозначение конечных групп  $K_{01}$ ,  $K_{03}$  и  $K_{15}$ , нужных для получения ГДР»[20] рисунок 3.6.

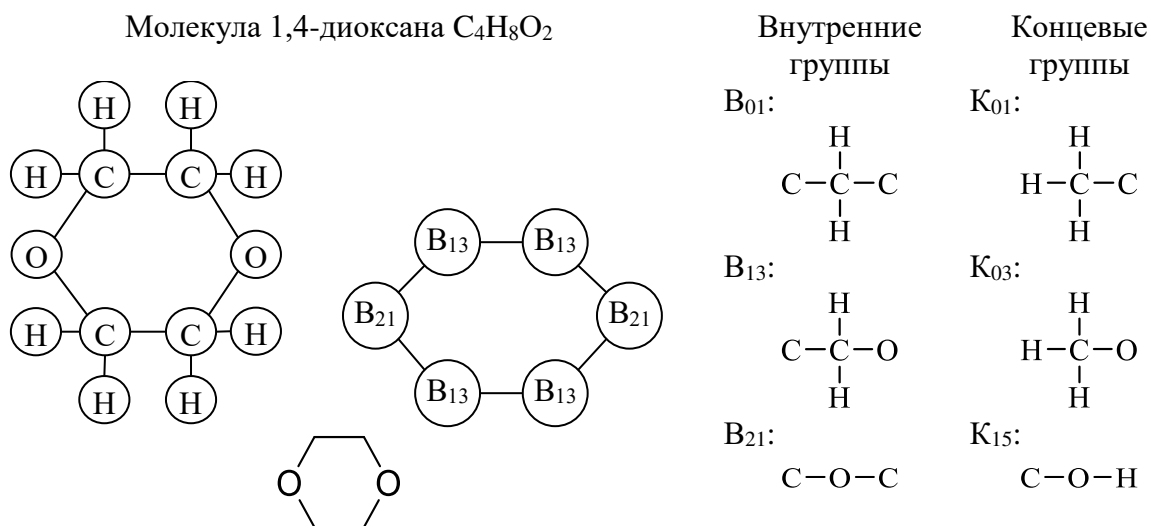


Рисунок 3.6 – Молекулярный граф 1,4-диоксана  $C_4H_8O_2$  и его групповой состав

В приложении 1 приведены «внутренние и концевые группы согласно созданных реляционных баз данных»[6, 46]. По нашему алгоритму, «для разрушения цикла в молекуле 1,4-диоксана минимальное количество разрывов равно одному, а максимальное – 6»[10, 19, 20]. «При анализе возможных



комбинаций учитывали, что все связи  $V_{12}-V_{13}$  и  $V_{13}-V_{13}$ , одинаковы, что уменьшило число вариантов разрыва»[21].

В одной из наших работ, мы отмечали, что «согласно формуле (1) для молекулы 1,4-диоксана получится  $2^6 - 1 = 63$  гомодесмических реакций»[30]. На рисунке 3.7 – базис ГДР для молекулы 1,4-диоксана, места разрывов связей показаны пунктирной линией.

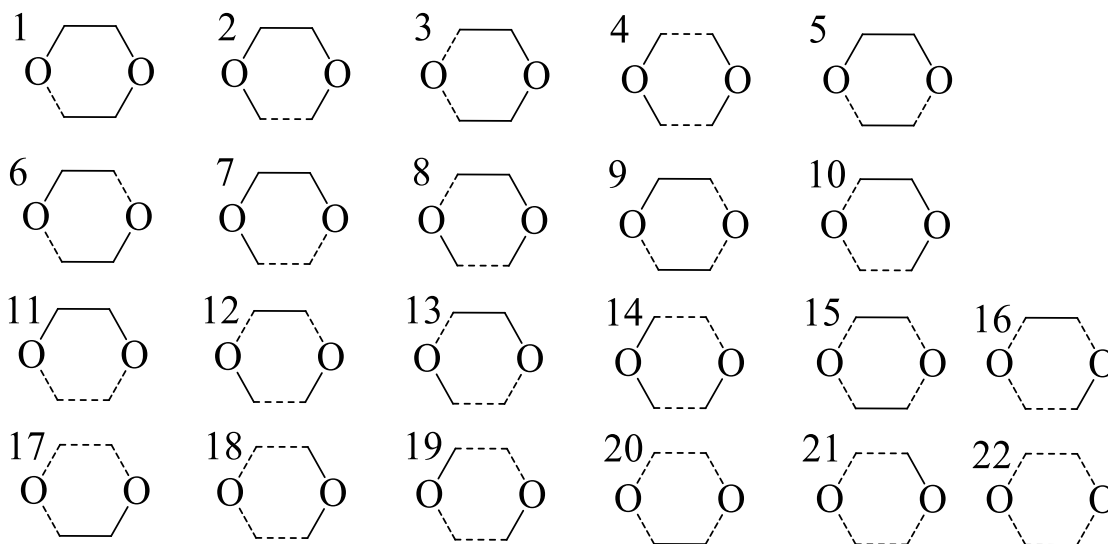


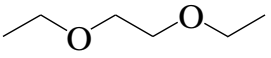

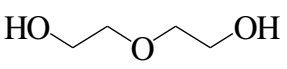
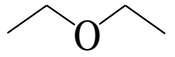
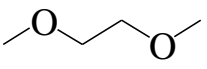
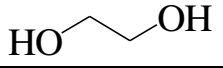
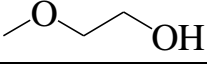
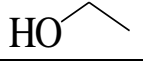
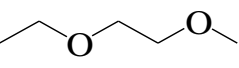
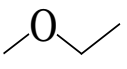
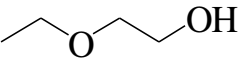
Рисунок 3.7 – Все возможные разрывы связей между группами в молекулярном графе 1,4-диоксана  $C_4H_8O_2$

В таблице 3.5 приведены абсолютные энтальпии для участников ГДР, полученные с помощью квантово-химических методов G3 и G4, а также экспериментальные данные, взятые в общедоступной базе данных NIST [69]. Обратимся к данным для расчета энтальпии образования  $\Delta_f H^0$  по Хартри и переведем в кДж/моль.

Таблица 3.5 – Данные расчета стандартной энтальпии образования 1,4-диоксана  $C_4H_8O_2$

№	Структура	Наименование	G3, Хартри	G4, Хартри	Эксперимент, $\Delta_f H^0$ кДж/моль
1		1,4-Диоксан $C_4H_8O_2$	-307,414601	-307,472069	-315,3 [69]
2	$CH_3OH$	Метиловый спирт $CH_4O$	-115,624925	-115,697493	-205,00 [69] -200,92 [83]
3		2-(2-Метоксиэтокси)-этанол $C_5H_{12}O_3$	-423,046323	-423,125804	<b>-525,73 (G3) [69]</b> <b>-525,46 (G4) [69]</b> <b>-536,84 (G3) [83]</b> <b>-536,82 (G4) [83]</b>

Продолжение таблицы 3.5.

№	Структура	Наименование	G3, Хартри	G4, Хартри	Эксперимент, $\Delta_f H^\circ$ кДж/моль
4	<chem>CH3CH3</chem>	Этан <chem>C2H6</chem>	-79,71891	-79,733661	-84,00 [69] -84,02 [83]
5		1,2-Диэтокси-этан <chem>C6H14O2</chem>	-387,138756	-387,210965	-410,3 [69]
6		Диметилловый эфир <chem>C2H6O</chem>	-154,880583	-154,910234	-184,1[69] -184,01[83]
7		2,2-Оксибис-этанол <chem>C4H10O3</chem>	-383,794325	-383,866269	-554,83 (G3) [69] -553,55 (G4) [69] -569,18 (G3) [83] -563,25 (G4) [83]
8		Этиловый эфир <chem>C4H10O</chem>	-233,430140	-233,473612	-252,70 [69] -251,14 [83]
9		1,2-Диметокси-этан <chem>C4H10O2</chem>	-308,588944	-308,697321	-342,8 [69]
10		1,2-Этандиол <chem>C2H6O2</chem>	-230,081159	-230,124846	-394,40 [69] -389,28 [83]
11		2-Метокси-этанол <chem>C3H8O2</chem>	-269,337659	-269,388465	-376,9 [69]
12		Этанол <chem>C2H6O</chem>	-154,899269	-154,928612	-234,00 [69] -235,04 [83]
13		1-Этокси-2-метокси- этан <chem>C5H12O2</chem>	-347,863850	-347,929120	-369,51 (G3) [69] -370,21 (G4) [69] -380,31 (G3) [83] -381,08 (G4) [83]
14		Метокси-этан <chem>C3H8O</chem>	-194,155384	-194,191947	-216,40 [69] -217,67 [83]
15		2-Этокси-этанол <chem>C4H10O2</chem>	-308,607456	-308,665546	-387,38 (G3) [69] -387,99 (G4) [69] -396,04 (G3) [83] -396,81 (G4) [83]

Из данных таблицы 3.5 следует, что экспериментальные данные для продуктов третьей, седьмой, восьмой и пятнадцатой гомодесмических реакций отсутствуют, а именно для молекул 2-(2-Метоксиэтокси)-этанола, 2,2-Оксибис-этанола, 1-Этокси-2-метокси-этана и 2-Этокси-этанола.

Следовательно, далее необходимо применить гомодесмотический подход к данным ациклическим соединениям с неизвестными экспериментальными данными, получить теоретические данные с помощью квантово-химических методов и подставить полученные значения в расчеты.

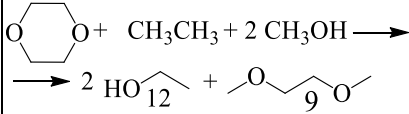
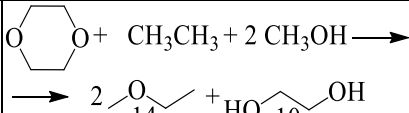
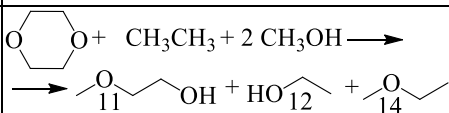
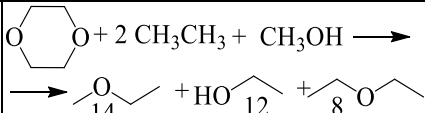
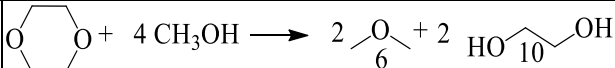
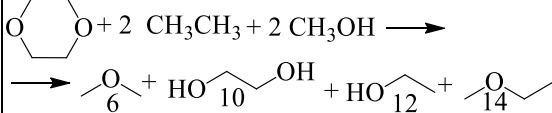
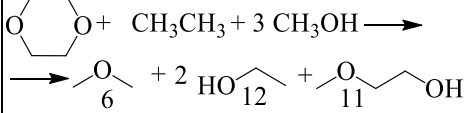
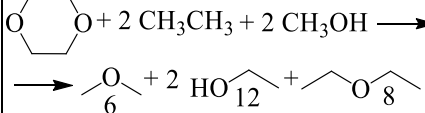
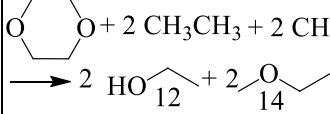
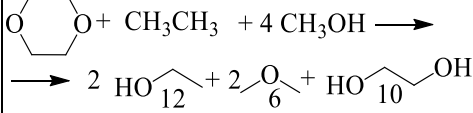
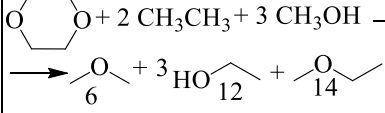
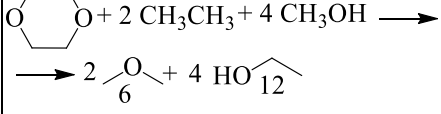
Для молекул 2-(2-Метоксиэтокси)-этанола, 2,2-Оксибис-этанола, 1-Этокси-2-метокси-этана и 2-Этокси-этанола были рассчитаны энтальпии образования для всех гомодесмотических реакций с использованием расчетных данных по композитным квантово-химическим методам G3 и G4. Расчеты представлены в приложении 2.

Теперь мы можем сравнить результаты расчетов гомодесмических реакций 1,4-диоксана C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Тепловые эффекты и энтальпии образования 1,4-диоксана представлены в таблице 3.6

Таблица 3.6 – Энтальпии образования 1,4-диоксана C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> полученные на основе гомодесмических реакций

	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
1		-17,8	-16,4	-302,9	-304,1	-318,1	-319,5
2		-13,8	-13,7	-303,4	-304,6	-317,8	-319,0
3		-27,5	-24,8	-301,5	-302,8	-318,9	-320,6
4		-20,6	-20,6	-302,2	-303,4	-318,7	-319,9
5		-14,8	-13,4	-306,0	-306,7	-315,4	-316,8
6		-28,5	-25,9	-301,5	-302,8	-318,7	-320,4
7		-12,3	-11,8	-302,2	-303,4	-318,1	-319,3
8		-11,6	-11,2	-303,2	-304,2	-317,2	-318,3
9		-26,3	-23,6	-300,8	-302,2	-318,8	-321,0
10		-10,4	-9,7	-301,1	-302,4	-318,9	-320,4

Продолжение таблицы 3.6.

Гомодесмические реакции		Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
11		-10,8	-10,1	-306,0	-306,7	-316,2	-317,0
12		-22,5	-21,1	-304,3	-305,1	-316,3	-317,7
13		-23,5	-21,8	-302,9	-303,9	-317,9	-319,1
14		-19,6	-19,1	-310,5	-311,0	-315,3	-315,8
15		-24,1	-21,3	-300,1	-301,6	-318,8	-321,6
16		-21,3	-19,5	-307,4	-308,3	-317,9	-319,7
17		-22,3	-20,3	-300,8	-302,2	-319,6	-321,2
18		-18,4	-17,6	-308,4	-309,2	-317,0	-317,8
19		-18,5	-17,7	-304,3	-305,1	-317,1	-317,8
20		-20,1	-17,9	-300,1	-301,6	-319,6	-321,7
21		-17,3	-16,1	-302,2	-303,4	-318,7	-319,9
22		-16,1	-14,6	-300,1	-301,6	-320,4	-321,9
Среднее значение				-302,6	-303,8	-318,2	-319,7
Стандартное отклонение				2,02	1,79	1,28	1,52
Эксперимент				-315,3	-315,3	Н/Д	Н/Д

Среднее значение стандартной энтальпии образования 1,4-диоксана, полученное с помощью композитного квантово-химического метода G3 данных из базы данных «Национальный институт стандартов и технологий (NIST)»[69], равно -302,6 кДж/моль. А по данным из базы данных «Активные термохимические таблицы (АТсТ)»[83], равно -318,2 кДж/моль. Разница между расчетными данными связана с большими погрешностями и ошибочными экспериментальными данными.

### 3.3.3 Вычислительный эксперимент для циклического соединения пирролидина C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N

Проиллюстрируем работу алгоритма на примере определения базиса ГДР и определения  $\Delta_f H^\circ$  для пирролидина. Строение соединения представляется «в виде комбинации трех типов внутренних (V<sub>01</sub>, V<sub>10</sub> и V<sub>19</sub>) и одного типа концевых (K<sub>01</sub> и K<sub>13</sub>) термохимических групп»[18] (рисунок 3.8).

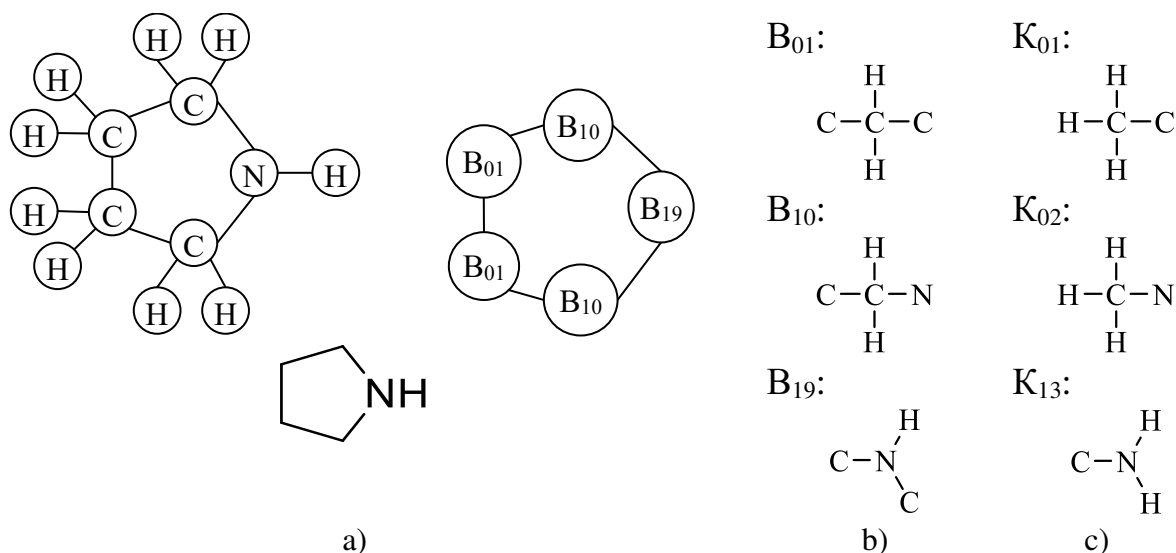


Рисунок 3.8 – а) Молекула Пирролидина; групповой состав и структурная формула молекулы;  
б) Внутренние группы V<sub>01</sub>, V<sub>10</sub> и V<sub>19</sub>, в) Концевые группы K<sub>01</sub> и K<sub>13</sub>

В приложении 1 приведены внутренние и концевые группы согласно созданных реляционных баз данных [6, 46]. Молекула пирролидина содержит четыре типа химических связей: C–C, C–N, N–H и C–H.

Все возможные варианты разрывов цикла молекулы Пирролидина представлены ниже на рисунке 3.9. Как можно видеть, в данной молекуле получается тридцать одна гомодесмическая реакция.

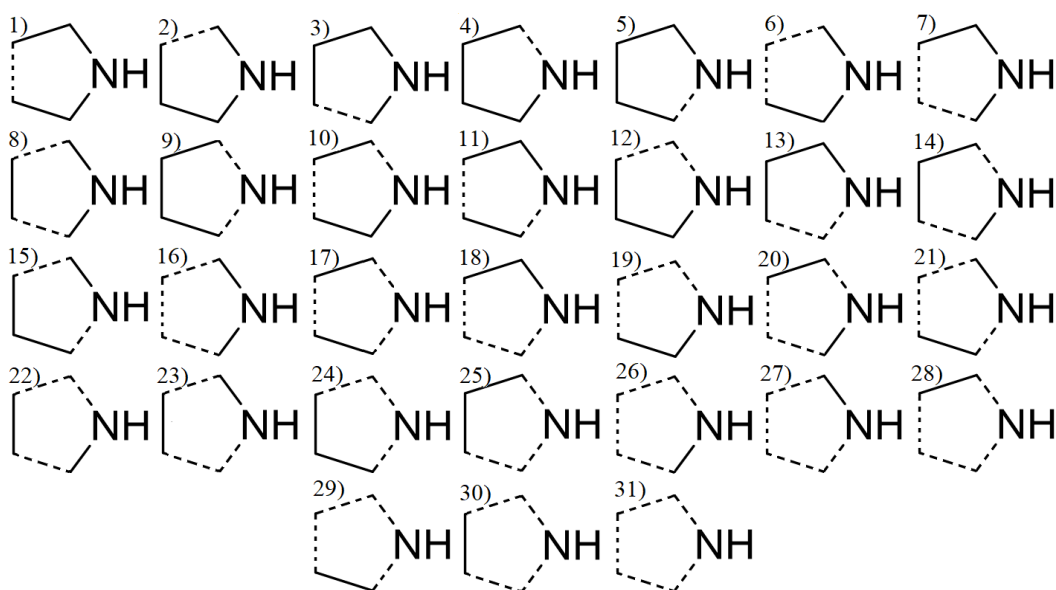


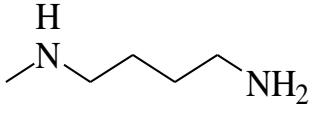

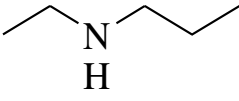
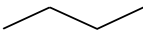
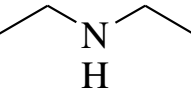
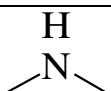
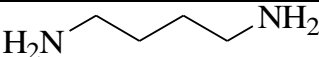
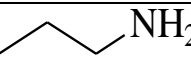
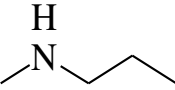

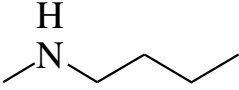
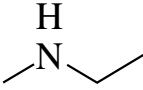
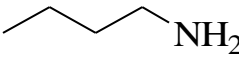
Рисунок 3.9 – Все гомодесмические реакции для молекулы пирролидина

Для слагаемых всех комбинаций подходящими являются концевые группы либо  $K_0K_{01}$ , либо  $K_{01}K_{13}$ . Тем самым нетрудно сформировать правые части ГДР. Учет группового состава продуктов правой части ГДР позволяет определить реагент  $K_1K_1$  или  $K_{01}K_{13}$  для исследуемого химического соединения. Сохранение группового баланса позволяет проставить стехиометрические коэффициенты в ГДР. Для теоретического расчета  $\Delta_f H^\circ$  исследуемого соединения были использованные данные из таблицы 3.7.

Таблица 3.7 – Данные для расчета стандартной энтальпии образования пирролидина

№	Структурная формула	Формула	G3, Хартри	G4, Хартри	Эксперимент, $\Delta_f H^\circ$ кДж/моль
1		$C_4H_9N$ – пирролидин	-212,369973	-212,40935	-3,4 [64]
2	$CH_3CH_3$	$C_2H_6$ – Этан	-79,718910	-79,733661	-84,00 [69] -84,02 [83]
3		$C_6H_{15}N$ – N-пропил-1- пропанамин	-292,09982	-292,153961	-114,18 (G3) [69] -114,11 (G4) [69] -117,13 (G3) [83] -117,02 (G4) [83]
4		$C_6H_{15}N$ – N-этил-1- бутанамин	-292,099943	-292,154174	-115,35 (G3) [69] -115,47 (G4) [69] -117,57 (G3) [83] -117,68 (G4) [83]

Продолжение таблицы 3.7.

№	Структурная формула	Формула	G3, Хартри	G4, Хартри	Эксперимент, $\Delta_f H^0$ кДж/моль
5	<chem>CH3NH2</chem>	<chem>CH5N</chem> – Металамин	-95,755734	-95,773914	-23,50 [69] -21,25 [83]
6		<chem>C5H14N2</chem>	-308,136513	-308,194297	-53,95 (G3) [69] -54,38 (G4) [69] -53,95 (G3) [83] -54,39 (G4) [83]
7		<chem>C3H8</chem> – пропан	-118,987816	-119,010256	-104,70 [69] -105,00 [83]
8		<chem>C5H13N</chem> – N-этил-1- пропанамин	-252,780376	-252,877368	-93,69 (G3) [69] -93,69 (G4) [69] -96,31 (G3) [83] -96,31 (G4) [83]
9		<chem>C4H10</chem> – бутан	-158,257936	-158,287099	-125,60 [69] -125,69 [83]
10		<chem>C4H11N</chem> – N- этил-этиламин	-213,560934	-213,600768	-99,8 [69] -73,21 (G3) [69] -73,36 (G4) [69] -75,66 (G3) [83] -75,76 (G4) [83]
11		<chem>C2H7N</chem> – Диметиламин	-135,015700	-135,041338	-19,00 [69] -17,43 [83]
12		<chem>C4H12N2</chem> – 1,4- Бутилдиамин	-268,876342	-268,92666	-57,95 (G3) [69] -58,34 (G4) [69] -57,45 (G3) [83] -57,89 (G4) [83]
13		<chem>C3H9N</chem> – Пропиламин	-174,297574	-174,330033	-69,90 [69] -69,95 [83]
14		<chem>C4H11N</chem>	-213,557648	-213,597628	-66,43 (G3) [69] -66,50 (G4) [69] -66,99 (G3) [83] -67,03 (G4) [83]
15		<chem>C2H7N</chem> – Этиламин	-135,028075	-135,053325	-57,70 [69] -49,88 [83]
16		<chem>C5H13N</chem> – N-метил-1- бутиламин	-252,827231	-252,874387	-108,3 [69] -87,96 (G3) [69] -88,07 (G4) [69] -88,12 (G3) [83] -88,23 (G4) [83]
17		<chem>C3H9N</chem> – N-метил- этиламин	-174,287807	-174,321050	-46,08 (G3) [69] -46,17 (G4) [69] -45,80 [83]
18		<chem>C4H11N</chem> – 1-Бутиламин	-213,567054	-213,606799	-95,00 [69] -91,59 [83]

Из данных таблицы 3.7 следует, что экспериментальных данных недостаточно для расчета стандартной энтальпии образования пирролидина. Следовательно, для проведения расчетов по полному базисному набору ГДР,

были применены композитные квантово-химические методы G3 и G4 к соединениям с неизвестными экспериментальными данными. Недостающие данные были рассчитаны в приложении 3. Результаты расчетов энтальпий образования для циклического соединения пирролидина приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Результаты расчета стандартной энтальпии образования Пирролидина

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
1		-28,7	-28,7	-1,5	-1,4	-4,4	-4,2
2		-29,0	-29,3	-2,3	-2,2	-4,5	-4,4
3		-28,4	-29,0	-2,1	-1,9	-4,3	-4,2
4		-28,6	-28,8	-1,7	-1,6	-4,7	-4,5
5		-29,1	-29,4	-1,7	-1,6	-4,2	-4,0
6		-27,8	-28,4	-2,1	-1,9	-4,5	-4,4
7		-28,0	-28,2	-0,9	-0,7	-3,7	-3,5
8		-28,1	-28,3	-2,3	-2,1	-4,7	-4,5
9		-28,2	-28,7	-5,4	-5,0	-3,9	-3,7
10		-28,5	-28,7	-2,1	-2,0	-5,1	-5,0
11		-27,6	-27,7	-0,2	-0,1	-3,3	-3,1
12		-27,7	-27,9	-1,8	-1,7	-4,9	-4,7



Продолжение таблицы 3.8.

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
		13		-28,0	-28,2	-1,2	-1,0
14		-28,3	-28,6	-1,7	-1,6	-3,7	-3,4
15		-27,5	-27,9	-5,4	-5,0	-4,9	-4,8
16		-27,8	-27,9	-2,1	-2,0	-4,6	-4,4
17		-27,3	-27,4	-1,2	-1,0	-4,4	-4,3
18		-27,6	-27,8	-1,7	-1,6	-4,7	-4,5
19		-27,1	-27,1	-2,1	-2,0	-5,6	-5,5
	Среднее значение			-2,1	-1,9	-4,4	-4,2
	Среднее отклонение			1,3	1,2	0,6	0,6
	Эксперимент			-3,4	-3,4	Н/Д	Н/Д

Тепловые эффекты ГДР для исследуемых соединений велики и определяются нескомпенсированными невалентными взаимодействиями, такими как энергия напряжения трехчленного цикла и энергия гош-взаимодействий в разветвленных алканах. Как следствие, проявляется закономерное улучшение качества расчета при переходе к более ресурсоемким, но более точным методам, что необходимо учитывать при моделировании циклических систем. Экспериментальные данные для молекулы пирролидина вполне могут быть недостоверными, т.к. эксперимент, при котором было найдено значение -3,4 кДж/моль был проведен еще в 1959 году [69]. Стандартное отклонение менее 1 ккал/моль, а это удовлетворяет термодинамической точности.

### 3.3.4 Вычислительный эксперимент для циклического соединения 3-метилциклопентена C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>

Проиллюстрируем работу алгоритма конструирования гомодесмотических реакций на примере циклического соединения 3-метилциклопентена. На рисунке 3.10 приведен молекулярный граф этого соединения.

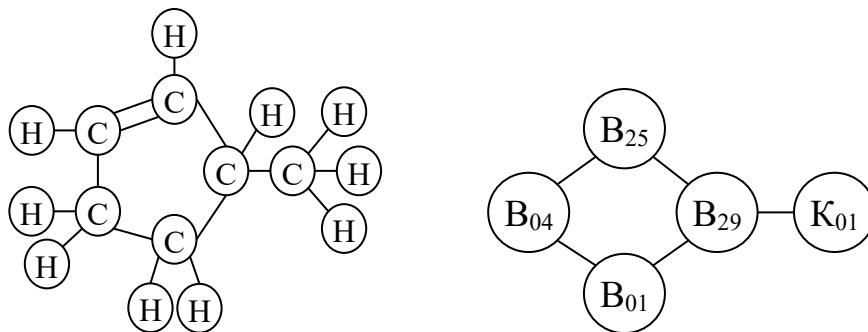


Рисунок 3.10 – Молекулярный граф 3-метилциклопентена

Групповой состав 3-метилциклопентена представлен на рисунке 3.11. Существует 3 типа связей в данной молекуле: C=C, C–C и C–H. Для записи реагентов и продуктов ГДР мы будем использовать концевые группы, а именно: K<sub>01</sub>, K<sub>04</sub> представленных на рисунке 3.14. Также там представлены все внутренние группы, которые были использованы для 3-метилциклопентена.

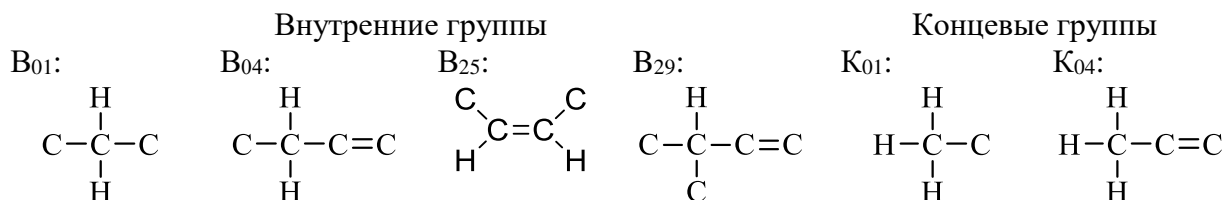


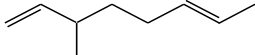
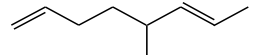
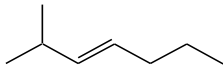
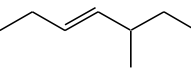

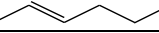
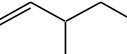
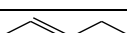

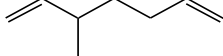

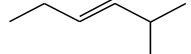
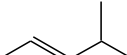
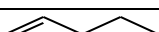
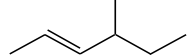
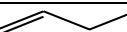


Рисунок 3.11 – Внутренние группы и концевые группы молекулы 3-метилциклопентена

Согласно выведенной формуле (1), всего у нас получится 15 гомодесмотических реакций для исследуемой молекулы  $2^N - 1$ , где N – количество связей между внутренними группами.

Обратимся к данным для расчета энтальпии образования, представленным в таблице 3.9, рассчитаем энтальпию образования  $\Delta_f H^0$  по Хартри и переведем в кДж/моль.

Таблица 3.9 – Данные для расчета стандартной энтальпии образования  
3-метилциклопентена

№ п/п	Структурная формула	Формула	G3, Хартри	G4, Хартри	Эксперимент, $\Delta_f H^0$ кДж/моль
1		$C_6H_{10}$ – 3-метилциклопентен	-234,402997	-234,445859	9,67 [69]
2		$C_3H_6$ – пропен	-117,777073	-117,798805	20,41 [69] 20,02 [83]
3		$C_9H_{16}$ – 4-метил-2,6-октадиен	-352,188972	-352,253738	5,60 (G3) [69] 5,72 (G4) [69] 5,81 (G3) [83] 5,93 (G4) [83]
4		$C_9H_{16}$	-352,189043	-352,253868	4,96 (G3) [69] 4,89 (G4) [69] 5,40 (G3) [83] 5,34 (G4) [83]
5	$CH_3CH_3$	$C_2H_6$ – этан	-79,718910	-79,733661	-84,00 [69] -84,02 [83]
6		$C_8H_{16}$ – 2-метил-3-гептен	-314,131463	-314,189420	-100,52 (G3) [69] -100,85 (G4) [69] -99,92 (G3) [83] -100,25 (G4) [83]
7		$C_8H_{16}$ – 5-метил-3-гептен	-314,131769	-314,189644	-101,82 (G3) [69] -101,82 (G4) [69] -101,12 (G3) [83] -101,29 (G4) [83]
8		$C_5H_{10}$ – 3-метил-1-бутен	-196,318721	-196,354939	-25,50 [69]
9		$C_6H_{12}$ – 2-гексен	-235,589381	-235,632793	-51,00 [69]
10		$C_6H_{12}$ – 3-метил-1-пентен	-235,588738	-235,632153	-47,80 (G3) [69] -47,83 (G4) [69] -48,10 (G3) [83] -48,13 (G4) [83]
11		$C_5H_{10}$ – 2-пентен	-196,319555	-196,355694	-32,00 [69]
12		$C_4H_8$ – 2-Бутен	-157,050305	-157,079280	-10,80 [69] -11,10 [83]
13		$C_8H_{14}$	-312,915292	-312,972834	37,53 (G3) [69] 37,57 (G4) [69] 37,88 (G3) [83] 37,92 (G4) [83]
14		$C_3H_8$ – пропан	-118,988316	-119,010256	-104,70 [69] -105,00 [83]
15		$C_7H_{14}$ – 2-метил-3-гексен	-274,861598	-274,912290	-79,11 (G3) [69] -79,30 (G4) [69] -83,11 (G3) [83] -83,29 (G4) [83]
16		$C_6H_{12}$ – 4-метил-2-пентен	-235,592207	-235,635717	-57,38 (G3) [69] -57,51 (G4) [69] -57,29 (G3) [83] -57,42 (G4) [83]
17		$C_5H_{10}$ – 1-пентен	-196,315959	-196,352074	-22,00 [69]
18		$C_7H_{14}$ – 4-метил-2-гексен	-274,862351	-274,913045	-80,01 (G3) [69] -80,13 (G4) [69] -80,22 (G3) [83] -80,34 (G4) [83]
19		$C_4H_8$ – 1-Бутен	-157,046169	-157,075059	-0,63 [69] 0,20 [83]

Из данных таблицы видно, что для расчета стандартной энтальпии образования 3-метилциклопентена по всем гомодесмотическим реакциям у нас недостаточно экспериментальных данных. Экспериментальные данные взяты из двух баз данных: «Национальный институт стандартов и технологий (NIST)» [69] и «Активные термодимические таблицы (АТсТ)» [83]. Стандартные энтальпии образования для всех участников ГДР, по которым нет экспериментальных данных были рассчитаны теоретически. Расчеты приведены в приложении 4. Стандартная энтальпия образования 3-метилциклопентена рассчитана по всем ГДР (таблица 3.10)

Таблица 3.10 – Результаты расчета стандартной энтальпии образования 3-метилциклопентена

Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
	G3	G4	G3	G4	G3	G4
	1	-23,4	-23,8	8,6	9,1	9,2
2	-23,6	-24,2	8,1	8,6	8,9	9,5
3	-25,1	-26,0	8,6	9,1	9,2	9,7
4	-25,9	-26,6	8,1	8,6	8,8	9,3
5	-23,9	-24,7	11,0	11,8	11,4	12,2
6	-24,5	-25,0	8,2	8,8	8,3	8,9
7	-22,2	-22,7	8,1	8,6	8,9	9,5
8	-23,9	-24,6	8,1	8,6	8,8	9,3
9	-24,1	-24,9	8,3	8,9	8,8	9,4

Продолжение таблицы 3.10.

Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
	G3	G4	G3	G4	G3	G4
10	-25,0	-25,7	8,0	8,5	9,0	9,5
11	-13,4	-13,9	8,8	9,3	8,9	9,4
12	-23,5	-24,1	8,3	8,9	8,8	9,4
13	-24,0	-24,6	8,0	8,5	9,0	9,5
14	-23,1	-23,8	8,0	8,5	9,0	9,5
15	-22,4	-23,0	8,0	8,5	9,0	9,5
Среднее значение			8,41	8,96	9,07	9,62
Стандартное отклонение			0,76	0,81	0,68	0,74
Эксперимент			9,67	9,67	Н/Д	Н/Д

Экспериментальное значение стандартной энтальпии образования 3-метилциклопентана 9,67 кДж/моль получено в 1982 году учеными Алиндером Н.Л., Додзюком Х. и другими [69]. В 1979 году учеными Фуксом Р. и Пикоком Л.А.  $7,36 \pm 0,71$  кДж/моль и в 1961 году учеными А. Лаббауфом и Ф.Д. Россини  $8,0 \pm 2,0$  [69].

Среднее значение стандартных энтальпий при расчете методом G3 получилось равным -8,41 кДж/моль, а при методе G4 -8,96 кДж/моль. Стандартное отклонение получилось меньше 1 ккал/моль, что соответствует термодинамической точности.

### 3.3.4 Вычислительный эксперимент для циклического соединения 1-метилциклопентена $C_6H_{10}$

Проиллюстрируем работу алгоритма конструирования гомодесмических реакций на примере циклического соединения 1-метилциклопентена. На рисунке 3.12 приведен молекулярный граф и групповой состав 1-метилциклопентена. Существует 3 типа связей в данной молекуле:  $C=C$ ,  $C-C$  и  $C-H$ .

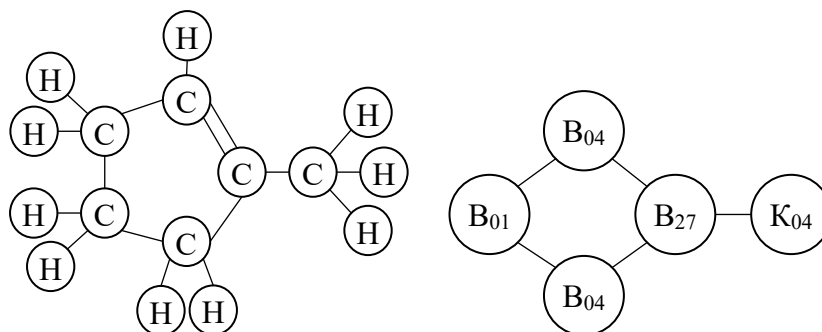


Рисунок 3.12 – Молекулярный граф 1-метилциклопентена

Для записи реагентов и продуктов ГДР мы будем использовать концевые группы  $K_{01}$  и  $K_{04}$  представленных на рисунке 3.13. Также там представлены внутренние группы. В приложении 1 приведены внутренние и концевые группы согласно созданных реляционных баз данных [6, 46].

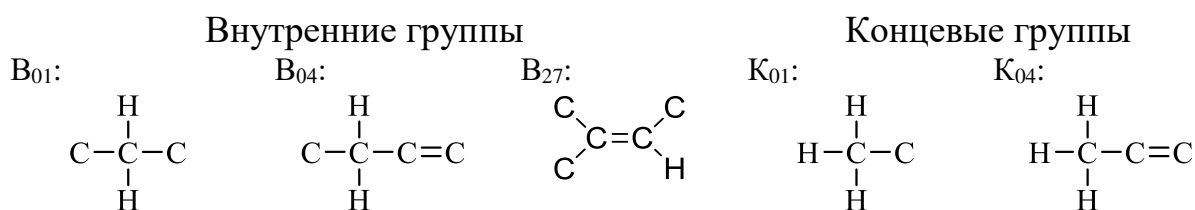
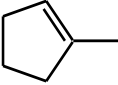

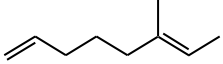
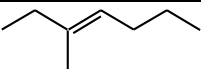
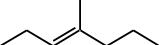
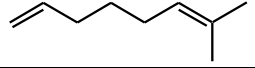
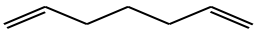

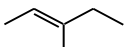

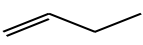
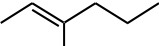

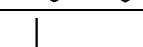




Рисунок 3.13 – Внутренние группы и концевые группы молекулы 1-метилциклопентена

Согласно выведенной формуле (1), получено 15 гомодесмотических реакций для исследуемой молекулы  $2^N - 1$ , где  $N$  – количество связей между внутренними группами.

Обратимся к данным для расчета энтальпии образования, представленным в таблице 3.11, рассчитаем энтальпию образования  $\Delta_f H^0$  по Хартри и переведем в кДж/моль.

Таблица 3.11 – Данные для расчета стандартной энтальпии образования 1-метилциклопентена

№ п/п	Структурная формула	Формула	G3, Хартри	G4, Хартри	Эксперимент, $\Delta H^0$ кДж/моль
1		$C_6H_{10}$ – 1-метилциклопентен	-234,406569	-234,449515	-4,39
2		$C_3H_6$ – пропен	-117,777073	-117,798805	20,41
3		$C_9H_{16}$	-352,189632	-352,254524	-2,38 (G3) -2,43 (G4)
4	$CH_3CH_3$	$C_2H_6$ – этан	-79,718910	-79,733661	-84,00
5		$C_8H_{16}$ – 3-метил-3-гептен	-314,131291	-314,189163	-105,96 (G3) -105,95 (G4)
6		$C_8H_{16}$ – 4-метилгепт-3-ен	-314,131205	-314,189177	-105,83 (G3) -106,06 (G4)
7		$C_9H_{16}$ –7-метил-1.6- октадиен	-352,190387	-352,255241	-3,19 (G3) -3,20 (G4)
8		$C_7H_{12}$ – 1.6-гептадиен	-273,643684	-273,693973	59,98 (G3) 59,84 (G4)
9		$C_5H_{10}$ – 2-метил-1-бутен	-196,323169	-196,359527	-41,50
10		$C_6H_{12}$ – 3-метил-2-пентан	-235,591820	-235,635367	-63,51
11		$C_5H_{10}$ – 1-пентен	-196,315959	-196,352074	-22,00
12		$C_4H_8$ – 1-Бутен	-157,046169	-157,075059	-0,63
13		$C_7H_{14}$ – 3-метил-2-гексен	-274,861707	-274,912525	-83,93 (G3) -84,17 (G4)
14		$C_7H_{14}$ – 2-метил-2-гексен	-274,862501	-274,913258	-83,22 (G3) -83,49 (G4)
15		$C_6H_{12}$ – 2-метил-2-пентен	-235,592522	-235,636091	-63,21 (G3) -63,35 (G4)
16		$C_3H_8$ – пропан	-118,988316	-119,010256	-104,70
17		$C_7H_{14}$ – 3-метил-3-гексен	-274,861707	-274,912525	-85,20 (G3) -85,55 (G4)

По данным из таблицы 3.11, для расчета стандартной энтальпии образования исследуемого циклического соединения 1-метилциклопентена по всем гомодесмотическим реакциям недостаточно экспериментальных данных. Следовательно, чтобы «найти значение стандартной энтальпии образования для всех гомодесмотических реакций 1-метилциклопентена, предварительно были рассчитаны значения стандартных энтальпий образования для всех соединений, рассчитав неизвестные данные методами G3 и G4»[32]. Расчеты

приведены в приложении 5. Стандартная энтальпия образования 1-метилциклопентена рассчитана по всем ГДР (таблица 3.12).

Таблица 3.12 – Результаты расчета стандартной энтальпии образования 1-метилциклопентена

Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ , кДж/моль	
	G3	G4	G3	G4
1	-15,7	-16,3	-7,1	-6,6
2	-15,3	-15,7	-6,7	-6,2
3	-15,0	-15,8	-6,8	-6,3
4	-17,7	-18,2	-5,9	-5,4
5	-16,1	-16,7	-6,2	-5,7
6	-13,7	-14,3	-8,2	-7,6
7	-14,0	-14,7	-7,0	-6,5
8	-16,1	-16,6	-4,2	-3,9
9	-15,6	-16,2	-6,1	-5,5
10	-14,8	-15,6	-7,1	-6,6
11	-14,9	-15,4	-6,1	-5,5
12	-12,7	-13,2	-8,5	-8,0
13	-14,6	-15,1	-6,4	-6,0
14	-14,9	-15,4	-6,1	-5,5
15	-13,9	-14,3	-6,4	-6,0
Среднее значение			-6,6	-6,1
Стандартное отклонение			1,01	0,97
Эксперимент			-4,39	-4,39



Как видно из таблицы 3.12, среднее значение стандартных энтальпий образования при расчете методом G3 получилось равным -6,6 кДж/моль, а при методе G4 -6,1 кДж/моль. А стандартное отклонение получилось меньше 1 ккал/моль, что соответствует термодинамической точности.

### 3.3.4 Вычислительный эксперимент для циклического соединения 4-метилциклопентена C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>

Проиллюстрируем работу алгоритма конструирования гомодесмических реакций на примере циклического соединения 4-метилциклопентена. На рисунке 3.14 приведен молекулярный граф и групповой состав 4-метилциклопентена. Существует 3 типа связей в данной молекуле: C=C, C-C и C-H.

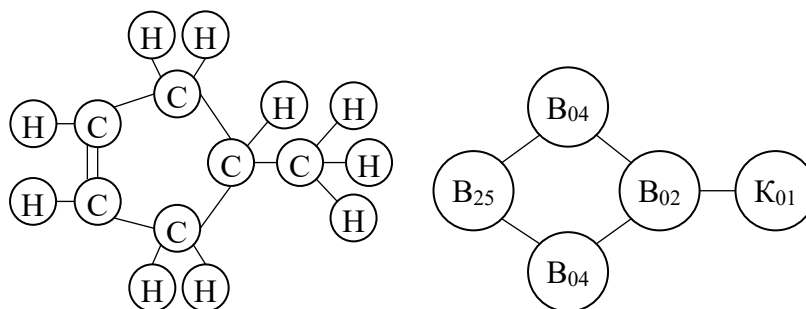


Рисунок 3.14 – Молекулярный граф 4-метилциклопентена

Для записи реагентов и продуктов ГДР мы будем использовать концевые группы K<sub>01</sub> и K<sub>04</sub> представленных на рисунке 3.15. Также там представлены внутренние группы.

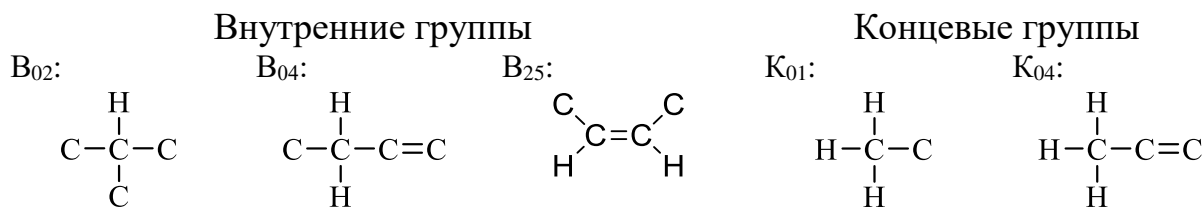
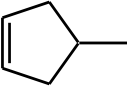

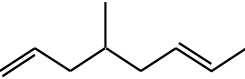
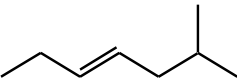
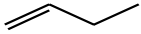
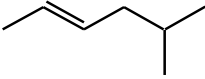
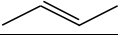
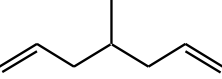


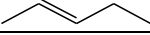
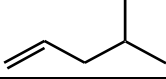


Рисунок 3.15 – Внутренние группы и концевые группы молекулы 4-метилциклопентена

Все возможные варианты разрыва связей между группами в молекуле 4-метилциклопентена представляет собой список из 15 гомодесмотических реакций, однако базис ГДР состоит из 9 реакций и они представлены ниже.

Обратимся к данным для расчета энтальпии образования, представленным в таблице 3.13, рассчитаем энтальпию образования  $\Delta_f H^0$  по Хартри и переведем в кДж/моль.

Таблица 3.13 – Данные для расчета стандартной энтальпии образования 4-метилциклопентена

№ п/п	Структурная формула	Формула	G3, Хартри	G4, Хартри	Эксперимент, $\Delta_f H^0$ кДж/моль
1		$C_6H_{10}$ – 4-метилциклопентен	-234,402779	-234,445765	15,00
2		$C_3H_6$ – пропен	-117,777073	-117,798805	20,41
3		$C_9H_{16}$ –	-352,188585	-352,253522	2,19 (G3) 1,96 (G4)
4	$CH_3CH_3$	$C_2H_6$ – этан	-79,718910	-79,733661	-84,0
5		$C_8H_{16}$ – 2 метил-4-гептен	-314,130913	-314,18885	-103,56 (G3) -103,72 (G4)
6		$C_4H_8$ – 1-Бутен	-157,046169	-157,075059	-0,63
7		$C_7H_{14}$ – 2-метил-3-гексен	-274,861560	-274,912352	-81,92 (G3) -82,13 (G4)
8		$C_4H_8$ – 2-Бутен	-157,050305	-157,079280	-10,8
9		$C_8H_{14}$ – 4-метил-1,6-гептадиен	-312,916025	-312,973695	31,56 (G3) 31,38 (G4)
10		$C_4H_{10}$ – изобутан	-158,260983	-158,290334	-134,2
11		$C_6H_{12}$ – 3-гексен	-235,588856	-235,632188	-49,3 -53,70 (G3) -53,80 (G4)
12		$C_5H_{10}$ – 2-пентен	-196,319555	-196,355694	-32,00
13		$C_6H_{12}$ – 4-метил-1-пентен	-235,588016	-235,631451	-49,44

Из данных таблицы видно, что для расчета стандартной энтальпии образования 4-метилциклопентена по всем гомодесмотическим реакциям у нас недостаточно экспериментальных данных. Стандартные энтальпии образования для всех участников ГДР, по которым нет экспериментальных данных были рассчитаны теоретически. Расчеты приведены в приложении 6.

Стандартная энтальпия образования 1-метилциклопентена рассчитана по всем ГДР (таблица 3.14).

Таблица 3.14 – Результаты расчета стандартной энтальпии образования 4-метилциклопентена

Гомодесмические реакции		Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4
1		-22,9	-23,5	4,7	5,1
2		-24,2	-24,7	4,7	5,0
3		-23,5	-24,1	4,6	4,9
4		-24,7	-25,2	4,6	5,0
5		-24,3	-24,8	4,4	4,8
6		-23,1	-23,4	5,3	5,6
7		-22,7	-23,0	5,0	5,3
8		-23,7	-24,1	4,5	4,9
9		-23,3	-23,7	4,2	4,6
Среднее значение				4,7	5,0
Стандартное отклонение				0,32	0,27
Эксперимент				15,0	15,0

В ходе проведения расчетов было обнаружено, что экспериментальное значение стандартной энтальпии образования молекулы 3-гексена  $-49,3 \pm 1,0$  кДж/моль, полученное учеными Рождерсом Д.У. и Круксом Э.Л. в 1987 году является ошибочным.

Экспериментальное значение стандартной энтальпии образования 4-метилциклопентена  $15,0 \pm 2,0$  кДж/моль получено в 1961 году учеными А. Лаббауфом и Ф.Д. Россини [69]. Исходя из вышеприведенных расчетов эти данные являются ошибочными. Стандартная энтальпия образования 4-метилциклопентена, полученное при помощи квантово-химического метода G3 равно 4,7 кДж/моль, а по методу G4 5,0 кДж/моль. Стандартные отклонения соответствуют термодинамической точности.

### 3.3.5 Вычислительный эксперимент для циклических соединений транс-1,3-диметилциклобутана и цис-1,3-диметилциклобутана $C_6H_{12}$

Апробацию представленного метода ГДР проведем на примере циклических соединений транс-1,3-диметилциклобутана  $C_6H_{12}$  и цис-1,3-диметилциклобутана  $C_6H_{12}$  (рисунок 3.16). Цис-транс-изомерия – один из видов стереоизомерии: он заключается в возможности расположения заместителей на одной или на противоположных сторонах плоскости двойной связи или неароматического цикла.

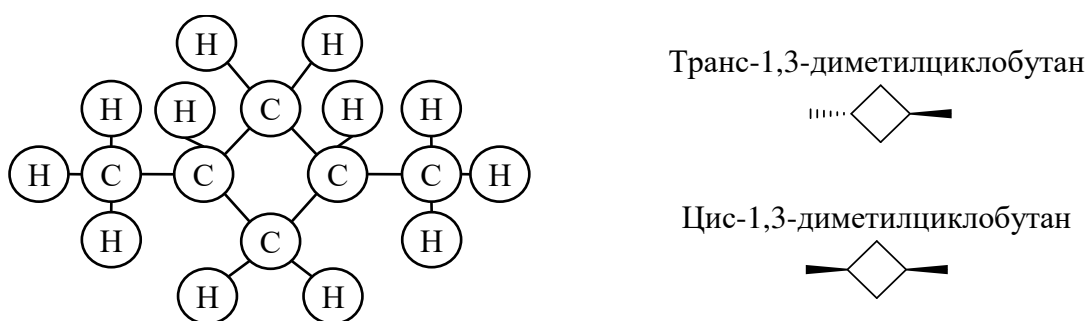


Рисунок 3.16 – Молекулы цис-1,3-диметилциклобутан  $C_6H_{12}$  и транс-1,3-диметилциклобутан  $C_6H_{12}$

Применяя метод Бенсона [35], мы представляем структуру 1,3-диметилциклобутана как комбинацию двух типов внутренних ( $V_{01}$ ,  $V_{02}$ ) и концевой ( $K_{01}$ ) групп (рисунок 3.17).

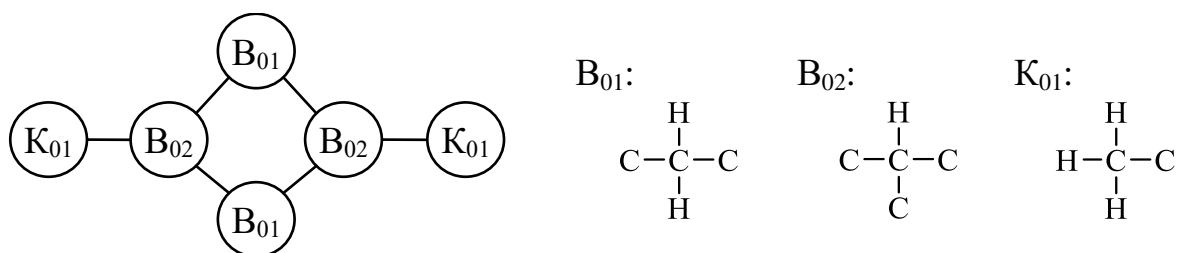


Рисунок 3.17 – Молекула транс-1,3-диметилциклобутан  $C_6H_{12}$ , представленная в виде комбинации внутренних и концевых групп

Так как групповой состав молекул цис-1,3-диметилциклобутана и транс-1,3-диметилциклобутана одинаковый, то различия будут только в расчетах, приведем разрывы связей только на примере одной из молекул. Далее представим все возможные варианты «развернутой» молекулы, которая получается из исходной путем «разрыва» циклической связи (рисунок 3.18).

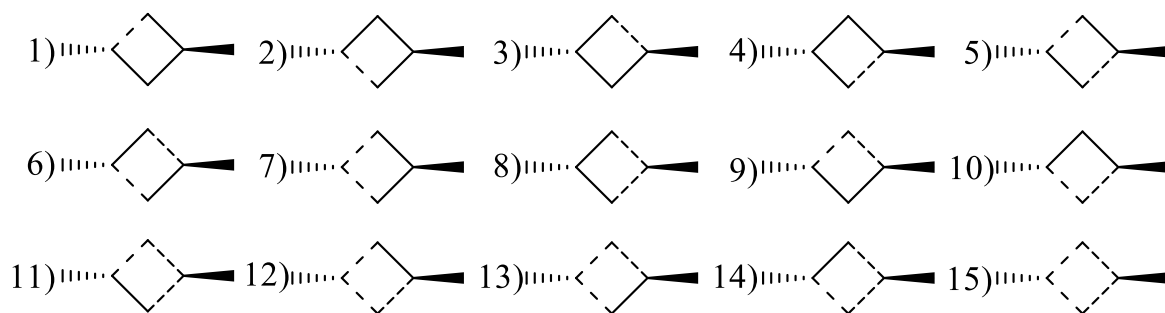
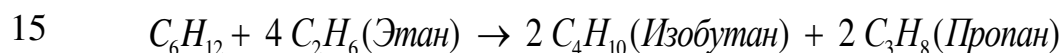
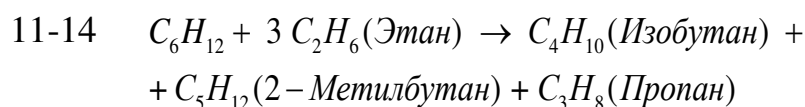
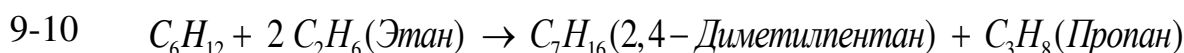
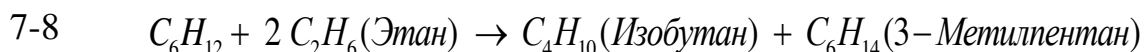
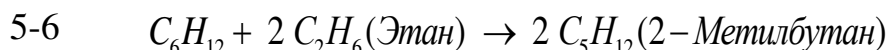
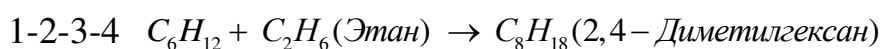


Рисунок 3.18 – Всевозможные варианты разрывов циклической связи в молекуле транс-1,3-диметилциклобутана  $C_6H_{12}$

Из рисунка 3.18 следует, что для разрушения цикла в молекуле достаточно одного разрыва. Кроме того, разрывы «1-2-3-4» являются симметричными, поэтому в наших расчетах мы будем использовать лишь один из четырех вариантов разрывов. По аналогии из представленных на рисунке вариантов разрывов «5-6», «7-8», «9-10», а также «11-14» разрывов следует учесть только один вариант. Таким образом, для молекулы 1,3-диметилциклобутана получены 6 базисных ГДР.



Обратимся к данным для расчета энтальпии образования, представленным в таблице 3.15, рассчитаем энтальпию образования  $\Delta_f H^0$  по Хартри и переведем в кДж/моль.

Таблица 3.15 – Данные для расчета стандартной энтальпии образования транс-1,3-диметилциклобутана C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>

№ п/п	Структурная формула	Формула	G3, Хартри	G4, Хартри	Эксперимент, Δ <sub>f</sub> H <sup>0</sup> кДж/моль
1		C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> – транс-1,3-диметилциклобутан	-235,582569	-235,625071	нет данных
2	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> – этан	-79,718910	-79,733661	-84,00
3		C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> – 2,4-диметил-гексан	-315,340744	-315,398953	-219,4
4		C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> – изобутан	-158,260983	-158,290334	-134,2
5		C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> – 3-метил-пентан	-236,79842	-236,84222	-171,6
6		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> – пропан	-118,988316	-119,010256	-104,70
7		C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> – 2,4-диметил-пентан	-276,072003	-276,122959	-202,1
8		C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> – 2-метил-бутан	-197,529798	-197,566342	-153,7

Из данных таблицы следует, что для расчета стандартной энтальпии образования исследуемого циклического соединения транс-1,3-диметилциклобутана по всем полученным гомодесмотическим реакциям имеются все экспериментальные значения. Далее найдем значение теплового эффекта и стандартную энтальпию образования для всех имеющихся гомодесмотических реакций (таблица 3.16).

Таблица 3.16 – Результаты расчета стандартной энтальпии образования транс-1,3-диметилциклобутана

Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Энтальпия образования, кДж/моль	
	G3	G4	G3	G4
1)	-103,1	-105,6	-32,3	-29,8
2)	-102,4	-105,4	-35,4	-32,4
3)	-104,8	-107,2	-34,0	-31,6
4)	-102,9	-105,8	-36,5	-33,6
5)	-104,5	-107,3	-36,1	-33,3
6)	-106,0	-108,9	-35,8	-32,9
Среднее значение			-35,0	-32,3
Стандартное отклонение			1,6	1,4
Эксперимент			Н/Д	Н/Д

Таким образом, среднее значение стандартной энтальпии образования транс-1,3-диметилциклобутана найдено с помощью квантово-химических методов G3 и G4 и равняется соответственно -35,0 кДж/моль и -32,3 кДж/моль. Для молекулы цис-1,3-диметилциклобутана было найдено среднее значение стандартной энтальпии образования  $\Delta_f H^0 = -43,4$  кДж/моль квантово-химическим методом G3 [29].

Помимо исследованных в диссертационной работе циклических соединений нами были также исследованы и другие: Молекулы цис- диметилциклопропана и транс-диметилциклопропана  $C_5H_{10}$  [59]. Работа алгоритма проверена также для цис-бицикло[3.1.0]гексана и транс-бицикло[3.1.0]гексана[9].

## **4 ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ГОМОДЕСМОТИЧЕСКОГО ПОДХОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ**

С целью построения метода расчета энергетических характеристик органических соединений нами была поставлена задача описания математического алгоритма к решению поставленных задач, путем разработки специализированного программного обеспечения для реализации компьютерных программ и баз данных. Рассмотрены этапы математического и программного обеспечения, апробации (спиртов, газов, азотосодержащих и кислородосодержащих элементов, простых и сложных эфиров), а также проведен анализ информационного обеспечения экспериментальных критических исследований.

### **4.1 Математическое описание метода поиска базиса гомодесмотических реакций органических соединений**

Ранее был «разработан алгоритм и программное обеспечение гомодесмотического метода расчета  $\Delta_f H^0$  для ациклических соединений, представляющих классы спиртов, простых и сложных эфиров, карбонильных соединений»[1, 2]. В работах С.Л. Хурсана, А.С. Исмагиловой, С.И. Спивака и А.А. Ахмерова показано, что «гомодесмотический подход обеспечивает высокую надежность теоретической оценки  $\Delta_f H^0$ , практически независимо от используемого квантово-химического приближения»[43, 44, 115]. Данными учеными были использованы методы V3LYP и M06-2X, G3 для ациклических соединений.

Однако вышеописанное программное обеспечение не может корректно находить базис гомодесмотических реакций и соответственно не может



рассчитывать энтальпию образования для циклических соединений. А разделение на две различные программы является конечно же нецелесообразным. Следовательно, возникает задача построения нового алгоритма, который будет успешно работать как с циклическими, так и с ациклическими соединениями. К тому же, проверка адекватности работы программы с расчетами по квантово-химическим методам B3LYP и M06-2X не принесла успеха, так как данные сильно разнились. Квантово-химические методы G3 и G4 дали более точные результаты.

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

1. Представить всевозможные варианты «развернутой» молекулы, которая получена из исходной «разрывом» циклической связи. Выявить все возможные комбинации внутренних групп, образующих химическое соединение.
2. Выявить все возможные комбинации внутренних групп при разрыве связей, образующих химическое соединение.
3. Для каждого слагаемого подобрать концевые группы из тех, что присутствуют в исходном химическом соединении или получить «новую» заменой лиганда на атом водорода в смежной простой внутренней группе. Сформировать правые части ГДР.
4. Определить реагенты для исходного соединения с учетом группового баланса и вычислить стехиометрические коэффициенты.

В процессе исследования ациклических и циклических органических соединений было выяснено, что общее количество гомодесмотических реакций будет выражаться по формуле:

$$2^N - 1, \text{ где } N - \text{ количество связей между внутренними группами.}$$

Разберем поэтапно теоретико-графовый метод анализа строения органических соединений и их энергетики [49, 108, 153]. Исследуется молекулярный граф соединения. Граф представляется в виде внутренних и

концевых группах. Декомпозиция графа исследуемого соединения всевозможными способами позволяет конструировать гомодесмотические реакции (ГДР).

Необходимость практической реализации гомодесмотической концепции способствовала разработке адекватного программного обеспечения для компьютерного анализа строения исследуемого органического соединения и автоматизированного конструирования базиса ГДР. Для анализа графа, состоящего из внутренних и концевых групп, нами был использован метод поиска в глубину Depth-First Search (DFS) для получения сначала полного набора, а затем базиса гомодесмотических реакций [66].

При написании программы на одном из языков программирования, для осуществления алгоритма построения базиса ГДР необходимо представить каждое химическое соединение в виде графа. В разработанной программе граф задан в виде матрицы смежности вершин [42]. Вершинами графа являются внутренняя или концевая группа, а ребра выступают в роли химической связи между этими группами.

Рассмотрим на примере молекулы метиленициклобутана  $C_5H_8$  работу программы. Молекула метиленициклобутана представлена в виде комбинации из четырех внутренних групп (рисунок 4.1).

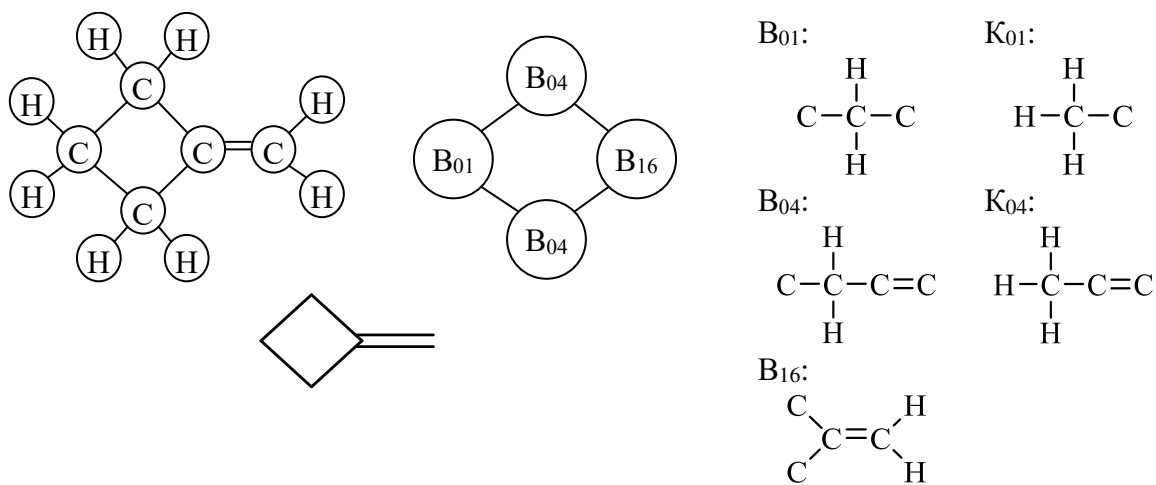


Рисунок 4.1 – Молекула метиленициклобутана; граф и схема молекулы; Внутренние группы  $B_{01}$ ,  $B_{04}$ ,  $B_{16}$ , концевые группы  $K_{01}$ ,  $K_{04}$

Концевых групп изначально в данном соединении нет. Это означает, что для подбора слагаемых необходимо будет, в соответствии с третьим пунктом вышеуказанного алгоритма, получить новые концевые группы заменой лиганда на атом водорода в смежной внутренней группе.

Во-первых, в соответствии с алгоритмом, необходимо получить все возможные варианты развернутой молекулы. На языке программы это означает получить все возможные матрицы смежности по исследуемому соединению (рисунок 4.2).

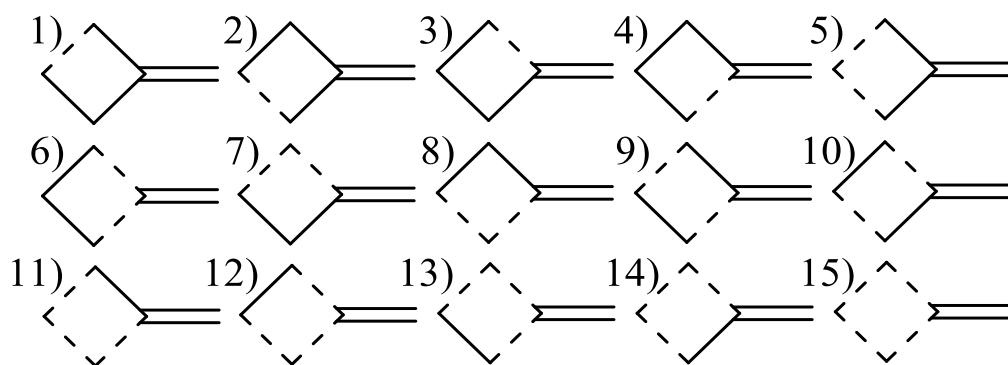


Рисунок 4.2 – Все варианты разрывов в молекуле метиленициклобутана

Матрица смежности, соответствующая графу молекулы метиленициклобутана представлена ниже на рисунке 4.3.

		1	2	3	4
		$B_{01}$	$B_{04}$	$B_{04}$	$B_{16}$
1	$B_{01}$	0	1	1	0
2	$B_{04}$	1	0	0	1
3	$B_{04}$	1	0	0	1
4	$B_{16}$	0	1	1	0

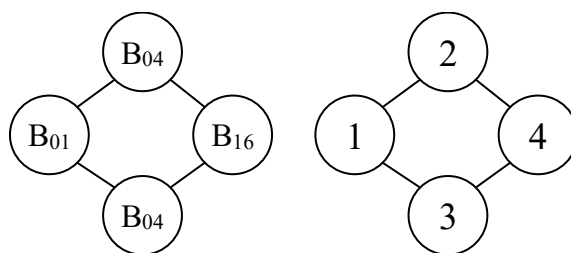
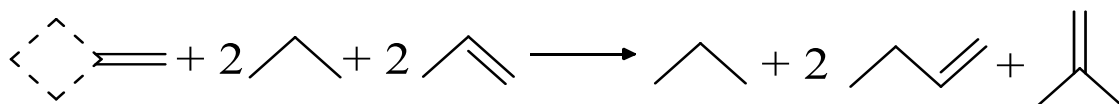


Рисунок 4.3 – Матрица смежности и граф

Во-вторых, необходимо подобрать соответствующие концевые группы для тех внутренних групп, между которыми произошел разрыв связи. Подробнее разберем на 15-ой ГДР, где произошел разрыв всех четырех связей между внутренними группами.



Вышеуказанная скелетная формула может быть не совсем понятной каждому, поэтому, для уточнения, на рисунке 4.4. приведено соответствие структурных и скелетных формул.

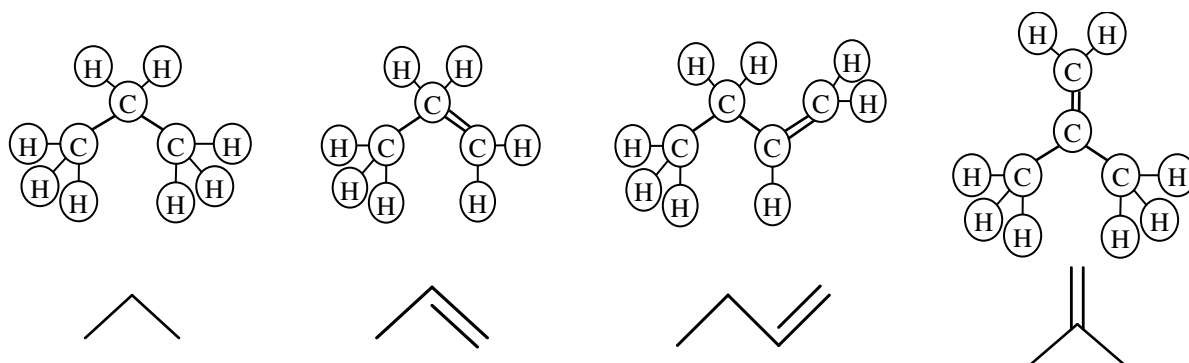


Рисунок 4.4 – Соответствие структурных и скелетных формул 15-ой гомодесмотической реакции молекулы метиленциклобутана

В-третьих, концевую группу программа выбирает на основании вида центрального атома внутренней группы, с которой был произведен разрыв. Единственно подходящими концевыми группами при построении гомодесмотических реакций молекулы метиленциклобутана стали группы  $K_{01}$  и  $K_{04}$ . Когда концевые группы подобраны, происходит расширение матрицы смежности для измененных графов. Расширенной матрицей смежности является матрица, полученная с помощью добавления строк и столбцов, соответствующих добавленным концевым группам видоизмененного графа. Модифицированный граф и расширенная матрица смежности для 15-ой гомодесмотической реакции представлены на рисунке 4.5.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		$V_{01}$	$V_{04}$	$V_{04}$	$V_{16}$	$K_{01}$	$K_{01}$	$K_{01}$	$K_{01}$	$K_{01}$	$K_{01}$	$K_{04}$	$K_{04}$
1	$V_{01}$	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0
2	$V_{04}$	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0
3	$V_{04}$	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1
4	$V_{16}$	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0
5	$K_{01}$	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	$K_{01}$	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	$K_{01}$	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	$K_{01}$	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	$K_{01}$	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
10	$K_{01}$	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
11	$K_{04}$	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	$K_{04}$	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0

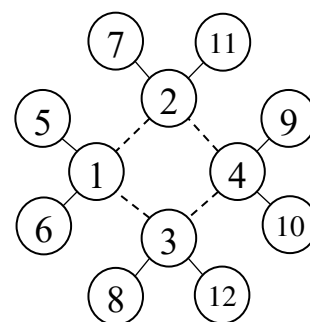


Рисунок 4.5 – Модифицированный граф и соответствующая расширенная матрица смежности

Далее требуется сформировать правые части для всех ГДР. Иначе говоря, требуется выделить в полученном графе подграфы (связные) или же из расширенной матрицы смежности выделить отдельные подматрицы, соответствующие подграфам. Разделение матрицы на подматрицы идентично появлению новых соединений – правых частей ГДР. Матрица разбивается на подматрицы с использованием алгоритма «на основе метода Depth-First Search (DFS)»[43]. Depth-First Search – это поиск в глубину, т.е. для каждой еще не пройденной вершины нужно найти все еще не пройденные смежные вершины, и, затем требуется для них поиск повторить.

Стратегия поиска в глубину заключается в том, что необходимо идти «вглубь» графа, который соответствует полученному новому соединению. Обходя граф в глубину метод DFS дает возможность определить вершины, достигаемые из выбранной. Механизм поиска базируется на рекурсивном методе, т.е. перебираются все ребра, которые могут исходить из рассматриваемой вершины. Если какое-то ребро направляется в вершину, ранее еще не рассмотренную, тогда будет запущен механизм уже от новой вершины, еще не рассмотренной, а после будет возврат и продолжение перебора ребер. Возврат будет осуществлен в случае, если в рассматриваемой вершине не останется таких ребер, которые будут вести в нерассмотренную вершину. Если такой механизм поиска в глубину пройден, но остались какие-то нерассмотренные вершины, тогда следует запустить поиск заново от одной из нерассмотренных вершин.

Рассмотрим данный механизм поиска на графе пятнадцатой ГДР, представленной на рисунке 4.5. Механизм поиска запускается со строки, которая соответствует вершине графа и состоит из следующих этапов:

1. Первоначально происходит проверка первой строки - вершины. По таблице из рисунка 4.5. мы можем видеть, что первая вершина – внутренняя группа  $B_{01}$  соединяется с 5 вершиной (в таблице «1» как показатель связи), а из 5 вершины есть ребро, которое приводит нас обратно в первую вершину. Таким образом мы возвращаемся в вершину номер один и проверяем другие

ребра, исходящие из данной вершины. Обнаружили, что из первой вершины существует ребро, приводящее нас в вершину 6 (в таблице «1»), а 6 вершина соединяется только с 1 вершиной. Проверяем снова и получаем, что из первой вершины ведут только два ребра, направленных к вершинам 5 и 6, т.е.  $1 \rightarrow 5$ ,  $5 \rightarrow 1$ ,  $1 \rightarrow 6$ ,  $6 \rightarrow 1$ . Следовательно, получена компонента связности модифицированного графа с вершинами 1, 5, 6.

2. На втором этапе идем по второй строке – вершине  $V_{04}$ . Из выбранной вершины также имеется 2 ребра, эти ребра приводят нас к вершинам 7 и 11 (концевые группы  $K_{01}$  и  $K_{04}$  соответственно). А вершины 7 и 11 в свою очередь соединяются лишь с вершиной номер два, т.е.  $2 \rightarrow 7$ ,  $7 \rightarrow 2$ ,  $2 \rightarrow 11$ ,  $11 \rightarrow 2$ . Это означает, что нами получена уже вторая компонента связности модифицированного графа вершинами которого являются 2, 7 и 11.

3. Следующим этапом мы рассмотрим третью строку - вершину  $V_{04}$ . Из этой вершины исходящие ребра приводят в вершины 8 и 12 ( $K_{01}$  и  $K_{04}$ ). Данные вершины соединяются только с 3 вершиной, т.е.  $3 \rightarrow 8$ ,  $8 \rightarrow 3$ ,  $3 \rightarrow 12$ ,  $12 \rightarrow 3$ . Итак третья компонента связности модифицированного графа с вершинами 3, 8, 12.

4. Последняя исследуемая строка 4 – вершина  $V_{16}$ . Из данной вершины исходящие ребра приводят в вершины 9 и 10 ( $K_{01}$  и  $K_{01}$ ). Вершины 9 и 10 соединяются только с 4 вершиной, т.е.  $4 \rightarrow 9$ ,  $9 \rightarrow 4$ ,  $4 \rightarrow 10$ ,  $10 \rightarrow 4$ . Получается четвертая компонента связности модифицированного графа с вершинами 4, 9, 10.

После окончания механизма поиска по вершине номер четыре – алгоритм по поиску компонент связности будет завершен, т.к. просмотрены все вершины графа.

Рассмотрим результат выполнения алгоритма на основе данного метода на примере матрицы смежности, которая была представлена на рисунке 4.5. По итогам выполнения алгоритма из модифицированного графа выделены четыре компоненты связности. Таким образом, получено четыре независимые подматрицы:  $V_{01}K_{01}K_{01}$ ;  $V_{04}K_{01}K_{04}$ ;  $V_{04}K_{01}K_{04}$ ;  $V_{16}K_{01}K_{01}$ , представленные на рисунке 4.6.

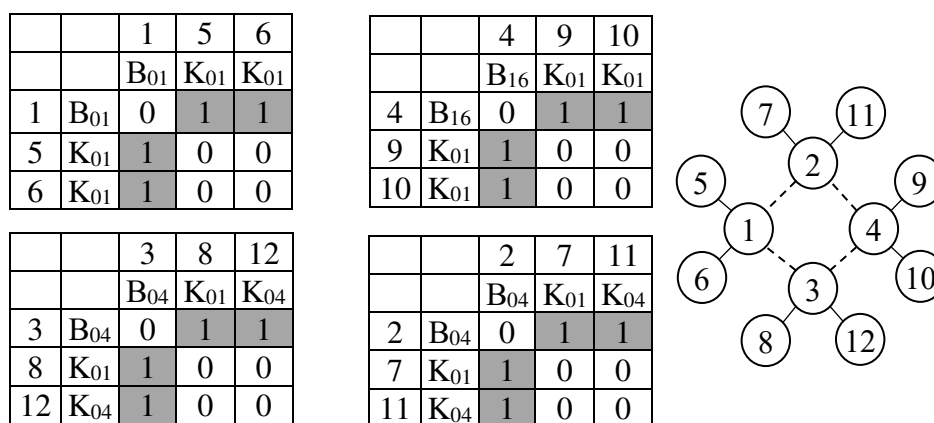


Рисунок 4.6 – Полученные независимые подматрицы смежности

Чтобы реализовать выбранный алгоритм Depth-First Search (DFS) необходимо использовать две процедуры:

1. **procedure** FindSubMatrix (r:integer; Kgr:mas4; matr\_new2:mas; {var Submatrix:mas3;} var vec\_gr:mas4);
2. **procedure** dfs (v,k,r:integer; matr\_new2:mas; var Ngr:mas2);

В соответствии со всеми возможными вариантами разрывов связей, указанных ранее на рисунке 4.2. получено 15 расширенных матриц. После идентификации концевых групп и наименований соединений получено 9 базисных гомодесмотических реакций. Расширенные матрицы, которые были получены, хранятся в переменной «tipe» массив. С помощью «local» переменной matr\_new2 в процедуру FindSubMatrix передается одна из этих матриц, а так как мы рассматриваем 15-ю гомодесмотическую реакцию, то ей соответствует матрица, представленная на рисунке 4.5. При этом Kgr – это аргумент, который передает информацию о групповом составе матрицы, а r – определяет количество групп. Для молекулы метилениклобутана Kgr содержит в себе следующие внутренние и концевые группы: B<sub>16</sub>, B<sub>04</sub>, B<sub>01</sub>, K<sub>01</sub>, K<sub>04</sub>. Итогом исполнения вышеописанной процедуры является информация о полученных подматрицах.

Процедура DFS действует рекурсивно, при каждом вызове процедуры, программа контролирует на связывание вершин и пометку о непосещении вершины. Если проверочное условие выполняется, тогда программа отмечает и запоминает пройденную вершину. Процедура функционирует вплоть до

того, пока выполнены указанные условия. Затем в **procedure FindSubMatrix** передается перечень вершин, которые образуют цепочку соединений.

На четвертом шаге на основании полученных подматриц и группового состава формируются правые части ГДР. Для исследуемого примера полученный список гомодесмотических реакций, представлен на рисунке 4.7.

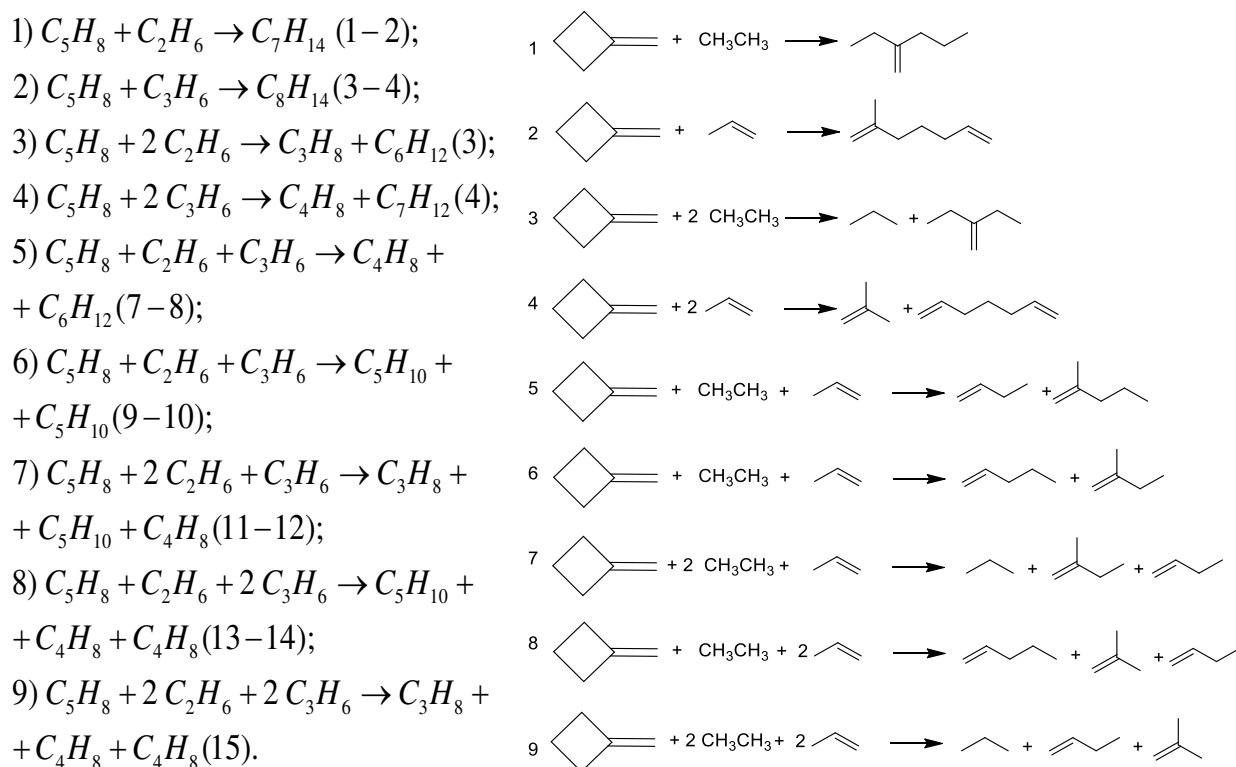


Рисунок 4.7 – Список гомодесмотических реакций

Последним шагом является формирование правых частей ГДР. Наша программа инициализирует сконвертированные гомодесмотические реакции, а именно определяет их названия, используя созданные нами базы данных [6, 46]. В случае отсутствия какого-либо соединения в базе данных, программа выводит это соединение в виде последовательности внутренних и концевых групп, например,  $V_{04}K_{01}K_{04}$ . После того, как получены все виды соединения в результате разрывов, программа выполняет расчет тепловых эффектов и энтальпий образования ГДР.

Для химического соединения метиленициклобутан программа может рассчитать все тепловые эффекты гомодесмотических реакций, однако не



сможет рассчитать энтальпии образования по всем ГДР, за отсутствием экспериментальных данных.

Предлагаемый подход определения базисного набора ГДР при помощи алгоритма DFS повышает надежность термодинамических оценок и проясняет термодинамическую картину широкого набора органических соединений [42, 43].

Установление опытным путем термодинамических величин может быть довольно затруднительным, требующим абсолютно подходящих условий для эксперимента и безусловно является дорогостоящей процедурой. Кроме того, как показывают расчеты, среди экспериментальных данных могут присутствовать недостоверные данные, ввиду какой-либо мельчайшей ошибки в процессе эксперимента.

Нами создано программное обеспечение для нахождения базиса гомодесмических реакций [47]. Позднее мы улучшили и доработали ПО для графического ввода химических соединений (приложение 7) [7].

Принцип работы программы осуществляется по представленному на рисунке 4.8 алгоритму, в виде блок-схемы [25, 27].

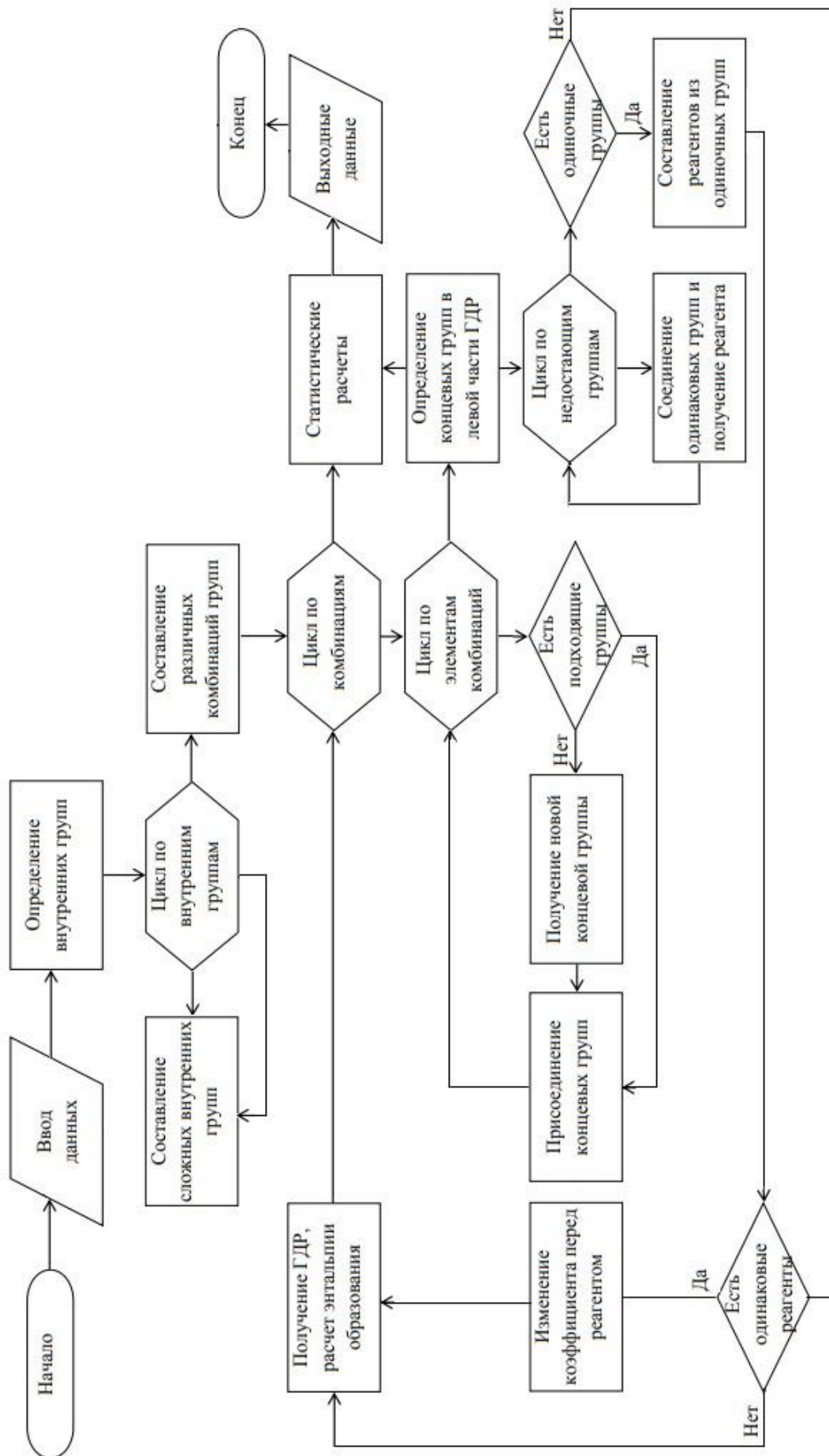


Рисунок 4.8 – Блок-схема работы программы

На первом этапе была реализована компьютерная программа [47] и база данных [46]. Мы разработали программное обеспечение [13, 17, 23, 24, 27], в котором происходит конструирование базиса ГДР для вычисления коэффициентов структуры (возможен графический ввод новых химических соединений), вид окна программного обеспечения представлен на рисунке 4.9 [47].

№ п/п	Формула	
1	i-Pr(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH + 2 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -> i-PrMe + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + EtOH	
H <sub>0</sub> , Хартри	-272.799598 + 2* -79.750770 -> -158.319819 + -119.034667 + -154.948721	ΔH <sub>0</sub> (1) = -5.4 кДж/моль
ΔH <sub>f0</sub> , кДж/моль	X + 2* -84.0 -> -134.2 + -104.7 + -234.7	ΔH <sub>f0</sub> (X, 1) = -300.2 кДж/моль
2	i-Pr(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -> i-PrMe + PrOH	
H <sub>0</sub> , Хартри	-272.799598 + -79.750770 -> -158.319819 + -194.232548	ΔH <sub>0</sub> (2) = -5.2 кДж/моль
ΔH <sub>f0</sub> , кДж/моль	X + -84.0 -> -134.2 + -255.2	ΔH <sub>f0</sub> (X, 2) = -300.2 кДж/моль
3	i-Pr(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -> EtOH + i-PrCH <sub>2</sub> Me	
H <sub>0</sub> , Хартри	-272.799598 + -79.750770 -> -154.948721 + -197.602079	ΔH <sub>0</sub> (3) = -1.1 кДж/моль
ΔH <sub>f0</sub> , кДж/моль	X + -84.0 -> -234.7 + -153.7	ΔH <sub>f0</sub> (X, 3) = -303.3 кДж/моль
	Среднее значение ΔH <sub>f0</sub> (X)	-301.2 кДж/моль
	Стандартное отклонение	1.8
	Эксперимент	-300.8 кДж/моль

Рисунок 4.9 – Программное обеспечение для конструирования базиса гомодесмотических реакций

Алгоритм был описан в наших статьях [16, 18].

Для проектирования базы данных (БД) используется система управления базами данных SQL, которая была описана нами в следующих статьях [42, 61, 62]. База данных состоит из таблиц: группы (GROUP), тип группы (GROUP\_TIP), соединения (SOED), атомы (atom), связи (SVYAZ), тип атома (atom\_tip), сложные атомы (atom\_slog). Остальные таблицы предназначены для взаимосвязей основных таблиц.

Таблица GROUP хранит информацию о внутренних и концевых группах и состоит из следующих полей: номер соединения (ID), индекс группы (indeks), формула (formula), тип группы (group\_tip), центральный атом группы (centr\_atom\_id). В поле group\_tip представлена информация о типе группы и записывается в виде 1 или 2, где 1 это концевая группа ( $K_{01}$ ,  $K_{02}$  и т.д.), 2 – это обозначение внутренней группы ( $B_{01}$ ,  $B_{02}$  и т.д.). Номер для поля group\_tip берется из таблицы GROUP\_TIP, которая состоит из полей: id, naimen. В поле naimen таблицы GROUP\_TIP указывается название типа группы: внутренняя или концевая. Между таблицами GROUP и GROUP\_TIP устанавливается связь один ко многим.

Поле centr\_atom\_id таблицы GROUP – это поле, в котором хранится информация о центральном атоме группы. В БД данная информация представлена в виде 2, 3, 4, .... К примеру, если центральным атомом является углерод C, то в БД записывается цифра 2, если кислород O, то 3 и т. д.

При отсутствии в базе данных необходимого химического соединения, в разработанной программе имеется возможность добавления этого соединения. Так же в программе предусмотрено добавление новой группы, новые виды химических связей, сложные атомы.

Таблица SOED\_GROUP состоит из полей: ID, soed\_id, group\_id, nomer\_pp и используется для реализации связи «многие ко многим» между таблицами SOED и GROUP. Значением поля soed\_id является номер соединения, который берется из таблицы SOED. В поле group\_id указываются номера внутренних и концевых групп из таблицы GROUP, входящих в данное соединение. В поле nomer\_pp введется нумерация указанных групп.

Таблица SOED\_METHOD в поле znach содержит информацию значений энтальпий для каждого соединения. Соединения в поле soed\_id представлены в виде собственного уникального номера. Значения энтальпий указываются двух видов – абсолютные энтальпии, полученные по методам: B3LYP/6-31G(d), G3. В поле method\_id указывается номер метода, т.е. значения энтальпии, полученные по методу B3LYP/6-31G(d) имеют номер 1, по методу

G3 номер 2. Обозначения всех атомов, входящих в соединения, хранятся в таблице АТОМ, которая состоит из полей: id, oboznach.

Для реализации связи «многие ко многим» между таблицами GROUP и АТОМ создана таблица GROUP\_АТОМ, которая состоит из полей: id, group\_id, atom\_id, valentnost, atom\_kol. В данную таблицу сводятся данные по валентности (поле valentnost) и количеству (поле atom\_kol) каждого атома, который входит в указанную группу. В поле group\_id указывается уникальный номер группы из таблицы GROUP, затем для данной группы в поле atom\_id указываются номера атомов из таблицы АТОМ, входящих в данную группу. Информация о видах химических связей между атомами представлена в таблице SVYAZ, которая состоит из двух полей: id, oboznach.

Сведения о видах связей и их количестве в группах представлены в таблице GROUP\_SVYAZ. Данная таблица так же предназначена для реализации связи многие ко многим между таблицами GROUP и SVYAZ и состоит из следующих полей: id, group\_id, svyaz\_id, svyaz\_kol. В поле group\_id указывается уникальный номер группы из таблицы GROUP, затем для данной группы в поле svyaz\_id поочередно указываются номера видов химических связей из таблицы SVYAZ, входящих в данную группу. А в поле svyaz\_kol вносится количество каждого вида химической связи для рассматриваемой группы.

Таблица АТОМ\_SLOG\_SOSTAV состоит из полей: id, atom\_slog\_id, atom\_id, atom\_kol. Данная таблица содержит данные о составе и количестве каждого атома таблицы АТОМ\_SLOG. Например, сложный атом C=O, стоящий под номером 5 (поле atom\_slog\_id), в таблице АТОМ\_SLOG состоит из атомов C и O идущие под номерами 2 и 3 соответственно (поле atom\_id) в таблице АТОМ, и в поле atom\_kol указывается количество каждого входящего простого атома.

Таблица SVYAZ\_АТОМ состоит из полей: id, atom\_slog\_id, svyaz\_id, atom\_kol. Данная таблица сводит информацию о том, какой атом (поле

atom\_slog\_id) входит в какой тип химической связи (поле svyaz\_id) и в каком количестве (поле atom\_kol).

Связь таблиц в базе данных можно увидеть на рисунке 4.10 [46].

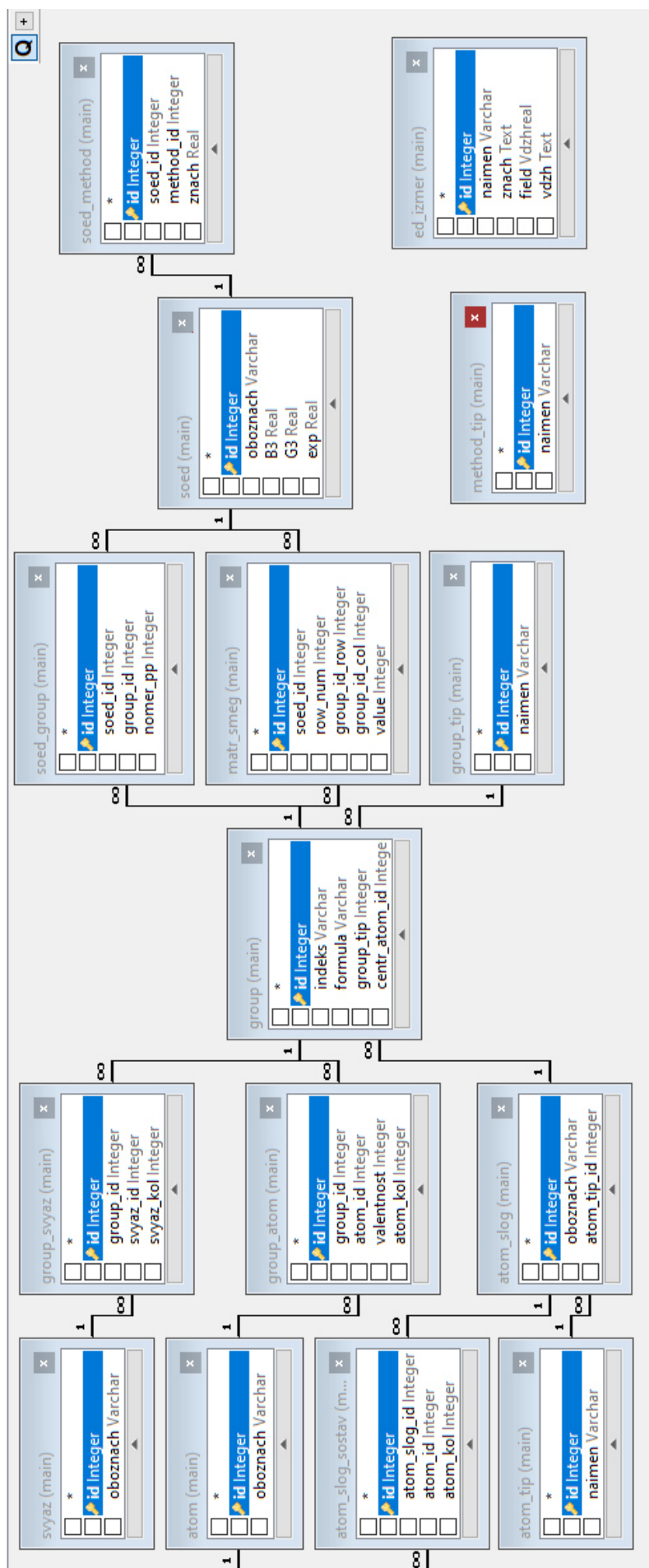


Рисунок 4.10 – Связь таблиц в базе данных

## 4.2 Описание и интерфейс разработанного программного обеспечения для конструирования гомодесмотических реакций

Разработанная программа позволяет пользователю добавлять новое исследуемое соединение. Для этого пользователю необходимо выбрать все внутренние и концевые группы, входящие в органическое соединение из выплывающего окна (рисунок 4.11).

Новое соединение

Введите обозначение соединения

Групповой состав

Выберите группу

Заполните матрицу смежности

	C-(C)(H)3 (K01)	C-(C)(H)3 (K01)	C-(C)(H)3 (K01)	C-(C)2(H)2 (B01)	C-(C)3(H) (B02)
C-(C)(H)3 (K01)	0	0	0	0	1
C-(C)(H)3 (K01)	0	0	0	0	1
C-(C)(H)3 (K01)	0	0	0	1	0
C-(C)2(H)2 (B01)	0	0	1	0	1
C-(C)3(H) (B02)	1	1	0	1	0

Рисунок 4.11 – Добавление нового органического соединения в программу

Далее нужно заполнить матрицу смежности групп в программе. Единица «1» – означает наличие связи между двумя группами. Ноль «0» – отсутствию связи. Матрица смежности групп симметрична относительно главной диагонали.

В программе также предусмотрена возможность введения новой внутренней или концевой группы при необходимости (рисунок 4.12). Пользователю необходимо ввести индекс, формулу группы, выбрать тип группы и центральный атом.



Добавление новой группы

Основные данные  
 Индекс: B27  
 Формула: C=C-(C)2;(C)(H)  
 Выберите тип: Внутренняя

Центральный атом  
 Выберите центральный атом: C=C

Атомарный состав  
 Выберите атом: H

	C=C	C	H
Кол-во атомов	1	3	1
Валентность	4	4	1

Связевой состав  
 Выберите связь: H-C=C

	C-C=C	H-C=C
Кол-во связей	3	1

Готово

Отменить Сохранить

Рисунок 4.12 – Окно для добавления внутренней или концевой группы

После ввода нового соединения необходимо ввести значения энтальпий для соединений (рисунок 4.13).

Значения энтальпий для соединения C5H12 - 2-Метилбутан

Методы:

- 1 - Экспериментальные значения энтальпии
- 2 - B3LYP/6-31G(d)
- 3 - G3
- 4 - M06-2X/cc-pVTZ

Введите значения

Метод	1	2	3	4
Значение				

Отменить Сохранить

Рисунок 4.13 – Ввод расчетных и экспериментальных данных нового соединения

При любом нажатии кнопки «сохранить» пользователь получает подтверждение внесенного изменения.

В конце выполнения программы получаем на выводе базис ГДР и независимые оценки стандартной энтальпии образования исследуемого органического соединения. Кроме того, рассчитывается среднее значение выходных результатов для создания, а также отклонение среднего и представляется экспериментальное значение сгенерированных значений. Все результаты отображаются в главном окне программы.

В ходе исследований было выяснено, что разработанное программное обеспечение для ациклических соединений будет работать некорректно в отношении циклических органических соединений.

В связи с этим было разработано новое программное обеспечение. Усовершенствование требовала программа и база данных (приложение 7). Связь таблиц в обновленной базе данных представлена на рисунке 4.14.

В новую базу данных добавлена таблица, хранящая информацию о введенных матриц смежностей каждого исследуемого соединения, заново внесены данные по каждому исследуемому соединению как ациклическому, так и циклическому.

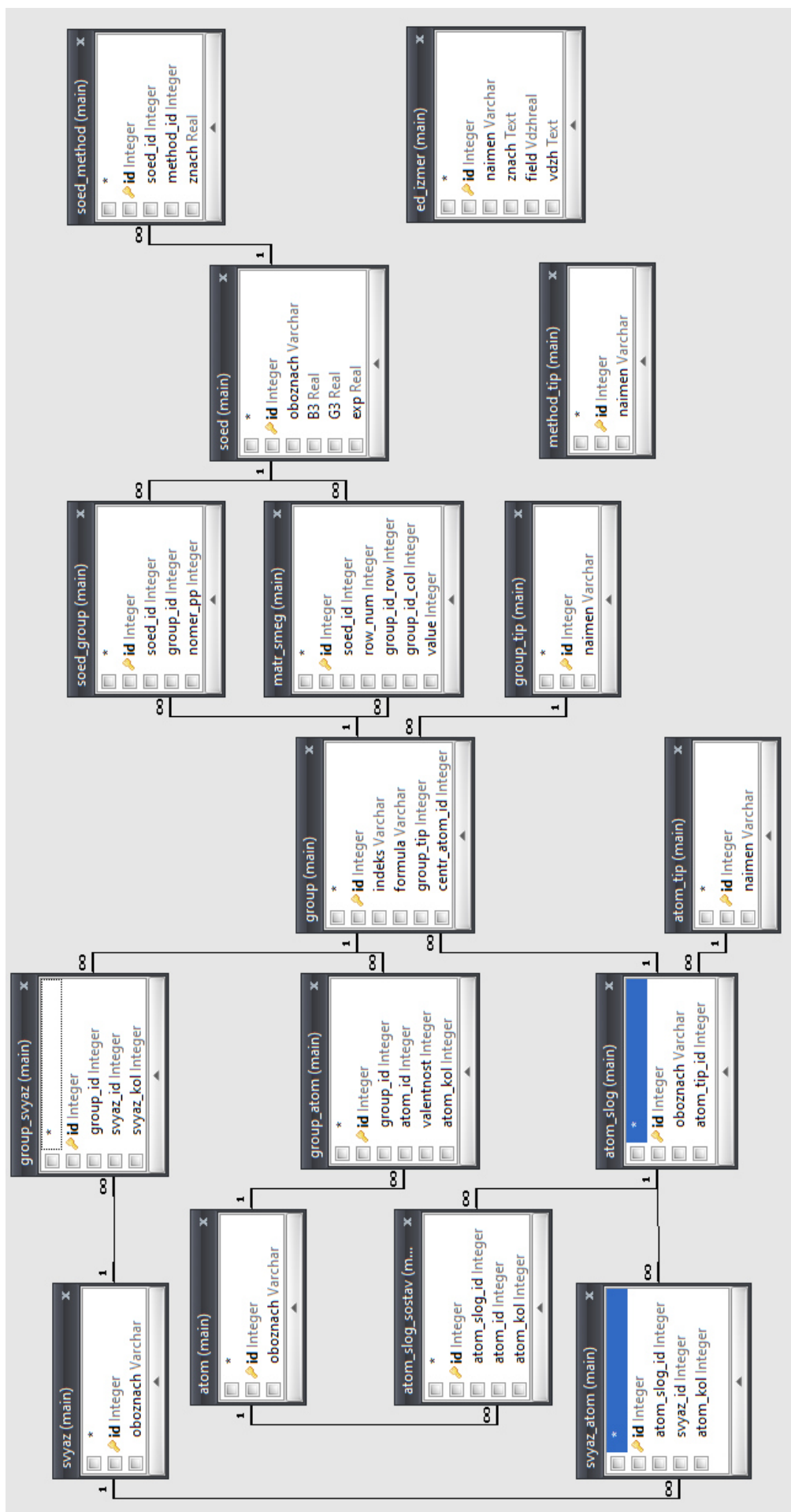


Рисунок 4.14 – Связь таблиц в обновленной базе данных

### 4.3 Компьютерное моделирование базиса гомодесмотических реакций для расчета стандартной энтальпии образования на классах органических соединений

В одной из наших работ отмечалось, что «репрезентативный набор ациклических и циклических органических соединений был проанализирован в разработанной программе»[25]. Гомодесмотический подход является надежным и позволяет выявлять ошибочные значения среди экспериментальных данных. Стандартные энтальпии образований исследуемых соединений и участников ГДР вычислены с помощью композитных квантово-химических методов G3 и G4.

#### Программная реализация расчета стандартной энтальпии образования ациклического органического соединения бутанамида

Расчеты проведены с применением гомодесмотического подхода, методами V3LYP/6-31G(d), G3 и G4 представлена на рисунках 4.15, 4.16 и 4.17 соответственно.

Определение базиса ГДР

Выберите соединение: PrCONH2    Рассчитать    Новое соединение

Выберите метод: V3LYP/6-31G(d)    Сохранить в отчет    Новый метод

Изменить значения энтальпий

Базис ГДР    Коэффициент пересчета: 1 Хартри = 2625.5000 кДж/моль

№ п/п	Формула	
1	PrCONH2 + C2H6 + MeCHO -> C3H8 + EtCHO + MeCONH2	
H0, Хартри	-287.700653 + -79.750770 + -153.769458 -> -119.034667 + -193.054545 + -209.132264	ΔH0(1) = -1.6 кДж/моль
ΔHf0, кДж/моль	X + -84.0 + -170.7 -> -104.7 + -188.7 + -238.3	ΔHf0(X, 1) = -275.4 кДж/моль
2	PrCONH2 + C2H6 -> C3H8 + EtCONH2	
H0, Хартри	-287.700653 + -79.750770 -> -119.034667 + -248.416828	ΔH0(2) = -0.2 кДж/моль
ΔHf0, кДж/моль	X + -84.0 -> -104.7 + -258.9	ΔHf0(X, 2) = -279.5 кДж/моль
3	PrCONH2 + MeCHO -> MeCONH2 + PrCHO	
H0, Хартри	-287.700653 + -153.769458 -> -209.132264 + -232.338210	ΔH0(3) = -1.0 кДж/моль
ΔHf0, кДж/моль	X + -170.7 -> -238.3 + -211.8	ΔHf0(X, 3) = -278.4 кДж/моль
	Среднее значение ΔHf0(X)	-277.8 кДж/моль
	Стандартное отклонение	2.1
	Эксперимент	-279.2 кДж/моль

Рисунок 4.15 – Расчет стандартной энтальпии образования молекулы бутанамида PrCONH<sub>2</sub> методом V3LYP/6-31G(d)

В результате среднее значение стандартной энтальпии образования бутанамида, полученное с помощью квантово-химического метода B3LYP/6-31G(d), равно -277,8 кДж/моль. Стандартное отклонение 2,1 кДж/моль. Экспериментальное значение по базе данных NIST [69] равно -279,2 кДж/моль.

Определение базиса ГДР

Выберите соединение: PrCONH2

Выберите метод: G3

**Базис ГДР** Коэффициент пересчета: 1 Хартри = 2625.5000 кДж/моль

№ п/п	Формула	
1	PrCONH2 + C2H6 + MeCHO -> C3H8 + EtCHO + MeCONH2	
H0, Хартри	-287.598647 + -79.718912 + -153.709879 -> -118.988320 + -192.979908 + -209.059136	$\Delta H_0(1) = 0.2$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + -84.0 + -170.7 -> -104.7 + -188.7 + -238.3	$\Delta H_f(X,1) = -277.2$ кДж/моль
2	PrCONH2 + C2H6 -> C3H8 + EtCONH2	
H0, Хартри	-287.598647 + -79.718912 -> -118.988320 + -248.329139	$\Delta H_0(2) = 0.3$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + -84.0 -> -104.7 + -258.9	$\Delta H_f(X,2) = -279.9$ кДж/моль
3	PrCONH2 + MeCHO -> MeCONH2 + PrCHO	
H0, Хартри	-287.598647 + -153.709879 -> -209.059136 + -232.249217	$\Delta H_0(3) = 0.5$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + -170.7 -> -238.3 + -211.8	$\Delta H_f(X,3) = -279.9$ кДж/моль
	Среднее значение $\Delta H_f(X)$	-279.0 кДж/моль
	Стандартное отклонение	1.5
	Эксперимент	-279.2 кДж/моль

Рисунок 4.16 – Расчет стандартной энтальпии образования молекулы бутанамида PrCONH<sub>2</sub> методом G3

Определение базиса ГДР

Выберите соединение: PrCONH2

Выберите метод: G4

**Базис ГДР** Коэффициент пересчета: 1 Хартри = 2625.5000 кДж/моль

№ п/п	Формула	
1	PrCONH2 + C2H6 + MeCHO -> C3H8 + EtCHO + MeCONH2	
H0, Хартри	-287.651537 + -79.733661 + -153.738934 -> -119.010256 + -193.015960 + -209.098040	$\Delta H_0(1) = -0.3$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + -84.0 + -170.7 -> -104.7 + -188.7 + -238.3	$\Delta H_f(X,1) = -276.7$ кДж/моль
2	PrCONH2 + C2H6 -> C3H8 + EtCONH2	
H0, Хартри	-287.651537 + -79.733661 -> -119.010256 + -248.374874	$\Delta H_0(2) = 0.2$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + -84.0 -> -104.7 + -258.9	$\Delta H_f(X,2) = -279.8$ кДж/моль
3	PrCONH2 + MeCHO -> MeCONH2 + PrCHO	
H0, Хартри	-287.651537 + -153.738934 -> -209.098040 + -232.292379	$\Delta H_0(3) = 0.1$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + -170.7 -> -238.3 + -211.8	$\Delta H_f(X,3) = -279.5$ кДж/моль
	Среднее значение $\Delta H_f(X)$	-278.7 кДж/моль
	Стандартное отклонение	1.7
	Эксперимент	-279.2 кДж/моль

Рисунок 4.17 – Расчет стандартной энтальпии образования молекулы бутанамида PrCONH<sub>2</sub> методом G4

Из рисунка 4.16 следует, что среднее значение стандартной энтальпии образования бутанамида, полученное с помощью квантово-химического метода G3, равно -279,0 кДж/моль. Стандартное отклонение 1,5 кДж/моль. Экспериментально значение по базе данных NIST [69] равно -279,2 кДж/моль.

Как видно из рисунка 4.17, среднее значение стандартной энтальпии образования бутанамида, полученное с помощью квантово-химического метода G4, равно -278,7 кДж/моль. Стандартное отклонение 1,7 кДж/моль. Экспериментально значение по базе данных NIST [69] равно -279,2 кДж/моль.

Подводя итоги, при расчете стандартной энтальпии образования ациклических соединений квантово-химический метод имеет не принципиальное значение, т.к. все стандартные отклонения меньше 1 ккал/моль, а это соответствует термодинамической точности расчетов.

### Программная реализация расчета стандартной энтальпии образования ациклического органического соединения бутанола

Расчеты проведены с применением гомодесмотического подхода, методом G3 представлена на рисунке 4.18.

Определение базиса ГДР

Выберите соединение: BuOH

Выберите метод: G3

Базис ГДР Коэффициент пересчета: 1 Хартри = 2625.5000 кДж/моль

№ п/п	Формула	
1	BuOH + 2C2H6 -> 2C3H8 + EtOH	
H0, Хартри	-233.438077 + 2*-79.718912 -> 2*-118.988320 + -154.899269	$\Delta H_0(1) = 0.0$ кДж/моль
$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	X + 2*-84.0 -> 2*-104.7 + -234.0	$\Delta H_f^0(X, 1) = -275.4$ кДж/моль
2	BuOH + C2H6 -> C3H8 + PrOH	
H0, Хартри	-233.438077 + -79.718912 -> -118.988320 + -194.168543	$\Delta H_0(2) = 0.3$ кДж/моль
$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	X + -84.0 -> -104.7 + -256.0	$\Delta H_f^0(X, 2) = -277.0$ кДж/моль
3	BuOH + C2H6 -> EtOH + C4H10	
H0, Хартри	-233.438077 + -79.718912 -> -154.899269 + -158.257936	$\Delta H_0(3) = -0.6$ кДж/моль
$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	X + -84.0 -> -234.0 + -125.6	$\Delta H_f^0(X, 3) = -275.0$ кДж/моль
	Среднее значение $\Delta H_f^0(X)$	-275.8 кДж/моль
	Стандартное отклонение	1.1
	Эксперимент	-277.0 кДж/моль

Рисунок 4.18 – Расчет стандартной энтальпии образования молекулы бутанола BuOH методом G3

Из рисунка 4.18 следует, что среднее значение стандартной энтальпии образования бутанола, полученное с помощью квантово-химического метода G3, равно -275,8 кДж/моль. Стандартное отклонение 1,1 кДж/моль. Экспериментальное «значение стандартной энтальпии образования бутанола по базе данных NIST»[69] равно -277,0 кДж/моль.

### Программная реализация расчета стандартной энтальпии образования ациклического органического соединения метиленпентана

Расчеты проведены с применением гомодесмотического подхода, методом G3 представлена на рисунке 4.19.

Определение базиса ГДР

Выберите соединение: Et2C=CH2    Рассчитать    Новое соединение

Выберите метод: G3    Сохранить в отчет    Новый метод

Изменить значения энтальпий

Базис ГДР    Коэффициент пересчета: 1 Хартри = 2625.5000 кДж/моль

№ п/п	Формула	
1	Et2C=CH2 + 2 MeCH=CH2 -> 2 EtCH=CH2 + Me2C=CH2	
Н0, Хартри	-235.589929 + 2* -117.777073 -> 2 -157.046169 + -157.052525	ΔН0(1) = -2.1 кДж/моль
ΔНf0, кДж/моль	X + 2* 20.4 -> 2 -0.6 + -17.9	ΔНf0(X, 1) = -57.9 кДж/моль
2	Et2C=CH2 + MeCH=CH2 -> EtCH=CH2 + EtMeC=CH2	
Н0, Хартри	-235.589929 + -117.777073 -> -157.046169 + -196.321004	ΔН0(2) = -0.4 кДж/моль
ΔНf0, кДж/моль	X + 20.4 -> -0.6 + -35.1	ΔНf0(X, 2) = -55.7 кДж/моль
	Среднее значение ΔНf0(X)	-56.8 кДж/моль
	Стандартное отклонение	1.6
	Эксперимент	-56.1 кДж/моль

Рисунок 4.19 – Расчеты метиленпентана Et<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> методом G3

Как видно из рисунка 4.19, среднее значение стандартной энтальпии образования метиленпентана, полученное с помощью квантово-химического метода G3, равно -56,8 кДж/моль. Стандартное отклонение 1,6 кДж/моль. Экспериментальное «значение стандартной энтальпии образования метиленпентана по базе данных NIST»[69] равно -56,1 кДж/моль.



## Программная реализация расчета стандартной энтальпии образования циклического органического соединения оксетана

Расчеты проведены с применением гомодесмотического подхода, методом G3 представлена на рисунке 4.20.

Определение базиса ГДР

Выберите соединение:

Выберите метод:

Базис ГДР Коэффициент пересчета: 1 Хартри = 2625.5000 кДж/моль

№ п/п	Формула	
1	С3Н6О - Оксетан + С2Н6 -> С5Н12О	
Н0, Хартри	-192.938516 + -79.718912 -> -272.699426	ΔН0(1) = -110.3 кДж/моль
ΔНf0, кДж/моль	X + -84.0 -> -272.2	ΔНf0(X,1) = -77.9 кДж/моль
2	С3Н6О - Оксетан + MeOH -> С4Н10О2 - Триметиленгликоль	
Н0, Хартри	-192.938516 + -115.624924 -> -308.603505	ΔН0(2) = -105.2 кДж/моль
ΔНf0, кДж/моль	X + -201.0 ->	ΔНf0(X,2) = -73.6 кДж/моль
3	С3Н6О - Оксетан + 2 С2Н6 -> С4Н10О - Этиловый эфир + С3Н8	
Н0, Хартри	-192.938516 + 2* -79.718912 -> -233.430140 + -118.988320	ΔН0(3) = -110.6 кДж/моль
ΔНf0, кДж/моль	X + 2* -84.0 -> -252.7 + -104.7	ΔНf0(X,3) = -78.8 кДж/моль
4	С3Н6О - Оксетан + С2Н6 + MeOH -> С2Н6О - Этанол + С4Н10О - Метил пропиловый эфир	
Н0, Хартри	-192.938516 + -79.718912 + -115.624924 -> -154.899269 + -233.424615	ΔН0(4) = -109.0 кДж/моль
ΔНf0, кДж/моль	X + -84.0 + -201.0 -> -234.0 + -238.0	ΔНf0(X,4) = -74.0 кДж/моль
5	С3Н6О - Оксетан + С2Н6 + MeOH -> С3Н8О - Метоксиэтан + С3Н8О - 1-Пропанол	
Н0, Хартри	-192.938516 + -79.718912 + -115.624924 -> -194.155384 + -194.168543	ΔН0(5) = -109.2 кДж/моль
ΔНf0, кДж/моль	X + -84.0 + -201.0 -> -216.4 + -256.0	ΔНf0(X,5) = -74.2 кДж/моль
6	С3Н6О - Оксетан + 2 MeOH -> С3Н8О2 - 1,3-пропандиол + С2Н6О - Диметиловый эфир	
Н0, Хартри	-192.938516 + 2* -115.624924 -> -269.347614 + -154.880583	ΔН0(6) = -104.6 кДж/моль
ΔНf0, кДж/моль	X + 2* -201.0 -> -408.4 + -184.1	ΔНf0(X,6) = -77.9 кДж/моль
7	С3Н6О - Оксетан + 2 С2Н6 + MeOH -> С3Н8О - Метоксиэтан + С2Н6О - Этанол + С3Н8	
Н0, Хартри	-192.938516 + 2* -79.718912 + -115.624924 -> -194.155384 + -154.899269 + -118.988320	ΔН0(7) = -109.5 кДж/моль
ΔНf0, кДж/моль	X + 2* -84.0 + -201.0 -> -216.4 + -234.0 + -104.7	ΔНf0(X,7) = -72.6 кДж/моль
8	С3Н6О - Оксетан + С2Н6 + 2 MeOH -> С2Н6О - Диметиловый эфир + С3Н8О - 1-Пропанол + С2Н6О - Этанол	
Н0, Хартри	-192.938516 + -79.718912 + 2* -115.624924 -> -154.880583 + -194.168543 + -154.899269	ΔН0(8) = -108.0 кДж/моль
ΔНf0, кДж/моль	X + -84.0 + 2* -201.0 -> -184.1 + -256.0 + -234.0	ΔНf0(X,8) = -72.1 кДж/моль
9	С3Н6О - Оксетан + 2 С2Н6 + 2 MeOH -> С2Н6О - Диметиловый эфир + 2 С2Н6О - Этанол + С3Н8	
Н0, Хартри	-192.938516 + 2* -79.718912 + 2* -115.624924 -> -154.880583 + 2* -154.899269 + -118.988320	ΔН0(9) = -108.3 кДж/моль
ΔНf0, кДж/моль	X + 2* -84.0 + 2* -201.0 -> -184.1 + 2* -234.0 + -104.7	ΔНf0(X,9) = -70.5 кДж/моль
	Среднее значение ΔНf0(X)	-74.6 кДж/моль
	Стандартное отклонение	2.9
	Эксперимент	-80.5 кДж/моль

Рисунок 4.20 – Расчет стандартной энтальпии образования молекулы оксетана С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub>О методом G3

Из данных рисунка 4.20 следует, что среднее значение стандартной энтальпии образования оксетана, полученное с помощью квантово-химического метода G3, равно -74,6 кДж/моль. Стандартное отклонение 2,9



кДж/моль или 0,69 ккал/моль. Экспериментальное «значение стандартной энтальпии образования оксетана по базе данных NIST»[69] равно -80,5 кДж/моль.

## Программная реализация расчета стандартной энтальпии образования циклического органического соединения 1,4-диоксана

Расчеты проведены с применением гомодесмотического подхода, методом G3 представлена на рисунках 4.21 и 4.22.

Определение базиса ГДР

Выберите соединение: C4H8O2 - 1,4-Диоксан    Рассчитать    Новое соединение

Выберите метод: G3    Сохранить в отчет    Новый метод

Изменить матрицу смежности    Изменить значения энтальпий

Базис ГДР    Коэффициент пересчета: 1 Хартри = 2625.5000 кДж/моль

№ г/п	Формула	
1	C4H8O2 - 1,4-Диоксан + C2H6 -> C6H14O2 - 1,2-диэтоксиэтан	
H0, Хартри	-307.414601 + -79.718910 -> -387.138756	$\Delta H_0(1) = -13.8$ кДж/моль
$\Delta H_0$ , кДж/моль	X + -84.0 -> -410.3	$\Delta H_0(X,1) = -303.4$ кДж/моль
2	C4H8O2 - 1,4-Диоксан + MeOH -> C5H12O3 - 2-метоксиэтоксиэтанол	
H0, Хартри	-307.414601 + -115.624925 -> -423.046323	$\Delta H_0(2) = -17.8$ кДж/моль
$\Delta H_0$ , кДж/моль	X + -205.0 -> -670.3	$\Delta H_0(X,2) = -302.9$ кДж/моль
3	C4H8O2 - 1,4-Диоксан + C2H6 + MeOH -> C5H12O2 - 1-этокси-2-метоксиэтан + C2H6O - Этанол	
H0, Хартри	-307.414601 + -79.718910 + -115.624925 -> -347.863850 + -154.899269	$\Delta H_0(3) = -12.3$ кДж/моль
$\Delta H_0$ , кДж/моль	X + -84.0 + -205.0 -> -374.8 + -234.0	$\Delta H_0(X,3) = -302.2$ кДж/моль
4	C4H8O2 - 1,4-Диоксан + 2 C2H6 -> 2 C4H10O - Этиловый эфир	
H0, Хартри	-307.414601 + 2* -79.718910 -> 2* -233.430140	$\Delta H_0(4) = -20.6$ кДж/моль
$\Delta H_0$ , кДж/моль	X + 2* -84.0 -> 2* -252.7	$\Delta H_0(X,4) = -302.2$ кДж/моль
5	C4H8O2 - 1,4-Диоксан + C2H6 + MeOH -> C4H10O2 - 2-этоксиэтанол + C3H8O - Метоксиэтан	
H0, Хартри	-307.414601 + -79.718910 + -115.624925 -> -308.607456 + -194.155384	$\Delta H_0(5) = -11.6$ кДж/моль
$\Delta H_0$ , кДж/моль	X + -84.0 + -205.0 -> -391.9 + -216.4	$\Delta H_0(X,5) = -303.2$ кДж/моль
6	C4H8O2 - 1,4-Диоксан + 2 MeOH -> C4H10O2 - 1,2-диметоксиэтан + C2H6O2 - 1,2-этандиол	
H0, Хартри	-307.414601 + 2* -115.624925 -> -308.588944 + -230.081159	$\Delta H_0(6) = -14.8$ кДж/моль
$\Delta H_0$ , кДж/моль	X + 2* -205.0 -> -342.8 + -394.4	$\Delta H_0(X,6) = -306.0$ кДж/моль
7	C4H8O2 - 1,4-Диоксан + 2 MeOH -> C4H10O3 - 2,2-оксис-этанол + C2H6O - Диметиловый эфир	
H0, Хартри	-307.414601 + 2* -115.624925 -> -383.794325 + -154.880583	$\Delta H_0(7) = -27.5$ кДж/моль
$\Delta H_0$ , кДж/моль	X + 2* -205.0 -> -628.5 + -184.1	$\Delta H_0(X,7) = -301.5$ кДж/моль
8	C4H8O2 - 1,4-Диоксан + 2 MeOH -> 2 C3H8O2 - 2-метоксиэтанол	
H0, Хартри	-307.414601 + 2* -115.624925 -> 2* -269.337659	$\Delta H_0(8) = -28.5$ кДж/моль
$\Delta H_0$ , кДж/моль	X + 2* -205.0 -> 2* -376.9	$\Delta H_0(X,8) = -301.5$ кДж/моль
9	C4H8O2 - 1,4-Диоксан + C2H6 + 2 MeOH -> C4H10O2 - 1,2-диметоксиэтан + 2 C2H6O - Этанол	
H0, Хартри	-307.414601 + -79.718910 + 2* -115.624925 -> -308.588944 + 2* -154.899269	$\Delta H_0(9) = -10.8$ кДж/моль
$\Delta H_0$ , кДж/моль	X + -84.0 + 2* -205.0 -> -342.8 + 2* -234.0	$\Delta H_0(X,9) = -306.0$ кДж/моль
10	C4H8O2 - 1,4-Диоксан + 2 C2H6 + MeOH -> C3H8O - Метоксиэтан + C2H6O - Этанол + C4H10O - Этиловый эфир	
H0, Хартри	-307.414601 + 2* -79.718910 + -115.624925 -> -194.155384 + -154.899269 + -233.430140	$\Delta H_0(10) = -19.6$ кДж/моль
$\Delta H_0$ , кДж/моль	X + 2* -84.0 + -205.0 -> -216.4 + -234.0 + -252.7	$\Delta H_0(X,10) = -310.5$ кДж/моль
11	C4H8O2 - 1,4-Диоксан + C2H6 + 2 MeOH -> C4H10O2 - 2-этоксиэтанол + C2H6O - Диметиловый эфир + C2H6O - Этанол	
H0, Хартри	-307.414601 + -79.718910 + 2* -115.624925 -> -308.607456 + -154.880583 + -154.899269	$\Delta H_0(11) = -10.4$ кДж/моль
$\Delta H_0$ , кДж/моль	X + -84.0 + 2* -205.0 -> -391.9 + -184.1 + -234.0	$\Delta H_0(X,11) = -301.1$ кДж/моль

Рисунок 4.21 – Расчет стандартной энтальпии образования молекулы 1,4-диоксана C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O методом G3 (с 1 по 11 ГДР)

12	С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub> О <sub>2</sub> - 1,4-Диоксан + С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> + 2 MeOH -> С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> О <sub>2</sub> - 2-метокси-этанол + С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> О - Метоксиэтан + С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О - Этанол		
Н <sub>0</sub> , Хартри	-307.414601 + -79.718910 + 2* -115.624925 -> -269.337659 + -194.155384 + -154.899269		ΔН <sub>0</sub> (12) = -23.5 кДж/моль
ΔН <sub>Г</sub> , кДж/моль	X + -84.0 + 2* -205.0 -> -376.9 + -216.4 + -234.0		ΔН <sub>Г</sub> (X, 12) = -302.9 кДж/моль
13	С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub> О <sub>2</sub> - 1,4-Диоксан + С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> + 2 MeOH -> С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О <sub>2</sub> -1,2-этандиол + 2 С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> О - Метоксиэтан		
Н <sub>0</sub> , Хартри	-307.414601 + -79.718910 + 2* -115.624925 -> -230.081159 + 2* -194.155384		ΔН <sub>0</sub> (13) = -22.5 кДж/моль
ΔН <sub>Г</sub> , кДж/моль	X + -84.0 + 2* -205.0 -> -394.4 + 2* -216.4		ΔН <sub>Г</sub> (X, 13) = -304.3 кДж/моль
14	С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub> О <sub>2</sub> - 1,4-Диоксан + 3 MeOH -> С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> О <sub>2</sub> - 2-метокси-этанол + С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О <sub>2</sub> -1,2-этандиол + С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О - Диметилловый эфир		
Н <sub>0</sub> , Хартри	-307.414601 + 3* -115.624925 -> -269.337659 + -230.081159 + -154.880583		ΔН <sub>0</sub> (14) = -26.3 кДж/моль
ΔН <sub>Г</sub> , кДж/моль	X + 3* -205.0 -> -376.9 + -394.4 + -184.1		ΔН <sub>Г</sub> (X, 14) = -300.8 кДж/моль
15	С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub> О <sub>2</sub> - 1,4-Диоксан + 2 С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> + 2 MeOH -> 2 С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> О - Метоксиэтан + 2 С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О - Этанол		
Н <sub>0</sub> , Хартри	-307.414601 + 2* -79.718910 + 2* -115.624925 -> 2* -194.155384 + 2* -154.899269		ΔН <sub>0</sub> (15) = -18.5 кДж/моль
ΔН <sub>Г</sub> , кДж/моль	X + 2* -84.0 + 2* -205.0 -> 2* -216.4 + 2* -234.0		ΔН <sub>Г</sub> (X, 15) = -304.3 кДж/моль
16	С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub> О <sub>2</sub> - 1,4-Диоксан + С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> + 3 MeOH -> С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> О <sub>2</sub> - 2-метокси-этанол + С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О - Диметилловый эфир + 2 С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О - Этанол		
Н <sub>0</sub> , Хартри	-307.414601 + -79.718910 + 3* -115.624925 -> -269.337659 + -154.880583 + 2* -154.899269		ΔН <sub>0</sub> (16) = -21.3 кДж/моль
ΔН <sub>Г</sub> , кДж/моль	X + -84.0 + 3* -205.0 -> -376.9 + -184.1 + 2* -234.0		ΔН <sub>Г</sub> (X, 16) = -307.4 кДж/моль
17	С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub> О <sub>2</sub> - 1,4-Диоксан + 2 С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> + 2 MeOH -> С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О - Диметилловый эфир + 2 С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О - Этанол + С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> О - Этиловый эфир		
Н <sub>0</sub> , Хартри	-307.414601 + 2* -79.718910 + 2* -115.624925 -> -154.880583 + 2* -154.899269 + -233.430140		ΔН <sub>0</sub> (17) = -18.4 кДж/моль
ΔН <sub>Г</sub> , кДж/моль	X + 2* -84.0 + 2* -205.0 -> -184.1 + 2* -234.0 + -252.7		ΔН <sub>Г</sub> (X, 17) = -308.4 кДж/моль
18	С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub> О <sub>2</sub> - 1,4-Диоксан + С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> + 3 MeOH -> С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О <sub>2</sub> -1,2-этандиол + С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О - Диметилловый эфир + С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> О - Метоксиэтан + С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О - Этанол		
Н <sub>0</sub> , Хартри	-307.414601 + -79.718910 + 3* -115.624925 -> -230.081159 + -154.880583 + -194.155384 + -154.899269		ΔН <sub>0</sub> (18) = -22.3 кДж/моль
ΔН <sub>Г</sub> , кДж/моль	X + -84.0 + 3* -205.0 -> -394.4 + -184.1 + -216.4 + -234.0		ΔН <sub>Г</sub> (X, 18) = -300.8 кДж/моль
19	С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub> О <sub>2</sub> - 1,4-Диоксан + 4 MeOH -> 2 С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О <sub>2</sub> -1,2-этандиол + 2 С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О - Диметилловый эфир		
Н <sub>0</sub> , Хартри	-307.414601 + 4* -115.624925 -> 2* -230.081159 + 2* -154.880583		ΔН <sub>0</sub> (19) = -24.1 кДж/моль
ΔН <sub>Г</sub> , кДж/моль	X + 4* -205.0 -> 2* -394.4 + 2* -184.1		ΔН <sub>Г</sub> (X, 19) = -300.1 кДж/моль
20	С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub> О <sub>2</sub> - 1,4-Диоксан + 2 С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> + 3 MeOH -> С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О - Диметилловый эфир + С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> О - Метоксиэтан + 3 С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О - Этанол		
Н <sub>0</sub> , Хартри	-307.414601 + 2* -79.718910 + 3* -115.624925 -> -154.880583 + -194.155384 + 3* -154.899269		ΔН <sub>0</sub> (20) = -17.3 кДж/моль
ΔН <sub>Г</sub> , кДж/моль	X + 2* -84.0 + 3* -205.0 -> -184.1 + -216.4 + 3* -234.0		ΔН <sub>Г</sub> (X, 20) = -302.2 кДж/моль
21	С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub> О <sub>2</sub> - 1,4-Диоксан + С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> + 4 MeOH -> С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О <sub>2</sub> -1,2-этандиол + 2 С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О - Диметилловый эфир + 2 С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О - Этанол		
Н <sub>0</sub> , Хартри	-307.414601 + -79.718910 + 4* -115.624925 -> -230.081159 + 2* -154.880583 + 2* -154.899269		ΔН <sub>0</sub> (21) = -20.1 кДж/моль
ΔН <sub>Г</sub> , кДж/моль	X + -84.0 + 4* -205.0 -> -394.4 + 2* -184.1 + 2* -234.0		ΔН <sub>Г</sub> (X, 21) = -300.1 кДж/моль
22	С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub> О <sub>2</sub> - 1,4-Диоксан + 2 С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> + 4 MeOH -> 2 С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О - Диметилловый эфир + 4 С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О - Этанол		
Н <sub>0</sub> , Хартри	-307.414601 + 2* -79.718910 + 4* -115.624925 -> 2* -154.880583 + 4* -154.899269		ΔН <sub>0</sub> (22) = -16.1 кДж/моль
ΔН <sub>Г</sub> , кДж/моль	X + 2* -84.0 + 4* -205.0 -> 2* -184.1 + 4* -234.0		ΔН <sub>Г</sub> (X, 22) = -300.1 кДж/моль
	Среднее значение ΔН <sub>Г</sub> (X)		-302.6 кДж/моль
	Стандартное отклонение		2.0
	Эксперимент		-315.3 кДж/моль

Рисунок 4.22 – Расчет стандартной энтальпии образования молекулы 1,4-диоксана С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub>О<sub>2</sub> методом G3 (с 12 по 22 ГДР)

Среднее значение стандартной энтальпии образования 1,4-диоксана, полученное с помощью композитного квантово-химического метода G3, равно -302,6 кДж/моль. Стандартное отклонение 2,0 кДж/моль или 0,48 ккал/моль.

## Программная реализация расчета стандартной энтальпии образования циклического органического соединения пирролидина

Расчеты проведены с применением гомодесмотического подхода, методом G3 представлена на рисунках 4.23 и 4.24.

Определение базиса ГДР — □ >

Выберите соединение:

Выберите метод:

**Базис ГДР** Коэффициент пересчета: 1 Хартри =

№ п/п	Формула	
1	C4H9N - Пирролидин + C2H6 -> C6H15N - N-пропил-1-пропанамин	
H0, Хартри	-212.369973 + -79.718910 -> -292.099820	$\Delta H_0(1) = -28.7$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + -84.0 -> -116.5	$\Delta H_f(X,1) = -1.5$ кДж/моль
2	C4H9N - Пирролидин + C2H6 -> C6H15N - N-этил-1-бутанамин	
H0, Хартри	-212.369973 + -79.718910 -> -292.099943	$\Delta H_0(2) = -29.0$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + -84.0 -> -133.1	$\Delta H_f(X,2) = -2.3$ кДж/моль
3	C4H9N - Пирролидин + MeNH2 -> C5H14N2	
H0, Хартри	-212.369973 + -95.755732 -> -308.136513	$\Delta H_0(3) = -28.4$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + -23.5 -> -65.5	$\Delta H_f(X,3) = -2.1$ кДж/моль
4	C4H9N - Пирролидин + 2 C2H6 -> C5H13N - N-этил-1-пропанамин + C3H8	
H0, Хартри	-212.369973 + 2* -79.718910 -> -252.830376 + -118.988316	$\Delta H_0(4) = -28.6$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + 2* -84.0 -> -109.5 + -104.7	$\Delta H_f(X,4) = -1.7$ кДж/моль
5	C4H9N - Пирролидин + C2H6 + MeNH2 -> C4H11N + C3H9N - Пропиламин	
H0, Хартри	-212.369973 + -79.718910 + -95.755732 -> -213.557698 + -174.297574	$\Delta H_0(5) = -28.0$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + -84.0 + -23.5 -> -71.6 + -69.9	$\Delta H_f(X,5) = -0.9$ кДж/моль
6	C4H9N - Пирролидин + 2 C2H6 -> C5H13N - N-этил-этанамин + C4H10	
H0, Хартри	-212.369973 + 2* -79.718910 -> -213.560934 + -158.257940	$\Delta H_0(6) = -29.1$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + 2* -84.0 -> -99.8 + -125.6	$\Delta H_f(X,6) = -1.7$ кДж/моль
7	C4H9N - Пирролидин + C2H6 + MeNH2 -> C5H13N - N-метил-1-бутанамин + C2H7N - Этиламин	
H0, Хартри	-212.369973 + -79.718910 + -95.755732 -> -252.827231 + -135.028075	$\Delta H_0(7) = -28.1$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + -84.0 + -23.5 -> -108.3 + -57.7	$\Delta H_f(X,7) = -2.3$ кДж/моль
8	C4H9N - Пирролидин + C2H6 + MeNH2 -> C4H11N - 1-Бутанамин + C3H9N - N-метил-этанамин	
H0, Хартри	-212.369973 + -79.718910 + -95.755732 -> -213.567054 + -174.288307	$\Delta H_0(8) = -28.2$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + -84.0 + -23.5 -> -95.0 + -53.9	$\Delta H_f(X,8) = -5.4$ кДж/моль
9	C4H9N - Пирролидин -> C4H12N2 - 1,4-Бутандиамин + C2H7N - Диметиламин	
H0, Хартри	-212.369973 -> -268.876342 + -135.015700	$\Delta H_0(9) = -27.8$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X -> -67.3 + -19.0	$\Delta H_f(X,9) = -2.1$ кДж/моль
10	C4H9N - Пирролидин + 3 C2H6 -> C5H13N - N-этил-этанамин + 2 C3H8	
H0, Хартри	-212.369973 + 3* -79.718910 -> -213.560934 + 2* -118.988316	$\Delta H_0(10) = -28.5$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + 3* -84.0 -> -99.8 + 2* -104.7	$\Delta H_f(X,10) = -2.1$ кДж/моль
11	C4H9N - Пирролидин + 2 C2H6 + MeNH2 -> C2H7N - Этиламин + C4H11N + C3H8	
H0, Хартри	-212.369973 + 2* -79.718910 + -95.755732 -> -135.028075 + -213.557698 + -118.988316	$\Delta H_0(11) = -27.7$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + 2* -84.0 + -23.5 -> -57.7 + -71.6 + -104.7	$\Delta H_f(X,11) = -1.8$ кДж/моль

Рисунок 4.23 – Расчет стандартной энтальпии образования молекулы пирролидина методом G3 (с 1 по 11 ГДР)



12	$C_4H_9N$ - Пирролидин + 2 $C_2H_6$ + $MeNH_2$ → $C_3H_9N$ - N-метил-этанамин + $C_3H_9N$ - Пропиламин + $C_3H_8$	
$H_0$ , Хартри	-212.369973 + 2* -79.718910 + -95.755732 → -174.288307 + -174.297574 + -118.988316	$\Delta H_0(12) = -28.0$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	$X + 2^* -84.0 + -23.5 \rightarrow -53.9 + -69.9 + -104.7$	$\Delta H_f(X, 12) = -1.2$ кДж/моль
13	$C_4H_9N$ - Пирролидин + $C_2H_6$ + $MeNH_2$ → 2 $C_3H_9N$ - Пропиламин + $C_2H_7N$ - Диметиламин	
$H_0$ , Хартри	-212.369973 + -79.718910 + -95.755732 → 2* -174.297574 + -135.015700	$\Delta H_0(13) = -27.6$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	$X + -84.0 + -23.5 \rightarrow 2^* -69.9 + -19.0$	$\Delta H_f(X, 13) = -0.2$ кДж/моль
14	$C_4H_9N$ - Пирролидин + 2 $C_2H_6$ + $MeNH_2$ → $C_3H_9N$ - N-метил-этанамин + $C_2H_7N$ - Этиламин + $C_4H_{10}$	
$H_0$ , Хартри	-212.369973 + 2* -79.718910 + -95.755732 → -174.288307 + -135.028075 + -158.257940	$\Delta H_0(14) = -28.3$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	$X + 2^* -84.0 + -23.5 \rightarrow -53.9 + -57.7 + -125.6$	$\Delta H_f(X, 14) = -1.7$ кДж/моль
15	$C_4H_9N$ - Пирролидин + $C_2H_6$ + $MeNH_2$ → $C_4H_{11}N$ - 1-Бутанамин + $C_2H_7N$ - Этиламин + $C_2H_7N$ - Диметиламин	
$H_0$ , Хартри	-212.369973 + -79.718910 + -95.755732 → -213.567054 + -135.028075 + -135.015700	$\Delta H_0(15) = -27.5$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	$X + -84.0 + -23.5 \rightarrow -95.0 + -57.7 + -19.0$	$\Delta H_f(X, 15) = -5.4$ кДж/моль
16	$C_4H_9N$ - Пирролидин + 3 $C_2H_6$ + $MeNH_2$ → $C_3H_9N$ - N-метил-этанамин + $C_2H_7N$ - Этиламин + 2 $C_3H_8$	
$H_0$ , Хартри	-212.369973 + 3* -79.718910 + -95.755732 → -174.288307 + -135.028075 + 2* -118.988316	$\Delta H_0(16) = -27.8$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	$X + 3^* -84.0 + -23.5 \rightarrow -53.9 + -57.7 + 2^* -104.7$	$\Delta H_f(X, 16) = -2.1$ кДж/моль
17	$C_4H_9N$ - Пирролидин + 2 $C_2H_6$ + $MeNH_2$ → $C_2H_7N$ - Этиламин + $C_3H_9N$ - Пропиламин + $C_2H_7N$ - Диметиламин + $C_3H_8$	
$H_0$ , Хартри	-212.369973 + 2* -79.718910 + -95.755732 → -135.028075 + -174.297574 + -135.015700 + -118.988316	$\Delta H_0(17) = -27.3$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	$X + 2^* -84.0 + -23.5 \rightarrow -57.7 + -69.9 + -19.0 + -104.7$	$\Delta H_f(X, 17) = -1.2$ кДж/моль
18	$C_4H_9N$ - Пирролидин + 2 $C_2H_6$ + $MeNH_2$ → 2 $C_2H_7N$ - Этиламин + $C_2H_7N$ - Диметиламин + $C_4H_{10}$	
$H_0$ , Хартри	-212.369973 + 2* -79.718910 + -95.755732 → 2* -135.028075 + -135.015700 + -158.257940	$\Delta H_0(18) = -27.6$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	$X + 2^* -84.0 + -23.5 \rightarrow 2^* -57.7 + -19.0 + -125.6$	$\Delta H_f(X, 18) = -1.7$ кДж/моль
19	$C_4H_9N$ - Пирролидин + 3 $C_2H_6$ + $MeNH_2$ → 2 $C_2H_7N$ - Этиламин + $C_2H_7N$ - Диметиламин + 2 $C_3H_8$	
$H_0$ , Хартри	-212.369973 + 3* -79.718910 + -95.755732 → 2* -135.028075 + -135.015700 + 2* -118.988316	$\Delta H_0(19) = -27.1$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	$X + 3^* -84.0 + -23.5 \rightarrow 2^* -57.7 + -19.0 + 2^* -104.7$	$\Delta H_f(X, 19) = -2.1$ кДж/моль
	Среднее значение $\Delta H_f(X)$	-2.1 кДж/моль
	Стандартное отклонение	1.3
	Эксперимент	-3.4 кДж/моль

Рисунок 4.24 – Расчет стандартной энтальпии образования молекулы пирролидина методом G3(с 12 по 19 ГДР)

Среднее значение стандартной энтальпии образования пирролидина, полученное с помощью композитного квантово-химического метода G3, равно -2,1 кДж/моль. Стандартное отклонение 1,3 кДж/моль или 0,31 ккал/моль.

## Программная реализация расчета стандартной энтальпии образования циклического органического соединения 3-метилциклопентена

Расчеты проведены с применением гомодесмотического подхода, методом G3 представлена на рисунках 4.25 и 4.26.

Определение базиса ГДР

Выберите соединение: C6H10 - 3-Метилциклопентен

Выберите метод: G3

Базис ГДР Коэффициент пересчета: 1 Хартри = 2625.5000 кДж/моль

№ п/п	Формула	
1	C6H10 - 3-Метилциклопентен + C2H6 -> C8H16 - 5-метил-3-гептен	
H0, Хартри	-234.402997 + -79.718910 -> -314.131769	$\Delta H_0(1) = -25.9$ кДж/моль
$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	X + -84.0 -> -95.8	$\Delta H_f^0(X,1) = 8.1$ кДж/моль
2	C6H10 - 3-Метилциклопентен + C2H6 -> C8H16 - 2-метил-3-гептен	
H0, Хартри	-234.402997 + -79.718910 -> -314.131463	$\Delta H_0(2) = -25.1$ кДж/моль
$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	X + -84.0 -> -94.5	$\Delta H_f^0(X,2) = 8.6$ кДж/моль
3	C6H10 - 3-Метилциклопентен + MeCH=CH2 -> C9H16	
H0, Хартри	-234.402997 + -117.777080 -> -352.189043	$\Delta H_0(3) = -23.6$ кДж/моль
$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	X + 20.4 -> 10.9	$\Delta H_f^0(X,3) = 8.1$ кДж/моль
4	C6H10 - 3-Метилциклопентен + MeCH=CH2 -> C9H16 - 4-метил-2,6-октадиен	
H0, Хартри	-234.402997 + -117.777080 -> -352.188972	$\Delta H_0(4) = -23.4$ кДж/моль
$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	X + 20.4 -> 11.6	$\Delta H_f^0(X,4) = 8.6$ кДж/моль
5	C6H10 - 3-Метилциклопентен + 2C2H6 -> C7H14 - 2-метил-3-гексен + C3H8	
H0, Хартри	-234.402997 + 2* -79.718910 -> -274.861598 + -118.988316	$\Delta H_0(5) = -23.9$ кДж/моль
$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	X + 2* -84.0 -> -73.1 + -104.7	$\Delta H_f^0(X,5) = 8.1$ кДж/моль
6	C6H10 - 3-Метилциклопентен + C2H6 + MeCH=CH2 -> C7H14 - 4-метил-2-гексен + C4H8 - 1-Бутен	
H0, Хартри	-234.402997 + -79.718910 + -117.777080 -> -274.862351 + -157.046169	$\Delta H_0(6) = -25.0$ кДж/моль
$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	X + -84.0 + 20.4 -> -74.0 + -0.6	$\Delta H_f^0(X,6) = 8.0$ кДж/моль
7	C6H10 - 3-Метилциклопентен + C2H6 + MeCH=CH2 -> C6H12 - 3-метил-1-пентен + C5H10 - 2-Пентен	
H0, Хартри	-234.402997 + -79.718910 + -117.777080 -> -235.588738 + -196.319555	$\Delta H_0(7) = -24.5$ кДж/моль
$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	X + -84.0 + 20.4 -> -41.8 + -32.0	$\Delta H_f^0(X,7) = 8.2$ кДж/моль
8	C6H10 - 3-Метилциклопентен + C2H6 + MeCH=CH2 -> C6H12 - 4-метил-2-пентен + C5H10 - 1-Пентен	
H0, Хартри	-234.402997 + -79.718910 + -117.777080 -> -235.592207 + -196.315959	$\Delta H_0(8) = -24.1$ кДж/моль
$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	X + -84.0 + 20.4 -> -51.4 + -22.0	$\Delta H_f^0(X,8) = 8.3$ кДж/моль
9	C6H10 - 3-Метилциклопентен + C2H6 + MeCH=CH2 -> C5H10 - 3-метил-1-бутен + C6H12 - 2-Гексен	
H0, Хартри	-234.402997 + -79.718910 + -117.777080 -> -196.318721 + -235.589381	$\Delta H_0(9) = -23.9$ кДж/моль
$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	X + -84.0 + 20.4 -> -25.5 + -51.0	$\Delta H_f^0(X,9) = 11.0$ кДж/моль
10	C6H10 - 3-Метилциклопентен + 2MeCH=CH2 -> C8H14 + C4H8 - 2-Бутен	
H0, Хартри	-234.402997 + 2* -117.777080 -> -312.915292 + -157.050305	$\Delta H_0(10) = -22.2$ кДж/моль
$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	X + 2* 20.4 -> 43.5 + -10.8	$\Delta H_f^0(X,10) = 8.1$ кДж/моль
11	C6H10 - 3-Метилциклопентен + 2C2H6 + MeCH=CH2 -> C6H12 - 4-метил-2-пентен + C4H8 - 1-Бутен + C3H8	
H0, Хартри	-234.402997 + 2* -79.718910 + -117.777080 -> -235.592207 + -157.046169 + -118.988316	$\Delta H_0(11) = -23.1$ кДж/моль
$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	X + 2* -84.0 + 20.4 -> -51.4 + -0.6 + -104.7	$\Delta H_f^0(X,11) = 8.0$ кДж/моль

Рисунок 4.25 – Расчет стандартной энтальпии образования молекулы 3-метилциклопентена методом G3(с 1 по 11 ГДР)

12	$C_6H_{10} - 3\text{-Метилциклопентен} + 2 C_2H_6 + MeCH=CH_2 \rightarrow C_5H_{10} - 3\text{-метил-1-бутен} + C_5H_{10} - 2\text{-Пентен} + C_3H_8$	
Н0, Хартри	-234.402997 + 2* -79.718910 + -117.777080 -> -196.318721 + -196.319555 + -118.988316	$\Delta H_0(12) = -13.4$ кДж/моль
$\Delta H_0$ , кДж/моль	$X + 2^* -84.0 + 20.4 \rightarrow -25.5 + -32.0 + -104.7$	$\Delta H_0(X, 12) = 8.8$ кДж/моль
13	$C_6H_{10} - 3\text{-Метилциклопентен} + C_2H_6 + 2 MeCH=CH_2 \rightarrow C_6H_{12} - 3\text{-метил-1-пентен} + C_4H_8 - 2\text{-Бутен} + C_4H_8 - 1\text{-Бутен}$	
Н0, Хартри	-234.402997 + -79.718910 + 2* -117.777080 -> -235.588738 + -157.050305 + -157.046169	$\Delta H_0(13) = -24.0$ кДж/моль
$\Delta H_0$ , кДж/моль	$X + -84.0 + 2^* 20.4 \rightarrow -41.8 + -10.8 + -0.6$	$\Delta H_0(X, 13) = 8.0$ кДж/моль
14	$C_6H_{10} - 3\text{-Метилциклопентен} + C_2H_6 + 2 MeCH=CH_2 \rightarrow C_5H_{10} - 3\text{-метил-1-бутен} + C_5H_{10} - 1\text{-Пентен} + C_4H_8 - 2\text{-Бутен}$	
Н0, Хартри	-234.402997 + -79.718910 + 2* -117.777080 -> -196.318721 + -196.319599 + -157.050305	$\Delta H_0(14) = -23.5$ кДж/моль
$\Delta H_0$ , кДж/моль	$X + -84.0 + 2^* 20.4 \rightarrow -25.5 + -22.0 + -10.8$	$\Delta H_0(X, 14) = 8.3$ кДж/моль
15	$C_6H_{10} - 3\text{-Метилциклопентен} + 2 C_2H_6 + 2 MeCH=CH_2 \rightarrow C_5H_{10} - 3\text{-метил-1-бутен} + C_4H_8 - 2\text{-Бутен} + C_4H_8 - 1\text{-Бутен} + C_3H_8$	
Н0, Хартри	-234.402997 + 2* -79.718910 + 2* -117.777080 -> -196.318721 + -157.050305 + -157.046169 + -118.988316	$\Delta H_0(15) = -22.4$ кДж/моль
$\Delta H_0$ , кДж/моль	$X + 2^* -84.0 + 2^* 20.4 \rightarrow -25.5 + -10.8 + -0.6 + -104.7$	$\Delta H_0(X, 15) = 8.0$ кДж/моль
	Среднее значение $\Delta H_0(X)$	8.4 кДж/моль
	Стандартное отклонение	0.8
	Эксперимент	9.7 кДж/моль

Рисунок 4.26 – Расчет стандартной энтальпии образования молекулы 3-метилциклопентена методом G3(с 12 по 15 ГДР)

По рисункам 4.25 и 4.26 видно, что среднее значение стандартной энтальпии образования 3-метилциклопентена, полученное с помощью квантово-химического метода G3, равно -8,4 кДж/моль. Стандартное отклонение 0,8 кДж/моль или 0,2 ккал/моль. Экспериментальное значение по базе данных NIST [69] равно -9,67 кДж/моль.

### Программная реализация расчета стандартной энтальпии образования циклических органических соединений цис-1,3-диметилциклобутана и транс-1,3-диметилциклобутан

Расчеты проведены с применением гомодесмотического подхода, методом G3 для циклических органических соединений цис-1,3-диметилциклобутан (рисунок 4.27) и транс-1,3-диметилциклобутан (рисунок 4.28).

Определение базиса ГДР

Выберите соединение: С6Н12 - Транс-1,3-диметилциклобутан

Выберите метод: G3

Кoeffициент пересчета: 1 Хартри = 2625.5000 кДж/моль

№ п/п	Формула	
1	С6Н12 - Транс-1,3-диметилциклобутан + С2Н6 -> С8Н18 - 2,4-Диметилгексан	
Н0, Хартри	-235.582569 + -79.718912 -> -315.340744	ΔН0(1) = -103.1 кДж/моль
ΔНf0, кДж/моль	X + -84.0 -> -219.4	ΔНf0(X,1) = -32.3 кДж/моль
2	С6Н12 - Транс-1,3-диметилциклобутан + 2С2Н6 -> С7Н16 - 2,4-Диметилпентан + С3Н8	
Н0, Хартри	-235.582569 + 2* -79.718912 -> -276.072003 + -118.988320	ΔН0(2) = -104.8 кДж/моль
ΔНf0, кДж/моль	X + 2* -84.0 -> -202.1 + -104.7	ΔНf0(X,2) = -34.0 кДж/моль
3	С6Н12 - Транс-1,3-диметилциклобутан + 2С2Н6 -> С4Н10 - Изобутан + С6Н14 - 3-Метилпентан	
Н0, Хартри	-235.582569 + 2* -79.718912 -> -158.257936 + -236.798420	ΔН0(3) = -102.4 кДж/моль
ΔНf0, кДж/моль	X + 2* -84.0 -> -134.2 + -171.6	ΔНf0(X,3) = -35.4 кДж/моль
4	С6Н12 - Транс-1,3-диметилциклобутан + 2С2Н6 -> 2С5Н12 - 2-Метилбутан	
Н0, Хартри	-235.582569 + 2* -79.718912 -> 2* -197.529798	ΔН0(4) = -102.9 кДж/моль
ΔНf0, кДж/моль	X + 2* -84.0 -> 2* -153.7	ΔНf0(X,4) = -36.5 кДж/моль
5	С6Н12 - Транс-1,3-диметилциклобутан + 3С2Н6 -> С4Н10 - Изобутан + С5Н12 - 2-Метилбутан + С3Н8	
Н0, Хартри	-235.582569 + 3* -79.718912 -> -158.257936 + -197.529798 + -118.988320	ΔН0(5) = -104.5 кДж/моль
ΔНf0, кДж/моль	X + 3* -84.0 -> -134.2 + -153.7 + -104.7	ΔНf0(X,5) = -36.1 кДж/моль
6	С6Н12 - Транс-1,3-диметилциклобутан + 4С2Н6 -> 2С4Н10 - Изобутан + 2С3Н8	
Н0, Хартри	-235.582569 + 4* -79.718912 -> 2* -158.257936 + 2* -118.988320	ΔН0(6) = -106.0 кДж/моль
ΔНf0, кДж/моль	X + 4* -84.0 -> 2* -134.2 + 2* -104.7	ΔНf0(X,6) = -35.8 кДж/моль
	Среднее значение ΔНf0(X)	-35.0 кДж/моль
	Стандартное отклонение	1.6
	Эксперимент	0.0 кДж/моль

Рисунок 4.27 – Расчет стандартной энтальпии образования молекулы транс-1,3-диметилциклобутана методом G3

Среднее значение стандартной энтальпии образования транс-1,3-диметилциклобутана, полученное с помощью квантово-химического метода G3, равно -35,0 кДж/моль. Стандартное отклонение 3,5 кДж/моль. Экспериментальное значение неизвестно.



Определение базиса ГДР

Выберите соединение: C6H12 - Цис-1,3-диметилциклобутан    Рассчитать    Новое соединение

Выберите метод: G3    Сохранить в отчет    Новый метод

Изменить матрицу смежности    Изменить значения энтальпий

Базис ГДР    Коэффициент пересчета: 1 Хартри = 2625.5000 кДж/моль

№ п/п	Формула	
1	C6H12 - Цис-1,3-диметилциклобутан + C2H6 -> C8H18 - 2,4-Диметилгексан	
H0, Хартри	-235.583721 + -79.718912 -> -315.340744	$\Delta H_0(1) = -100.1$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + -84.0 -> -219.4	$\Delta H_f(X,1) = -35.3$ кДж/моль
2	C6H12 - Цис-1,3-диметилциклобутан + 2 C2H6 -> C7H16 - 2,4-Диметилпентан + C3H8	
H0, Хартри	-235.583721 + 2* -79.718912 -> -276.072003 + -118.988320	$\Delta H_0(2) = -101.8$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + 2* -84.0 -> -202.1 + -104.7	$\Delta H_f(X,2) = -37.0$ кДж/моль
3	C6H12 - Цис-1,3-диметилциклобутан + 2 C2H6 -> C4H10 - Изобутан + C6H14 - 3-Метилпентан	
H0, Хартри	-235.583721 + 2* -79.718912 -> -158.257936 + -236.798420	$\Delta H_0(3) = -99.4$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + 2* -84.0 -> -134.2 + -171.6	$\Delta H_f(X,3) = -38.4$ кДж/моль
4	C6H12 - Цис-1,3-диметилциклобутан + 2 C2H6 -> 2 C5H12 - 2-Метилбутан	
H0, Хартри	-235.583721 + 2* -79.718912 -> 2* -197.529798	$\Delta H_0(4) = -99.9$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + 2* -84.0 -> 2* -153.7	$\Delta H_f(X,4) = -39.5$ кДж/моль
5	C6H12 - Цис-1,3-диметилциклобутан + 3 C2H6 -> C4H10 - Изобутан + C5H12 - 2-Метилбутан + C3H8	
H0, Хартри	-235.583721 + 3* -79.718912 -> -158.257936 + -197.529798 + -118.988320	$\Delta H_0(5) = -101.5$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + 3* -84.0 -> -134.2 + -153.7 + -104.7	$\Delta H_f(X,5) = -39.1$ кДж/моль
6	C6H12 - Цис-1,3-диметилциклобутан + 4 C2H6 -> 2 C4H10 - Изобутан + 2 C3H8	
H0, Хартри	-235.583721 + 4* -79.718912 -> 2* -158.257936 + 2* -118.988320	$\Delta H_0(6) = -103.0$ кДж/моль
$\Delta H_f$ , кДж/моль	X + 4* -84.0 -> 2* -134.2 + 2* -104.7	$\Delta H_f(X,6) = -38.8$ кДж/моль
	Среднее значение $\Delta H_f(X)$	-38.0 кДж/моль
	Стандартное отклонение	1.6
	Эксперимент	0.0 кДж/моль

Рисунок 4.28 – Расчет стандартной энтальпии образования молекулы цис-1,3-диметилциклобутана методом G3

Среднее значение стандартной энтальпии образования транс-1,3-диметилциклобутана, полученное с помощью квантово-химического метода G3, равно -43,4 кДж/моль. Экспериментальное значение неизвестно.

Существуют теоретические предпосылки для использования энтропии молекулы для выявления симметричности, однако в нашем случае используются гомодесмотические реакции, основанные на энергетических характеристиках, а энтропия – характеристика не совсем энергетическая, термодинамическая вероятность.

Анализируя результаты расчетов, проведенных во второй и в третьей главах, с помощью разработанной программы, мы можем сделать вывод о том, что программа работает.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа посвящена разработке теоретико-графового подхода моделирования гомодесмотических реакций для расчета стандартной энтальпии образования органических соединений. Метод гомодесмотических реакций (ГДР) основывается на декомпозиции исследуемого соединения по внутренним термохимическим группам. Число таких комбинаций зависит от количества внутренних групп, входящих в состав органического соединения. Совокупность всех независимых реакций составляет базис ГДР. Получив различные оценки стандартной энтальпии образования органического соединения для каждого ГДР, можно судить о достоверности экспериментальных данных из различных источников.

В первой главе приведен обзор литературных источников результатов других авторов, использующих гомодесмотический подход в своих исследованиях. А также изодесмотического подхода, который был предшественником гомодесмотического. Кроме того, проанализированы существующие инструментальные средства и программные решения для моделирования ГДР химических соединений.

Во второй главе был разработан и описан алгоритм конструирования базиса ГДР для ациклических органических соединений. Проведен вычислительный эксперимент для определения стандартной энтальпии образования молекул бутанамида, бутанола и 3-метилпентана.

В третьей главе был разработан и описан алгоритм конструирования ГДР для циклических органических соединений. Проведен вычислительный эксперимент расчета стандартной энтальпии образования для следующих циклических молекул: оксетана, 1,4-диоксана, пирролидина, 3-метилциклопентана, 1-метилциклопентана, 4-метилциклопентана, транс-1,3-диметилциклобутана и цис-1,3-диметилциклобутана. Кроме того, для оценки стандартной энтальпии образования циклических соединений, были вычислены стандартные энтальпии образования всех участников ГДР, для которых экспериментальные значения отсутствуют в двух базах данных

«Национальный институт стандартов и технологий (NIST)» и «Активные термодинамические таблицы (АТсТ)» нет: монометиловый эфир триметиленгликоль, 2-(2-метоксиэтокси)-этанол, 2,2-оксибис-этанол, 1-этокси-2-метокси-этан, 2-этокси-этанол, N-пропил-1-пропанами́н, N-этил-1-бутанами́н,  $C_5H_{14}N_2$ , N-этил-1-пропанами́н, N-этил-этилами́н, 1,4-бутилдиами́н,  $C_4H_{11}N$ , N-метил-1-бутилами́н, N-метил-этилами́н, 4-метил-2.6-октадиен,  $C_9H_{16}$ , 2-метил-3-гептен, 3-метилгепт-3-ен, 3-метил-1-пентен,  $C_8H_{14}$ , 2-метил-3-гексен, 4-метил-2-пентен, 4-метил-2-гексен,  $C_9H_{16}$ , 2 метил-4-гептен, 2-метил-3-гексен, 4-метил-1,6-гептадиен, 3-метил-3-гептен, 4-метилгепт-3-ен, 7-метил-1.6-октадиен, 1.6-гептадиен, 3-метил-2-гексен, 2-метил-2-гексен, 2-метил-2-пентен, 3-метил-3-гексен.

В четвертой главе разработан математический метод определения базиса ГДР. Разработано программное обеспечение, включающее в себя компьютерную программу и базу данных, реализующее предложенный метод. Проведенный сравнительный анализ примененных квантово-химических методов расчета стандартной энтальпии образования органических соединений позволил выявить, что ациклические соединения малочувствительны к уровню сложности квантово-химических приближений. Создана база данных, необходимая для расчета структуры и состава, а также энергетических свойств химического соединения, хранится в реляционной базе данных. Рассчитаны стандартные энтальпии образования около 200 органических соединений и всех реперных структур с помощью композитных методов G3 и G4, что позволило вычислить тепловые эффекты всех ГДР.

Конкретными результатами работы являются:

1. Проведенный анализ физико-химических и термодинамических свойств органических соединений, позволил сделать вывод, что гомодесмотический метод определения невалентных эффектов для органических соединений можно рассматривать в качестве альтернативы дорогостоящим и затратным по времени экспериментальным методам. Исследование известного массива экспериментальных данных по энтальпиям образования органических соединений позволило сформировать

репрезентативный набор соединений для дальнейшего анализа энергетических характеристик.

2. Предложенная теоретико-графовая интерпретация и разработанный метод конструирования всевозможных ГДР является принципиально новым решением задач определения термодинамических свойств органических соединений. Большинство имеющихся данных ряда исследуемых структур, показало высокую степень сходимости расчетных и экспериментальных данных. В то же время, данный подход позволил выявить ошибочные данные и, как следствие, точно определить стандартную энтальпию образования органических соединений, что важно для разработки технологических регламентов и осознанного управления химическими процессами.

3. Проведенный сравнительный анализ примененных квантово-химических методов расчета стандартной энтальпии образования органических соединений позволил выявить, что ациклические соединения малочувствительны к уровню сложности квантово-химических приближений. Квантово-химические методы B3LYP/6-31G(d) и M06-2X/cc-pVTZ дают достаточно отдаленную информацию и являются недостаточно точными для того, чтобы применять их для циклических органических соединений. Таким образом, для циклических соединений применены квантово-химические методы более высокой точности G3 и G4 для оценки стандартной энтальпии образования.

4. Гомодесмотический метод, реализованный в программном коде, позволяет повысить эффективность теоретического расчета стандартной энтальпии образования органического соединения. Спроектирована реляционная база данных, содержащая информацию о строении молекул, энергетических характеристиках репрезентативного набора органических соединений и квантово-химических методах расчета, пополнение которой предусмотрено программным кодом. Разработанное программное обеспечение позволяет рассчитать стандартные энтальпии образования в различных квантово-химических приближениях для органических соединений, представляющих классы спиртов, простых и сложных эфиров, карбонильных соединений, алканов, алкинов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахмеров А.А., Исмагилова А.С, Спивак С.И., Хурсан С.Л. Конструирование гомодесмических реакций и расчёт энтальпии образования органических соединений: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Пат. РФ № 2015617060. Дата регистр. 29.06.2015.
2. Ахмеров А.А., Исмагилова А.С, Спивак С.И., Хурсан С.Л. Энергетические характеристики органических соединений: свидетельство о государственной регистрации базы данных. Пат. РФ № 2015621003. Дата регистр. 01.07.2015.
3. Ахмеров А.А., Исмагилова А.С., Спивак С.И., Хурсан С.Л. Конструирование гомодесмических реакций и расчет энтальпий образования органических соединений: свидетельство о регистрации программы для ЭВМ. Пат. РФ № 2015617060. Дата регистр. 29.06.2015.
4. Ахмеров А.А., Зиганшина Ф.Т., Ахметьянова А.И., Исмагилова А.С, Юнусов А.А. Теоретический расчет энергетических характеристик органических соединений: свидетельство о государственной регистрации базы данных. Пат. РФ № 2020619528. Дата регистр. 02.09.2020.
5. Ахмеров А.А. Программное обеспечение теоретико-графового анализа механизмов сложных химических реакций и энергосодержания химических соединений: специальность 02.00.04 «Физическая химия»: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Ахмеров Азат Аскарлович; Башкирский государственный университет. – Уфа, 2016. – 128 с.
6. Ахметьянова А.И., Зиганшина Ф.Т., Исмагилова А.С., Ахмеров А.А. Энергетические характеристики органических соединений для расчета стандартной энтальпии образования и энергии напряжения циклов: свидетельство о государственной регистрации базы данных. Пат. РФ № 2020621479. Дата регистр. 02.09.2020.

7. Ахметьянова А.И., Исмагилова А.С. Программа для теоретического расчета стандартной энтальпии образования: свидетельство о государственной регистрации базы данных. Пат. РФ № 2023662135. Дата регистр. 24.08.2023.

8. Ахметьянова А.И. Определение базиса гомодесмических реакций для циклогексана / А.И. Ахметьянова, А.С. Исмагилова, С.Л. Хурсан // Материалы VII Международной молодежной научно-практической конференции «Математическое моделирование процессов и систем». Часть 1. – Уфа, 2017. – С. 88-92.

9. Ахметьянова А.И. Разработка программного обеспечения гомодесмического метода расчета энтальпии образования органических соединений / А.И. Ахметьянова, А.С. Исмагилова, С.Л. Хурсан // Всероссийская конференция по квантовой и математической химии (Уфа, 13-17 ноября 2017 г.): сб. тез. докл. / Под ред. С.Л. Хурсана – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017. – С. 29.

10. Ахметьянова А.И. Разработка программного обеспечения для расчета стандартной энтальпии образования химических соединений / А.И. Ахметьянова, А.С. Исмагилова, С.Л. Хурсан // Математика и междисциплинарные исследования – 2017: материалы Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых с международным участием. В 2-х томах. / Главный редактор А.П. Шкарапута. – Т.1. – Пермь: Перм. гос. нац. исслед. ун-т, 2017. – С. 27-33.

11. Ахметьянова А.И. Конструирование базиса гомодесмических реакций органических соединений / А.И. Ахметьянова, С.Л. Хурсан, А.С. Исмагилова // Достижения молодых ученых: химические науки: тезисы III Всероссийской молодежной конференции (г. Уфа, 17-20 мая 2017 г.) / Отв. ред. Р.М. Ахметханов. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2017. – С.192-196.

12. Ахметьянова А. И. Конструирование гомодесмических реакций на примере циклопентена / А. И. Ахметьянова, А. С. Исмагилова, С. Л. Хурсан // Современная математика и ее приложения : Материалы Международной научно-практической конференции , Уфа, 18–20 мая 2017 года /

Ответственный редактор С.А. Мустафина. Том Часть I. – Уфа: Стерлитамакский филиал ФГБОУ ВО "Башкирский государственный университет", 2017. – С. 137-141. – EDN ZWEVRP.

13. Ахметьянова А.И. Разработка программного обеспечения для термохимического анализа энергетики химических соединений / А.И. Ахметьянова, А.С. Исмагилова, С.Л. Хурсан, Ф.Т. Зиганшина // Математика и междисциплинарные исследования – 2018: Материалы Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых с международным участием. (г. Пермь, 14-19 мая 2018 г.) / Главный редактор А.П. Шкарапута.– Пермь: Перм. гос. нац. исслед.ун-т, 2018. – С. 224-227. – EDN XZQYPZ.

14. Ахметьянова А.И. Проектирование программного обеспечения в задачах математического моделирования химических процессов / А. И. Ахметьянова // Конкурс на лучшую работу студентов высших учебных заведений в городе Уфе и Республике Башкортостан: сборник материалов. – Уфа: Общество с ограниченной ответственностью «Аэтерна» – 2017. – С.11-13. – EDN ZUULYJ.

15. Ахметьянова А.И., Моделирование базиса гомодесмических реакций на примере циклического соединения 2-азетидинона / А.И. Ахметьянова, А.С. Исмагилова // В сборнике: Прикладная математика и фундаментальная информатика. Материалы XII Международной молодежной научно-практической конференции с элементами научной школы. Отв. редактор А.В. Зыкина. Омск. – 2022. – С. 34-35.

16. Ахметьянова А.И. Математическое моделирование базиса гомодесмических реакций для оценки энтальпии образования / А. И. Ахметьянова // Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: тезисы докладов X Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 100-летию первого декана математического факультета БашГУ Зигандара Иргалеевича Биглова (г. Уфа, 16 – 20 октября 2018 г.) / отв. ред. Б.Н. Хабибуллин. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. – С. 182. (440 с.) – EDN ZBVEGL.

17. Akhmetyanova A. Determination of the basis of homodesmic reactions and calculation of enthalpies of education by mathematical methods from the economic view of vision / A. Akhmetyanova, A. Ismagilova, F. Ziganshina // Science in the modern information society: материалы XVII международной научно-практической, North Charleston, USA, 12–13 ноября 2018 года. Vol. 2. – North Charleston, USA: CreateSpace, 2018. – P. 66-70. – EDN YPVKXR.

18. Ахметьянова А.И. Моделирование базиса гомодесмических реакций органических соединений / А.И. Ахметьянова, А.С. Исмагилова // В сборнике: Химическая термодинамика и кинетика. Сборник научных трудов XII Международной научной конференции. Великий Новгород. – 2022. – С. 46-47.

19. Akhmetyanova A.I. Development of software in the problems of mathematical modeling of chemical reactions / A. I. Akhmetyanova // Уфимская осенняя математическая школа : Сборник тезисов Международной научной конференции, Уфа, 16–19 октября 2019 года / Ответственный редактор З.Ю. Фазуллин. – Уфа: Башкирский государственный университет, 2019. – P. 19-20. – EDN HUDMJG.

20. Ахметьянова А.И. Программное обеспечение для термодинамического анализа энергетики химических соединений / А.И. Ахметьянова, А.С. Исмагилова, Ф.Т. Зиганшина, А.А. Ахмеров // Математическое моделирование процессов и систем: Материалы IX Межд. молодежн. науч.-практ. конф., 30 октября – 1 ноября 2019 г. – Стерлитамак: Башкирский государственный университет, Стерлитамакский филиал, 2019. – С. 55-59. – EDN NKPGHL

21. Ахметьянова А.И. Программное обеспечение для конструирования гомодесмических реакций химических соединений // тезисы XX Всероссийской конференции молодых ученых по математическому моделированию и информационным технологиям. г. Новосибирск, Россия, 28 октября – 1 ноября 2019 г. – Новосибирск: ИВТ СО РАН, 2019. – С.54-55.

22. Akhmetyanova A.I. Modeling The Basis Of Homodesmic Reactions Of Chemical Compounds // XI International Conference on Chemistry for Young Scienyists «Mendeleev 2019» – 2019. – PP. 383.

23. Ахметьянова А.И. Применение численных методов для определения базиса гомодесмических реакций химических соединений // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс]. – М: МАКС Пресс, 2019. – ISBN 978-5-317-06100-5. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см. – Систем. требования: ПК с процессором 486+; Windows 95; дисковод DVD-ROM; Adobe Acrobat Reader. – 1600 Мб. – 11000 экз. Режим доступа: [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2019/data/16176/90564\\_uid164136\\_report.pdf](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/16176/90564_uid164136_report.pdf) (дата обращения: 10.06.2023).

24. Ахметьянова А.И. Разработка программного обеспечения для анализа энергосодержания химических соединений // Юбилейный сборник научных трудов Конкурса научных работ по химии и наукам о материалах «ЛОМОНОСОВ 2.0». – 2019. – С.38.

25. Ахметьянова А.И. Моделирование базиса гомодесмических реакций для термохимического анализа энергетики химических соединений / А. И. Ахметьянова // Математика и междисциплинарные исследования – 2019: Материалы Всерос. науч.-практ. конф. молодых ученых с междунар. участием (г. Пермь, 15–18 мая 2019 г.). / гл. ред. А. П. Шкарапута. – Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2019. – С. 40-44. – EDN VCKZFT.

26. Akhmetyanova A.I. Mathematical models for solving problems of organic chemistry / Akhmetyanova A.I., Kuznetsov A.I.// В сборнике: Уфимская осенняя математическая школа. Материалы Международной научной конференции. Отв. редактор З.Ю. Фазуллин. Уфа – 2022. – С. 289-291.

27. Ахметьянова, А.И. Программное обеспечение для определения гомодесмических реакций // А.И. Ахметьянова, Ф.Т. Зиганшина, А.С. Исмагилова // Тезисы Всероссийской научно-практической конференции



«Российская нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы»: (к 100-летию со дня рождения д.т.н., профессора Варфоломеева Д.Ф.): сборник материалов – Уфа: Изд-во Фонда поддержки и развития науки РБ. – 2018. – С. 25-28.

28. Ахметьянова, А.И. Определение гомодесмических реакций в молекуле циклопропана // Сборник тезисов III Всероссийской молодежной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотосодержащих биологически активных соединений (г. Уфа, 14-17 ноября 2018 г.) / отв. ред. Р.Ф. Талипов –Уфа: РИЦ БашГУ. – 2018. – С.7-10.

29. Ахметьянова А.И. Разработка и автоматизация алгоритма определения энтальпии образования органических соединений / А.И. Ахметьянова // Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики : сборник трудов Международной научной конференции, Воронеж, 07–09 декабря 2020 года / ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет». – Воронеж: Научно-исследовательские публикации, 2021. – С. 502-508. – EDN KCOSKW.

30. Ахметьянова А.И. Программное обеспечение для анализа энергетики циклических химических соединений / А.И. Ахметьянова // В сборнике: Математика и междисциплинарные исследования - 2020: Материалы Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых с международным участием, Пермь, 12–14 октября 2020 года. – Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2020. – С. 16-20. – EDN MTPLUT.

31. Ахметьянова А.И. Математическое моделирование гомодесмических реакций органических соединений / А.И. Ахметьянова // В книге: Тезисы XXI Всероссийской конференции молодых учёных по математическому моделированию и информационным технологиям. : Тезисы докладов, Новосибирск, 07–11 декабря 2020 года. – Новосибирск: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Федеральный исследовательский центр информационных и вычислительных технологий", 2020. – С. 24-25. – EDN QPGGSM.

32. Ахметьянова А.И. Теоретический анализ энергетических характеристик химических соединений / А.И. Ахметьянова, А.С. Исмагилова // Математическое моделирование процессов и систем: Материалы XI Международной молодежной научно-практической конференции, Стерлитамак, 10–12 ноября 2021 года / Отв. редактор С.В. Викторов. Том Часть 1. – Стерлитамакский филиал: Стерлитамакский филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Башкирский государственный университет", 2021. – С. 65-70. – EDN CXZMYE.

33. Ахметшина Е.С. Гомодесмотический метод определения энтальпий образования свободных радикалов I. Первичные алкильные радикалы / Е. С. Ахметшина, А. И. Ахметьянова, А. С. Исмагилова, С. Л. Хурсан // Вестник Башкирского университета. – 2020. – Т. 25, № 4. – С. 731-736. – DOI 10.33184/bulletin-bsu-2020.4.5. – EDN RDBTTJ.

34. Баскин И.И., Станкевич (Скворцова) М.И., Девдариани Р.О., Зефирова Н.С. Комплекс программ для нахождения корреляций «структура - свойство» на основе топологических индексов // Журнал структурной химии. – 1989. – № 6 (30). С.145-147.

35. Бенсон С.У. Термохимическая кинетика / С.У. Бенсон. – Москва: Мир, 1971. – 308 с.

36. Берж К. Теория графов и ее применение. / Перевод с фр. [и послесл.] А. А. Зыкова; Под ред. И. А. Вайнштейна. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 319 с.

37. Виноградова М.Г., Федина Ю.А., Папулов Ю.Г. Теория графов в корреляциях "структура – свойство" / М. Г. Виноградова, Ю. А. Федина, Ю. Г. Папулов // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 2. – С. 234-239. – DOI 10.7868/S0044453716020345. – EDN VIPKRN.

38. Вольперт А. И., Худяев С. И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. – М: Наука, 1975. – 394 с.

39. Бурцева Е.С. Гомодесмический метод определения невалентных эффектов в ряду производных циклопропана / Е. С. Бурцева, А. И.

Ахметьянова, А. С. Исмагилова, С. Л. Хурсан // Вестник Башкирского университета. – 2017. – Т. 22. – № 4. – С. 946-952. – EDN ZXKGWD.

40. Зиганшина Ф.Т. Теоретико-графовый метод определения гомодесмических реакций для циклических химических соединений / Ф. Т. Зиганшина, А. И. Ахметьянова, А. С. Исмагилова [и др.] // Системы управления и информационные технологии. – 2018. – № 4(74). – С. 72-77. – EDN VNHOXF.

41. Зиганшина Ф.Т. Компьютерное моделирование задачи определения базиса гомодесмических реакций / Ф. Т. Зиганшина, А. С. Исмагилова, А. И. Ахметьянова [и др.] // Системы управления и информационные технологии. – 2019. – № 4(78). – С. 10-15. – EDN HPQFOJ.

42. Зиганшина Ф.Т. Применение алгоритма DFS к гомодесмическому анализу химических соединений / Ф. Т. Зиганшина, А. С. Исмагилова, А. И. Ахметьянова, Д. С. Юнусова // Системы управления и информационные технологии. – 2020. – № 4(82). – С. 47-50. – DOI: 10.36622/VSTU.2020.81.14.011. – EDN GVUFJN.

43. Исмагилова А.С. Исмагилова, А. С. Теоретико-графовая интерпретация химических соединений и химических реакций / А. С. Исмагилова, А. И. Ахметьянова, С. И. Спивак // Доклады Башкирского университета. – 2016. – Т. 1, № 1. – С. 36-39. – EDN ZUEIRF.

44. Исмагилова А.С. Математическое моделирование химических процессов: монография / А.С. Исмагилова, С.И. Спивак. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2014. – 115 с. ISBN:978-5-4271-0029-8.

45. Исмагилова А.С. Декомпозиция схем сложных химических реакций при решении обратных задач: специальность 02.00.04 "Физическая химия": автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук / Исмагилова Альбина Сабирьяновна. – Уфа, 2015. – 22 с. – EDN ZPPWLL.

46. Исмагилова А.С., Ахмеров А.А., Хурсан С.Л., Ахметьянова А.И., Зиганшина Ф.Т., Ахметшина Е.С. Свидетельство о государственной регистрации базы данных. Пат. РФ № 2018621520. Энергетические

характеристики ациклических и циклических органических соединений: № 2018621253: заявл. 10.09.2018: опубл. 27.09.2018: Дата регистр.27.09.2018. – EDN RANKNV.

47. Исмагилова А.С., Ахмеров А.А., Хурсан С.Л., Ахметьянова А.И., Зиганшина Ф.Т., Ахметшина Е.С. Конструирование базиса гомодесмических реакций органических соединений: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Пат. РФ № 2018662274. Дата регистр. 03.10.2018. заявл. 10.09.2018: опубл. 03.10.2018 / А. С. Исмагилова, А. А. Ахмеров, С. Л. Хурсан, А.И. Ахметьянова. – EDN ZXGWWA.

48. Исмагилова А.С. Конструирование гомодесмических реакций для циклических химических соединений // А.С. Исмагилова, А.И. Ахметьянова, Ф.Т. Зиганшина // Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ имени Е.В. Воскресенского: VIII Международная научная молодежная школа-семинар (Саранск, 16-20 июля 2018 г.). Саранск: СВМО, 2018. - С. 58-60. Режим доступа: <https://conf.svmo.ru/files/2018/papers/paper18.pdf>. - Дата обращения: 09.06.2023.

49. Кормен Т.Х., Лейзерсон Ч.И., Ривест Р.Л., Штайн К. Алгоритмы: построение и анализ. М.: ИД "Вильямс", 2013.1296 с. ISBN 978-5-8459-0857-5.

50. Оре О. Графы и их применение / Под ред. И.М.Яглома. – М.: КомКнига, 2006. – 168 с.

51. Сталл Д. Химическая термодинамика органических соединений / Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. – М.: Мир, 1971. – 808 с.

52. Уилсон Р. Введение в теорию графов. // Пер. с англ. –М.: Мир, 1977. – 174 с.

53. Хамидуллина З.А., Исмагилова А.С., Спивак С.И. Анализ информативности кинетических параметров сложных химических реакций / З. А. Хамидуллина, А. С. Исмагилова, С. И. Спивак // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2020. – № 1(39). – С. 70-80. – DOI 10.26456/vtchem2020.1.9. – EDN BWHXYU.

54. Харари Ф. Теория графов. // Пер. с англ. В.П. Козырева. Под ред. Г.П. Гаврилова. – М.: Мир, 1973. – 300 с.

55. Храпковский Г. М., Шамов А. Г., Николаева Е. В. [и др.] Использование квантово-химических методов для расчета энтальпий образования молекул и аррениусовских параметров реакций газофазного мономолекулярного распада С-нитросоединений. I. Нитроалканы / Г. М. Храпковский, А. Г. Шамов, Е. В. Николаева [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 23. – С. 27-34. – EDN ONAHAF.

56. Храпковский Г.М. Механизмы газофазного распада С-нитросоединений по результатам квантовохимических расчетов / Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, № 10. – С. 980–1021.

57. Храпковский Г.М. Некоторые особенности влияния строения молекул на структуру переходного состояния и энергию активации реакций молекулярного газофазного распада С-нитросоединений / Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, Г.А. Шамов, В.А. Шляпочников // Журн. орг. хим. – 1999. – Т.35. – №6. – С. 891-901.

58. Храпковский Г.М. Теоретическое изучение механизма нитро-нитритной перегруппировки и ее роли в процессах газофазного мономолекулярного распада С-нитросоединений / Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов // Журнал общей химии. – 2004. – Т. 74. – Вып. 6. – С. 983-996.

59. Хурсан С.Л. Учет внутримолекулярных невалентных взаимодействий в методе аддитивности термодимических инкрементов. Сравнительный анализ методов расчета энтальпий образования / С.Л. Хурсан // Башкирский химический журнал. – 1997. – Т.4. – №1. – С.37-41.

60. Хурсан С.Л. Сопоставительный анализ теоретических методов определения термодимических характеристик органических соединений / С.Л. Хурсан // Вестник Башкирского университета. – 2014. Т.19. – №2. – С.395-401. – EDN SMTEJR.

61. Хурсан С.Л. Гомодесмический метод исследования молекулярной энергетики / С.Л. Хурсан, А.С. Исмагилова, А.А. Ахмеров, А.И. Ахметьянова // Всероссийская конференция по квантовой и математической химии (Уфа,

13-17 ноября 2017 г.): сб. тез.докл. / под ред. С.Л. Хурсана – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017. – С. 58.

62. Хурсан С.Л. Алгебраический подход к конструированию гомодесмических реакций органических соединений / С. Л. Хурсан, А. С. Исмагилова, С. И. Спивак // Современные методы прикладной математики, теории управления и компьютерных технологий (ПМТУКТ-2014) : сборник трудов VII Международной конференции, Воронеж, 14–21 сентября 2014 года. – Воронеж: ООО "Издательство "Научная книга", 2014. – С. 386-389. – EDN TNBOOX.

63. Хурсан С.Л. Конструирование гомодесмических реакций органических соединений и расчет энтальпий образования органических соединений / С.Л. Хурсан, А.С. Исмагилова, А.А. Ахмеров, С.И. Спивак // Журнал физической химии. – 2016. – Т.90. – №4. – С.569-575. – DOI 10.7868/S0044453716030201. – EDN VRZIRB.

64. Хурсан С.Л. Теоретико-графовый метод определения базиса гомодесмических реакций для ациклических химических соединений / С.Л. Хурсан, А.С. Исмагилова, С.И. Спивак // Доклады Академии наук. – 2017. – Т. 474. – №4. – С.454-457. – DOI 10.7868/S0869565217040120. – EDN YTLWVN.

65. Хурсан С.Л. Определение базиса гомодесмических реакций циклических органических соединений с использованием теории графов // С.Л. Хурсан, А.С. Исмагилова, А.И. Ахметьянова // Журнал физической химии. – 2018. – №7 – С.1076-1085. (Khursan S.L., Ismagilova A.S., Akhmetyanova A.I. Determining the basis of homodesmotic reactions of cyclic organic compounds by means of graph theory // Russian Journal Of Physical Chemistry A. – July 2018. – volume 92. – issue 7. – pp. 1312-1320). – DOI 10.7868/S0044453718070087. – EDN ХУКРҮТ.

66. Хурсан С.Л. Конструирование полного набора гомодесмических реакций с использованием метода Depth-First Search / С.Л. Хурсан, А.С. Исмагилова, Ф.Т. Зиганшина, А.И. Ахметьянова // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, № 7. – С. 1059-1067. (Khursan S.L. Constructing a Complete Set of Homodesmic Reactions Using the Depth-First Search Procedure / S.L. Khursan,

A.S. Ismagilova, F.T. Ziganshina, A.I. Akhmetyanova // Russian Journal of Physical Chemistry A this link is disabled. – 2021. – Т.95. №7. – С. 1386–1393.). – DOI 10.31857/S0044453721070141. – EDN RDTFTV.

67. Шайхлисламов Д.С. Квантово-химический и аддитивно-групповой расчет энтальпий образования гидроксиламинов и оксимов / Д.С. Шайхлисламов, М.Р. Талипов, С.Л. Хурсан // Там же. – 2007. – Т. 81. – № 2. – С. 293-299.

68. Шамов А.Г. Неэмпирическое изучение механизма газофазного мономолекулярного распада, некоторых С-, N-, O-нитросоединений / А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, Г.А. Шамов // Сб. ст. "Структура и динамика молекулярных систем". – Йошкар-Ола, Казань, Москва. – 1998. – С. 183-187.

69. Afeefy H.Y. Neutral Thermochemical Data / H.Y. Afeefy, J.F. Liebman, and S.E. Stein // In: NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database Number 69. Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg Md, 20899. – DOI: <https://doi.org/10.18434/T4D303>.

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

71. Akhmetyanova A. Mathematical Apparatus for the Construction of Homodesmic Reactions / A. Akhmetyanova, A. Ismagilova, F. Ziganshina // Proceedings - 2019 1st International Conference on Control Systems, Mathematical Modelling, Automation and Energy Efficiency, SUMMA 2019, Lipetsk, 20–22 ноября 2019 года. – Lipetsk: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2019. – P. 69-72. – DOI 10.1109/SUMMA48161.2019.8947496. – EDN ZAFDUG.

72. Akhmetyanova A.I. Development and automation of the algorithm for determining the enthalpy of formation for organic compounds / A. I. Akhmetyanova / A. I. Akhmetyanova // Journal of Physics: Conference Series : Current Problems, Voronezh, 07–09 декабря 2020 года. – Voronezh, 2021. – P. 012099. – DOI 10.1088/1742-6596/1902/1/012099. – EDN MQXBWS.

73. Akhmetyanova A.I. Development and Automation of an Algorithm for Determining the Basis of Homodesmic Reactions / A. Akhmetyanova, A. Ismagilova // 3-rd International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency (SUMMA). – 2021. – pp. 27-31. – DOI:10.1109/SUMMA53307.2021.9632096.

74. Akhmetyanova A.I. Mathematical Modeling of Organic Compounds on the Example of the Cyclic Compound Cyclobutanecarbonitrile / A.I. Akhmetyanova, A.S. Ismagilova // 4-th International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency (SUMMA). - 2022. - Pp. 88-91. – DOI:10.1109/SUMMA57301.2022.9974107.

75. Akhmetyanova A.I. Description of Next-Generation Software and a Historical Overview of the Rise of the Homodesmic Approach /A. Akhmetyanova and A. Kuznetsov // 4-th International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency (SUMMA). - 2022. - Pp. 143-146. – DOI:10.1109/SUMMA57301.2022.9973952.

76. Arnaud R. Enthalpies of formation and stabilization energies of alpha-substituted and beta-substituted propyl radicals - an ab-initio study / R. Arnaud, A. Grand, R. Subra, // Journal of molecular structure-theochem. – 1993. – T. 102. – pp. 101-109.

77. Balaban A. T. Graphs of Multiple 1,2-Shifts in Carbonium Ions and Related Systems / A. T. Balaban, D. Farcasiu, R. Banica // Rev. Roum. Chim. – 1966. – I 1. – pp. 1205-1227.

78. Balaban A. T. Reaction Graphs. In: Graph Theoretical Approaches to Chemical Reactivity; Bonchev, D., Mekenyan, O., Eds.: Kluwer Academic Publishers: Dordrecht. – 1994. – pp. 137- 180.

79. Ball, DW (1996) On the Delta H-f values of tetrahedrane and Cubane: Density functional theory calculations. Journal Of Molecular Structure-theochem. – T.364. – V.2-3. – pp. 183-188.

80. Bhawal B.N. Isodesmic Reactions in Catalysis - Only the Beginning? / B.N. Bhawal, B. Morandi, // Israel journal of chemistry. – T. 58. – V. 1-2. – pp. 94-103. – SI. – DOI 10.1002/ijch.201700116.



81. Bonchev D. Graph-Theoretical Classification and Coding of Chemical Reactions with a Linear Mechanism / D. Bonchev, O.N. Temkin, D. Kamenski, // J. Comput. Chem. – 1982. – V.3. – pp. 95-110.
82. Bozzelli J.W. Thermochemistry of oxabicyclo-heptanes, oxabicyclo-heptene: Enthalpy of formation, entropy, heat capacity, and group additivity / J.W. Bozzelli, I. Rajasekaran // Journal of Physical And Chemical Reference Data. – 2007. – T.36. – V. 2. – pp. 663-681. – DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2734558>.
83. Bross D. H. Active Thermochemical Tables (ATcT) [Электронный ресурс]. / D. H. Bross // Режим доступа: <https://atct.anl.gov/> (дата обращения: 10.06.2023).
84. Deshmukh M.M. Intramolecular hydrogen bond energy in polyhydroxy systems: A critical comparison of molecular tailoring and isodesmic approaches / M.M. Deshmukh, C.H. Suresh, S.R. Gadre, // Journal OF Physical Chemistry A. 2007. – T. 111. – V. 28. – pp. 6472-6480. – DOI: 10.1021/jp071337r.
85. Davis S.R. Theoretical And Experimental-Study Of The Structure, Vibrational Frequencies, And Strain-Energy of Tricyclo [3.1.0.0(2,6)]Hexane / S.R. Davis, P.L. Tan // Journal of physical chemistry. – T.98. – V. 47. – pp. 12236-12241. – DOI: 10.1021/j100098a019.
86. Dewar M.J.S. Thermolysis of Molecules Containing NO<sub>2</sub> Groups / M.J.S. Dewar, J.P. Ritchie, J. Alster // J. Org. Chem. – 1985. – Vol. 50. – pp. 1031-1036.
87. Disch, R.L., Schulman, J.M. (1996) Heat of formation of dodecahedrane. Journal of Physical Chemistry. – T.100. – V. 9. – pp. 3504-3506. – DOI: 10.1021/jp952601w
88. Dorofeeva O.V. The quantum-chemical determination of group contributions to the thermodynamic properties of organophosphorus compounds / Dorofeeva O.V., Ryzhova O.N., Moiseeva N.F. // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2008. – Том 82. – № 6. – pp. 933-937. – DOI: 10.1134/S0036024408060113.
89. Dorofeeva, O.V. Accurate prediction of enthalpies of formation of organic azides by combining G4 theory calculations with an isodesmic reaction

scheme / O.V. Dorofeeva, O.N. Ryzhova, M.A. Suntsova // *J. Phys. Chem. A.* – 2013. – V. 117. – № 31. – pp. 6835-6845. – DOI: 10.1021/jp404484q.

90. Dorofeeva O.V. Performance of DFT, MP2, and composite ab initio methods for the prediction of enthalpies of formations of CHON compounds using isodesmic reactions / Dorofeeva O.V., Osina E.S. // *Computational and Theoretical Chemistry* – 2017. – V.1106. – pp. 28-35. – DOI: 10.1016/j.comptc.2017.03.006.

91. Dorofeeva O.V. Self-consistent enthalpies of formation of adamantanes by isodesmic reaction network / O.V. Dorofeeva, M.A. Filimonova // *Journal of chemical thermodynamics.* – 2018. – T. 126. – pp. 31-37. – DOI: 10.1016/j.jct.2018.06.016.

92. Dorofeeva O.V. Cyclic aliphatic amines: A critical analysis of the experimental enthalpies of formation by comparison with theoretical calculations / O.V. Dorofeeva, M.A. Filimonova // *Journal of chemical thermodynamics.* – 2020. – T. 145. – P. 106092. – DOI: 10.1016/j.jct.2018.06.016.

93. Dugundji J. Metric Spaces and Graphs Representing the Logical Structure of Chemistry. In: *Chemical Applications of Graph Theory* / J. Dugundji, P. Gillespie, D. Marquarting, I. Ugi, F. Ramirez // Academic Press: London. – 1976. – pp. 107-174. – DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2103.16471>.

94. Eckert-Maksic M. Molecular and electronic structure of 1,2-disilacyclobutabenzenes. Ab initio molecular orbital and density functional study / M. Eckert-Maksic, Z. Glasovac, M. Hodoscek, A. Lesar, Z.B. Maksic // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 1996. – T.524. – V.1-2. – pp. 107-114. – DOI: 10.1016/S0022-328X(96)06438-8.

95. Eckert-Maksic M. A theoretical study of the additivity of proton affinities in aromatics: Polysubstituted benzenes / M. Eckert-Maksic, M. Klessinger, Z.B. Maksic // *Chemistry-a European journal.* – 1996. – T.2. – V. 10. – pp. 1251-1257. DOI:10.1002/chem.19960021011.

96. Emel'yanenko V.N. Pyrrolidinium-based ionic liquids. 1-butyl-1-methyl pyrrolidinium Dicyanoamide: Thermochemical measurement, mass spectrometry, and ab initio calculations / Emel'yanenko, V.N., Verevkin, S.P.,

Heintz, A., et al // Journal of Physical Chemistry B. 2008. – T. 112. – V. 37. – pp. 11734-11742. – DOI:10.1021/jp803238t.

97. Emel'yanenko V.N. Enthalpies of formation and strain of Chlorobenzoic acids from thermochemical measurements and from ab initio calculations / V.N. Emel'yanenko, A. Strutynska, S.P. Verevkin // Journal Of Physical Chemistry A. – 2005. – T. 109. – V.19. – pp. 4375-4380. DOI: 10.1021/jp045852q.

98. Eckert-Maksic M. Additivity of proton affinities in disubstituted naphthalenes / M. Eckert-Maksic, M. Klessinger, I. Antol, Z.B. Maksic, // Journal Of Physical Organic Chemistry. – 1997.– T. 10. – V. 6. – pp. 415-419.

99. Fishtik I. Unique Stoichiometric Representation for Computational Thermochemistry // The Journal of Physical Chemistry A 116 (7). – 2012. – pp.1854-1863. – DOI: 10.1021/jp211795s.

100. Fischer R. Adamantanes, nortricyclenes, and dendrimers with extended silicon backbones / R. Fischer, J. Baumgartner, G. Kickelbick, K. Hassler, C. Marschner, // Chemistry-A European journal. – 2004. – T.10. – V.4. – pp. 1021-1030. – DOI: 10.1002/chem.200305225.

101. Fuchs R. The evaluation of strain and stabilization in molecules using isodesmic reactions / R. Fuchs // Journal of chemical education. – 1984. –T. 61. – V. 2. – pp. 133-136.

102. Glezakou V.A. Structure and thermodynamics of carbon and carbon/silicon precursors to nanostructures / V.A. Glezakou, J.A. Boatz, M.S. Gordon // Journal of the American chemical society. – 2002. – T. 124. – V. 21. – pp. 6144-6152. – DOI: 10.1021/ja012301u.

103. Glezakou V.A. Structure, bonding, and heats of formation of silatitanacyclobutanes / Glezakou, V.A., Gordon, M.S. // Journal of physical chemistry A. – 1997. – T.101. – V. 46. – pp. 8714-8719. –DOI: 10.1021/jp971653d.

104. Goller A. Sigma\*-aromaticity in three-membered rings / Goller, A., Clark, T. // Journal of molecular modeling. – 2000. – T.6. – V.2. – pp. 133-149.

105. Hyman A.S. The entropy term in isodesmic, association, and conformational equilibration reactions / A.S. Hyman, L.H. Ladon, J.F. Liebman // *Structural chemistry*. – 1994. – T. 5. – V. 6. – pp. 399-401.
106. Henre W.J. *Ab Initio Molecular Orbital Theory* / Henre W.J., Radom L., Schleyer P.v.R., Pople J.A. // N.Y.: Wiley. – 1986 – pp. 379-383.
107. Henre W.J. Isodesmic reactions are defined // W. J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – V.92 – p. 4796.
108. Jensen F. *Introduction in Computational Chemistry* // Chichester: John Wiley & Sons. – 1999. – 429 p.
109. Johnson R.P. Interconversions of cyclobutyne, cyclopentyne, cyclohexyne, and their corresponding cycloalkylidenecarbenes / R.P. Johnson, K.J. Daoust // *Journal of the American chemical society*. – 1995. – T. 117.– V. 1. – pp. 362-367. – DOI: 10.1021/ja00106a040.
110. Kabo G.J. Thermodynamic Properties of Fullerene Hydrides  $C_{60}H_{2n}$  and Equilibria of Their Reactions / G.J. Kabo, L.S. Karpushenkava, Y.U. Paulechka, F. Cataldo, S. IglesiasGroth // *Fullerenes: the hydrogenated fullerenes*. – 2010. – T.2. – pp. 55-83. – DOI: 10.1007/978-1-4020-9887-1\_4.
111. Karpushenkava L.S. Thermodynamic properties and hydrogen accumulation ability of fullerene hydride  $C_{60}H_{36}$  / L.S. Karpushenkava, G.J. Kabo, V.V. Diky, // *Fullerenes nanotubes and carbon nanostructures*. – 2007. – T.15. – V.4. – pp. 227-247. – DOI: 10.1080/15363830701421439.
112. Khrapkovskii G.M. Estimations of activation and enthalpies of reaction for HONO elimination from  $C_2$ – $C_4$  mononitroalkanes: A theoretical study / G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, I.V. Aristov // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2011. – V. 966. – pp. 265-271. – DOI: 10.1016/j.comptc.2011.03.016.
113. Khrapkovskii G.M. Formation enthalpies and bond dissociation enthalpies for  $C_1$ – $C_4$  mononitroalkanes by composite and DFT/B3LYP methods / G.M. Khrapkovskii, R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, A.G. Shamov // *Journal of molecular structure: THEOCHEM*. – 2010. – V. 958. – pp. 1-6. – DOI:10.1016/j.theochem.2010.07.012.

114. Khursan S.L. A Graph Theory Method For Determining the Basis of Homodesmic Reactions for Acyclic Chemical Compounds / S.L. Khursan, A.S. Ismagilova, S.I. Spivak // Doklady Physical Chemistry. – 2017. – T. 474. – pp. 99-102. – DOI 10.1134/S0012501617060033.

115. Khursan S.L. Constructing Homodesmic Reactions for Calculating the Enthalpies of Formation of Organic Compounds / S.L. Khursan, A.S. Ismagilova, A.A. Akhmerov, S.I. Spivak // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – Vol. 90. – No. 4. – pp. 796-802. – DOI 10.1134/S0036024416030201. – EDN WTNQAJ.

116. Khursan S.L. The Standard Enthalpies of Formation of Fluorinated Alkanes: Nonempirical Quantum-Chemical Calculations // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2004. – Vol. 78. – Suppl. 1. – pp. S34-S42. – EDN LIVXXN.

117. Khursan S.L. Thermochemistry of Organic Peroxides / S.L. Khursan, V.L. Antonovsky // In: Peroxides at the Beginning of the Third Millenium: Synthesis, Properties, Application/Ed. by V.L. Antonovsky, O.T. Kasaikina, and G.E. Zaikov. New York: Nova Science Publishers. – 2004. – pp. 277-304.

118. Khursan S.L. Heat Capacity Estimation Using a Complete Set of Homodesmotic Reactions for Organic Compounds / S.L. Khursan // Molecules 2022, 27, 7814. <https://doi.org/10.3390/molecules27227814>

119. King R.B. Chemical applications of topology and graph theory / R.B. King // A collection of papers from a symposium held at the University of Georgia. – 1987. – pp. 5-10.

120. Knowlton J.W. Heats of combustion and formation of cyclopropane / J.W. Knowlton, F.D. Rossini // J. Res. NBS. – 1949. – V. 43 (2). – pp. 113-115. – DOI: 10.6028/jres.043.013.

121. KvasniEka V. Graph-Theoretical Interpretation of Ugi's Concept of the Reaction Networ / V. KvasniEka, J. Pospichal // J. Math. Chem. – 1990. – V. 5. – pp. 309-322. – DOI: 10.1007/BF01164854.

122. Lee T.J. A coupled-cluster study of XNO (x=h,f,cl) - an investigation of weak x-n single bonds / T.J. Lee // Journal of chemical physics. – T.99. – V.12. – pp. 9783-9789. – DOI: 10.1063/1.465460.

123. Leroy G. Theoretical approach to the thermochemistry of geminal interactions in xy(2)h(n) compounds (x=c, n, o, si, p, s, y=nh<sub>2</sub>,oh, f, sih<sub>3</sub>, ph<sub>2</sub>, sh) - the generalized anomeric effect reexamined / G. Leroy, J.P. Dewispelaere, H. Benkadour, D.R. Tamsamani, C. Wilante, // Journal of molecular structure-Theochem. – 1996. – T.334. – V. 2-3. – Pp. 137-143. – DOI: 10.1016/0166-1280(94)04034-P.

124. Liebman J.F. Evaluation of strain in heterosiliranes: Systematics, surprises, and problems / J.F. Liebman, P.N. Skancke // International journal of quantum chemistry. – 1996. – T.58. – V. 6. – pp. 707-715. – DOI:10.1002/(sici)1097-461x.

125. Maksic Z.B. Additivity of the proton affinity of polysubstituted benzenes: The ipso position / Z.B. Maksic, M. EckertMaksic, M. Klessinger // Chemical Physics Letters. – 1996. – Vol. 260, No. 5-6. – pp. 572-576. – DOI: 10.1016/0009-2614(96)00900-1. – EDN AKQRYH.

126. Maksic Z.B. Ab initio study of cyclobutadieno-p-benzoquinones: Kekule isomerization or not? / Z.B. Maksic, I. Petanjek, M. Eckert-Maksic, I. Novak, // Journal of Physical Chemistry A. – 1998. – T.102. – V. 52. – pp. 10710-10714. – DOI: 10.1021/jp983167b.

127. Malde A.K. Predicting the Prevalence of Alternative Warfarin Tautomers in Solution / A.K. Malde, M. Stroet, B. Caron, K.M. Visscher, A.E. Mark // Journal of chemical theory and computation. – 2018. – T. 14. – V.8. – pp. 4405-4415. – DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00453.

128. Matos M.A.R. Experimental and computational thermochemistry of 1,4-benzodioxan and its 6-R derivatives / M.A.R. Matos, C.C.S. Sousa, V.M.F. Morais // Journal of physical chemistry A. – 2008. – T.112. – V.34. – pp. 7961-7968. – DOI:10.1021/jp020896p.

129. Matos M.A.R. Thermochemistry of chromone- and coumarin-3-carboxylic acid / M.A.R. Matos, C.C.S. Sousa, V.M.F. Morais // Journal of thermal

analysis and calorimetry. – 2020. – T.100. – V.2. – pp. 519-526. – DOI: 10.1007/s10973-009-0655-6.

130. McKee M. MCSCF study of the rearrangement of nitromethane to methyl nitrite // *Journal of Physical Chemistry*. – 1989. – V. 93(21). – Vol. 93. – pp. 7365-7369. DOI: 10.1021/j100358a024

131. Nguyen H.T. mHDFS-HoF: A generalized multilevel homodesmotic fragment-separation reaction based program for heat-of-formation calculation for acyclic hydrocarbons / H.T. Nguyen, T.V. Mai, L.K. Huynh // *Journal Comput Chem*. – 2019 – May 15. – V. 40(13). – pp. 1360-1373. – DOI: 10.1002/jcc.25790.

132. Nyulaszi L. Silylene the most stable form of silicone in aromatic compounds / L. Nyulaszi, T. Karpati, T. Veszpremi // *Journal: AIP Conference Proceedings*. 1995. – pp. 330, 202 – DOI: 10.1063/1.47669.

133. Nyulaszi L. Effects of substituents on the aromatization of Phosphole / L. Nyulaszi // *Journal Of Physical Chemistry*. – 1995. – T.99. – V. 2. – pp. 586-591.

134. Pedley J.B. *Thermochemical Data of Organic Compounds* / J.B. Pedley, R.D. Naylor, S.P. Kirby. // London: Chapman & Hall. – 1986. – 792 p.

135. Pimenova S.M. Standard enthalpies of formation of dicyclopropyldinitromethane and tricyclopropylmethane / S.M. Pimenova, V.A. Lukyanova, D.Y. Ilin, A.I. Druzhinina, O.V. Dorofeeva // *Journal of chemical thermodynamics*. – 2019. – T. 132. – Pp. 316-321. – DOI: 10.1016/j.jct.2018.12.040.

136. Politzer P. Computational determination of nitroaromatic solid phase heats of formation / P. Politzer, P. Lane, M.C. Concha // *Structural Chemistry*. – 2004. – T. 15. – V. 5. – pp. 469-478.

137. Ponomarev D.A. What are isodesmic reactions? / D.A. Ponomarev, V.V. Takhistov // *Journal of chemical education*. – 1997. –T. 74. – V. 2. – pp. 201- 203. – DOI: 10.1021/ED074P201.

138. Ponomarev D. Some regularities in the relative thermodynamic stabilities of free radicals / D. Ponomarev, V. Takhistov // *Journal of molecular structure*. – 1997. –T. 435. – V. 3. – pp. 259-274. – DOI: 10.1016/S0022-2860(97)00198-1

139. Popov, A.S. Energy effects of substituents in three-membered nitrogen-containing rings / A.S. Popov // Russian journal of general chemistry. – T.69. – V.10. – pp. 1643-1650.

140. Romanova N.A. Thermodynamic functions for the formation of isomeric CF<sub>3</sub> adducts of C-70 and C-84 / N.A. Romanova, P.A. Khavrel, L.N. Sidorov, // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2017. – T. 25. – V.12. – pp. 678-683. – DOI: 10.1080/1536383X.2017.1398737.

141. Santos C.M.P. Equilibrium geometry, vibrational frequencies, and heat of formation of HOBr, HBrO<sub>2</sub>, and HBrO<sub>3</sub> isomers / C.M.P. Santos, R.B. Faria, J.O. Machuca-Herrera, S.D. Machado // Canadian journal of chemistry. – 2001. – T. 79. – V.7. – pp. 1135-1144. – DOI: 10.1139/V01-082.

142. Sastre S. Isodesmic reaction for pK<sub>a</sub> calculations of common organic molecules / S. Sastre, R. Casasnovas, F. Munoz, J. Frau // Theoretical Chemistry Accounts. – 2013. – V.132(2). – pp. 1310-1318 – DOI:10.1007/s00214-012-1310-z.

143. Shaikhislamov D.S. Quantum-chemical and group-additive calculations of the enthalpies of formation of hydroxylamines and oximes / D. S. Shaikhislamov, M. R. Talipov, S. L. Khursan // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2007. – Vol. 81, No. 2. – pp. 235-240. – DOI 10.1134/S003602440702015X. – EDN LKLLDD.

144. Spivak S.I. Graph-Theoretical Method for Determining Routes of Complex Chemical Reactions / S.I. Spivak, A.S. Ismagilova, LA. Khamitova // Doklady Akademii Nauk. Physical Chemistry. – 2010. – V. 434. – № 2. – pp. 169-171. – DOI: 10.1134/S0012501610100040.

145. Schoeller W.W. On the electronic hypersurface of the phosphiranyl cation - a theoretical-study / W.W. Schoeller, W. Haug, J. Strutwolf // Bulletin de la society chimique de France. – 1993. – T. 130. – V. 5. – pp. 636-641.

146. Raines S.L. Calculating enthalpies of formation for the oxadiazoles and their Cyano derivatives via isodesmic and homodesmotic reactions / S.L. Raines, S.E. DeLee, E.Q. Chong, G. Hill, D.H. Magers // Abstracts of papers of the American chemical society. – 2013. – T. 245. 261-COMP.



147. Tao F.M. A New Approach to the Abinitio Energy of The Homodesmic Reaction For The Resonance Energy Of Benzene / F.M. Tao, Y.K. Pan // *Theoretica Chimica Acta.* – 1992. – T. 83. – V. 5-6. – Pp. 377-388. – DOI: 10.1007/BF01113063.

148. Temkin O. N. Classification and Coding of Chemical Reaction Mechanisms / O. N. Temkin, D. Bonchev // In: *Mathematical Chemistry. Chemical Graph Theory. Reactivity and Kinetics*; Gordon and Breach: Chichester, U.K. – 1992. – Vol. 2. – Chapter 2.

149. Temkin O. N. Application of Graph Thoery to Chemical Kinetics. Part 1. Kinetics of Complex Reactions / O. N. Temkin, D. Bonchev // *J. Chem. Educ.* – 1992. – V. 69. – pp. 544-550.

150. Temkin O.N. Application of Graph Theory to Chemical Kinetics. Part 2. Topological Specificity of Single-Route Reaction Mechanisms / O.N. Temkin, A.V. Zeigarnik, D. Bonchev // *Journal of Chemical Information and Modeling.* – 1995. – V. 35(4). – pp. 729-737.

151. Todor D. Ring Strain Energies from ab Initio Calculations / Todor Dudev, Carmay Lim / D. Todor // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V.120 (18). – pp. 4450 – 4458.

152. Tu C.Y. Theoretical study of the enthalpies of formation for  $C_{40}H_{56}$  carotenes / C.Y. Tu, W.H. Guo, C.H. Hu // *Journal of Physical Chemistry A.* – 2008. – T.112. – V.1. – pp. 117-124.

153. Vijaya P. A graph theoretical approach to the elucidation of reaction mechanisms: Analysis of the chlorine electrode reaction / P. Vijaya, M.O. Tadéa, I. Fishtik, R.Datta. // *Computers and Chemical Engineering.* – 2013. – T. 49. – pp. 85- 94. – DOI: 10.1016/j.compchemeng.2012.10.007.

154. Wang H. Thermochemistry of benzvalene, dihydrobenzvalene, and cubane: A high-level computational study / H. Wang, C.K. Law // *Journal of physical chemistry B.* – 1997. – T.101. – V.17. – pp. 3400-3403. – DOI: 10.1021/jp963847j.

155. Wang L.M. The enthalpies of formation of brominated benzenes and phenols: A theoretical prediction / L.M. Wang, Y.F. Liu // *Journal of molecular*

structure-Theochem.– 2010. – T.957. – V.1-3. – pp. 72-76.  
DOI: 10.1016/j.theochem.2010.07.009.

156. Wheeler S.E. A hierarchy of Homodesmotic reactions for thermochemistry / S.E. Wheeler, K.N. Houk, Paul v R. Schleyer // Journal of the American chemical society. Wesley D Allen. – 2009. – V.131(7). – Pp. 2547-60. – DOI: 10.1021/ja805843n.

157. Yu J. Accurate and efficient method for predicting thermochemistry of Furans and ortho-arynes: Expansion of the bond-centered group additivity method / J. Yu, R. Sumathi, W.H. Green, // Journal of Physical Chemistry A. – 2006. – T.110. – V.21. – pp. 6971-6977. – DOI: 10.1021/jp056357c.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Внутренние и концевые группы

Группа	Формула	Индекс
<b>Внутренние группы</b>		
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C})_2(\text{H})_2$	B <sub>01</sub>
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{C} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C})_3(\text{H})$	B <sub>02</sub>
$\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{C} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C})_4$	B <sub>03</sub>
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C})(\text{C}=\text{C})(\text{H})_2$	B <sub>04</sub>
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C})(\text{C}\equiv\text{C})(\text{H})_2$	B <sub>05</sub>
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \\   \\ \text{C} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C})_2(\text{C}\equiv\text{N})(\text{H})$	B <sub>06</sub>
$\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \\   \\ \text{C} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C})_3(\text{C}\equiv\text{N})$	B <sub>07</sub>
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\   \quad    \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C})(\text{C}=\text{O})(\text{H})_2$	B <sub>08</sub>
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\   \quad    \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{C} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C})_2(\text{C}=\text{O})(\text{H})$	B <sub>09</sub>
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C})(\text{N})(\text{H})_2$	B <sub>10</sub>
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{N} \\   \\ \text{C} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C})_2(\text{N})(\text{H})$	B <sub>11</sub>
$\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{N} \\   \\ \text{C} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C})_3(\text{N})$	B <sub>12</sub>
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C})(\text{O})(\text{H})_2$	B <sub>13</sub>

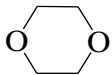
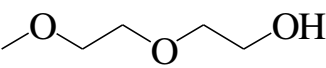
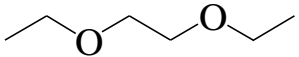

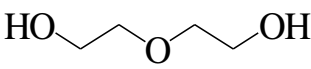
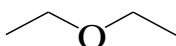
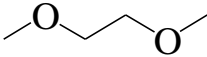
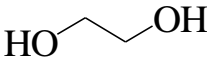
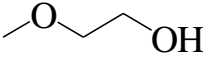
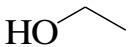
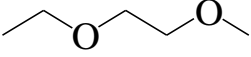
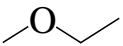
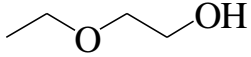
Группа	Формула	Индекс
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{O} \\   \\ \text{C} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C})_2(\text{O})(\text{H})$	B <sub>14</sub>
$\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{O} \\   \\ \text{C} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C})_3(\text{O})$	B <sub>15</sub>
$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{H} \end{array}$	$\underline{\text{C}=\text{C}}-(\text{C})_2(\text{H})_2$	B <sub>16</sub>
$\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$	$\underline{\text{C}\equiv\text{C}}-(\text{C})_2$	B <sub>17</sub>
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	$\underline{\text{C}=\text{O}}-(\text{C})_2$	B <sub>18</sub>
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}-\text{N} \\   \\ \text{C} \end{array}$	$\underline{\text{N}}-(\text{C})_2(\text{H})$	B <sub>19</sub>
$\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}-\text{N} \\   \\ \text{C} \end{array}$	$\underline{\text{N}}-(\text{C})_3$	B <sub>20</sub>
$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	$\underline{\text{O}}-(\text{C})_2$	B <sub>21</sub>
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}-\text{O}-\text{C} \end{array}$	$\underline{\text{O}}-(\text{C}=\text{O})(\text{C})$	B <sub>22</sub>
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}-\text{C}-\text{N} \end{array}$	$\underline{\text{C}=\text{O}}-(\text{C})(\text{N})$	B <sub>23</sub>
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}-\text{C}-\text{O} \end{array}$	$\underline{\text{C}=\text{O}}-(\text{C})(\text{O})$	B <sub>24</sub>
$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\underline{\text{C}=\text{C}}-(\text{C})(\text{H});(\text{C})(\text{H})$	B <sub>25</sub>
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{H} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C}=\text{C})_2(\text{H})_2$	B <sub>26</sub>
$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{H} \end{array}$	$\underline{\text{C}=\text{C}}-(\text{C})_2;(\text{C})(\text{H})$	B <sub>27</sub>
$\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C})_2(\text{C}\equiv\text{C})(\text{H})$	B <sub>28</sub>
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C})_2(\text{C}=\text{C})(\text{H})$	B <sub>29</sub>
$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$\underline{\text{C}=\text{C}}-(\text{C})_2;(\text{C})_2$	B <sub>30</sub>
$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C})_3(\text{C}=\text{O})$	B <sub>31</sub>
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}-\text{N} \\   \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	$\underline{\text{N}}-(\text{C})(\text{C}=\text{O})(\text{H})$	B <sub>32</sub>

Группа	Формула	Индекс
<b>Концевые группы</b>		
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C})(\text{H})_3$	$\text{K}_{01}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{N})(\text{H})_3$	$\text{K}_{02}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{O})(\text{H})_3$	$\text{K}_{03}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C}=\text{C})(\text{H})_3$	$\text{K}_{04}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C}\equiv\text{C})(\text{H})_3$	$\text{K}_{05}$
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\   \quad    \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C}=\text{O})(\text{H})_3$	$\text{K}_{06}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\underline{\text{C}}-(\text{C})(\text{C}\equiv\text{N})(\text{H})_2$	$\text{K}_{07}$
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{H} \end{array}$	$\underline{\text{C}=\text{C}}-(\text{C})(\text{H})_3$	$\text{K}_{08}$
$\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\underline{\text{C}\equiv\text{C}}-(\text{C})(\text{H})$	$\text{K}_{09}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\underline{\text{C}=\text{O}}-(\text{C})(\text{H})$	$\text{K}_{10}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}-\text{C}-\text{N} \end{array}$	$\underline{\text{C}=\text{O}}-(\text{N})(\text{H})$	$\text{K}_{11}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}-\text{C}-\text{O} \end{array}$	$\underline{\text{C}=\text{O}}-(\text{O})(\text{H})$	$\text{K}_{12}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}-\text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\underline{\text{N}}-(\text{C})(\text{H})_2$	$\text{K}_{13}$
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\    \quad   \\ \text{C}-\text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\underline{\text{N}}-(\text{C}=\text{O})(\text{H})_2$	$\text{K}_{14}$
$\text{C}-\text{O}-\text{H}$	$\underline{\text{O}}-(\text{C})(\text{H})$	$\text{K}_{15}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$	$\underline{\text{O}}-(\text{C}=\text{O})(\text{H})$	$\text{K}_{16}$

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### Расчеты стандартных энтальпий образования для всех участников гомодесмотических реакций 1,4-диоксана

Таблица 1 – Данные для расчета стандартной энтальпии образования

№	Структура	Наименование	G3, Хартри	G4, Хартри	Эксперимент $\Delta_f H^0$ кДж/моль
1		1,4-Диоксан $C_4H_8O_2$	-307,414601	-307,472069	-315,3 [69]
2	$CH_3OH$	Метилловый спирт $CH_4O$	-115,624925	-115,647493	-205,00 [69] -200,92 [83]
3		2-(2-Метоксиэтокси)- этанол $C_5H_{12}O_3$	-423,046323	-423,125804	-525,73 (G3) [69] -525,46 (G4) [69] -536,84 (G3) [83] -536,82 (G4) [83]
4	$CH_3CH_3$	Этан $C_2H_6$	-79,71891	-79,733661	-84,00 [69] -84,02 [83]
5		1,2-Диэтокси-этан $C_6H_{14}O_2$	-387,138756	-387,210965	-410,30 [69]
6		Диметилловый эфир $C_2H_6O$	-154,880583	-154,910234	-184,10[69] -184,01[83]
7		2,2-Оксибис-этанол $C_4H_{10}O_3$	-383,794325	-383,866269	-554,83 (G3) [69] -553,55 (G4) [69] -569,18 (G3) [83] -563,25 (G4) [83]
8		Этиловый эфир $C_4H_{10}O$	-233,430140	-233,473612	-252,70 [69] -251,14 [83]
9		1,2-Диметокси-этан $C_4H_{10}O_2$	-308,588944	-308,647321	-342,80 [69]
10		1,2-Этандиол $C_2H_6O_2$	-230,081159	-230,124846	-394,40 [69] -388,02 (G3) [69] -387,37 (G4) [69] -389,28 [83]
11		2-Метокси-этанол $C_3H_8O_2$	-269,337659	-269,388465	-376,9 [69] -370,03 (G3) [69] -369,37 (G4) [69] -374,56 (G3) [83] -374,10 (G4) [83]
12		Этанол $C_2H_6O$	-154,899269	-154,928612	-234,00 [69] -235,04 [83]
13		1-Этокси-2-метокси- этан $C_5H_{12}O_2$	-347,863850	-347,929120	-369,51 (G3) [69] -370,21 (G4) [69] -380,31 (G3) [83] -381,08 (G4) [83]
14		Метокси-этан $C_3H_8O$	-194,155384	-194,191947	-216,40 [69] -217,67 [83]
15		2-Этокси-этанол $C_4H_{10}O_2$	-308,607456	-308,665546	-387,38 (G3) [69] -387,99 (G4) [69] -396,04 (G3) [83] -396,81 (G4) [83]

Как можно видеть из таблицы, экспериментальные данные для продуктов третьей, седьмой, восьмой и пятнадцатой гомодесмических реакций отсутствуют, а именно для молекул 2-(2-Метоксиэтокси)-этанола, 2,2-Оксибис-этанола, 1-Этокси-2-метокси-этана и 2-Этокси-этанола.

Таблица 2 – Результаты расчета энтальпии образования 2-этокси-этанола

Гомодесмотические реакции		Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
1		-11,9	-10,6	-387,1	-387,8	-396,7	-397,6
2		-10,9	-9,9	-388,5	-388,9	-395,1	-396,2
3		-8,0	-7,9	-387,4	-388,0	-394,2	-394,2
4		-9,7	-8,3	-386,4	-387,2	-396,8	-398,2
5		-6,9	-6,5	-388,5	-388,9	-395,9	-396,3
6		-5,7	-4,9	-386,4	-387,2	-397,6	-398,3
Среднее значение				-387,4	-388,0	-396,0	-396,8
Стандартное отклонение				1,0	0,8	1,2	1,6
Эксперимент				Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д

Таблица 2 – Результаты расчета энтальпии образования 1-этокси-2-метокси-этана

Гомодесмотические реакции		Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
1		1,5	1,8	-373,3	-373,6	-378,4	-378,7
2		-11,2	-10,0	-370,2	-370,8	-380,1	-380,9
3		-7,3	-7,3	-370,6	-371,1	-377,5	-377,5
4		1,9	2,2	-368,4	-369,3	-381,1	-382,1
5		-10,0	-8,4	-368,1	-369,0	-381,8	-382,9
6		-6,2	-5,9	-371,6	-371,9	-379,3	-379,6
7		-9,0	-7,7	-369,5	-370,2	-380,1	-381,5
8		-6,1	-5,7	-368,5	-369,3	-379,2	-379,5
9		-5,0	-4,3	-369,5	-370,2	-380,9	-381,6
10		-7,8	-6,1	-367,4	-368,5	-381,8	-383,5
11		-3,8	-2,7	-367,4	-368,5	-382,6	-383,6
Среднее значение				-369,5	-370,2	-380,3	-381,1
Стандартное отклонение				1,7	1,5	1,5	1,9
Эксперимент				Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д

Таблица 3 – Результаты расчета энтальпии образования 1,2-этандиола

Гомодесмотические реакции		Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
		1	$\text{HO}_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_3 \xrightarrow{4} 2 \text{HO}_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	4,0	3,4	-388,0	-387,4
Среднее значение				-388,0	-387,4	-390,1	-389,4
Стандартное отклонение				0	0	0	0
Эксперимент				-394,4	-394,4	-389,28	-389,28

Таблица 4 – Результаты расчета энтальпии образования 2-метокси-этанола

Гомодесмотические реакции		Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
		1	$\text{O}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_3 \xrightarrow{4} \text{HO}_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_6$	2,2	2,3	-369,3	-368,8
2	$\text{O}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{2} \text{O}_{14}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	5,0	4,1	-371,4	-370,5	-373,7	-372,8
3	$\text{O}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_3 \xrightarrow{4} \text{O}_6 + 2 \text{HO}_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	6,2	5,7	-369,3	-368,8	-375,4	-374,8
Среднее значение				-370,0	-369,4	-374,6	-374,1
Стандартное отклонение				1,21	1,00	0,83	1,13
Эксперимент				-376,9	-376,9	Н/Д	Н/Д

Таблица 5 – Результаты расчета энтальпии образования 2-(2-метоксиэтокси)-этанола

Гомодесмотические реакции		Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
		1	$\text{O}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{2} \text{O}_6 + \text{HO}_{7}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-9,6	-8,4	-524,3	-524,2
2	$\text{O}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_3 \xrightarrow{4} \text{O}_{14}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	6,3	5,2	-530,5	-530,3	-536,4	-536,1
3	$\text{O}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{2} 2 \text{O}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-10,7	-9,5	-524,4	-524,2	-537,5	-537,7
4	$\text{O}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{2} \text{O}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	3,0	3,0	-528,8	-528,1	-534,2	-534,1
5	$\text{O}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_3 \xrightarrow{4} \text{HO}_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	5,6	4,5	-528,9	-528,7	-537,3	-537,2
6	$\text{O}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_3 \xrightarrow{4} \text{O}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 2 \text{HO}_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	7,0	6,3	-528,8	-528,1	-535,0	-534,3
7	$\text{O}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 2 \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{2} \text{O}_6 + \text{HO}_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-8,5	-7,2	-523,7	-523,6	-537,5	-538,3
8	$\text{O}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_3 \xrightarrow{4} \text{O}_6 + \text{O}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	7,5	6,7	-528,4	-528,6	-538,0	-538,1
9	$\text{O}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_3 \xrightarrow{4} \text{O}_{14}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-5,7	-5,4	-525,8	-525,3	-536,7	-536,4



Продолжение таблицы 5.

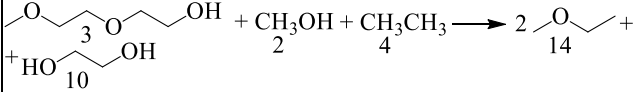
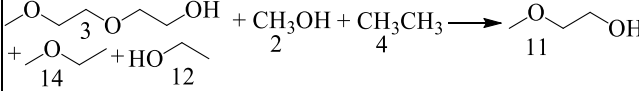
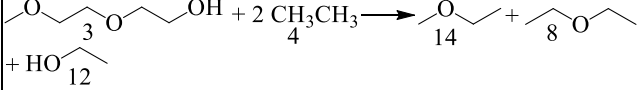
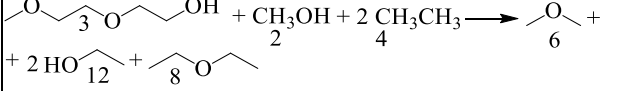
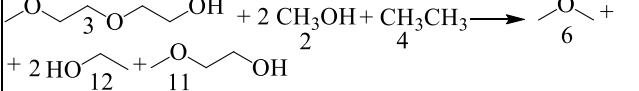
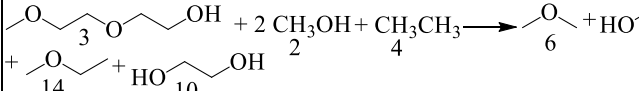
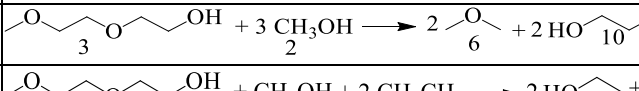
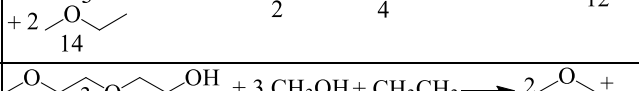
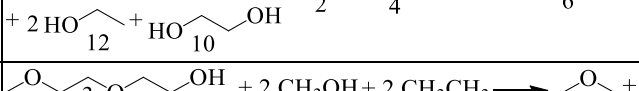
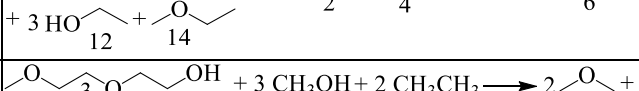
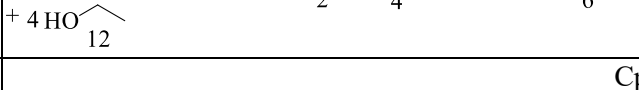
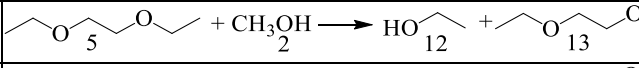
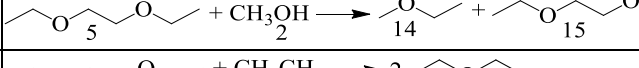
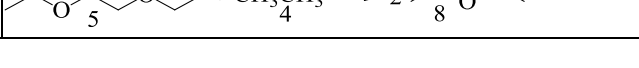
Гомодесмотические реакции		Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
		10		-4,6	-4,7	-527,2	-526,5
11		-5,7	-5,4	-525,8	-525,3	-536,7	-536,4
12		-1,7	-2,7	-526,1	-525,6	-534,1	-533,1
13		-0,5	-1,2	-524,0	-523,9	-535,8	-535,1
14		-4,5	-3,9	-523,7	-523,6	-538,3	-538,5
15		-3,4	-3,1	-525,1	-524,7	-536,7	-537,0
16		-6,3	-4,9	-523,0	-523,0	-537,6	-538,9
17		-0,6	-1,3	-527,2	-526,5	-535,8	-535,1
18		-2,2	-1,6	-523,0	-523,0	-538,4	-539,0
19		0,6	0,2	-525,1	-524,7	-537,5	-537,2
20		1,8	1,8	-523,0	-523,0	-539,2	-539,2
Среднее значение				-525,7	-525,5	-536,8	-536,8
Стандартное отклонение				2,31	2,18	1,42	1,79
Эксперимент				Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д

Таблица 6 – Результаты расчета энтальпии образования 1,2-диэтокси-этана

Гомодесмотические реакции		Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
		1		1,5	1,9	-403,8	-405,1
2		2,2	2,5	-405,5	-406,7	-415,4	-416,6
3		-6,9	-6,8	-400,0	-401,1	-411,4	-411,4

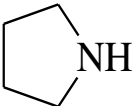
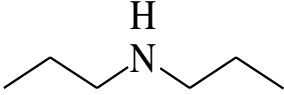
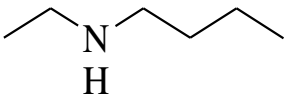
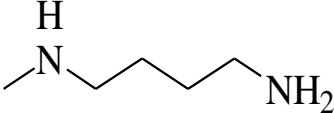

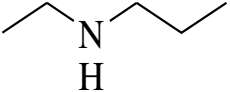
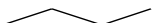
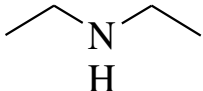
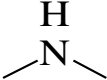
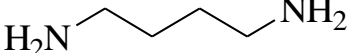
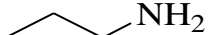
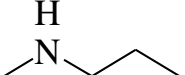
Продолжение таблицы 6.

Гомодесмотические реакции		Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
4		3,4	4,1	-403,4	-404,9	-417,0	-418,6
5		-5,8	-5,4	-401,1	-402,0	-413,1	-413,5
6		-9,7	-8,1	-400,7	-401,7	-415,7	-416,9
7		3,0	3,7	-403,8	-404,5	-414,0	-414,7
8		-8,7	-7,3	-402,1	-402,8	-414,1	-415,5
9		-7,5	-5,8	-400,0	-401,1	-415,7	-417,5
10		-8,5	-6,5	-398,6	-399,9	-417,4	-418,9
11		-4,6	-3,8	-399,0	-400,2	-414,8	-415,5
12		-4,7	-4,0	-402,1	-402,8	-414,9	-415,6
13		-3,5	-2,4	-400,0	-401,1	-416,5	-417,6
14		-6,3	-4,2	-397,9	-399,4	-417,4	-419,5
15		-2,3	-0,8	-397,9	-399,4	-418,2	-419,6
Среднее значение				-401,2	-402,4	-415,6	-416,7
Стандартное отклонение				2,32	2,27	1,80	2,26
Эксперимент				-410,3	-410,3	Н/Д	Н/Д

Как видно из расчетов – стандартное отклонение во всех расчетах при переводе из кДж/моль в ккал/моль дает менее единицы, а это хороший показатель термохимического отклонения.

Расчеты стандартных энтальпий образования для всех участников  
гомодесмотических реакций пирролидина

Таблица 1 – Данные для расчета стандартной энтальпии образования

№	Структурная формула	Формула	G3, Хартри	G4, Хартри	Эксперимент, $\Delta_f H^0$ кДж/моль
1		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N – пирролидин	-212,369973	-212,40935	-3,4 [69]
2	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> – Этан	-79,718910	-79,733661	-84,00 [69] -84,02 [83]
3		C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N – N- пропил-1- пропанамин	-292,09982	-292,153961	-114,18 (G3) [69] -114,11 (G4) [69] -117,13 (G3) [83] -117,02 (G4) [83]
4		C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N – N- этил-1- бутиламин	-292,099943	-292,154174	-115,35 (G3) [69] -115,47 (G4) [69] -117,57 (G3) [83] -117,68 (G4) [83]
5	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>5</sub> N – Металамин	-95,755734	-95,773914	-23,50 [69] -21,25 [83]
6		C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	-308,136513	-308,194297	-53,95 (G3) [69] -54,38 (G4) [69] -53,95 (G3) [83] -54,39 (G4) [83]
7		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-118,988316	-119,010256	-104,70 [69] -105,00 [83]
8		C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> N – N- этил-1- пропанамин	-252,830376	-252,877368	-93,69 (G3) [69] -93,69 (G4) [69] -96,31 (G3) [83] -96,31 (G4) [83]
9		C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> - бутан	-158,257936	-158,287099	-125,60 [69] -125,69 [83]
10		C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N – N- этил- этиламин	-213,560934	-213,600768	-99,8 [69] -73,21 (G3) [69] -73,36 (G4) [69] -75,66 (G3) [83] -75,76 (G4) [83]
11		C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N – Диметиламин	-135,015700	-135,041338	-19,00 [69] -17,43 [83]
12		C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> – 1,4- Бутилдиамин	-268,876342	-268,92666	-57,95 (G3) [69] -58,34 (G4) [69] -57,45 (G3) [83] -57,89 (G4) [83]
13		C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N – Пропиламин	-174,297574	-174,330033	-69,90 [69] -69,95 [83]
14		C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N	-213,557698	-213,597628	-66,43 (G3) [69] -66,50 (G4) [69] -66,99 (G3) [83] -67,03 (G4) [83]

Продолжение таблицы 1.

№	Структурная формула	Формула	G3, Хартри	G4, Хартри	Эксперимент, $\Delta_f H^0$ кДж/моль
15		$C_2H_7N$ – Этиламин	-135,028075	-135,053325	-57,70 [69] -49,88 [83]
16		$C_5H_{13}N$ – N- метил-1- бутиламин	-252,827231	-252,874387	-108,3 [69] -87,96 (G3) [69] -88,07 (G4) [69] -88,12 (G3) [83] -88,23 (G4) [83]
17		$C_3H_9N$ – N- метил- этиламин	-174,288307	-174,321050	-46,08 (G3) [69] -46,17 (G4) [69] -45,80 [83]
18		$C_4H_{11}N$ – 1- Бутиламин	-213,567054	-213,606799	-95,00 [69] -91,59 [83]

Таблица 2 – Результаты расчета энтальпии образования N-пропил-1-пропанамина

№ п/ п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
1		0,1	0,0	-114,4	-114,4	-117,4	-117,3
2		0,7	0,6	-113,6	-113,5	-116,4	-116,3
3		1,0	0,9	-114,5	-114,4	-117,6	-117,5
4		0,7	0,5	-113,9	-113,8	-116,2	-116,0
5		1,2	1,0	-113,0	-112,8	-116,0	-115,8
6		0,2	0,0	-114,8	-114,8	-117,8	-117,7
7		1,4	1,3	-113,9	-113,8	-117,1	-117,0
8		0,9	0,8	-114,8	-114,8	-117,3	-117,2
9		1,6	1,6	-114,8	-114,8	-118,3	-118,3
	Среднее значение			-114,18	-114,11	-117,13	-117,02
	Среднее отклонение			0,65	0,69	0,78	0,82
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д

Таблица 3 – Результаты расчета энтальпии образования N-этил-1-бутиламина

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
1		1,0	1,0	-115,3	-115,4	-117,7	-117,8
2		0,8	0,6	-118,4	-118,3	-117,0	-117,0
3		0,0	-0,1	-114,8	-114,9	-117,2	-117,3
4		0,4	0,6	-114,8	-114,9	-117,7	-117,8
5		1,5	1,4	-118,4	-118,3	-117,9	-118,1
6		0,7	0,7	-114,8	-114,9	-116,8	-116,8
7		1,3	1,4	-114,8	-115,0	-117,9	-118,1
8		1,0	1,1	-114,2	-114,3	-116,5	-116,6
9		0,5	0,6	-115,1	-115,3	-118,1	-118,3
10		1,4	1,5	-114,8	-114,9	-117,7	-117,8
11		1,7	1,9	-114,2	-114,3	-117,5	-117,6
12		1,3	1,4	-115,1	-115,3	-117,7	-117,8

Продолжение таблицы 3.

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
		13		2,0	2,2	-115,1	-115,3
Среднее значение		-115,35	-115,47	-117,57	-117,68		
Среднее отклонение		1,34	1,25	0,56	0,60		
Эксперимент		Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д		

Таблица 4 – Результаты расчета энтальпии образования  $C_5H_{14}N_2$

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
		1		0,5	0,6	-54,0	-54,4
2		0,2	0,3	-57,2	-57,5	-53,5	-53,9
3		0,4	0,8	-52,7	-53,2	-53,3	-53,7
4		0,3	0,6	-54,1	-54,6	-54,3	-54,7
5		0,9	1,1	-57,2	-57,5	-54,5	-55,0
6		0,8	1,2	-52,1	-52,5	-52,9	-53,3
7		0,4	0,7	-53,0	-53,5	-53,1	-53,4
8		0,0	0,4	-53,6	-54,0	-53,3	-53,7
9		0,6	1,1	-53,7	-54,2	-54,5	-54,9

Продолжение таблицы 4.

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
		10		1,1	1,5	-53,0	-53,5
11		0,7	1,2	-53,6	-54,0	-54,3	-54,7
12		0,6	1,0	-54,0	-54,5	-54,2	-54,7
13		1,3	1,8	-54,0	-54,5	-55,2	-55,7
Среднее значение				-53,95	-54,38	-53,95	-54,39
Среднее отклонение				1,5	1,4	0,6	0,7
Эксперимент				Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д

Таблица 5 – Результаты расчета энтальпии образования N-этил-1-пропанамина

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
		1		0,9	0,9	-93,7	-93,7
2		0,6	0,5	-93,1	-93,1	-95,1	-95,0
3		0,1	0,0	-94,0	-94,1	-96,7	-96,8
4		1,3	1,3	-93,1	-93,1	-96,1	-96,1
5		0,8	0,8	-94,0	-94,1	-96,3	-96,2
6		1,5	1,6	-94,0	-94,1	-97,2	-97,3
Среднее значение				-93,64	-93,69	-96,31	-96,31
Среднее отклонение				0,5	0,5	0,7	0,8
Эксперимент				Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д

Таблица 6 – Результаты расчета энтальпии образования 1,4-Бутилдиамина

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
1		0,3	0,5	-61,2	-61,4	-57,8	-58,2
2		0,3	0,7	-56,1	-56,5	-56,2	-56,5
3		0,5	1,0	-57,0	-57,4	-57,3	-57,8
4		0,2	0,6	-57,6	-58,0	-57,6	-58,0
5		0,8	1,3	-57,9	-58,4	-58,5	-59,0
Среднее значение				-57,95	-58,34	-57,45	-57,89
Среднее отклонение				1,9	1,9	0,8	0,9
Эксперимент				Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д

Таблица 7 – Результаты расчета энтальпии образования  $C_4H_{11}N$

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
1		0,4	0,4	-65,8	-65,8	-66,5	-66,6
2		0,0	0,0	-66,7	-66,8	-66,7	-66,7
3		0,7	0,7	-66,7	-66,8	-67,7	-67,8
Среднее значение				-66,43	-66,50	-66,99	-67,03
Среднее отклонение				0,5	0,6	0,6	0,7
Эксперимент				Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д

Таблица 8 – Результаты расчета энтальпии образования N-метил-этиламина

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
1		0,7	0,8	-46,1	-46,2	-46,8	-46,9
Среднее значение				-46,1	-46,2	-46,8	-46,9
Среднее отклонение				0,0	0,0	0,0	0,0
Эксперимент				Н/Д	Н/Д	-45,80	-45,80



Таблица 9 – Результаты расчета энтальпии образования N-этил-этиламина

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
1		0,8	0,8	-73,2	-73,4	-75,2	-75,2
2		1,4	1,6	-73,2	-73,4	-76,1	-76,3
Среднее значение				-73,21	-73,36	-75,66	-75,76
Среднее отклонение				0,0	0,0	0,7	0,7
Эксперимент				Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д

Таблица 10 – Результаты расчета энтальпии образования N-метил-1-бутиламина

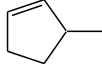

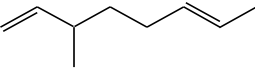
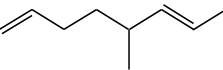
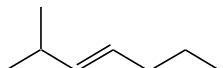
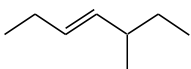
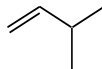
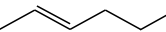
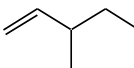
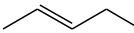
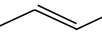
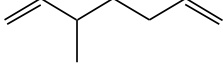

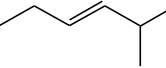
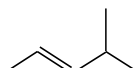
№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
1		0,6	0,4	-91,1	-90,9	-88,3	-88,5
2		-0,3	-0,3	-87,4	-87,5	-87,2	-87,2
3		0,3	0,4	-87,5	-87,6	-88,3	-88,4
4		0,4	0,5	-87,4	-87,5	-88,1	-88,2
5		0,7	0,9	-86,8	-87,0	-87,9	-88,0
6		0,3	0,4	-87,8	-88,0	-88,1	-88,1
7		1,0	1,2	-87,8	-88,0	-89,0	-89,2
Среднее значение				-87,96	-88,07	-88,12	-88,23
Среднее отклонение				1,4	1,3	0,6	0,6
Эксперимент				Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д

Вычисляя энтальпии образования для молекулы пирролидина мы пришли к выводу о том, что экспериментальные данные по молекуле  $C_2H_7N$  – этиламин со значением  $-57,7$  кДж/моль [64] являются ошибочными.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 4

### Расчеты стандартных энтальпий образования для всех участников гомодесмотических реакций 3-метилциклопентена

Таблица 2.15 – Данные для расчета ГДР по молекуле 3-метилциклопентена

№ п/п	Структурная формула	Формула	G3, Хартри	G4, Хартри	Эксперимент, $\Delta_f H^0$ кДж/моль
1		$C_6H_{10}$ – 3-метилциклопентен	-234,402997	-234,445859	9,67 [69]
2		$C_3H_6$ – пропен	-117,777073	-117,798805	20,41 [69] 20,02 [83]
3		$C_9H_{16}$ – 4-метил-2.6-октадиен	-352,188972	-352,253738	5,60 (G3) [69] 5,72 (G4) [69] 5,81 (G3) [83] 5,93 (G4) [83]
4		$C_9H_{16}$	-352,189043	-352,253868	4,96 (G3) [69] 4,89 (G4) [69] 5,40 (G3) [83] 5,34 (G4) [83]
5	$CH_3CH_3$	$C_2H_6$ – этан	-79,718910	-79,733661	-84,00 [69] -84,02 [83]
6		$C_8H_{16}$ – 2-метил-3-гептен	-314,131463	-314,189420	-100,52 (G3) [69] -100,85 (G4) [69] -99,92 (G3) [83] -100,25 (G4) [83]
7		$C_8H_{16}$ – 3-метилгепт-3-ен	-314,131769	-314,189644	-101,82 (G3) [69] -101,82 (G4) [69] -101,12 (G3) [83] -101,29 (G4) [83]
8		$C_5H_{10}$ – 3-метил-1-бутен	-196,318721	-196,354939	-25,50 [69]
9		$C_6H_{12}$ – 2-гексен	-235,589381	-235,632793	-51,00 [69]
10		$C_6H_{12}$ – 3-метил-1-пентен	-235,588738	-235,632153	-47,80 (G3) [69] -47,83 (G4) [69] -48,10 (G3) [83] -48,13 (G4) [83]
11		$C_5H_{10}$ – 2-пентен	-196,319555	-196,355694	-32,00 [69]
12		$C_4H_8$ – 2-Бутен	-157,050305	-157,079280	-10,80 [69] -11,10 [83]
13		$C_8H_{14}$	-312,915292	-312,972834	37,53 (G3) [69] 37,57 (G4) [69] 37,88 (G3) [83] 37,92 (G4) [83]
14		$C_3H_8$ – пропан	-118,988316	-119,010256	-104,70 [69] -105,00 [83]
15		$C_7H_{14}$ – 2-метил-3-гексен	-274,861598	-274,912290	-79,11 (G3) [69] -79,30 (G4) [69] -83,11 (G3) [83] -83,29 (G4) [83]
16		$C_6H_{12}$ – 4-метил-2-пентен	-235,592207	-235,635717	-57,38 (G3) [69] -57,51 (G4) [69] -57,29 (G3) [83]

№ п/п	Структурная формула	Формула	G3, Хартри	G4, Хартри	Эксперимент, $\Delta_f H^0$ кДж/моль
					-57,42 (G4) [83]
17		C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> – 1-пентен	-196,315959	-196,352074	-22,00 [69]
18		C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> – 4-метил-2-гексен	-274,862351	-274,913045	-80,01 (G3) [69] -80,13 (G4) [69] -80,22 (G3) [83] -80,34 (G4) [83]
19		C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> – 1-Бутен	-157,046169	-157,075059	-0,63 [69] 0,20 [83]

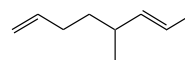
Таблица 2 – Результаты расчета энтальпии образования 4-метил-2.6-октадиена

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
1		-0,6	-0,9	8,1	8,4	8,1	8,4
2		-1,1	-1,2	5,3	5,4	5,0	5,1
3		1,2	1,1	5,1	5,2	5,6	5,7
4		0,5	0,4	5,3	5,4	5,3	5,4
5		-0,1	-0,2	5,4	5,5	5,5	5,6
6		-0,7	-0,8	5,0	5,1	5,7	5,7
7		0,9	0,9	5,0	5,1	5,7	5,7
	Среднее значение			5,60	5,72	5,81	5,93
	Среднее отклонение			1,10	1,18	1,03	1,11
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д

Таблица 3 – Результаты расчета энтальпии образования 3-метил-1-пентен

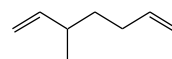
№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
1		1,6	1,6	-47,80	-47,83	-48,10	-48,13
	Среднее значение			-47,80	-47,83	-48,10	-48,13
	Среднее отклонение			0	0	0	0
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д

Таблица 4 – Результаты расчета энтальпии образования  $C_9H_{16}$



№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
1		-1,5	-1,5	4,8	4,7	5,5	5,4
2		-0,6	-0,7	5,2	5,2	5,3	5,3
3		1,4	1,5	5,0	4,9	5,4	5,3
4		0,4	0,4	4,8	4,7	5,5	5,4
5		-0,5	-0,4	4,8	4,7	5,5	5,4
6		0,1	0,1	5,2	5,2	5,3	5,3
7		1,1	1,2	4,8	4,7	5,5	5,4
	Среднее значение			4,96	4,89	5,40	5,34
	Среднее отклонение			0,16	0,20	0,09	0,05
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д

Таблица 5 – Результаты расчета энтальпии образования  $C_8H_{14}$



№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
1		-1,3	-1,4	37,8	37,9	37,8	37,9
2		-1,9	-1,9	37,4	37,4	37,9	38,0
3		-0,2	-0,3	37,4	37,4	37,9	38,0
	Среднее значение			37,53	37,57	37,88	37,92
	Среднее отклонение			0,20	0,25	0,11	0,06
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д

Таблица 6 – Результаты расчета энтальпии образования 2-метил-3-гептена

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
1		1,1	1,3	-98,0	-98,2	-97,7	-97,8
2		1,0	1,1	-100,8	-101,1	-100,3	-100,6
3		1,2	1,4	-101,0	-101,4	-100,3	-100,7
4		1,6	1,9	-100,8	-101,1	-100,3	-100,6
5		2,2	2,6	-100,9	-101,2	-100,8	-101,1
6		2,0	2,2	-101,1	-101,5	-100,1	-100,5
7		2,6	3,0	-101,1	-101,5	-100,1	-100,5
	Среднее значение			-100,5	-100,8	-99,9	-100,3
	Среднее отклонение			1,10	1,18	1,02	1,10
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д

Таблица 7 – Результаты расчета энтальпии образования 2-метил-3-гексен

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
1		0,8	0,8	-79,2	-79,4	-77,9	-78,1
2		1,0	1,2	-78,9	-79,1	-78,6	-78,7
3		1,4	1,6	-79,2	-79,4	-77,9	-78,1
	Среднее значение			-79,11	-79,30	-78,11	-78,29
	Среднее отклонение			0,14	0,15	0,39	0,38
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д

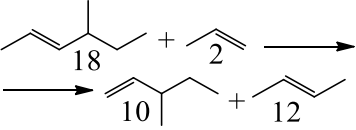
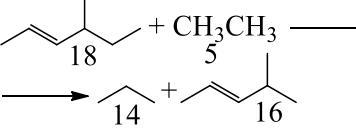
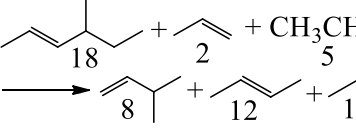
Таблица 8 – Результаты расчета энтальпии образования 3-метилгепт-3-ена

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
		1		0,8	0,9	-101,9	-102,1
2		1,4	1,6	-101,7	-101,8	-101,6	-101,7
3		2,0	2,0	-101,8	-102,0	-101,1	-101,3
4		1,8	2,0	-101,9	-102,1	-100,9	-101,1
5		2,8	2,8	-101,9	-102,1	-100,9	-101,1
6		3,0	3,2	-101,7	-101,8	-101,6	-101,7
7		3,4	3,6	-101,9	-102,1	-100,9	-101,1
	Среднее значение			-101,8	-102,0	-101,1	-101,3
	Среднее отклонение			0,12	0,12	0,32	0,31
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д

Таблица 9 – Результаты расчета энтальпии образования 3-метил-1-пентен

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
		1		0,7	0,8	-57,38	-57,51
	Среднее значение			-57,38	-57,51	-57,29	-57,42
	Среднее отклонение			0	0	0	0
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д

Таблица 10 – Результаты расчета энтальпии образования 4-метил-2-гексена

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [83] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4	G3	G4
1		1,0	1,1	-80,01	-80,13	-80,22	-80,34
2		1,9	1,9	-80,01	-80,13	-80,22	-80,34
3		2,6	2,7	-80,01	-80,13	-80,22	-80,34
	Среднее значение			-80,01	-80,13	-80,22	-80,34
	Среднее отклонение			0	0	0	0
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д	Н/Д	Н/Д

## ПРИЛОЖЕНИЕ 5

### Расчеты стандартных энтальпий образования для всех участников гомодесмотических реакций 1-метилциклопентена

Таблица 1 – Данные для расчета стандартной энтальпии образования

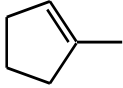

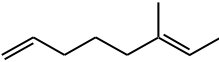
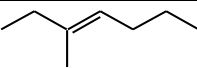
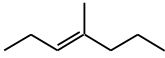
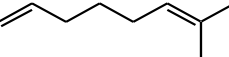
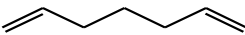
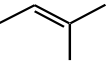
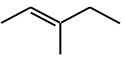
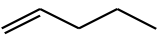
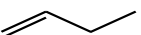
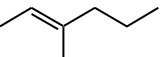
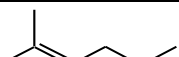
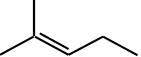

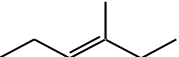
№ п/п	Структурная формула	Формула	G3, Хартри	G4, Хартри	Эксперимент, $\Delta_f H^0$ кДж/моль
1		$C_6H_{10}$ – 1-метилциклопентен	-234,406569	-234,449515	-4,39
2		$C_3H_6$ – пропен	-117,777073	-117,798805	20,41
3		$C_9H_{16}$	-352,189632	-352,254524	-2,38 (G3) -2,43 (G4)
4	$CH_3CH_3$	$C_2H_6$ – этан	-79,718910	-79,733661	-84,00
5		$C_8H_{16}$ – 3-метил-3-гептен	-314,131291	-314,189163	-105,96 (G3) -105,95 (G4)
6		$C_8H_{16}$ – 4-метилгепт-3-ен	-314,131205	-314,189177	-105,83 (G3) -106,06 (G4)
7		$C_9H_{16}$ –7-метил- 1.6-октадиен	-352,190387	-352,255241	-3,19 (G3) -3,20 (G4)
8		$C_7H_{12}$ – 1.6-гептадиен	-273,643684	-273,693973	59,98 (G3) 59,84 (G4)
9		$C_5H_{10}$ – 2-метил-1-бутен	-196,323169	-196,359527	-41,50
10		$C_6H_{12}$ – 3-метил-2-пентан	-235,591820	-235,635367	-63,51
11		$C_5H_{10}$ – 1-пентен	-196,315959	-196,352074	-22,00
12		$C_4H_8$ – 1-Бутен	-157,046169	-157,075059	-0,63
13		$C_7H_{14}$ – 3-метил-2-гексен	-274,861707	-274,912525	-83,93 (G3) -84,17 (G4)
14		$C_7H_{14}$ – 2-метил-2-гексен	-274,862501	-274,913258	-83,22 (G3) -83,49 (G4)
15		$C_6H_{12}$ – 2-метил-2-пентен	-235,592522	-235,636091	-63,21 (G3) -63,35 (G4)
16		$C_3H_8$ – пропан	-118,988316	-119,010256	-104,70
17		$C_7H_{14}$ – 3-метил-3-гексен	-274,861707	-274,912525	-85,20 (G3) -85,55 (G4)



Таблица 2 – Результаты расчета энтальпии образования 3-метил-2-гексена

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4
1		-0,9	-0,7	-83,0	-83,2
2		1,3	1,5	-85,5	-85,7
3		0,1	0,4	-83,3	-83,6
	Среднее значение			-83,9	-84,2
	Среднее отклонение			1,3	1,3
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д

Таблица 3 – Результаты расчета энтальпии образования 2-метил-2-гексена

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4
1		-0,9	-0,7	-83,0	-83,2
2		-0,6	-0,4	-83,3	-83,6
3		0,1	0,4	-83,3	-83,6
	Среднее значение			-83,2	-83,5
	Среднее отклонение			0,2	0,3
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д

Таблица 4 – Результаты расчета энтальпии образования 3-метил-3-гексена

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4
1		2,1	2,4	-86,6	-86,9
2		0,2	0,5	-84,5	-84,9
3		0,9	1,3	-84,5	-84,9
	Среднее значение			-85,2	-85,6
	Среднее отклонение			1,2	1,2
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д

Таблица 5 – Результаты расчета энтальпии образования 2-метил-2-пентена

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4
1		0,7	0,8	-63,2	-63,4
	Среднее значение			-63,2	-63,4
	Среднее отклонение			0	0
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д

Таблица 6 – Результаты расчета энтальпии образования 1.6-гептадиена

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4
1		1,2	1,3	60,1	60,1
2		2,2	2,4	59,8	59,6
	Среднее значение			60,0	59,8
	Среднее отклонение			0,2	0,3
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д

Таблица 7 – Результаты расчета энтальпии образования  $C_9H_{16}$

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4
1		1,7	1,6	-2,3	-2,4
2		2,0	2,0	-3,5	-3,5
3		-0,4	-0,4	-1,5	-1,6
4		3,0	3,1	-3,9	-3,9
5		0,8	0,9	-1,4	-1,4
6		1,8	2,0	-1,7	-1,8
	Среднее значение			-2,4	-2,4
	Среднее отклонение			1,1	1,0
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д

Таблица 8 – Результаты расчета энтальпии образования 3-метил-3-гептена

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4
1		-0,8	-0,9	-103,5	-103,6
2		1,5	1,4	-107,5	-107,3
3		0,5	0,1	-106,4	-106,4
4		0,4	0,3	-105,3	-105,2
5		0,7	0,6	-105,7	-105,7
6		2,5	2,5	-107,8	-107,7
7		1,4	1,4	-105,7	-105,7
	Среднее значение			-106,0	-105,9
	Среднее отклонение			1,5	1,4
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д

Таблица 9 – Результаты расчета энтальпии образования 4-метилгепт-3-ена

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4
1		1,1	1,0	-106,0	-106,3
2		-0,5	-0,5	-105,1	-105,3
3		0,2	0,1	-106,1	-106,4
4		0,1	0,3	-105,1	-105,3
5		0,5	0,6	-105,4	-105,7
6		2,3	2,5	-107,6	-107,8
7		1,1	1,4	-105,4	-105,7
	Среднее значение			-105,8	-106,1
	Среднее отклонение			0,9	0,9
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д

Таблица 10 – Результаты расчета энтальпии образования 7-метил-1.6-октадиен

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4
1		1,6	1,5	-1,5	-1,7
2		2,1	1,9	-3,4	-3,3
3		1,6	1,4	-3,5	-3,5
4		3,2	3,0	-3,7	-3,7
5		2,8	2,7	-3,4	-3,3
6		3,8	3,9	-3,7	-3,7
	Среднее значение			-3,2	-3,2
	Среднее отклонение			1,7	1,6
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д

## ПРИЛОЖЕНИЕ 6

### Расчеты стандартных энтальпий образования для всех участников гомодесмотических реакций 4-метилциклопентена

Таблица 1 – Данные для расчета стандартной энтальпии образования

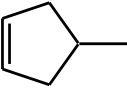

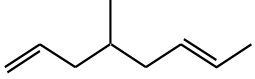
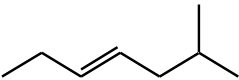
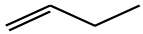
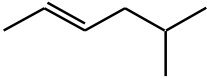
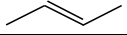
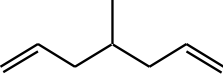

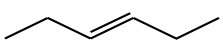
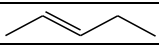
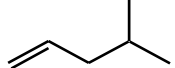
№ п/п	Структурная формула	Формула	G3, Хартри	G4, Хартри	Эксперимент, $\Delta_f H^0$ кДж/моль
1		$C_6H_{10}$ – 4-метилциклопентен	-234,402779	-234,445765	15,00
2		$C_3H_6$ – пропен	-117,777073	-117,798805	20,41
3		$C_9H_{16}$ –	-352,188585	-352,253522	2,19 (G3) 1,96 (G4)
4	$CH_3CH_3$	$C_2H_6$ – этан	-79,718910	-79,733661	-84,0
5		$C_8H_{16}$ – 2 метил-4-гептен	-314,130913	-314,18885	-103,56 (G3) -103,72 (G4)
6		$C_4H_8$ – 1-Бутен	-157,046169	-157,075059	-0,63
7		$C_7H_{14}$ – 2-метил-3-гексен	-274,861560	-274,912352	-81,92 (G3) -82,13 (G4)
8		$C_4H_8$ – 2-Бутен	-157,050305	-157,079280	-10,8
9		$C_8H_{14}$ – 4-метил-1,6-гептадиен	-312,916025	-312,973695	31,56 (G3) 31,38 (G4)
10		$C_4H_{10}$ – изобутан	-158,260983	-158,290334	-134,2
11		$C_6H_{12}$ – 3-гексен	-235,588856	-235,632188	-49,3 [64] -53,70 (G3) -53,80 (G4)
12		$C_5H_{10}$ – 2-пентен	-196,319555	-196,355694	-32,00
13		$C_6H_{12}$ – 4-метил-1-пентен	-235,588016	-235,631451	-49,44

Таблица 2 – Результаты расчета энтальпии образования 4-метил-1,6-гептадиена

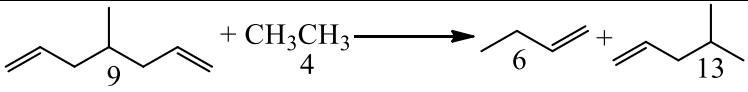
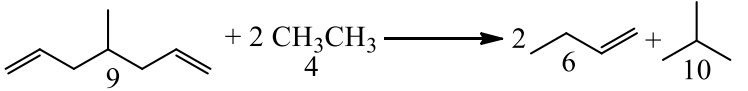
№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4
1		2,0	2,2	32,0	31,7
2		1,4	1,5	31,2	31,1
	Среднее значение			31,6	31,4
	Среднее отклонение			0,6	0,5
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д

Таблица 3 – Результаты расчета энтальпии образования 2-метил-3-гексена

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4
1		0,8	1,1	-81,5	-81,8
2		-0,2	0,0	-82,0	-82,2
3		0,2	0,4	-82,3	-82,4
	Среднее значение			-81,9	-82,1
	Среднее отклонение			0,4	0,3
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д

Таблица 4 – Результаты расчета энтальпии образования  $C_9H_{16}$

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4
1		-0,6	-0,6	2,1	1,9
2		-0,2	0,1	2,8	2,5
3		-1,8	-1,7	2,1	1,9
4		-0,8	-0,6	2,0	1,8
5		0,2	0,5	2,5	2,2
6		-0,4	-0,2	1,7	1,5
	Среднее значение			2,2	2,0
	Среднее отклонение			0,4	0,3
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д

Таблица 5 – Результаты расчета энтальпии образования 3-гексена

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4
1		0,5	0,6	-53,6	-53,7
2		0,9	1,1	-53,8	-53,9
	Среднее значение			-53,7	-53,8
	Среднее отклонение			0,2	0,2
	Эксперимент			Н/Д	Н/Д

Таблица 6 – Результаты расчета энтальпии образования 2 метил-4-гептена

№ п/п	Гомодесмические реакции	Тепловой эффект, кДж/моль		Эксперимент $\Delta_f H^0$ [69] кДж/моль	
		G3	G4	G3	G4
1		0,7	0,6	-103,6	-103,8
2		1,1	1,3	-102,9	-103,2
3		0,0	0,0	-103,9	-104,0
4		1,5	1,8	-103,2	-103,4
5		0,5	0,6	-103,7	-103,8
6		0,9	1,0	-104,0	-104,1
		Среднее значение		-103,6	-103,7
		Среднее отклонение		0,4	0,3
		Эксперимент		Н/Д	Н/Д

Свидетельства о регистрации программных продуктов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**СВИДЕТЕЛЬСТВО**

о государственной регистрации базы данных

**№ 2018621520**

**Энергетические характеристики ациклических и циклических органических соединений**

Правообладатели: *Исмаилова Альбина Сабирьяновна (RU), Ахмеров Азат Аскарлович (RU), Хурсан Сергей Леонидович (RU), Ахметьянова Альбина Ильшатовна (RU), Зиганишина Файруза Тахваловна (RU), Юнусов Артур Айратович (RU), Ахметшина Екатерина Степановна (RU)*

Авторы: *Исмаилова Альбина Сабирьяновна (RU), Ахмеров Азат Аскарлович (RU), Хурсан Сергей Леонидович (RU), Ахметьянова Альбина Ильшатовна (RU), Зиганишина Файруза Тахваловна (RU), Юнусов Артур Айратович (RU), Ахметшина Екатерина Степановна (RU)*

Заявка № **2018621253**

Дата поступления **10 сентября 2018 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре баз данных **27 сентября 2018 г.**

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

*Г.П. Ислюев* Г.П. Ислюев





РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2018662274

**Конструирование базиса гомодесмических реакций  
органических соединений**

Правообладатели: *Исмагилова Альбина Сабирьяновна (RU), Ахмеров Азат Аскарлович (RU), Хурсан Сергей Леонидович (RU), Ахметьянова Альбина Ильшатовна (RU), Зиганшина Файруза Тахваловна (RU), Юнусов Артур Айратович (RU), Ахметшина Екатерина Степановна (RU)*

Авторы: *Исмагилова Альбина Сабирьяновна (RU), Ахмеров Азат Аскарлович (RU), Хурсан Сергей Леонидович (RU), Ахметьянова Альбина Ильшатовна (RU), Зиганшина Файруза Тахваловна (RU), Юнусов Артур Айратович (RU), Ахметшина Екатерина Степановна (RU)*

Заявка № 2018619604

Дата поступления 10 сентября 2018 г.

Дата государственной регистрации  
в Реестре программ для ЭВМ 03 октября 2018 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г.П. Излиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации базы данных

№ 2020621607

**Энергетические характеристики органических соединений  
для расчета стандартной энтальпии образования и энергии  
напряжения циклов**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования «Башкирский  
государственный университет» (RU)*

Авторы: *Ахметьянова Альбина Ильшатовна (RU), Зиганишина  
Файруза Тахваловна (RU), Исмагилова Альбина Сабирьяновна  
(RU), Ахмеров Азат Аскарлович (RU)*



Заявка № 2020621479

Дата поступления 24 августа 2020 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре баз данных 02 сентября 2020 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г.П. Иевлев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2020660354

**Теоретический расчет энергетических характеристик  
органических соединений**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет» (RU)*

Авторы: *Ахмеров Азат Аскарлович (RU), Зиганшина Файруза Тахваловна (RU), Ахметьянова Альбина Ильшатовна (RU), Исмаилова Альбина Сабирьяновна (RU), Юнусов Артур Айратович (RU)*

Заявка № 2020619528

Дата поступления 24 августа 2020 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 02 сентября 2020 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

*Г.П. Исиев* Г.П. Исиев



# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023668205

«Программа для теоретического расчета стандартной  
энтальпии образования»

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Уфимский университет науки и технологий» (RU)*

Авторы: *Ахметьянова Альбина Ильшатовна (RU),  
Исмагилова Альбина Сабирьяновна (RU)*

Заявка № 2023662135

Дата поступления 09 июня 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 24 августа 2023 г.

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ  
Сертификат 429f630fe3853164ba96183b73b4aa7  
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**  
Действителен с 10.05.2023 по 02.08.2024

*Ю.С. Зубов*

