

УДК 541.6

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИНИТРОСОЕДИНЕНИЙ

И. И. Баскин, В. А. Палюлин, Н. С. Зефирова

*(кафедра органической химии, Институт физиологически-активных веществ РАН)*

**Проведено сравнение возможностей молекулярно-механических, полуэмпирических квантовохимических и основанных на аддитивных схемах эмпирических методов прогнозирования теплот образования алифатических полинитросоединений. Показано, что молекулярно-механический метод ММХ совершенно неадекватно прогнозирует рассматриваемое свойство, из рассмотренных полуэмпирических квантовохимических подходов метод РМЗ является наиболее адекватным, тогда как АМ1 дает большие систематические ошибки, а наиболее точный прогноз внутри данного класса соединений дает применение эмпирических аддитивных схем.**

Алифатические полинитросоединения находят практическое применение главным образом благодаря своей высокой энергетической емкости [1], хотя в последнее время их стали рассматривать также и в качестве ценного полупродукта для тонкого органического синтеза, а также в роли потенциальных антибактериальных лекарственных средств [2].

Из физико-химических свойств алифатических полинитросоединений наиболее хорошо экспериментально изучены их термодинамические свойства, в частности теплоты образования [1].

На основании экспериментальных данных были построены эмпирические схемы оценки их теплот образования, основанные на учете аддитивного влияния подструктурных фрагментов и формальном аддитивном учете их взаимодействия [1]. Однако следует признать, что все эмпирические схемы ограничены теми узкими классами соединений, на которых они были построены, и возможность их перенесения на соединения других классов весьма проблематична.

В последние годы благодаря быстрому развитию вычислительной техники большую популярность приобрели методы молекулярно-механического и квантовохимического (полуэмпирического и неэмпирического) моделирования. Они не имеют жесткой привязки к узким классам органических соединений и способны учесть множество эффектов (в частности, стереохимических и конформационных), которые не могут быть рассмотрены в явном виде подструктурными эмпирическими методами расчета.

Цель настоящей работы – анализ пригодности наиболее популярных методов молекулярно-механических и полуэмпирических квантовохимических расчетов для прогнозирования энтальпии образования алифатических полинитросоединений и их сравнение с возможностями подструктурных эмпирических методов.

В рамках данной публикации мы ограничились рассмотрением только полуэмпирических подходов, поскольку применение неэмпирических термодинамических расчетов заслуживает отдельного обсуждения, что и будет составлять предмет нашей следующей публикации по этой проблеме.

В данной работе мы использовали экспериментальные данные по теплотам образования 31 алифатического полинитросоединения [1], приведенные в таблице. Для каждого из этих соединений были построены молекулярные модели различных конформаций. Была выбрана также наиболее энергетически выгодная конформация, которую и использовали для оценки теплоты образования данного соединения. Молекулярно-механические расчеты проводили методом ММХ при помощи программы PCModel [3], полуэмпирические квантовохимические расчеты – методами АМ1 и РМЗ. Непосредственную оценку энтальпии образования проводили в рамках заложенных в вышеперечисленные методы эмпирических схем параметризации, которые, в отличие от неэмпирических квантовохимических расчетов, не предполагают вычисление в явном виде суммы по состояниям и других характеристик статистической термодинамики. В таблице приведены вычисленные и экспериментальные значения энтальпии образования для каждого из рассмотренных алифатических полинитросоединений.

На рисунке представлена диаграмма, показывающая соотношение экспериментальных значений энтальпии образования рассмотренных алифатических полинитросоединений и предсказанных при помощи молекулярно-механического метода ММХ. Из этой диаграммы видно, что метод ММХ совершенно неадекватен для прогнозирования энтальпии образования этих соединений, поскольку неспособен уловить даже общую тенденцию изменения рассматриваемого свойства.

Таким образом, метод ММХ нуждается в существенной перепараметризации, чтобы быть способным предсказывать энтальпии образования алифатических полинитросоединений. В частности, должны быть изменены параметры, описывающие взаимодействие нитрогрупп (согласно молекулярно-механическим расчетам, взаимодействие нитрогрупп, находящихся при одном атоме углерода, энергетически выгодно, тогда как, согласно экспериментальным данным, подобное взаимодействие энергетически невыгодно). Можно предположить, что неудачное прогнозирование методом ММХ энтальпии образования рассматриваемых соединений связано с переоценкой методами молекулярной механики роли

**Рассчитанные и экспериментальные энтальпии образования (ккал/моль) алифатических полинитросоединений**

	ММХ	АМ1	РМЗ	Аддит.	Эксп.
Нитрометан	13,15	10,01	16,04	19,54	19,3
Динитрометан	20,95	2,82	12,09	13,07	14,3
Тринитрометан	33,84	24,88	4,86	0,13	0,2
Тетранитрометан	40,49	52,94	6,21	19,27	18,5
Нитроэтан	20,13	10,01	21,54	25,83	24,0
1,2-Динитроэтан	23,02	8,44	19,15	25,83	22,9
1,1-Динитроэтан	29,39	2,71	17,56	19,36	24,4
1,1,1-Тринитроэтан	36,00	20,95	10,2	11,02	12,6
Гексанитроэтан	33,21	85,91	27,88	34,87	36,9
1-Нитропропан	26,73	23,76	26,95	32,12	29,9
2-Нитропропан	28,11	21,80	27,32	32,12	33,4
1,3-Динитропропан	23,87	18,34	26,72	32,12	31,6
1,1-Динитропропан	33,41	9,37	22,18	25,65	28,6
2,2-Динитропропан	33,37	5,70	23,20	31,71	31,0
1,1,1-Тринитропропан	42,81	15,36	11,69	16,53	18,4
1,1,1,2,2-Пентанитропропан	33,14	56,43	12,62	7,40	8,1
1-Нитробутан	32,51	30,61	32,30	38,41	34,4
2-Нитробутан	33,91	28,39	32,11	38,41	38,9
2-Нитро-2-метилпропан	34,06	24,25	32,49	42,80	42,5
1,1-Динитробутан	39,23	16,22	27,51	31,94	34,1
1,4-Динитробутан	32,73	27,35	33,60	38,41	38,7
1,1,1,4-Тетранитробутан	39,00	14,03	16,01	22,82	24,9
1,1,1,3-Тетранитро-2-метилпропан	28,71	21,07	9,19	19,01	20,0
1,1,3,3-Тетранитробутан	27,90	11,64	16,30	33,88	28,7
2,2,3,3-Тетранитробутан	32,93	26,41	4,91	20,07	20,2
1,1-Динитропентан	45,06	23,11	32,94	38,23	38,2
1,1,1-Тринитропентан	50,61	1,73	22,20	29,11	29,0
1,1,1,3,5,5,5-Гептанитропентан	38,68	63,98	4,01	13,52	9,2
2,3-Динитро-2,3 ди-метил-бутан	42,86	20,21	33,73	55,81	53,2
2,3,3-Тринитро-2-метил-пентан	41,06	2,93	22,04	43,45	47,1
1,1,1,4,4-Пентанитро-2,2-диметилпентан	44,02	33,12	2,83	38,74	41,9

электростатического взаимодействия внутри молекулы. На рисунке, *б* показано соотношение между экспериментальными и предсказанными с использованием полуэмпирического квантовохимического метода АМ1 значениями энтальпий образования алифатических полинитросоединений. Из диаграммы видно, что метод АМ1 способен уловить общую тенденцию зависимости рассматриваемого свойства от структуры. Однако имеются значительные систематические расхождения между предсказанными и экспериментальными величинами. В частности, метод АМ1 сильно переоценивает невыгодное взаимодействие между нитрогруппами, присоединенными к одному атому углерода. Как видно из рисунке, *в*, этого недостатка лишен полуэмпирический квантовохимический метод РМЗ. Он более адекватно, по сравнению с методом АМ1, описывает энтальпию образования алифатических полинитросоединений.

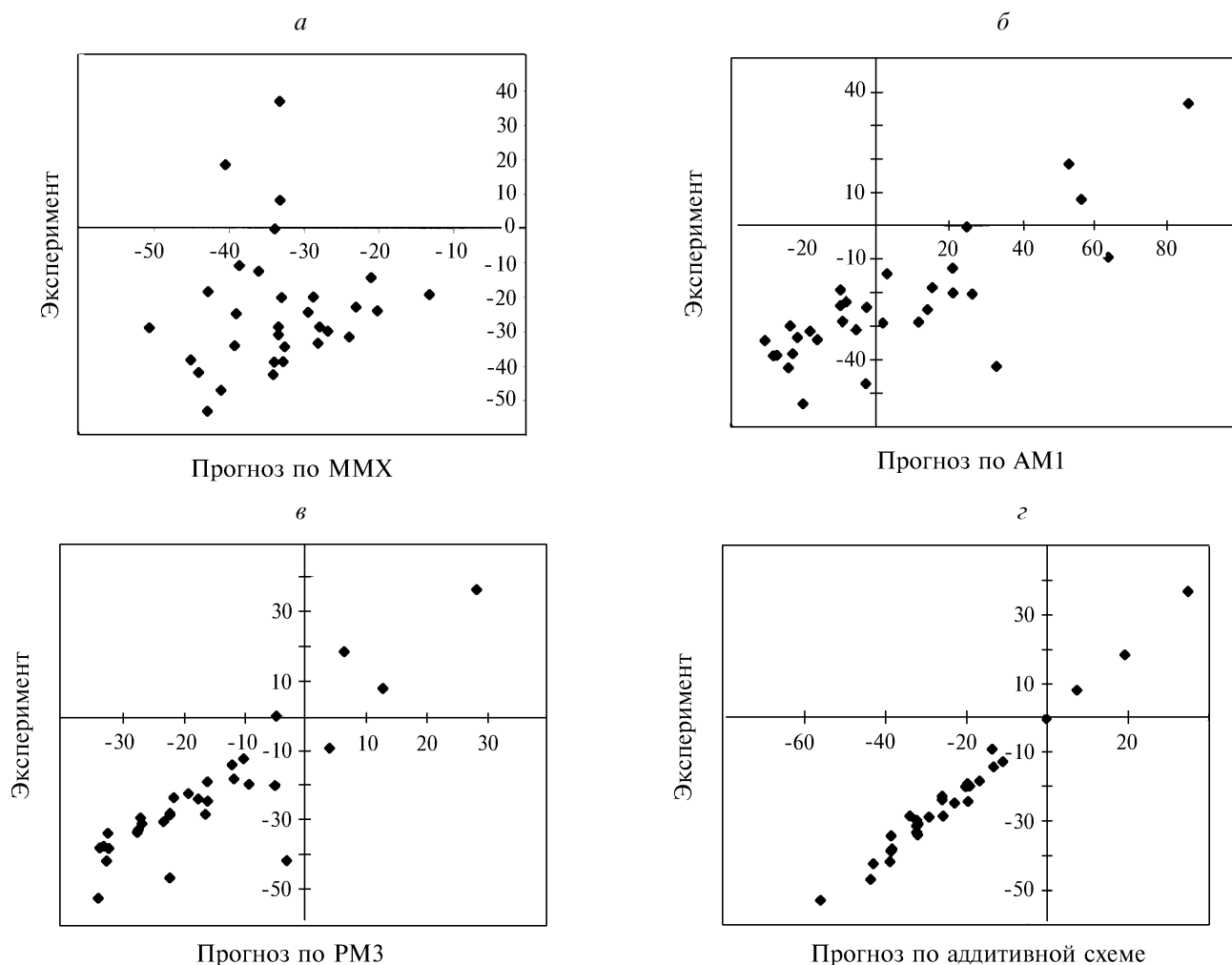
Эмпирическая схема расчета энтальпии образования алифатических полинитросоединений, основанная на

использовании подструктурных фрагментов, была построена при помощи программного комплекса ЕММА [4] с использованием блока FRAGMENT [5] для генерации подструктурных фрагментов. Ее можно представить при помощи уравнения

$$\Delta H_f^0 = -13,2 - 6,29f_1 - 3,81f_2 - 4,59f_3 + 3,13f_4 + 3,65f_5 + 6,47f_6, \quad (1)$$

$$R = 0,9922; s = 2,65; F = 253,5,$$

где  $f_1$  – число атомов углерода;  $f_2$  – число связей между вторичным и четвертичным атомами углерода;  $f_3$  – число связей между первичным и четвертичным атомами углерода;  $f_4$  – число пар первичных атомов углерода, присоединенных к одному четвертичному атому углерода;  $f_5$  – количество комбинаций четвертичных атомов углерода и нитро-групп, присоединенных к одному четвертичному атому углерода;  $f_6$  – число пар нитро-групп, присоединенных к одному атому углерода.



Прогнозирование энтальпий образования алифатических полинитросоединений при помощи метода: *a* – MMX; *б* – AM1; *в* – PM3; *г* – при помощи уравнения (1)

Дескриптор  $f_1$  отражает атомные вклады в теплоту образования, дескрипторы  $f_2$  и  $f_3$  – вклады связей, а дескрипторы  $f_4$ ,  $f_5$  и  $f_6$  – поправки на невыгодное взаимодействие определенных групп, присоединенных к одному атому.

Энтальпии образования, предсказанные при помощи уравнения (1), приведены в таблице. На рисунке, *г* представлена зависимость между этими и экспериментальными значениями рассматриваемого свойства, которая характеризуется хорошим коэффициентом корреляции и малым стандартным отклонением регрессионного уравнения.

Работа выполнена при поддержке Международного научно-технического центра (грант ISTC-1151B).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А., Кнобель Ю.К. Термохимия нитросоединений. М., 1970. С. 168.
2. Бартошевич Ю.Э., Копраненков В.Н., Бурделев О.Т., Унковский Б.В. // Хим.-фарм. ж. 1972. 6. С. 13.
3. PCMODEL. Serena Software, Box 3076, Bloomington, IN 47402-3076.
4. Сухачев Д.В., Пивина Т.С., Шляпочников В.А., Петров Э.А., Палюлин В.А., Зефирова Н.С. // ДАН. 1993. 328. С. 188.
5. Баскин И.И., Палюлин В.А., Зефирова Н.С. // Тезисы докладов межвузовской конференции «Молекулярные графы в химических исследованиях». Калинин, 1990. С. 5.

Поступила в редакцию 21.02.01