

*На правах рукописи*



Туровцев Владимир Владимирович

Создание и применение квантовомеханической модели расчета  
термодинамических свойств веществ  
в широком интервале температур

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертация на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Тверь - 2014

Работа выполнена на кафедре общей физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тверской государственной академии наук и технологий»

Научный консультант:

**Орлов Юрий Димитриевич** доктор химических наук, профессор

Официальные  
оппоненты:

**Захаров Анатолий Юльевич** доктор физико-математических наук, профессор  
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новгородский государственный университет», кафедра общей и экспериментальной физики, профессор

**Новосадов Борис Константинович** доктор физико-математических наук, профессор  
ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии» РАН, ведущий научный сотрудник

**Венер Михаил Владимирович** доктор физико-математических наук, профессор  
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет», кафедра квантовой химии, профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный университет»

Защита диссертации состоится 19 июня 2014 в 17 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.263.02 на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при ФГБОУ ВПО «Тверской государственной академии наук и технологий» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «Тверской государственной академии наук и технологий» по адресу: 170000, г. Тверь, ул. Володарского, 44а и в сети Интернет на сайте ФГБОУ ВПО «Тверской государственной академии наук и технологий» <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.263.02 на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при ФГБОУ ВПО «Тверской государственной академии наук и технологий»  
кандидат химических наук, доцент

Феофанова М.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

К настоящему времени, согласно «Chemical Abstracts Service press release 2010», количество известных молекул и веществ превышает 40 миллионов, однако экспериментальная база термодинамических свойств насчитывает не более десяти тысяч величин, при этом основную часть составляют энтальпии образования  $\Delta_f H^\circ$ . По радикалам ( $R^\bullet$ ) соответствующих данных существенно меньше, но даже рекомендованные значения для  $R^\bullet$  имеют значительные погрешности, например, для  $\Delta_f H^\circ$  до 8 - 12 кДж/моль. Это объясняется высокой реакционной способностью радикалов, вследствие чего экспериментально установить их характеристики, как правило, крайне затруднительно, а часто и невозможно. Указанное противоречие между количеством известных соединений и количеством относимых им свойств представляет собой существенную проблему, тормозящую развитие молекулярной физики, химии, химической технологии, науки о материалах и фармации.

В последнее десятилетие, в связи с развитием вычислительной техники, наиболее перспективным направлением поиска характеристик соединений становятся неэмпирические квантовохимические расчеты. Они играют роль не просто вспомогательного средства для объяснения физических и химических закономерностей, но являются одним из основных, а в ряде случаев и единственным инструментом. Развитие численных методов, прогресс в электронике и физике позволили приблизить точность прогнозируемых свойств умеренно сложных молекул к точности эксперимента.

Конструирование веществ с заданными свойствами является самостоятельным и приоритетным разделом науки. Надежное прогнозирование свойств требует строгих теоретических основ. Поиск перспективных веществ идет по разным направлениям, но часто осложняется размерами соединений. В таких случаях моделирование свойств проводится в рамках феноменологических подходов, среди них наиболее известными являются количественные корреляции «строение-свойство» (*QSPR*). Здесь широкое привлечение физики и теоретической химии позволяет установить и объяснить найденные закономерности, а также, опираясь на квантовую механику, развить и обосновать более строгие количественные соотношения.

Оптимизация химических процессов и поиск новых эффективных технологий требуют детальной и точной информации о свойствах веществ - геометрическом и электронном строении, энергетических и термодинамических параметрах (колебательный спектр, барьеры внутреннего вращения, энтропия, энтальпия, свободная энергия и теплоемкость), и не только при 298 К, но и в широком диапазоне температур и давлений. Исходя из указанных требований, необходимая информация о свойствах в полном объеме может быть получена на основании комбинации эффективных расчетных методик, использующих реперные данные. В связи с вышесказанным, разработка надежных моделей и методов прогнозирования характеристик соединений, их реализация в программных комплексах, опре-

деление надежных значений свойств еще не изученных веществ являются актуальными задачами научного поиска.

### Цель работы:

- установить, исходя из постулатов и теорем квантовой механики, количественные корреляции «электронное строение-парциальное свойство» с обоснованием фрагментации соединений и вида дескрипторов.
- разработать на основе положений квантовой механики и статистической физики модель прогнозирования достоверных значений термодинамических свойств многоатомных соединений в ангармоническом приближении и в широком температурном диапазоне;

### Задачи исследования:

1. Выбрать оптимальный квантовохимический набор «метод/базис» на основании сравнения экспериментальных и расчетных параметров реперных соединений так, чтобы обеспечить наилучшее соотношение «точность/ресурсоемкость»;
2. Вычислить в ангармоническом приближении частоты колебаний в алканах, нитроалканах, алкильных и нитроалкильных радикалах и найти значения колебательных вкладов в термодинамические свойства в ангармоническом приближении для выбранных веществ. Методами математической статистики (корреляционное и регрессионное исчисление) провести рассмотрение распределения экспериментальных и теоретических гармонических колебательных частот;
3. Найти решение торсионного уравнения Шредингера с периодическим потенциалом общего вида в базисе плоских волн. Определить потенциальные  $V(\varphi)$  и структурные  $F(\varphi)$  функции внутренних вращений в алканах, нитроалканах, алкильных и нитроалкильных радикалах и выявить закономерности в  $V(\varphi)$  и  $F(\varphi)$  при представлении их рядами Фурье. Ввести и обосновать критерии переносимости параметров внутреннего вращения (барьеров конформационных превращений и коэффициентов разложения  $V(\varphi)$ ). Исходя из полученных соотношений для  $V(\varphi)$ ,  $F(\varphi)$  и решения уравнения Шредингера, вычислить вклад внутреннего вращения в термодинамические свойства посредством суммирования найденных уровней энергии. Изучить явления *gauche*-эффекта (*gauche*-effect) и «взаимодействия волчков»;
4. Найти термодинамические свойства  $n$ -нитроалканов,  $n$ -алкильных и  $n$ -нитроалкильных радикалов (стандартные энтальпия  $\Delta_f H^0$  и свободная энергия  $\Delta_f G^0$ , энтропия  $S^0$ , теплоемкость  $C_p$ , температурный сдвиг энтальпии  $H_T - H_0$  и свободной энергии  $G_T - G_0$ , а также энтальпии разрыва связи  $D(\text{C-H})$  в температурном интервале 298-1500 К) в рамках разработанной ангармонической модели;
5. Изучить распределение электронной плотности реперных соединений (алканов, нитроалканов, алкильных и нитроалкильных радикалов). Охарактеризовать функциональные группы в этих молекулах интегральными электронными параметрами в рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (*QTAIM*), определить для них наиболее информативные дескрипторы «строение» и ввести критерии «переносимости». Качественно и количественно изучить взаимодействие атомных групп - дальность распространения и степень затухания индуктивных эффектов.

На основании этого обосновать фрагментацию моделируемых соединений, позволяющую прогнозировать свойства с наименьшей ошибкой в рамках аддитивных моделей;

6. Охарактеризовать влияние неспаренного электрона на распределение электронной плотности молекулярных фрагментов. Отнести свободной валентности физические (электронные) свойства;

7. Проанализировать феноменологические аддитивные модели расчета термодинамических свойств с точки зрения квантовой механики и статистической физики. Выявить причины появления в них методических ошибок и предложить процедуры исключения (или минимизации) этих ошибок;

8. Создать компьютерные программы, реализующие предложенную модель.

### **Методология и методы исследований:**

Статистическая физика и теория уравнения Шредингера. Теория функционала плотности (*DFT*), теорема Хоэнберга-Кона и «голографическая» теорема, «квантовая теория атомов в молекуле» (*QTAIM*). Колебательная теория возмущений (*VPT2*). Корреляционный и регрессионный анализ. Количественные корреляции «структура-свойство» (*QSPR*). Аддитивно-групповая модель и метод макроинкрементирования.

### **Научная новизна диссертации определяется тем, что в ней впервые**

- Изучено распределение электронной плотности *n*-нитроалканов, *n*-алкильных и *n*-нитроалкильных радикалов  $C^{\bullet}H_2(CH_2)_nCH_3$ ,  $CH_3(CH_2)_nNO_2$  и  $C^{\bullet}H_2(CH_2)_nNO_2$ , при  $n \leq 8$ ;
- Детализировано деление атомных групп на переносимые, частично переносимые и уникальные с указанием соответствующих количественных мер, позволяющих классифицировать группы и моделировать из них новые соединения;
- Проанализированы с точки зрения квантовой механики и статистической физики феноменологические аддитивные модели расчета свойств, показано происхождение методических ошибок и даны рекомендации по устранению (или минимизации) этих ошибок. Обоснованы схемы фрагментации и расчета экстенсивных свойств соединений.
- Уточнены понятия «неспаренный электрон», «свободная валентность», «радикальный центр». Впервые неспаренному электрону и свободной валентности поставлены в соответствие доли электронной плотности атомного бассейна и отнесены физические свойства, связанные с этой долей;
- Проведен сравнительный анализ точности наборов «метод/базис», используемых при квантовохимических расчетах, применительно к определению структурных, электронных, энергетических, спектроскопических и термодинамических свойств веществ. Показано происхождение ограничений этих моделей;
- Предложена кватомеханическая модель по определению термодинамических свойств многоатомных веществ в широком температурном интервале в ангармоническом приближении. Теоретически обоснован метод расчета геометрических, спектроскопических и электронных свойств соединений. Найде-

ны колебательные спектры 35 молекул *n*-алканов, *n*-нитроалканов, *n*-алкильных и *n*-нитроалкильных радикалов в рамках колебательной теории возмущения второго порядка;

- Проведены массовые расчеты термодинамических свойств (энтальпия, энтропия, свободная энергия и теплоемкость) выбранных реперных соединений ( $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  и  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$ , подавляющая часть свойств получена впервые). Впервые найдены температурные зависимости энтальпии разрыва связи С-Н в интервале 298-1500 К;
- Найдено общее решение торсионного уравнения Шредингера с периодическим потенциалом общего вида в плоских волнах;
- Определены 224 потенциальных и 91 структурная функции внутреннего вращения выбранных реперных соединений. Найдены переносимые (обобщенные) параметры  $V(\varphi)$  и  $F(\varphi)$  и указана привязка этих параметров к виду фрагмента (критерии переносимости);

Предложенный в настоящей работе подход и полученные при этом результаты можно оценить как новый крупный вклад в развитие актуального научного направления физической химии – применение квантовой механики в термодинамике. Модель разработана и апробирована на широком классе O-, N-, S-содержащих органических соединений, из них в диссертацию включены *n*-алканы, *n*-алкильные радикалы, *n*-нитроалканы и *n*-нитроалкильные радикалы. С данными по свойствам веществ других гомологических рядов можно ознакомиться в работах автора, а также на сайте <http://aquila.tversu.ru>.

**Теоретическая значимость** работы определяется всесторонним квантовомеханическим анализом (с установлением границ применимости) широко используемых теоретических моделей определения термодинамических свойств; найденными закономерностями в электронных, структурных, энергетических, спектроскопических, термодинамических параметрах и установлением взаимосвязей между ними; учетом ангармонизмов при расчете термодинамических свойств; полученным аналитическим выражением для элементов матрицы гамильтониана и собственных чисел (полной энергии) торсионного уравнения Шредингера; построением на этой основе более точной модели прогноза термодинамических свойств, а также возможностью дальнейшего совершенствования модели в рамках квантовой механики и статистической физики.

**Практическую значимость** данной работы в области химической физики, химии и химической технологии определяют приведенные в ней структурные, спектроскопические, энергетические и термодинамические свойства нитроалканов, углеводородных и нитроалкильных радикалов: параметры электронного и геометрического строения, обобщенные потенциальные функции внутреннего вращения и зависимости структурной постоянной от двугранного угла, колебательные (гармонические и ангармонические) и торсионные спектры, термодинамические функции и энтальпии разрыва связей, а также реализация найденных закономерностей в оригинальных компьютерных программах.

**Положения, выносимые на защиту:**

- развитие методов прогнозирования термодинамических свойств на основании квантовомеханических представлений;
- физико-математическая модель по определению термодинамических свойств веществ в температурном интервале 298 - 1500 К в ангармоническом приближении;
- ангармонические спектры для 35 молекул гомологических рядов  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  (с учетом конформеров) и  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  (с учетом конформеров);
- 224 потенциальные функции внутреннего вращения, из них 37 потенциальных функций *n*-алканов  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ , 34 потенциальные функции вращения в *n*-алкильных радикалах  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ , 78 потенциальных функций  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  (с учетом конформеров) и 75 потенциальных функций  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  (с учетом конформеров);
- 91 структурные функции внутреннего вращения, из них 44 структурные функции  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  (с учетом конформеров) и 47 структурных функций  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  (с учетом конформеров);
- решение торсионного уравнения Шредингера с периодическим потенциалом общего вида в плоских волнах;
- термодинамические свойства (стандартные энтальпия образования, свободная энергия Гиббса, энтропия, теплоемкость, зависимость энтальпии разрыва связи  $D(\text{C}-\text{H})$  в диапазоне 298 – 1500 К) выбранных реперных молекул;
- обоснование фрагментации и аддитивных схем расчета свойств алканов, нитроалканов, алкильных и нитроалкильных радикалов ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  и  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$ ) с учетом индуктивных эффектов, переносимости фрагментов и значений парциальных свойств;
- теоретические основы построения количественных корреляций «строение-свойство» с наименьшей методической ошибкой;
- компьютерные программы, реализующие предложенную ангармоническую модель.

**Личный вклад автора заключается в**

- разработке теоретических основ предложенных моделей;
- обосновании и разработке методов и инструментов численных (математических) экспериментов;
- проведении квантовохимических расчетов и анализе полученных данных.

**Основные результаты работы были доложены и обсуждены на**

22st International Conference on Chemical Thermodynamics (Brazil 2012). XIV-XIX International Conference of Chemical Thermodynamics in Russia (Москва 2013 и 2005, Самара 2011, Казань 2009, Суздаль 2007, С. Пб, 2002). 13-th, 12-th, 10-th, 9-th, 8-th, 6-th The V.A. Fock meeting on Quantum and Computational Chemistry (Astana 2012, Kazan 2009, Vel. Novgorod 2006 - 2003). Конференция «Математическая и

квантовая химия» (Уфа 2008). 35th International Annual Conference of ICT (Karlsruhe 2004). 14th European Symposium on Gas Phase Electron Diffraction (Moscow 2011). XXIV Съезд по спектроскопии (Троицк 2010). III Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Великий Новгород 2013). Хімічна Термодинаміка і Кінетика» (Донецьк 2012). V-VII Всероссийские конференции-школы «Высокорреакционные интермедиаты химических и биохимических реакций» (Москва 2013 - 2010). Химическая физика и строение вещества (Москва 2013). Всероссийская конференция «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем» (Москва 2009). Всероссийский симпозиум по химии органических соединений кремния и серы (Иркутск 2001). Europhysics Conference on Computational Physics (Aachen 2001). XVI, XV и XII Симпозиумы по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Иваново 2012, Петрозаводск 2010, Пущино 2004). V школа-семинар «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново 2011). 5, 6 и 7 Всероссийские конференции «Молекулярное моделирование» (Москва 2011, 2009, 2007). «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов 2013, 2011, 2010). XXX Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (Москва 2012) и еще на 29 конференциях.

### **Публикации**

Материал диссертации изложен в 164 публикациях, включая 59 статей, из них в журналах из списка ВАК 41, 93 тезисах докладов на российских и международных конференциях, а также в 9 программных продуктах, на которые получены свидетельства государственной регистрации.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа изложена на 373 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков и 208 таблиц, состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, насчитывающего 514 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Введение**

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, новизна и практическая значимость полученных результатов. Сформулированы цели и задачи, определены методология и методы исследования. Показано, что развитие моделей расчета термодинамических свойств должно идти двумя путями: включение в квантовохимические расчеты более высоких приближений и построение феноменологических соотношений «строение-свойство» на основе строгих положений квантовой механики. Намечены пути решения поставленных задач: а) изучение распределения электронной плотности соединений  $\rho(r)$  и поиск закономерностей в интегральных характеристиках  $\rho(r)$ ; б) переход в расчетах термодинамических свойств от гармонического приближения к ангармоническому; в) поиск и



минимизация (или исключение) методических ошибок феноменологических моделей с обоснованием метода разбиения молекул на фрагменты и последующим построением из них новых соединений.

## Глава 1. Основные методы исследования

Строгое квантовомеханическое рассмотрение требует учета ряда важных моментов, которые опускаются в наиболее распространенных (с точки зрения практического применения) приближения, таких, как, например, МО ЛКАО. В первой главе приведена методология исследования, базирующаяся на квантовой теории электронной плотности, сформулированной в «теории функционала плотности» (*DFT*) и «квантовой теории атомов в молекуле» (*QTAIM*). Рассмотрены два главных направления в квантовой механике молекул (квантовой химии) – решение уравнения Шредингера и теория функционала плотности. Даны их основные положения и обоснован выбор второго подхода.

В квантовой механике молекула, с одной стороны, представляет собой систему, состоящую из ядер и электронов, связанных электромагнитными силами, а с другой стороны, это ядра, погруженные в электронную плотность. Ядра и электроны есть объекты, проявляющие при описании как корпускулярные, так и волновые свойства. Волновой характер движения приводит к тому, что импульс и координата частицы не могут одновременно иметь точных значений (что выражается в соотношении неопределенностей) и должны задаваться функциями распределения. Т.е. квантовые объекты невозможно отнести к определенной точке пространства - степень их локализации связана с их длиной волны. Таким образом, в системе взаимодействующих частиц нельзя ввести положения или траектории движения отдельных частиц, а физические величины, функционально зависящие от координат, приходится задавать в виде распределения плотностей вероятностей и математических ожиданий. Описание состояния электрона, как квантового объекта, требует, чтобы каждому электрону была поставлена в соответствие волновая функция  $\psi(r,t)$ , либо распределение электронной плотности  $\rho(r)$ .

Состояния физических систем делятся на чистые и смешанные, причем чистые состояния можно рассматривать как частный случай смешанных. Все свойства чистого состояния описываются посредством комплексной функции  $\psi(r_n,t)$ , зависящей от  $n$  обобщенных координат и времени  $t$ . Многомерная  $\psi(r_n,t)$  определяет плотность распределения динамических переменных  $r_n$ . Для чистого состояния  $\psi(r_n,t)$  нельзя представить в виде произведения амплитуд вероятности  $\psi_i(r_i,t)$ , зависящих от отдельных переменных  $r_i$ . Постулируется, что квадрат модуля  $\psi(r_n,t)$  есть плотность вероятности распределения координат системы. Нормированная на число электронов плотность вероятности есть электронная плотность  $\rho(r)$ . Следовательно, для полного описания молекулы, состоящей из  $n$  частиц, необходимо и достаточно найти ее волновую функцию  $\psi(r_n,t)$  либо распределение электронной плотности  $\rho(r)$ .

Важная особенность молекулы, как квантовомеханической системы взаимодействующих частиц, состоит в том, что только система в целом находится в чистом состоянии, характеризуемым  $\psi(r)$ . Отдельная частица системы не находится в каком-либо определенном состоянии, которому можно было бы поставить в со-

ответствие волновую функцию. Т.е. молекулярную волновую функцию системы нельзя представить в виде произведения волновых функций отдельных частиц (орбиталей  $\psi_i(r_i, t)$ ), либо каких-то конечных комбинаций из этих орбиталей, а для одной частицы невозможно корректно получить значения физических величин и нумерацию квантовых состояний. Более того, тождественность взаимодействующих частиц одного сорта (электронов) требует для них равенства любых характеристик, например, энергии.

Факторизация  $\psi(r)$  всегда имеет место, если подсистемы не взаимодействуют друг с другом. Сопоставление состояниям подсистемы отдельных векторов Гильбертова пространства является идеализацией, применимой в тех случаях, когда можно пренебречь взаимодействием рассматриваемой подсистемы с другими телами или подсистемами между собой. Подобное упрощение обосновывается применением теории возмущений, когда гамильтониан полной системы представляется в виде двух слагаемых – гамильтониана невзаимодействующих частиц и малой поправки на их взаимодействие. Т.е. фокиан есть нулевое приближения теории возмущений, математическое ожидание которого является грубой оценкой полной энергии.

Альтернативным методом описания электронно-ядерных систем является теория функционала плотности (*DFT*). Согласно теореме Хоэнберга-Кона, электронная плотность основного состояния многоэлектронной системы, находящейся во внешнем потенциале, однозначно определяет этот потенциал, в том числе и ядерный. Таким образом, исходя из  $\rho(r)$ , можно указать положения ядер и определить их заряд. Математическое ожидание любой наблюдаемой представляет собой функционал электронной плотности этого состояния. Например, полная электронно-ядерная энергия молекулы есть функционал электронной плотности.

Скалярное поле распределения  $\rho(r)$  вводится в виде трехмерной сетки точек, в каждой из которых заданы величины электронной и «спиновой» плотности. Для замкнутых оболочек плотность неспаренного электрона равна нулю и данное поле в каждой точке характеризуется только одним числом. Электронная плотность всей молекулы аддитивна, т.е. представима в виде совокупности электронных плотностей отдельных частей. В классической теории строения молекулу тоже можно разбить на фрагменты – атомы и атомные группы. Это дает возможность сопоставить классические и квантовые понятия.

Свойства фрагментов  $\Omega$  в молекуле согласно «голографической теореме» определяются их электронной плотностью  $\rho_\Omega(r)$ ; деформация  $\rho_\Omega(r)$  проявляется в изменении свойств  $\Omega$ . Следствием «голографической теоремы» является утверждение, что если электронная плотность любых частей двух молекул идентична, то молекулы тоже идентичны. Отсюда, абсолютная переносимость недостижима, и при моделировании изучаемой молекулы из  $\Omega$  деформация  $\rho_\Omega(r)$  приводит к погрешности, возникающей при перенесении  $\Omega$ .

Электронная плотность  $\rho(r)$  - физическое тело в реальном трехмерном пространстве, разбиение  $\rho(r)$  на отдельные фрагменты  $\rho_\Omega(r)$  соответствует разбиению физического тела на составные части – физические тела. Таким образом,

«эффективные» атомы и атомные группировки – реальные объекты в реальном трехмерном пространстве, свойства которых зависят от способа фрагментации  $\rho(r)$ . «Квантовая теория атомов в молекуле» (*QTAIM*) определяет «топологические» атомы и более крупные фрагменты посредством разделения электронной плотности на индивидуальные электронные бассейны. Условие разбиения требует, чтобы межатомная поверхность  $S$  была поверхностью нулевого потока вектора градиента  $\rho(r)$  для всех точек на  $S$ .

Молекулярная система представлена в виде совокупности атомных подсистем, отвечающих минимуму полной энергии, и каждый фрагмент  $\Omega$  вносит аддитивный вклад в значение полного свойства системы. Распределение  $\rho_\Omega(r)$  меняется, когда  $\Omega$  переходит из одной системы в другую, что вызвано новым окружением  $\Omega$ . Межмолекулярные и внутримолекулярные взаимодействия проявляются в наличие связывающих путей (по терминологии *QTAIM*), при этом возможно «перетекание» электронной плотности от одной подсистемы к другой. В классической теории данное явление называется «индуктивным эффектом».

*QTAIM* позволяет связать свойства молекулы со свойствами образующих её фрагментов, выявить для них переносимые парциальные вклады в физические свойства, а также соотнести изменение свойств с величиной индуктивного эффекта. Поэтому методология *DFT* и *QTAIM* представляются наиболее перспективной для решения поставленных в диссертации задач.

В рамках используемой модели было изучено распределение электронной плотности, индуктивные эффекты, переносимость и электроотрицательность молекулярных фрагментов в рядах нормальных и разветвленных алканов, алкенов, алкинов, карбоновых кислот, спиртов, альдегидов, простых эфиров, циклоалканов, гетероциклических молекул, алкантиолов, алкилсульфидов, алкилдисульфидов,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{SOH}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{SH}$  и их радикалов. В диссертации приведены результаты для *n*-алканов, как наиболее изученных соединений, *n*-мононитроалканов, в молекулах которых наблюдается наиболее дальнедействующий индуктивный эффект, а также для их радикалов.

## Глава 2. Анализ топологии электронной плотности молекул и радикалов в рамках «квантовой теории атомов в молекуле»

Во второй главе диссертации изучено электронное строение реперных веществ (*n*-алканов, *n*-нитроалканов, *n*-алкильных и *n*-нитроалкильных радикалов), указана дальность распространения индуктивных эффектов, обоснована фрагментация соединений, введены и детализированы понятия переносимых, частично непереносимых и уникальных групп, приведены выражения для расчета экстенсивных свойств в аддитивных моделях с наименьшей ошибкой.

Равновесные геометрии  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  и  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$ , при  $n \leq 8$ , были получены методом *DFT* B3LYP/6-311++G(3df,3pd) с использованием шаровых функций (базис 6d 10f). Наибольшая погрешность полной энергии ( $E_{total}$ ) была не более  $5 \times 10^{-8}$  а.е. ( $10^{-4}$  кДж/моль) и градиентов (сил) не более  $10^{-6}$  а.е./бор. Значения зарядов  $q(R)$ , полных энергий  $E(R)$  и объемов  $V(R)$ , где  $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{NO}_2, \text{C}^\bullet\text{H}_2$ , найдены с помощью програм-

мы AimAll. В расчетах суммарный заряд молекулы оказывается незначительно больше нуля, т.к. небольшая часть  $\rho(r)$  остается вне контура интегрирования 0.001 а.е. (погрешность заряда не превышала 0.001 а.е., при этом внутри изоповерхности 0.001 а.е. находится более 99.4% электронной плотности). Уточняющий расчет распределения зарядов проведен по методике, базирующейся на понятии «обобщенного атомного полярного тензора» (GAPT). При этом показано, что заряды GAPT ( $Q$ ) отличаются от зарядов QTAIM ( $q$ ) по величине и отвечают части  $\rho_{\Omega}(r)$ , увлекаемой ядром при колебаниях.

Ранее Р. Бейдером было найдено, что в начальных гомологах алканов влияние группы  $\text{CH}_3$  распространяется только на одну соседнюю  $\text{CH}_2$  группу. Это привело к введению понятия «стандартной» группы для  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ , свойства которых ( $q$ ,  $V$  и  $E$ ) постоянны по величине и обладают хорошей переносимостью. Представленные в литературе и проведенные автором сравнения показали, что результаты слабо зависят от величины базиса, используемого метода и вариаций геометрии, что открыло возможность QTAIM анализа больших молекул. Расчеты Р. Бейдером  $n$ -алканов ограничились гомологами, содержащими до четырех атомов углерода. В диссертации изучено распределение электронной плотности молекул с длиной углеводородной цепи до 8 атомов углерода в алканах, 9 в нитроалканах,  $n$ -алкильных и  $n$ -нитроалкильных радикалах.

**Изучение электронного строения алкильных радикалов.** Индуктивный эффект является отражением взаимодействия групп с различной электроотрицательностью ( $\chi(R)$ ). Качественно  $\chi(R)$  можно сравнить, исходя из зарядов  $q(R)$ . Рассмотрение  $q(R)$  в  $n$ -алкильных радикалах приводит к соотношению для  $\chi(R)$  в виде:  $\chi(\text{C}^{\bullet}\text{H}_2) > \chi(\text{CH}_3) > \chi(\text{CH}_2)$ , откуда следует  $\chi(\text{C}^{\bullet}) > \chi(\text{H}) > \chi(\text{C})$  и/или  $\chi(e^{\bullet}) > \chi(\text{H}) > \chi(\text{C})$ , где символом  $e^{\bullet}$  обозначен неспаренный электрон. Сравнение с  $q(R)$ ,  $V(R)$  и  $E(R)$   $n$ -алканов показало, что в радикалах влияние радикального центра  $\text{C}^{\bullet}\text{H}_2$  распространяется на две  $\text{CH}_2$  группы. При этом распределение спиновой плотности  $\sigma(e^{\bullet})$  неспаренного электрона указывает на практически полную локализацию  $e^{\bullet}$  на атоме С. Сравнение объемов говорит об увеличении  $V(\text{C}^{\bullet}\text{H}_2)$  по отношению к «стандартной»  $\text{CH}_2$  и связано с объемами атомов углерода:  $V(\text{C}^{\bullet}) = 15.3 \text{ \AA}^3$ ,  $V(\text{C}) = 8.2 \text{ \AA}^3$ . Это позволило отнести к «объему» неспаренного электрона величину  $V(e^{\bullet}) = 7.1 \text{ \AA}^3$ .

Для групп  $\text{CH}_2$ , удаленных от концов соединений (не испытывающих влияния радикального центра и метильной группы), величины электронных свойств совпадают с аналогичными в  $n$ -алканах. Таким образом, свойства групп в заместителях  $R_n$  (и самих заместителей  $R_n$  в целом) в радикале  $R_n\text{-}R_3^{\bullet}$  (где  $R_3^{\bullet} = \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}^{\bullet}\text{H}_2$ ) должны совпадать с соответствующими свойствами аналогичных групп и заместителей  $R_n$  в  $n$ -алкане  $R_n\text{-}R_k$  ( $R_k = n\text{-C}_k\text{H}_{2k+1}$ , при  $k \geq 2$ ). Это позволяет использовать понятие стандартной группы  $\text{CH}_2$  в радикалах, ввести «стандартную»  $\text{C}^{\bullet}\text{H}_2$  и обосновать с учетом индуктивных эффектов разбиение  $\text{C}^{\bullet}\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  на фрагменты при определении свойств. Из проведенного рассмотрения следует, что  $n$ -алкильные радикалы, начиная с  $n$ -пентила, могут быть представлены в виде  $R_n\text{-}R_3^{\bullet}$ , откуда вытекает схема расчета  $\Delta_f H^{\circ}$

$$\Delta_f H^{\circ}(\text{C}^{\bullet}_n\text{H}_{2n+1}, n > 5) = \Delta_f H^{\circ}(\text{C}^{\bullet}\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_9) + (n - 5) \times \Delta_f H^{\circ}(\text{CH}_2). \quad (1)$$

Строгое использование аддитивно-групповой модели требует различать вклады  $\text{C}^{\bullet}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{C}^{\bullet}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{C}^{\bullet}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{C}^{\bullet}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{C}^{\bullet}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{C}^{\bullet}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{C}^{\bullet}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{C}^{\bullet}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{C}^{\bullet}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  в алкильных радикалах и  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$  в алканах. Однако это значительно увеличивает число дескрипторов в *QSPR* и требует большого объема обучающего множества при параметризации.

Предложенный формализм реализован на молекулах и радикалах вида  $R\text{-CH}_2\text{CH}_3$  и  $R\text{-(CH}_2)_2\text{C}^{\bullet}\text{H}_2$ , где  $R$  не является алкильным заместителем, например нитроалканы и нитроалкильные радикалы. Начиная с  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NO}_2$ , мононитроалканы существуют в виде смеси трех изомеров (*транс*, *гош<sup>-</sup>*, *гош<sup>+</sup>*), полные энергии которых равны в пределах расчетной погрешности. Поэтому, были изучены параметры  $\rho(r)$  не только *транс*, но и *гош* конформеров.

**Изучение электронного строения нитроалканов.** Рассмотрение  $\rho(r)$  в гомологах  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  показывает, что электростатическое влияние группы  $\text{NO}_2$  распространяется на четыре смежных  $\text{CH}_2$  вдоль молекулярной цепи. Это весьма далекодействующий индуктивный эффект, проявляющийся, например, в величинах коэффициентов потенциальных функций внутренних вращений и барьерах и приводящий к ухудшению прогноза свойств нитроалканов в рамках аддитивных моделей. В первых пяти гомологах мононитроалканов происходит перекрывание индуктивного влияния концевых групп  $\text{NO}_2$  и  $\text{CH}_3$ . Поэтому характеристики всех групп в  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$ , при  $n \leq 4$ , являются уникальными, т.е. несовпадающими по какому-либо параметру при сравнении с таковыми в других соединениях. Эти группы не являются переносимыми, а значит их характеристики не могут использоваться при параметризации аддитивных методов и *QSPR*, т.е. «обучающие множества» молекул не должны включать первые пять начальных гомологов этого ряда.

В нитроалканах воздействие  $\text{NO}_2$  на ближайшие  $\text{CH}_2$  приводит к частичному смещению  $\rho(r)$  углеводородной цепи в сторону  $\text{NO}_2$ , увеличению ее объема и появлению у нитрогруппы отрицательного заряда. В свою очередь, объем смежных  $\text{CH}_2$  резко уменьшается и их заряд становится положительным. Свойства этих  $\text{CH}_2$  не совпадают со стандартными, что требует введение еще четырех различных по свойствам групп  $\text{CH}_2$ , последовательно соединенных с  $\text{NO}_2$ . Для них при параметризации нужно учитывать порядок расположения по отношению к  $\text{CH}_3$  и  $\text{NO}_2$ , т.е. они являются частично переносимыми. В самой  $\text{NO}_2$  вся дополнительная электронная плотность концентрируется на атомах  $\text{O}$ , а атом  $\text{N}$  теряет существенную часть своей  $\rho_{\Omega}(r)$  и несет значительный положительный заряд:  $q(\text{N}) = 0.457$  а.е.,  $q(\text{O}) = -0.484$  а.е.,  $V(\text{N}) = 7.1 \text{ \AA}^3$ ,  $V(\text{O}) = 18.3 \text{ \AA}^3$ . Для сравнения, внутри изоповерхности  $0.001$  а.е. объем свободных атомов есть  $V(\text{N}) = 25.4 \text{ \AA}^3$  и  $V(\text{O}) = 22.1 \text{ \AA}^3$ .

Сопоставление  $\rho(r)$  изомеров  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  показывает, что переносимость зарядов, характерная для *транс*-нитроалканов, наблюдается так же и в ряду *гош*- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{NO}_2$ . Однако в этих соединениях нарушается электронная симметрия группы  $\text{NO}_2$  – заряды и объемы атомов кислорода становятся различными, хотя суммарный отрицательный заряд на кислородах не изменяется. Это связано с

тем, что при повороте фрагмента  $-\text{CH}_2\text{NO}_2$  примерно на  $115^\circ$  и сближении его с углеводородным скелетом, на индуктивный эффект  $\text{NO}_2$  накладывается стерический эффект, приводя к перераспределению  $\rho(r)$ . Суммарное (стерическое и индуктивное) возмущение усиливается, отражаясь в изменении зарядов групп, подверженных влиянию  $\text{NO}_2$ , - электронная плотность немного смещается с  $\text{NO}_2$  на ближайшую  $\text{CH}_2$ .

Разделение индуктивных эффектов при  $n \geq 5$  позволило выделить в  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  стандартную группу  $\text{NO}_2$  [с  $q(\text{NO}_{2,\text{станд}}) = -0.512$  а.е. и  $V(\text{NO}_{2,\text{станд}}) = 43.7 \text{ \AA}^3$ ]. Параметры  $\rho_R(r)$  стандартных  $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{NO}_2$  в  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$ , при  $n \geq 5$ , практически постоянны, и в последующих гомологах мононитроалканов увеличение числа  $\text{CH}_2$  групп ( $n$ ), приводящее к удлинению цепи, не изменяет свойства остальных фрагментов. Следовательно, для  $n \geq 5$  свойства нитроалканов ( $P$ ) представимы (с наименьшей для данной модели ошибкой) в виде суммы парциальных свойств  $P_i(R_i)$  и аппроксимируются линейными зависимостями

$$P(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2) = \sum_i P_i(R_i) \Leftrightarrow \begin{cases} P = f(n), & n \geq 5 \\ P = (n-4)k + b, & n \geq 5 \end{cases} \quad (2)$$

с некоторыми параметрами « $k$ » и « $b$ », имеющими размерность свойства  $P$ . Таким образом, из анализа  $\rho(r)$  следует, что за исключением пяти начальных гомологов в молекулах  $R'-(\text{CH}_2)_n-R''$  при  $R' = \text{CH}_3-\text{CH}_2, R'' = (\text{CH}_2)_4\text{NO}_2$  и  $n \geq 0$ , с учетом индуктивных эффектов аддитивность свойств выражается в виде

$$P(R'-(\text{CH}_2)_n-R'') = P(R') + P(R'') + n \times P(\text{CH}_2), \quad (3)$$

где  $P(R'')$  может быть взято из молекулы мононитроалканов при указанном выше условии, а  $P(R')$  и  $P(\text{CH}_2)$ , как из данных соединений, так и из изученных алканов.

**Изучение электронного строения нитроалкильных радикалов.** Органические свободные радикалы в целом, и нитроалкильные радикалы  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  в частности, – вещества, недостаточно охарактеризованные физико-химическими свойствами. С точки зрения классической химии углеводородный скелет  $n-\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  состоит из формально одинаковых групп  $\text{CH}_2$ . Проведенный в работе анализ показал, что у начальных членов этого ряда ( $n < 5$ ), как и у исходных молекул, никаких закономерностей в  $\rho_R(r)$ , где  $R = \text{C}^\bullet\text{H}_2, \text{NO}_2$  и  $\text{CH}_2$ , не прослеживается. Эти группы являются уникальными. Но, начиная с  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_5\text{NO}_2$ , характеристики  $\rho_R(r)$  становятся близкими, хотя и не равными, стандартным (для частично переносимых  $\text{CH}_2$  с учетом положения). Поэтому представляется обоснованным предположить, что при  $n \geq 5$  вклады  $P(R)$  сходных по электронному строению фрагментов  $R$  будут также близки. Уменьшение числа значащих цифр приводит замене их «стандартными» значениями, например,  $q(\text{C}^\bullet\text{H}_2) = -0.07$  а.е. и  $V(\text{C}^\bullet\text{H}_2) = 30.5 \text{ \AA}^3$ . Т.е. при незначительном огрублении модели появляется возможность а) несколько сократить число дескрипторов и б) говорить о переносимости групп в радикалах - о моделировании сложных соединений на основе более простых.

Отсутствие переносимости  $\rho_R(r)$  и  $P(R)$  в  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$ , при  $n < 5$ , объясняется «сопряжением» электронных облаков - «перетекании» электронных плот-

ностей  $\rho_{\text{NO}_2}(\mathbf{r})$  и неспаренного электрона [ $\rho_e(\mathbf{r})$ ] в бассейны друг друга. Например, в соединениях с  $n \leq 3$  в  $\rho_{\text{NO}_2}(\mathbf{r})$  наблюдается заметная доля  $e^\bullet$ . Делокализация  $e^\bullet$  приводит к уменьшению объема  $\text{C}^\bullet\text{H}_2$  и смежной  $\text{CH}_2$ , но такое уменьшение  $V(\text{C}^\bullet\text{H}_2)$  и  $V(\text{CH}_2)$  не полностью компенсируется возрастанием  $V(\text{NO}_2)$ , т.е. сопряжение приводит к «сжатию» электронной плотности - уменьшению размеров радикалов (в пределах изоповерхности 0.001 а.е.). При этом  $\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{NO}_2$  имеет плоское строение, а  $\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$  и *транс*- $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_2\text{NO}_2$  хоть и не плоские, но относятся к группе симметрии  $C_s$ . В этих структурах  $\rho_e(\mathbf{r})$  представляет собой гантелеобразное облако, перпендикулярное плоскости  $\text{C}^\bullet\text{H}_2$  с заметной поляризацией в сторону нитрогруппы.

Наличие групп с большой электроотрицательностью оказывает существенное воздействие на  $\rho_{\text{CH}_2}(\mathbf{r})$ , приводя к изменениям в  $P(\text{CH}_2)$ . Так как подобрать соответствующее обучающее множество молекул с таким набором  $\rho_R(\mathbf{r})$  и  $P(R)$  трудно, в подобных случаях молекулы и радикалы следует моделировать из более крупных фрагментов  $\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_2)_4\text{NO}_2$  и  $\text{CH}_2$ , т.е. перейти от аддитивно-групповой модели к макроинкрементированию. Небольшое огрубление модели ограничит число различимых групп и фрагментов до  $\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_2)_2\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_2$ . Таким образом, проведенное рассмотрение позволяет предложить схему расчета свойств  $P$  в нитроалкильных радикалах в виде

$$P(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{n+5}\text{NO}_2) \approx P(\text{CH}_2\text{CH}_2) + P((\text{CH}_2)_4\text{NO}_2) + nP(\text{CH}_2), \quad (4)$$

где вклады  $P(\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{CH}_2)$ ,  $P(\text{CH}_2)$  и  $P((\text{CH}_2)_4\text{NO}_2)$  могут быть взяты из  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ , при  $n \geq 4$ ,  $n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  при  $n \geq 3$ , и  $n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$ , при  $n \geq 4$ .

В отличие от исходных молекул, в радикале  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_3\text{NO}_2$  наблюдается двойной *гош*-эффект – равенство полных энергий  $E_{total}$  пар ротамеров при вращении около двух связей  $\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{NO}_2$  и  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{NO}_2$ , т.е.  $E_{total}$  близка у 5 изомеров – одного *транс* и четырех *гош*. В *гош*<sup>±</sup> положениях по отношению к молекулярному скелету находится  $\text{C}^\bullet\text{H}_2$  при вращении  $\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{NO}_2$  и  $\text{NO}_2$  при вращении  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{NO}_2$ . *Гош* расположение радикального центра  $\text{C}^\bullet\text{H}_2$  также приводит к возникновению стерического эффекта в  $\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{CH}_2$  - «выдавливанию» части  $\rho_e(\mathbf{r})$  на другие группы  $\text{CH}_2$ .

### Глава 3. Понятие «неспаренный электрон», свойства «неспаренного электрона», «радикального центра» и «свободной валентности» в рамках модели QTAIM

В литературе термины «неспаренный электрон» и «свободная валентность», как правило, отождествляются, так как в классических построениях конкретизировать эти понятия невозможно. Однако определение свойств радикалов в моделях QSAR и QSPR требует введения для них количественных мер. Рассмотрение  $\rho(r)$  в рамках QTAIM позволяет выделить в бассейнах фрагментов электронную плотность неспаренного электрона  $e^\bullet$ , т.е.  $\rho_e(\mathbf{r})$ , и отнести  $\rho_e(\mathbf{r})$  физические свойства. Этому посвящена третья глава.

Свойства радикалов обусловлены присутствием  $e^\bullet$ , при этом изменения параметров функциональных групп  $P(R)$  находятся в прямой зависимости от доли  $\rho_e(r)$ , относимой к этой группе  $R$ . Следовательно, для объяснения повышенной реакционной способности требуется, исходя из основных положений квантовой механики, увязать отличия в свойствах радикалов по отношению к исходным молекулам с количественными мерами, которые можно приписать  $e^\bullet$ . В диссертации проведено исследование свойств радикального центра, - групп  $C^\bullet H_2$  и  $C^\bullet H$  в  $n$ -алкильных радикалах вида  $CH_3(CH_2)_n C^\bullet H_2$  и  $CH_3(CH_2)_k C^\bullet H(CH_2)_m CH_3$ , с  $m \leq 3$ ,  $n$  и  $k \leq 6$ , - его воздействие на распределение  $\rho_R(r)$  соседних фрагментов и определены интегральные параметры для соответствующих долей  $\rho_e(r)$ .

Сравнение спиновой плотности  $e^\bullet$  в бассейнах атомов и групп ( $\sigma$ ), как доли  $\rho_e(r)$  в  $\rho_\Omega(r)$  и  $\rho_R(r)$  показало, что во всех изученных гомологах ряда  $CH_3(CH_2)_n C^\bullet H_2$ , где  $n = 0 \div 7$ ,  $e^\bullet$  локализуется на углероде  $C^\bullet$  концевой группы  $C^\bullet H_2$  (Таблицы 1 и 2). Величина  $\sigma \approx 1$  ( $\sigma(C^\bullet) = 0.88$ ) позволяет поставить в соответствие этой доле  $e^\bullet$  такое классическое понятие, как «свободная валентность атома»  $C^\bullet$ , а фрагмент  $C^\bullet H_2$ , в  $\rho_R(r)$  которого присутствует большая часть  $\rho_e(r)$ , именовать «радикальным центром»  $R^\bullet$ . Наличие «свободной валентности» у углерода радикального центра приводит к тому, что  $P(C^\bullet H_2)$  и  $P(C^\bullet)$  существенно отличаются от свойств стандартной группы  $CH_2$  и атома  $C$ . Появление свободной валентности приводит к увеличению объема  $V(C^\bullet H_2) > V(CH_2)$  и полной энергии  $E(C^\bullet H_2) > E(CH_2)$ , при  $E(C^\bullet H_2) < 0$ . Таким образом, группа с локализованным неспаренным электроном и атом со «свободной валентностью» имеют отрицательный заряд и занимают значительно больше места в пространстве по сравнению со стандартными  $CH_2$ , а присутствие  $e^\bullet$  приводит к дестабилизации  $C^\bullet H_2$  на  $\Delta E \approx 57.8$  кДж/моль.

Таблица 1. Свойства радикального центра  $P(C^\bullet H_2)$  в алкильных радикалах (в скобках  $P(C^\bullet)$ ), в а.е. (1 а.е. заряда =  $1.6 \times 10^{-19}$  Кл, 1 а.е. энергии = 2625.5 кДж/моль).

Радикал	$E(C^\bullet H_2)$ , а.е.	$q(C^\bullet H_2)$ , а.е.	$Q(C^\bullet H_2)$ , а.е.	$V(C^\bullet H_2)$ , Å <sup>3</sup>
$CH_3-C^\bullet H_2$	-39.296	-0.051 (-0.043)	-0.021 (-0.093)	30.7 (15.5)
$CH_3-CH_2-C^\bullet H_2$	-39.310	-0.065 (-0.055)	-0.039 (-0.065)	30.6 (15.3)
$CH_3-(CH_2)_2-C^\bullet H_2$	-39.308	-0.066 (-0.056)	-0.034 (-0.055)	30.6 (15.3)
$CH_3-(CH_2)_3-C^\bullet H_2$	-39.308	-0.066 (-0.055)	-0.037 (-0.055)	30.6 (15.3)
$CH_3-(CH_2)_4-C^\bullet H_2$	-39.308	-0.066 (-0.055)	-0.038 (-0.055)	30.6 (15.3)
$CH_3-(CH_2)_5-C^\bullet H_2$	-39.307	-0.067 (-0.056)	-0.040 (-0.056)	30.6 (15.3)
$CH_3-(CH_2)_6-C^\bullet H_2$	-39.307	-0.067 (-0.056)	-0.040 (-0.056)	30.5 (15.3)
$CH_3-(CH_2)_7-C^\bullet H_2$	-39.307	-0.067 (-0.056)	-0.041 (-0.056)	30.6 (15.3)
$CH_3-(CH_2)_8-C^\bullet H_2$	-39.307	-0.067 (-0.056)	-0.041 (-0.056)	30.6 (15.3)

Сопоставление объемов показывает, что  $V(C^\bullet) - V(C) \approx V(C^\bullet H_2) - V(CH_{2,станд})$ . Это говорит о том, что водороды в  $C^\bullet H_2$  почти не подвергаются влиянию  $e^\bullet$ , а ос-



новные изменения свойств приходится на  $C^\bullet$  со «свободной валентностью». Свойства  $P(e^\bullet)$  локализованного на  $C^\bullet$  неспаренного электрона - свойства свободной валентности - можно получить из сравнения  $P(C^\bullet)$  и  $P(C)$  в длинных углеводородных цепях (Таблица 2) как:

$$q(e^\bullet) = q(C^\bullet) - q(C), \quad (5)$$

$$V(e^\bullet) = V(C^\bullet) - V(C) \quad (6)$$

$$E(e^\bullet) = E(C^\bullet) - E(C), \quad (7)$$

$$Q(e^\bullet) = Q(C^\bullet) - Q(C). \quad (8)$$

Величина  $V(e^\bullet) = 7.1 \text{ \AA}^3$  (Таблица 2) немного меньше, чем объем атома водорода [ $V(H) = 7.7 \text{ \AA}^3$  в  $CH_{2,станд}$ , а  $V(H)$  в  $CH_3$  есть  $7.8 \text{ \AA}^3$  и  $7.7 \text{ \AA}^3$ ], и можно считать, что электронная плотность  $\rho_{e^\bullet}(r)$  или «свободная валентность» в  $C^\bullet$ , «заполняет»

бассейн отщепленного водорода. За счет этого объем  $C^\bullet$  в  $C^\bullet H_2$  (где  $V(C^\bullet) = 15.3 \text{ \AA}^3$ ) практически удваивается, по сравнению с  $V(C) = 8.2 \text{ \AA}^3$  в  $CH_{2,станд}$  и  $10.0 \text{ \AA}^3$  в  $CH_3$ . Таким образом электронная плотность атома  $C^\bullet$  становится более распределенной (диффузной) и подвижной, последнее следует из увеличения  $Q(C^\bullet H_2)$  (Таблица 1). Низкий барьер вращения около связи  $(C)-C^\bullet H_2$  приводит при нормальной температуре к свободному вращению радикального центра.

Полные свойства всего неспаренного электрона  $P_{total}(e^\bullet)$ , распределенного по трем группам  $(-CH_2-CH_2-C^\bullet H_2)$  и не включающие свойства других электронов атомных бассейнов, можно получить суммированием свойств  $P(e^\bullet)$  отдельных групп по соотношениям (9) ÷ (10) (Таблица 2)

$$V_{total}(e^\bullet) = V(CH_2 - CH_2 - C^\bullet H_2) - 3V(CH_{2,станд}), \quad (9)$$

$$E_{total}(e^\bullet) = E(CH_2 - CH_2 - C^\bullet H_2) - 3E(CH_{2,станд}). \quad (10)$$

Таблица 2. Свойства свободной валентности  $P(e^\bullet)$  и неспаренного электрона  $P_{total}(e^\bullet)$  в *n*-алкильных радикалах.

Радикал	$\sigma(e^\bullet)$	$E(e^\bullet)$ , кДж/моль	$q(e^\bullet)$ , а.е.	$V(e^\bullet)$ , $\text{\AA}^3$	$E_{total}(e^\bullet)$ , кДж/моль	$V_{total}(e^\bullet)$ , $\text{\AA}^3$
$CH_3 C^\bullet H_2$	0.88	-39.04	-0.14	7.3	193.52	7.2
$CH_3 CH_2 - C^\bullet H_2$	0.88	-81.31	-0.15	7.1	204.63	7.4
$CH_3 (CH_2)_2 - C^\bullet H_2$	0.88	-76.49	-0.16	7.1	206.61	7.3
$CH_3 (CH_2)_3 - C^\bullet H_2$	0.88	-74.35	-0.15	7.1	175.10	7.1
$CH_3 (CH_2)_4 - C^\bullet H_2$	0.88	-73.90	-0.15	7.1	175.10	7.1
$CH_3 (CH_2)_5 - C^\bullet H_2$	0.88	-73.06	-0.16	7.1	177.72	7.2
$CH_3 (CH_2)_6 - C^\bullet H_2$	0.88	-72.72	-0.16	7.1	180.35	7.2
$CH_3 (CH_2)_7 - C^\bullet H_2$	0.88	-72.33	-0.16	7.1	180.35	7.2
$CH_3 (CH_2)_8 - C^\bullet H_2$	0.88	-72.23	-0.16	7.0	156.06	7.2

Неспаренный электрон во всех гомологах  $CH_3-(CH_2)_k-C^\bullet H-(CH_2)_n-CH_3$  локализован на углероде  $C^\bullet$  группы  $C^\bullet H$  (спиновая плотность  $\sigma(C^\bullet H) = 0.83$  и  $\sigma(C^\bullet) = 0.81$ , Таблицы 3 и 4). Эта величина немного отличается от таковой для концевой

$C^{\bullet}H_2$ :  $\sigma(C^{\bullet}H) < \sigma(C^{\bullet}H_2) = 0.91$ , в основном из-за того, что в  $CH_3-(CH_2)_k-C^{\bullet}H-(CH_2)_n-CH_3$  электронная плотность  $\rho_e(r)$  распределяется в обе стороны от  $C^{\bullet}H$  и прослеживается на двух  $CH_2$  с каждой стороны. Таким образом, полный радикальный фрагмент  $R^{\bullet}$  занимает пять групп с находящимся посередине радикальным центром  $C^{\bullet}H$ . Исходя из значения  $\sigma(C^{\bullet})$ , можно говорить о локализации  $e^{\bullet}$  и его привязке к конкретному углероду – использовать для доли  $e^{\bullet}$  в бассейне атома  $C^{\bullet}$  термин «свободная валентность».

Таблица 3. Свойства радикального центра  $P(C^{\bullet}H)$  в  $n$ -алкильных радикалах.

Радикал	$E(C^{\bullet}H)$ , а.е.	$q(C^{\bullet}H)$ , а.е.	$Q(C^{\bullet}H)$ , а.е.	$V(C^{\bullet}H)$ , Å <sup>3</sup>
$CH_3-C^{\bullet}H-CH_3$	-38.705	-0.045	0.00	20.8
$CH_3-CH_2-C^{\bullet}H-CH_3$	-38.721	-0.058	-0.02	20.7
$CH_3-(CH_2)_2-C^{\bullet}H-CH_3$	-38.719	-0.059	-0.01	20.6
$CH_3-CH_2-C^{\bullet}H-CH_2-CH_3$	-38.737	-0.058	-0.04	20.4
$CH_3-(CH_2)_3-C^{\bullet}H-CH_3$	-38.718	-0.059	-0.01	20.6
$CH_3-(CH_2)_4-C^{\bullet}H-CH_3$	-38.718	-0.059	-0.01	20.6
$CH_3-(CH_2)_5-C^{\bullet}H-CH_3$	-38.718	-0.059	-0.01	20.6
$CH_3-(CH_2)_6-C^{\bullet}H-CH_3$	-38.718	-0.059	-0.01	20.6
$CH_3-(CH_2)_2-C^{\bullet}H-CH_2-CH_3$	-38.735	-0.072	-0.03	20.4
$CH_3-(CH_2)_3-C^{\bullet}H-CH_2-CH_3$	-38.735	-0.072	-0.03	20.5
$CH_3-(CH_2)_2-C^{\bullet}H-(CH_2)_2-CH_3$	-38.734	-0.072	-0.01	20.4
$CH_3-(CH_2)_4-C^{\bullet}H-CH_2-CH_3$	-38.735	-0.071	-0.03	20.4
$CH_3-(CH_2)_3-C^{\bullet}H-(CH_2)_2-CH_3$	-38.734	-0.072	-0.01	20.4
$CH_3-(CH_2)_5-C^{\bullet}H-CH_2-CH_3$	-38.734	-0.071	-0.03	20.5
$CH_3-(CH_2)_4-C^{\bullet}H-(CH_2)_2-CH_3$	-38.734	-0.073	-0.01	20.5
$CH_3-(CH_2)_3-C^{\bullet}H-(CH_2)_3-CH_3$	-38.734	-0.071	-0.02	20.4
$CH_3-(CH_2)_7-C^{\bullet}H-CH_3$	-38.718	-0.059	-0.01	20.6
$CH_3-(CH_2)_6-C^{\bullet}H-CH_2-CH_3$	-38.734	-0.072	-0.03	20.4
$CH_3-(CH_2)_5-C^{\bullet}H-(CH_2)_2-CH_3$	-38.734	-0.072	-0.01	20.4
$CH_3-(CH_2)_4-C^{\bullet}H-(CH_2)_3-CH_3$	-38.733	-0.072	-0.02	20.4

Присутствие электронной плотности неспаренного электрона увеличивает энергию фрагментов - уменьшает  $E(R)$  по абсолютной величине, что отвечает дестабилизации  $R^{\bullet}$ . Энергия концевой группы есть  $E(C^{\bullet}H_2) = 39.307$  а.е., при  $E(CH_{2,станд}) = -39.329$  а.е.; энергия не концевой радикального центра, примыкающего к  $CH_3$ ,  $E(C^{\bullet}H) = -38.718$  а.е., и выше, чем для такового внутри цепи  $E(C^{\bullet}H) = -38.734$  а.е. Таким образом,  $e^{\bullet}$  возмущает полную энергию радикального центра примерно на 57.8 кДж/моль, а воздействие  $CH_3$  дополнительно увеличивает энергию еще на 42.0 кДж/моль. Следовательно, энергия групп, испытывающих влияние радикального центра и несущих доли  $e^{\bullet}$ , повышена по сравнению со стандартными, т.е. присутствие  $\rho_e(r)$  оказывает дестабилизирующее действие на все атомные группировки, включающие какую-либо часть неспаренного электрона. Свойства свободной валентности, «приписываемые» части  $e^{\bullet}$ , локализованной на

$C^\bullet$  в  $C^\bullet H$ , могут быть получены по соотношениям, аналогичным (9) - (10) (Таблица 4).

Таблица 4. Свойства свободной валентности  $P(e^\bullet)$  и неспаренного электрона  $P_{total}(e^\bullet)$  в  $n$ -алкильных радикалах.

Радикал	$\sigma(e^\bullet)$	$E(e^\bullet)$ , кДж/моль	$q(e^\bullet)$ , а.е.	$V(e^\bullet)$ , $\text{Å}^3$	$E_{total}(e^\bullet)$ , кДж/моль	$V_{total}(e^\bullet)$ , $\text{Å}^3$
$CH_3-C^\bullet H-CH_3$	0.82	-114.61	-0.128	4.97	50.61	5.34
$CH_3-CH_2-C^\bullet H-CH_3$	0.82	-157.39	-0.139	4.74	62.53	5.41
$CH_3-(CH_2)_2-C^\bullet H-CH_3$	0.82	-152.06	-0.140	4.74	67.75	5.35
$CH_3-(CH_2)_3-C^\bullet H-CH_3$	0.82	-152.06	-0.139	4.73	31.00	5.11
$CH_3-(CH_2)_4-C^\bullet H-CH_3$	0.82	-152.06	-0.139	4.73	36.25	5.14
$CH_3-(CH_2)_5-C^\bullet H-CH_3$	0.82	-150.44	-0.139	4.73	38.87	5.09
$CH_3-(CH_2)_6-C^\bullet H-CH_3$	0.82	-150.11	-0.139	4.73	38.87	5.11
$CH_3-CH_2-C^\bullet H-CH_2-CH_3$	0.81	-200.70	-0.149	4.51	74.26	5.44
$CH_3-(CH_2)_2-C^\bullet H-CH_2-CH_3$	0.81	-196.70	-0.150	4.52	78.86	5.30
$CH_3-(CH_2)_2-C^\bullet H-(CH_2)_2-CH_3$	0.81	-194.37	-0.149	4.47	80.83	5.29
$CH_3-(CH_2)_3-C^\bullet H-CH_2-CH_3$	0.81	-195.75	-0.150	4.54	42.10	5.23
$CH_3-(CH_2)_4-C^\bullet H-CH_2-CH_3$	0.81	-194.07	-0.149	4.52	47.35	5.14
$CH_3-(CH_2)_3-C^\bullet H-(CH_2)_2-CH_3$	0.81	-192.35	-0.150	4.51	44.08	5.15
$CH_3-(CH_2)_5-C^\bullet H-CH_2-CH_3$	0.81	-194.81	-0.150	4.53	49.98	5.20
$CH_3-(CH_2)_4-C^\bullet H-(CH_2)_2-CH_3$	0.81	-192.86	-0.151	4.55	46.70	5.20
$CH_3-(CH_2)_3-C^\bullet H-(CH_2)_3-CH_3$	0.81	-192.51	-0.149	4.50	4.70	4.99
$CH_3-(CH_2)_7-C^\bullet H-CH_3$	0.82	-149.63	-0.139	4.72	41.50	5.08
$CH_3-(CH_2)_6-C^\bullet H-CH_2-CH_3$	0.81	-194.93	-0.150	4.53	49.98	5.14
$CH_3-(CH_2)_5-C^\bullet H-(CH_2)_2-CH_3$	0.81	-192.46	-0.150	4.53	49.33	5.15
$CH_3-(CH_2)_4-C^\bullet H-(CH_2)_3-CH_3$	0.81	-192.02	-0.150	4.53	9.95	5.00

Экспериментальное определение свойств радикалов далеко не тривиально, вследствие этого основной задачей становится разработка теоретических методов (например,  $QSPR$ ), позволяющих получать их параметры из расчета  $\rho(r)$ . Проведенное исследование  $\rho(r)$  дает обоснование взаимосвязи между свойствами фрагментов  $P(R)$  и относимых этим фрагментам дескрипторов  $\rho_R(r)$  в форме

$$P(R^\bullet) = f[q(e^\bullet), V(e^\bullet), E(e^\bullet)], \quad (11)$$

$$P(R^\bullet) = f[q(R^\bullet), V(R^\bullet), E(R^\bullet)]. \quad (12)$$

Введенные количественные меры и соотношения, вытекающие из электронного строения, являются теоретической основой корреляций «строение-свойство».

#### Глава 4. Развитие квантовомеханического подхода к определению термодинамических свойств

Применение положений квантовой электронной теории в термодинамике требует более детального изучения методов определения термодинамических свойств на основе квантовой механики и статистической физики. В данной главе проведена оценка погрешностей расчета геометрического строения, частот колебаний и вкладов различных движений. Предложена ангармоническая модель определения термодинамических свойств. Найдены закономерности между параметрами модели и видом фрагмента. Проведены массовые расчеты гармонических и ангармонических частот, потенциальных и структурных функций и, на их основе, вкладов в термодинамические свойства.

**Изучение геометрического строения.** Изучение свойств соединений методами квантовой механики и статистической физики всегда начинается с определения равновесного строения. Этот первый этап является основополагающим в том смысле, что точность расчета геометрических параметров непосредственно влияет на значение полной электронной энергии  $E_{total}$  и других вкладов, а следовательно и на суммарную ошибку свойств. Ошибка  $E_{total}$  определяется, как условиями, накладываемыми на сходимость итерационных процедур, так и используемыми методом и базисом («метод/базис»). Все это приводит к тому, что полученные различия могут превышать экспериментальную погрешность конкретного способа измерения и достигать в теоретических межъядерных расстояниях десятых долей Å, а в углах до нескольких градусов.

Из литературы известна эмпирическая зависимость для двух- и трехатомных молекул: увеличение числа базисных функций приводит к «сжатию» валентных связей, а улучшение описания электронной корреляции к их удлинению. Рассмотренные молекулы были слишком компактными объектами, для которых существенное перераспределение электронной плотности при значительном изменении метода или базиса не происходит, и, к сожалению, всестороннего анализа на более крупных структурах данная зависимость не получила. Она интересна тем, что подразумевает возможность существования различных наборов «метод/базис», с помощью которых можно получить одинаковую оптимизированную геометрию. Однако остальные свойства, в том числе распределение электронной плотности, при использовании таких наборов могут существенно отличаться.

На основании вышеизложенного была проведена проверка установленной эмпирической зависимости на примере шестиатомной молекулы  $H_2NCHO$  (формамид). В расчетах было использовано четыре метода учета электронной корреляции (HF, MP2, MP4, B3LYP) и четыре базиса (6-31G, 6-311G, 6-311++G(3df,3pd), aug-cc-pV5Z). Были составлены следующие ряды:

а) по степени учета электронной корреляции (одинаковые базисы):

- HF/6-31G → B3LYP/6-31G,
- HF/6-311G → B3LYP/6-311G,
- HF/6-311++G(3df,3pd) → B3LYP/6-311++G(3df,3pd),
- HF/aug-cc-pV5Z → B3LYP/aug-cc-pV5Z;
- HF/6-31G → MP2/6-31G,
- HF/6-311G → MP2/6-311G,
- HF/6-311++G(3df,3pd) → MP2/6-311++G(3df,3pd),

- HF/aug-cc-pV5Z → MP2/aug-cc-pV5Z,
- HF/6-31G → MP2/6-31G → MP4SDQ/6-31G → MP4SDTQ/6-31G,
- HF/6-311++G(3df,3pd) → MP2/6-311++G(3df,3pd) → MP2(full)/6-311++G(3df,3pd) → MP4SDTQ/6-311++G(3df,3pd),
- б) по числу базисных функций (одинаковые методы):
- HF/6-31G → HF/6-311G → HF/6-311++G(3df,3pd) → HF/aug-cc-pV5Z,
- MP2/6-31G → MP2/6-311G → MP2/6-311++G(3df,3pd) → MP2/aug-cc-pV5Z,
- MP4SDTQ/6-31G → MP4SDTQ/6-311G → MP4SDTQ/6-311++G(3df,3pd),
- V3LYP/6-31G → V3LYP/6-311G → V3LYP/6-311++G(3df,3pd) → V3LYP/aug-cc-pV5Z.

В качестве параметра, характеризующего близость полученных структур (невязки), была выбрана среднеквадратичная разность длин ( $r$ ) химических связей

$$\Delta_{A-B} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (r_{A,i} - r_{B,i})^2}, \quad (13)$$

где  $A$  и  $B$  сравниваемые методы (в том числе эксперимент).

Приведенные выше соотношения подтвердили и расширили найденную ранее эмпирическую зависимость:

- увеличение числа базисных функций для одного и того же метода описания электронной корреляции приводит к уменьшению длин валентных связей;
- улучшение учета межэлектронной корреляции при расчетах с одним и тем же базисом приводит к увеличению длин валентных связей;
- увеличение числа базисных функций от 6-311++G(3df,3pd) до aug-cc-pV5Z практически не влияет на величину геометрических параметров и позволяет для их расчета рекомендовать базис 6-311++G(3df,3pd);
- метод V3LYP/6-311++G(3df,3pd) позволяет получить строение соединения, совпадающее с экспериментальным (в пределах погрешности).

В то же время, существует вероятность найти в пределах принятых погрешностей несколько приемлемых сочетаний метод/базис, и при ограниченных компьютерных ресурсах возникает дилемма: использовать ли большой базис со слабым учетом электронной корреляции, либо метод высокого уровня с небольшим базисом. Проведенное сравнение показывает, что в подобных случаях требуется иметь дополнительный критерий, отличный от геометрического. При отсутствии же каких-либо экспериментальных данных, оптимальным набором метод/базис следует считать V3LYP/6-311++G(3df,3pd).

Однако возможна ситуация, когда вопрос о строении соединения окажется неразрешимым в рамках большинства современных методов. В подтверждении этого в работе при определении свойств радикалов было выявлено соединение – формамидильный радикал HNC(O)H, указать правильную конформацию которого в настоящий момент при использовании V3LYP, MP2, MP4, CI, QCI и CC не представляется возможным. Сопоставление геометрических параметров показало, что MP2, MP4STDQ, V3LYP приводят к неплоской структуре HNC(O)H, а CCSD(T), CID, CISD, QCISD(T,E4T) дают плоскую конформацию. В диссертации было установлено, что для закрытых оболочек с использованием корреляционных

методов базис 6-311++G(3df,3pd) воспроизводит геометрию, совпадающую в рамках погрешности с экспериментальной. Поэтому были произведены расчеты вида «метод/6-311++G(3df,3pd)», где «метод» = HF, CID, CISD, QCISD, CCSD(T), MP2(full), MP4 и B3LYP, и дополнительно HF/aug-cc-pV5Z, B3LYP/aug-cc-pV5Z и MP2/aug-cc-pV5Z, но качественный вывод (плоская/неплоская геометрия HNC(O)H) остался прежним. Подробный анализ показал, что основным фактором здесь является схема учета корреляционных эффектов (B3LYP, MP2, MP4, CI, QCI, CC), при этом изменение размера базиса слабо сказывается на результатах расчетов. Строение радикала (плоское/неплоское) зависит от распределения электронной плотности неспаренного электрона. Разные равновесные конформации HNC(O)H говорят о различных видах локализации  $e^\bullet$ . Если для неплоской геометрии значительная часть  $\rho_\bullet(r)$  локализована на атоме азота, то в случае плоской геометрии сопряжение приводит к поляризации плотностей  $\alpha$  и  $\beta$  электронов так, что избыточная электронная плотность распределена в бассейнах O, C и N в соотношении близком к 1, -1, 1.

**Анализ методов расчета полной электронной энергии.** В настоящий момент точное определение  $E_{total}$  сопряжено с большими вычислительными трудностями. Попытки обойти эти ограничения привели к разработке составных методов. В них расчет  $E_{total}$  разбит на нескольких этапов, в первом из которых находят геометрические параметры. Наиболее простым из составных методов является «двухшаговый» расчет. Здесь  $E_{total}$  определяется с учетом корреляционных вкладов («метод\_2», single point) в точке ППЭ, для которой предварительно в большом базисе («базис\_1») и при слабом учете электронной корреляции («метод\_1») было найдено равновесное строение. В основе данного метода лежит предположение, что равновесная геометрия молекулы, найденная посредством «метод\_1/базис\_1», остается равновесной и для второго шага.

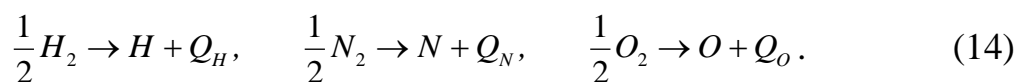
Сложные составные методы отличаются от вышеупомянутого простого составного метода большим числом шагов. В G-n, CBS-n и W-n на первом шаге определяется равновесное строение, а в последующих -  $E_{total}$ , поправки к ней, частоты колебаний и полная энтальпия  $H_{total}$ . И число шагов, и используемые процедуры для всех составных методов из указанных семейств жестко определены и не могут варьироваться. Это объясняется оптимальным подбором «метод/базис» для каждого шага и наличием параметризации - «высокоуровневых эмпирических поправок HLC».

В работе было показано, что для радикала HNC(O)H равновесная геометрия в расчете «метод\_1/базис\_1» может существенно не совпадать с таковой для «метод\_2/базис\_2», т.е. условие близости геометрий не соблюдается. Более того, в G-n, CBS-n и W-n оптимизированная геометрия HNC(O)H является переходным состоянием (TS) для последующих шагов. Другими словами,  $E_{total}$  радикала HNC(O)H, определенная посредством «метод\_2/базис\_2//метод\_1/базис\_1», в любой комбинации «метод\_2/././метод\_1/././» для G-n, CBS-n и W-n соответствует не равновесному состоянию, а TS. Таким образом, сложные составные методы дают  $E_{total}$  и  $H_{total}$  для существенно неравновесной геометрии HNC(O)H и не могут использоваться при определении его стандартной энтальпии образования.

Использование как простых («метод\_2/базис\_2//метод\_1/базис\_1»), так и сложных (G-n, CBS-n, W-n) составных методов может привести к ошибке. Если геометрия, оптимизированная на первом этапе, остается равновесной для последующих этапов, то использование этих методов оправдано. Если данное условие не выполняется, то применение составных методов при определении термодинамических свойств в дальнейшем неизбежно приведет к неверному результату. Например, применение сложных составных методов или определенной конфигурации простых для HNC(O)H является некорректным.

Уравнения статистической физики по определению стандартной энтальпии образования включают полную энергию молекулы. Значения  $E_{total}$ , найденные разными методами и в разных базисах, отличаются между собой, и, иногда, значительно. Но, так как уравнения для  $\Delta_f H_T^0$  содержат разность полных энтальпий продуктов и реагентов, предполагается, что в конечном результате происходит сокращение возможных ошибок. В диссертации проведена оценка ошибки определения  $E_{total}$  и  $\Delta_f H_T^0$  для большинства современных методов.

Стандартный расчет  $\Delta_f H^0$  основан на гипотезе о последовательном протекании двух реакций: сначала простые вещества распадаются на атомы, а потом отдельные газообразные атомы сливаются в молекулу. Наиболее простая реакция определения ошибки расчета  $E_{total}$  и  $\Delta_f H_T^0$  есть реакция атомизации простых двухатомных газообразных веществ:



Теплота такой реакции  $Q$  равна  $\Delta_f H^0$  атомов, взятой с обратным знаком. При сокращении погрешностей величина  $\Delta\Delta_f H^0 = 0$ . Одновременно отличие  $\Delta\Delta_f H^0$  от нуля есть оценка ошибки данного метода (Таблица 5)

$$\Delta_f H^0 + Q = \Delta\Delta_f H^0. \quad (15)$$

Соотношение (15) в более подробной записи имеет вид

$$\Delta_f H_{298}^0 - \left[ \frac{1}{2} [E_{total} + E_0 + (H_{298} - H_0)]_{\text{нростоее-во}} - [E_{total} + (H_{298} - H_0)]_{\text{атом}} \right] = \Delta\Delta_f H^0. \quad (16)$$

В (16) расчетными значениями являются  $E_{total}$ , а остальные слагаемые - табулированные экспериментальные величины (CODATA). Т.е. ошибка  $\Delta\Delta_f H^0$  относится только к расчету полной энергии.

Рассмотрение Таблицы 5 приводит к выводу, что наиболее предпочтительным методом оценки  $E_{total}$  является MP4SDTQ/6-311++G(3df,3pd). Но его использование настолько ресурсоемко, что может быть рекомендовано для соединений с не более 5-7 атомами. В остальных случаях следует брать V3LYP либо с базисом 6-311++G(3df,3pd), либо с большим базисом. Этой рекомендации следуют все расчеты в представленной работе.

Таблица 5. Оценка погрешности расчета полной электронной энергии  $E_{total}$  в разных наборах метод/базис ( $\Delta\Delta_f H^\circ$ ), на примере двухатомных простых веществ.

метод/базис	$\Delta\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль		
	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
B3LYP/STO-3G	-73.48	105.5	-25.39
B3LYP/3-21G	-1.96	82.00	39.65
B3LYP/4-31G	-0.58	74.78	50.45
B3LYP/6-21G	-1.96	87.75	43.56
B3LYP/6-31G	-0.58	77.08	49.92
B3LYP/6-311G	2.86	76.83	50.73
B3LYP/6-311G(df,p)	-1.00	3.84	-4.85
B3LYP/6-311++G(3d,3pd)	-1.34	1.37	-5.36
B3LYP/6-311++g(3df,3pd)	-1.35	-1.61	-7.31
B3LYP/aug-cc-pVTZ	-1.35	-2.32	-7.01
B3LYP/aug-cc-pVQZ	-1.69	-3.34	-7.83
B3LYP/aug-cc-pV5Z	-1.73	-3.56	-7.99
MP2/6-311++G(3df,3pd)	11.91	-4.15	-13.12
MP2(full)/6-311++G(3df,3pd)	11.91	-5.62	-14.16
MP2/aug-cc-pV5Z	9.23	-19.39	-22.15
MP4SDTQ/6-311++G(3df,3pd)	2.77	11.03	1.88
CISD/6-311++G(3df,3pd)	1.96	73.49	60.14
QCISD/6-311++G(3df,3pd)	1.96	39.82	25.89
CCSD/6-311++G(3df,3pd)	1.96	41.40	27.57

**Изучение колебательных спектров и методов их расчета.** В статистической физике, принимая во внимание квантование энергии, статистическая сумма и термодинамические свойства находятся посредством суммирования энергий термов. Для этого требуется определить либо положения энергетических уровней, либо величину основного уровня и энергии переходов (частоты) между ними. Приближение разделения движений позволяет представить термодинамические свойства как сумму вкладов каждого движения – электронного, поступательного, вращательного, колебательного. Часто из колебательного движения выделяют движения с большой амплитудой (внутренние вращения), а также записывают часть колебательного вклада в виде энергии нулевых колебаний.

Наблюдаемые сдвиги линий в спектрах твердой и жидкой фаз по отношению к спектру газообразного вещества с точки зрения теории ошибок являются систематической ошибкой. Однако определить поправку, т.е. напрямую исключить из рассмотрения систематическую ошибку с помощью математических процедур, нельзя. Здесь требуется использовать процедуру рандомизации, тогда случайные ошибки будут распределены по нормальному закону, а усреднение даст «несмещенную» и «состоятельную» оценку.



Больше всего экспериментальных спектров известно для ряда  $n$ -алканов. ИК и КР спектры этих молекул были измерены при разных температурах, в разных агрегатных состояниях и на разных приборах. Все это вносит в значения выбранных экспериментальных частот ( $\omega_{\text{эксп}}$ ) и случайную, и систематическую ошибку. Чтобы перевести систематическую ошибку в случайную, расчетные частоты ( $\omega_{\text{расч}}$ ) должны быть сопоставлены с известными  $\omega_{\text{эксп}}$ .

Колебательный вклад в термодинамические свойства будет иметь приемлемую погрешность, если ошибка в значениях используемых частот не превышает  $25 \text{ см}^{-1}$ . Расчет ангармонических колебательных уровней является очень затратной процедурой, поэтому для уменьшения ошибки (коррекции  $\omega_{\text{расч}}$ ) обычно применяют эмпирические соотношения (масштабирование). В работе были вычислены частоты гармонических колебаний от этана до  $n$ -декана методами B3LYP/311++G(3df,3pd) и B3LYP/aug-cc-pVQZ, и дано статистическое обоснование линейной аппроксимации в рамках процедуры масштабирования.

Для всех молекул  $n$ -алканов была проведена группировка  $\omega_{\text{эксп}}$  по отношению к  $\omega_{\text{расч}}$ , определены межгрупповая и внутргрупповые дисперсии и найдено выборочное корреляционное отношение ( $\eta$ ). Величина  $\eta \geq 0.9999$  ( $\eta \approx 1$ ) говорит о функциональной зависимости между  $\omega_{\text{расч}}$  и  $\omega_{\text{эксп}}$ . Таким образом, для каждого набора метод/базис существует функция, воспроизводящая на основании расчетных гармонических частот новые (масштабированные) частоты, наиболее близкие к  $\omega_{\text{эксп}}$  и имеющие наименьшую возможную ошибку. Математическая статистика позволяет определить вид уравнения регрессии - для этого были определены выборочные коэффициенты корреляции ( $r$ ). Оказалось, что для всех рассмотренных молекул  $r \geq 0.9995$ . Из соотношений  $r \approx \eta \approx 1$  следует, что регрессионная зависимость является линейной:

$$\omega_{\text{эксп}} = a\omega_{\text{расч}} + b. \quad (17)$$

Параметры (17) были найдены для всех изученных алканов, при этом регрессионный анализ дал значимость отличия свободных членов  $b$  от нуля. Сравнение значений  $a$  и  $b$  уравнений (17) позволило сделать вывод, что для 6-311++G(3df,3pd) эти величины не зависят от длины молекулярной цепи и определяются только методом расчета. На основании этого было получено обобщенное корреляционное поле для алканов, включающее 1665 точек с выборочным коэффициентом корреляции  $r$ , незначимо отличающимся от 1, и обобщенное уравнение регрессии с  $a = 0,94655$  и  $b = 43 \text{ (см}^{-1}\text{)}$ . В нижней части корреляционного поля наблюдается нелинейность, приводящая к завышению частот, масштабированных по (17). Переходы в этой области относятся к внутренним вращениям и требуют отдельного рассмотрения.

Сравнение моделей, учитывающих электронную корреляцию, было сделано с помощью функционала B3LYP и теории возмущений второго порядка Меллера-Плессета (MP2). Величины невязок  $\Delta_{\text{B3LYP}}$  и  $\Delta_{\text{MP2}}$  показали, что для всех рассмотренных молекул  $\Delta_{\text{B3LYP}} < \Delta_{\text{MP2}}$  и выбранный функционал лучше воспроизводит частоты колебаний, чем MP2/6-311++G(3df,3pd).

Расчеты гармонических спектров алканов, выполненные последовательно в разных базисах, показали, что с увеличением числа базисных функций частоты

колебаний стремятся к неким предельным значениям («предельные гармонические частоты») и в области больших поплловских базисов (наибольший 6-311++G(3df,3pd)) их изменение практически прекращается. Так невязка между частотами (13), найденными в базисах 6-311++G(3df,3pd) и aug-cc-pVQZ, составила для всех изученных алканов менее  $10 \text{ см}^{-1}$  при максимальном абсолютном отклонении менее  $20 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, частоты, вычисленные посредством aug-cc-pVQZ (относимые к «предельным гармоническим») и в базисе 6-311++G(3df,3pd), незначимо отличаются друг от друга. Это позволяет не проводить расчеты в сверхбольших даннинговских базисах и говорит о том, что эти базисы одинаково воспроизводят ППЭ.

Большая часть изученных спектров радикалов получена в экспериментах с замораживанием в твердых матрицах. При облучении подобных сред в спектре, наряду с фоновыми линиями основы, содержатся линии исходных веществ, продуктов распада и рекомбинантных молекул. Это приводит к ошибкам при отборе и отнесении частот. Поэтому полные отнесенные спектры многоатомных углеводородных и других интермедиатов в литературе отсутствуют, а отобранные по каким-либо соображениям частоты не всегда достоверны.

К настоящему времени известны лишь отдельные экспериментальные частоты этильного, пропильного, бутильного и пентильного радикалов. Эти данные недостаточно надежны, а проведенное отнесение линий спорно. Полные наборы фундаментальных колебательных частот *n*-мононитроалканов известны только для первых трех членов ряда. Кроме того, было показано, что  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NO}_2$  и последующие вещества существуют в виде равновесной смеси трех гомологов: *транс* и *гош*<sup>±</sup> изомеров. Разнесение экспериментальных значений по конформерам ранее не производилось. Для *n*-мононитроалкильных радикалов отдельные частоты известны только для  $\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{NO}_2$ . Спектров *гош*-нитроалкильных радикалов в литературе найдено не было.

В работе даны полные спектры реперных соединений  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  (с учетом конформеров) и  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  (с учетом конформеров), при  $n \leq 7$ . Гармонические частоты колебаний ( $\omega_{\text{гарм}}$ ) вычислены методами B3LYP/6-311++G(3df,3pd) и B3LYP/aug-cc-pVQZ, ангармонические частоты ( $\omega_{\text{анг}}$ ), были найдены методом B3LYP/311++G(3df,3pd) VPT2 QFF (колебательная теория возмущений второго порядка в квартичном силовом поле). Сравнение  $\omega_{\text{анг}}$  с экспериментом показало хорошее согласие.

**Учет ангармонизма колебательных уровней при расчете термодинамических свойств.** Энергия колебательных уровней в VPT2 имеет вид

$$E_{i,k}(v_i, v_k) = \chi_0 + hc\omega_i \left( v_i + \frac{1}{2} \right) + hc\chi_{i,k} \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \left( v_k + \frac{1}{2} \right), \quad (18)$$

где  $v_i, v_k$  – колебательные квантовые числа, а  $\chi_{i,k}$  – симметрическая матрица постоянных ангармоничности. Последнее слагаемое в (18) приводит к сходимости уровней, т.е. их количество для каждого  $v_i$  и  $\omega_i$  ограничено сверху некоторым числом  $n_v$ . Постоянная  $\chi_0$  крайне мала по сравнению с остальными членами ряда. Обычно  $|\chi_{i,k}| \ll 1$ , и в области средних частот ( $700 < \omega < 1500 \text{ см}^{-1}$ ) ангармонич-

ностью во многих случаях можно пренебречь ( $\chi_{i,k} = 0$ ), однако при  $\omega_i < 300 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_i > 1500 \text{ см}^{-1}$  такое огрубление приводит к ошибкам.

Знание  $\omega_{\text{экс}}$  (или  $\omega_{\text{анг}}$ ) и  $\omega_{\text{гарм}}$  не позволяет вычислить всю матрицу  $\chi_{i,k}$ , но дает возможность провести оценку ее диагональных членов  $\chi_{i,i}$  и  $n_v$ . Пренебрежение недиагональными членами матрицы  $\chi_{i,k}$  (предполагается  $|\chi_{i,i}| \gg |\chi_{i,k}|$ , при  $i \neq k$ , что выполняется в большинстве случаев) трансформирует модель взаимодействующих ангармонических осцилляторов (18) в модель невзаимодействующих ангармонических осцилляторов (19)

$$E_i(v) = hc\omega_i \left( v + \frac{1}{2} \right) + hc\chi_{i,i} \left( v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (19)$$

Выражение (19) легло в основу ангармонической модели по расчету колебательных вкладов в термодинамические свойства. Модель реализована в программе «КолЭнМол».

Анализ погрешности расчета колебательного вклада был проведен:

а) в гармоническом приближении

- с «предельными» гармоническими частотами;
- с гармоническими масштабированными частотами;
- с ангармоническими частотами

б) в ангармоническом приближении с ангармоническими и масштабированными гармоническими частотами.

Сравнение моделей показало, что использование гармонических частот для оценки термодинамических свойств соединений с числом атомов больше 10 сразу выводит модель за пределы «химической точности». С другой стороны, при определении  $\Delta_f H_{298}^\circ$  радикалов погрешность обычно составляет 8-12 кДж/моль. Ошибка расчета вкладов  $S_{\text{кол}}$  и  $C_{\text{кол}}$  при использовании масштабированных гармонических частот меньше, однако и она превышает «химическую точность». Это говорит о том, что достижение заявленной точности в общем случае возможно только с помощью ангармонической модели. Любая гармоническая модель, использующая ангармонические, масштабированные или гармонические частоты, будет давать ошибку особенно с ростом температуры и числа атомов.

**Учет внутреннего вращения.** Учет вклада в свойства выбранных веществ наиболее ангармоничного движения – внутреннего вращения – был проведен на основе полученного в диссертации решения одномерного торсионного уравнения Шредингера для периодического потенциала общего вида в базисе плоских волн

$$\left[ -\frac{\partial}{\partial \varphi} F(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} + V(\varphi) \right] \psi(\varphi) = E \psi(\varphi) \quad (20)$$

Первое слагаемое гамильтониана  $-\frac{\partial}{\partial \varphi} F(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi}$  – оператор кинетической энергии, второе  $V(\varphi)$  – оператор потенциальной энергии,  $E$  – полная энергия движения.  $V(\varphi)$  обычно представляется рядом Фурье

$$V(\varphi) = V_0 + \sum_{m=1}^{\infty} (V_m' \cos(m\varphi) + V_m'' \sin(m\varphi)) \quad (21)$$

а коэффициенты  $V'_m$  и  $V''_m$  находят при аппроксимировании расчетных точек. Уравнение (20) имеет аналитическое решение в наиболее простом случае

$$V(\varphi) = \frac{V_n}{2} (1 - \cos(n\varphi)). \quad (22)$$

В асимметричных молекулах  $V(\varphi)$ ,  $F(\varphi)$  и  $\psi(\varphi)$  не могут быть представлены рядом только косинусов и решение (20) резко осложняется. В данной работе были найдены аналитические выражения для элементов матрицы гамильтониана и торсионной энергии  $E$ , когда потенциальная функция и вращательная постоянная представлены в наиболее общем виде - полными рядами Фурье, содержащими и синусы, и косинусы (21) и (23)

$$F(\varphi) = F_0 + \sum_{m=1}^{\infty} F'_m \cos(m\varphi) + \sum_{m=1}^{\infty} F''_m \sin(m\varphi). \quad (23)$$

Решение (20) - уровни энергии  $E_i$  (24) - определяются через собственные числа  $a_i$  матрицы (25)

$$E_i = (a_i + 2q_0)F_0. \quad (24)$$

$$H_{k,k'} = \begin{cases} k^2 & , \quad \text{при } k = k' \\ (q'_m + kk' f'_m) \delta_{|k-k'|,m} + i(q''_m + kk' f''_m) (\delta_{k'-k,m} - \delta_{k-k',m}) & , \quad \text{при } |k \neq k'| \end{cases} \quad (25)$$

где

$$f'_m = \frac{F'_m}{2F_0}, \quad f''_m = \frac{F''_m}{2F_0}, \quad q'_m = \frac{V'_m}{2F_0}, \quad q''_m = \frac{V''_m}{2F_0}, \quad q_0 = \frac{V_0}{2F_0}. \quad (26)$$

Функция  $\psi(\varphi)$  в базисе плоских волн (27) имеет вид

$$\psi(\varphi) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} C_k e^{ik\varphi}. \quad (27)$$

Если остов или волчок обладают каким-либо элементом симметрии (осью вращения или плоскостью симметрии), то этот элемент определенным образом присутствует в потенциальной функции:  $V(-\varphi) = V(\varphi)$  и  $F(-\varphi) = F(\varphi)$ . При наличии у волчка оси симметрии  $n$ -го порядка и  $V(0) = 0$

$$V(\varphi) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{V_{mn}}{2} (1 - \cos(mn\varphi)) \quad \text{и} \quad F(\varphi) = F_0 + \sum_{m=1}^{\infty} F_m \cos(m\varphi). \quad (28)$$

Решения (20) для каждого значения  $\sigma$  даются через собственные числа  $a_{i,\sigma}$

$$E_{i,\sigma} = (a_{i,\sigma} + 2q_0)F_0, \quad (29)$$

где  $\sigma$  - степень вырождения уровня энергии (целая величина, выбираемая на полуинтервале  $-\frac{n}{2} < \sigma \leq \frac{n}{2}$ ) и

$$\psi(\varphi) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} C_{kn+\sigma} e^{i(kn+\sigma)\varphi}, \quad (30)$$

$$f_m = \frac{F_m}{2F_0}, \quad q_0 = \frac{\sum_{m=1}^{\infty} V_{mn}}{4F_0}, \quad q_{mn} = \frac{V_{mn}}{4F_0}, \quad (31)$$

а элементы матрицы  $H_{k,k'}$  имеют вид:

$$H_{k,k'} = \begin{cases} (kn + \sigma)^2 & , \text{ при } k = k' \\ -q_{|k-k'|n} + (kn + \sigma)(k'n + \sigma)f_{|k-k'|n} & , \text{ при } |k-k'|/n = m \end{cases} \quad (32)$$

Для случая, когда волчок обладает плоскостью симметрии, но отсутствует ось симметрии ( $n = 1$  и  $\sigma = 0$ ) и при  $V(0) = 0$  получаем

$$V(\varphi) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{V_m}{2} (1 - \cos(m\varphi)). \quad (33)$$

Собственные числа  $a_i$  связаны с энергиями торсионных уровней  $E_i$  согласно (24).

Элементы гамильтоновой матрицы  $H_{k,k'}$  имеют вид:

$$H_{k,k'} = \begin{cases} k^2 & , \text{ при } k = k' \\ -q_{|k-k'|} + kk'f_{|k-k'|} & , \text{ при } |k-k'| = m \end{cases} \quad (34)$$

где

$$q_0 = \frac{\sum_{m=1}^{\infty} V_m}{4F_0}, \quad q_m = \frac{V_m}{4F_0}, \quad f_m = \frac{F_m}{2F_0}. \quad (35)$$

Аппроксимация  $V(\varphi)$  при *gou*-эффекте отличается от разобранных выше случаев тем, что началу отсчета  $\varphi = 0$  соответствует  $V(0) \neq 0$ , т.е.

$$V(\varphi) = V_0 + \sum_{m=1}^{\infty} V_m \cos(m\varphi). \quad (36)$$

Представляя функцию состояния  $\psi(\varphi)$  рядом по базису (27) получаем

$$H_{k,k'} = \begin{cases} k^2 & , \text{ при } k = k' \\ q_{|k-k'|} + kk'f_{|k-k'|} & , \text{ при } |k - k'| = m \end{cases} \quad (37)$$

где

$$q_0 = \frac{V_0}{2F_0}, \quad q_m = \frac{V_m}{2F_0} \text{ и } f_m = \frac{F_m}{2F_0}. \quad (38)$$

Собственные числа  $a_i$  связаны с энергиями уровней  $E_i$  соотношением (24).

Энергии термов и вклады внутренних вращений в термодинамические свойства были рассчитаны с помощью программ «Момент» и «ТорсЭнМол», составленных автором работы. Для этого потребовалось определить  $V(\varphi)$  и  $F(\varphi)$  выбранных соединений.

**Изучение явления внутреннего вращения.** В работе было найдено 224 потенциальных функций: из них 37 потенциальных функций  $n$ -алканов  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $n \leq 6$ , 34 потенциальные функции  $n$ -алкильных радикалов  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ , при  $n \leq 6$ , 78 потенциальных функций  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  (с учетом конформеров) и 75 потенциальных функций  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  (с учетом конформеров), при  $n \leq 7$ ; а также была получена 91 структурная функция - 44 структурные функции  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  (с учетом конформеров) и 47 структурные функции  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  (с учетом конформеров), при  $n \leq 7$ .

Квантовомеханическое изучение внутреннего вращения группы  $\text{C}^\bullet\text{H}_2$  вокруг связи  $\text{C}-\text{C}^\bullet$  было проведено в радикалах  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}^\bullet\text{H}_2$  с  $2 \leq n \leq 7$ . Были определены устойчивые конформации, относительные значения полных энергий (глобальные и локальные минимумы ( $V_{\min}$ ) и энергетические барьеры между ними ( $V_{\text{glob}}$ ,  $V_{\text{loc}}$ ), приведенные моменты инерции  $rI$  и  $V(\varphi)$ .

Статистический анализ показал, что наиболее точное описание  $V(\varphi)$  в  $\text{C}^\bullet\text{H}_2$ - $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  (наименьшая невязка) достигается, если за  $\varphi = 0$  взять состояние, отвечающее  $TS$  ( $V_{\text{glob}}$ ). При варьировании числа слагаемых получено, что при  $m \geq 15$ , согласно критерию Фишера различия в дисперсиях статистически незначимы. В итоге, наилучшая аппроксимация  $V(\varphi)$ , есть (21) с  $m = 15$ . Подобное представление  $V(\varphi)$  содержит 31 слагаемое, что предполагает соответствующее число точек (расчетов). Поэтому был произведен поиск разложения  $V(\varphi)$  с меньшим количеством точек  $V_{\text{calc}}$ . Заявленному требованию отвечает другая начальная конформация, также  $TS$  ( $V_{\text{loc}}$ ), уменьшение  $m$  до 12 и зануление коэффициентов перед синусами, т.е. ряд (36).

В главе 2 было показано, что индуктивный эффект  $\text{C}^\bullet\text{H}_2$  распространяется на две смежные  $\text{CH}_2$ , а  $\text{CH}_3$  - на одну  $\text{CH}_2$  группу. Все это находит отражение в параметрах внутреннего вращения - так уже у  $n$ -пентила взаимодействием фрагментов  $\text{CH}_3$  и  $\text{C}^\bullet\text{H}_2$  можно пренебречь, и дальнейшее удлинение цепи не сказывается на  $V(\varphi)$  (начиная с  $\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{-C}_3\text{H}_7$ , величины барьеров и коэффициентов  $V(\varphi)$  остаются постоянными в пределах ошибки расчетов). Иными словами, величина барьеров и вид  $V(\varphi)$  определяется распределением электронной плотности атомов, составляющих связь вращения и их валентным окружением (локальный характер внутреннего вращения). Исходя из этого, была предложена обобщенная потенциальная функция ( $V_{\text{cp}}(\varphi)$ ) вращения  $\text{C}^\bullet\text{H}_2$  вокруг связи  $\text{C}-\text{C}^\bullet$  для  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , при  $n > 4$ , а также усредненные значения  $V_{\text{glob}}$ ,  $V_{\text{loc}}$ ,  $V_{\min}$ .

Наряду с изучением внутреннего вращения группы, содержащей свободную валентность  $-\text{C}^\bullet\text{H}_2$ , представляется интересным рассмотреть явление вращения фрагментов, не включающих радикальный центр, сопоставить их потенциальные функции с  $V(\varphi)$  исходных молекул и найти закономерности в параметрах  $V(\varphi)$  при удалении от радикального центра. Было показано, что в радикалах  $n\text{-CH}_3\text{-C}_n\text{H}_{2n}$  и молекулах  $n\text{-CH}_3\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$ , уже при  $n \geq 3$  коэффициенты  $V(\varphi)$  вращения  $\text{CH}_3\text{-(C)}$  слабо зависят от числа  $n$ . То же наблюдается при описании вращения  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-(C)}$  в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}_n\text{H}_{2n}\text{C}^\bullet\text{H}_2$ , с  $n \geq 3$ . У волчков вида  $\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{CH}_2\text{-(C)}$  аналогичная «потеря чувствительности» коэффициентов разложения  $V(\varphi)$  к длине заместителя отмечена в  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-CH}_2\text{C}^\bullet\text{H}_2$  и также при  $n \geq 3$ , а для радикалов  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-C}_m\text{H}_{2m}$  и молекул  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}$  коэффициенты  $V(\varphi)$  почти не зависят от  $n$  и  $m$  обоих заместителей при  $n$  и  $m \geq 3$ . Таким образом, в длинных линейных алкильных цепях вида  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  и  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , с  $n \geq 4$ , параметры внутреннего вращения волчков можно разбить на группы: а) для  $\text{CH}_3\text{-(C)}$ , б)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-(C)}$ , в)  $\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{-(C)}$ , г)  $\text{C}_2\text{H}_4\text{-(C)}$ , д)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{-(C)}$ , и е) вращение вокруг связи  $\text{C}-\text{C}$  внутри цепочки  $-(\text{CH}_2)_n-$ .

Взаимосвязь  $V(\varphi)$  и значений барьеров с видом волчков и расстоянием до  $\text{C}^\bullet\text{H}_2$  и  $\text{CH}_3$  позволяет говорить о «локальности» внутреннего вращения и «пере-

носимости» и его параметров. Следовательно, для всех последующих гомологов рассмотренных веществ при определении свойств, также можно рекомендовать обобщенные значения  $V_{cp}(\varphi)$  и  $V_{cp}$  ( $V_{glob}$ ,  $V_{min}$ ,  $V_{gauche-gauche}$  и  $V_{loc}$ ). Это дает возможность использовать  $V_{cp}(\varphi)$  и  $V_{cp}$  при моделировании строения и свойств больших молекул, содержащих подобные атомные группировки.

Рассмотрение  $V(\varphi)$  в молекулах  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}_2$  и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$  и сравнение с остальными гомологами ни каких закономерностей в коэффициентах и параметрах не обнаруживает. У этих соединений, а также  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}_2$ , наблюдается одновременное согласованное вращение всех групп, т.е. при расчетном сканировании поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции с оптимизацией всех остальных координат наблюдается изменение конформации как волчка, так и остова, обусловленное вращением атомов вокруг одинарных связей внутри самого остова. Таким образом, коэффициенты  $V(\varphi)$ , в отличие от выше рассмотренных случаев, определяются строением всего соединения. Здесь уместно говорить о «взаимодействии» волчков, и при описании внутреннего вращения потенциальная функция должна аппроксимироваться двумерной поверхностью в осях  $\varphi_1\varphi_2$ , т.е. функцией двух переменных  $V(\varphi_1, \varphi_2)$ . Полученные при этом потенциальные функции  $V(\varphi_1)$  и  $V(\varphi_2)$  не соответствуют сечению ППЭ плоскостью вдоль каждой из осей  $O\varphi_1$  или  $O\varphi_2$ . Т.е. сечение либо является плоскостью, наклоненной под некоторым углом к координатным осям, либо является неплоской поверхностью.

Молекулы *n-транс*-мононитроалканов имеют плоскость симметрии, поэтому потенциальные функции  $V(\varphi)$  при Фурье-разложении не содержат синусоидальных гармоник. Из анализа невязки (13) установлено, что для асимметричных волчков достаточно взять в (36)  $m = 6$ , а в разложении (28) для симметричных  $\text{CH}_3\text{-(C)}$   $m = 6$ ,  $n = 3$ , для волчков (C)- $\text{NO}_2$   $m = 6$ ,  $n = 2$  и для  $\text{CH}_3\text{NO}_2$   $m = 3$ ,  $n = 6$ . Значительное количество табличных точек позволяет увеличивать число слагаемых рядов (36) и (28) за пределы  $m = 6$ . При этом наблюдается закономерность – при увеличении числа слагаемых в два раза, невязка аппроксимации уменьшается примерно тоже в два раза. Рекомендованное количество  $m$  объясняется тем, что приемлемая малость невязки разложения ( $\Delta \leq 0,05$  кДж/моль) достигается в большинстве случаев уже при шести слагаемых.

Проведенный анализ потенциальных функций и зависимостей внутренних координат от двугранного угла в молекулах рассматриваемого ряда  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$  показал, что при вращении вокруг связи (C)- $\text{CH}_2\text{NO}_2$ , при  $n \geq 3$ , также наблюдается «взаимодействие волчков» («взаимодействие движений»). Т.е. при вращении волчка  $-\text{CH}_2\text{NO}_2$  относительно остова внутри них наблюдается согласованное движение атомных группировок около иных одинарных связей. Такая степень свободы должна описываться многомерными потенциальными поверхностями  $V(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \dots)$ , и для  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$  найдено, что максимальная размерность функций  $V$  равна трем. Это соответствует «взаимодействию» трех внутренних вращений. Однако для определения термодинамических свойств при низких и нормальных температурах достаточно использовать приближение разделения движений, представляя каждое из них одномерной функцией  $V(\varphi)$ .

Внутреннему вращению в  $n$ -мононитроалканах присуще такое явление, как «*гош*-эффект». Для данного гомологического ряда на кривой потенциальной энергии при вращении около связи (C)-CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> в CH<sub>3</sub>(CH) <sub>$n$</sub> NO<sub>2</sub>,  $n \geq 2$ , наблюдаются три практически одинаковых минимума. Это означает, что, начиная с C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>, молекулы мононитроалканов представляют собой смесь трех конформеров (*транс*, *гош*<sup>+</sup> и *гош*<sup>-</sup>). Существование молекул указанных рядов в виде смеси трех изомеров значительно усложняет вид спектров и должно учитываться при расчете термодинамических свойств по экспериментальным данным. Сравнение найденных параметров  $V(\varphi)$  для  $n$ -мононитроалканов с таковыми в  $n$ -алканах обнаруживает в определенных случаях очень близкие значения коэффициентов ряда (36). Это относится к вращению вокруг связей CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>) <sub>$n$</sub> NO<sub>2</sub>,  $n \geq 2$ , C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-(CH<sub>2</sub>) <sub>$n$</sub> NO<sub>2</sub>,  $n \geq 3$ , CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>) <sub>$n$</sub> -(CH<sub>2</sub>) <sub>$m$</sub> NO<sub>2</sub>,  $m$  и  $n \geq 2$ , CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>) <sub>$n$</sub> -NO<sub>2</sub>,  $n \geq 3$ , и следует иметь в виду при моделировании свойств многоатомных соединений в методах молекулярной механики. Для таких движений в CH<sub>3</sub>(CH) <sub>$n$</sub> NO<sub>2</sub> также были вычислены обобщенные функции  $V_{cp}(\varphi)$ .

Потенциальные функции всех внутренних вращений *гош* изомеров CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>) <sub>$n$</sub> CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, с  $n = 0 \div 6$ , были рассчитаны с теми же условиями сходимости, какие были наложены при расчете  $V(\varphi)$  *транс* изомеров.

Согласно теории групп никакой структурный элемент молекулы не может иметь симметрию, большую, чем симметрия всей молекулы. Это приводит к асимметричности всех  $V(\varphi)$ , требует использования разложений  $V(\varphi)$  и  $F(\varphi)$  в виде (21) и (23) с  $n = 1$  и отражается на параметрах  $V(\varphi)$ . Однако при описании вращения волчка CH<sub>3</sub>-(C) подобным отклонением в представлении  $V(\varphi)$  и  $F(\varphi)$  можно пренебречь - коэффициенты  $V''_m$  и  $F''_m$  малы - и перейти к (28). Проведенное рассмотрение других вращений показало, что в начальных членах ряда *гош* расположение группы NO<sub>2</sub> оказывает существенное влияние на все параметры движения. Но удлинение цепи быстро ослабляет влияние нитрогруппы, и при описании вращения около удаленных связей, начиная с  $k = 3$ , *гош* расположением NO<sub>2</sub> можно пренебречь. Разнесение по таблицам коэффициентов разложения  $V(\varphi)$  в ряд Фурье показывает их относительное постоянство для сходных движений.

Потенциальные функции  $V(\varphi)$  *n-транс*-мононитроалкильных радикалов были рассчитаны для всех внутренних вращений в C<sup>•</sup>H<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>) <sub>$n$</sub> NO<sub>2</sub>, где  $n = 0 \div 7$ . Молекула C<sup>•</sup>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> - начальный гомолог ряда - плоская (согласно B3LYP/6-311++(3df,3pd) и MP2/6-311++(3df,3pd)), и ее строение относится к точечной группе C<sub>2v</sub>. Близкое расположение C<sup>•</sup>H<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub> в данном соединении приводит к сильному взаимодействию электронных облаков концевых кислородов и «свободной валентности» - их сопряжению, что выражается в значительной величине барьера  $V_{glob}$ , равной 29.07 и 22.66 кДж/моль (B3LYP и MP2 соответственно). Барьер поворота группы NO<sub>2</sub> в C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub> резко уменьшается до 0.60 кДж/моль (в исходном соединении C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-NO<sub>2</sub> он также мал и равен 0.37 кДж/моль). Скорее всего, это связано с возросшей локализацией неспаренного электрона  $e^\bullet$  на радикальном центре C<sup>•</sup>H<sub>2</sub> и меньшим возмущением  $\rho_{NO_2}(r)$  со стороны  $e^\bullet$ . В последующих гомологах вращение нитрогруппы (начиная с C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-NO<sub>2</sub>) слабо зависит от длины цепи, и, следовательно, от распределения электронной плотности, относи-



мой к  $e^\bullet$ . Нарушение сопряжения между электронными облаками концевых групп не отменяет их взаимодействия, хотя и ослабленного включением между ними «нейтральных» фрагментов  $\text{CH}_2$ . Проявлением этого является двойной *гош*-эффект в  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_3\text{NO}_2$  - равенство энергий *транс* и *гош*<sup>±</sup> конформаций при вращении около связей  $\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2\text{NO}_2$  и  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{NO}_2$ , а также отличие в строении  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$ , с  $n < 4$ , от последующих гомологов (расположение ядер в радикалах при  $n < 4$  описывается точечной группой симметрии  $C_s$ , при  $n \geq 4$  группой  $C_1$ ). Наибольшее взаимодействие волчков наблюдается у начальных гомологов  $\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$  и  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH})_2\text{NO}_2$ . При вращении  $\text{C}^\bullet\text{H}_2$  оно более значительно, приводя к движениям водородов в группировках  $\text{CH}_2$  и  $\text{NO}_2$ .

Торсионные энергетические уровни являются наиболее низколежащими относительно дна потенциальной ямы при 298 К величина вклада довольно значительна (см. Таблицу 6). Здесь не только основное, но и часть возбужденных состояний дают вклад в термодинамические свойства при 298 К (заселяются при сообщении энергии). Таким образом, использование гармонической модели приводит к серьезной ошибке, особенно с увеличением температуры.

Таблица 6. Вклад внутреннего вращения в термодинамические свойства *транс*-нитроалканов при  $T = 298$  К.

<i>транс</i> -конформер	$H_{\text{вн.вращ}}$ , кДж/моль	$S_{\text{вн.вращ}}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$G_{\text{вн.вращ}}$ , кДж/моль	$C_{\text{вн.вращ}}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	1.2	6.3	-0.6	4.2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	2.9	32.3	-6.7	12.9
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NO}_2$	5.7	50.3	-9.3	27.2
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NO}_2$	11.1	76.2	-11.7	42.2
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NO}_2$	15.3	102.8	-15.4	54.5
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NO}_2$	19.4	130.4	-19.5	67.6
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NO}_2$	23.5	164.0	-25.4	80.9
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NO}_2$	27.5	191.2	-29.5	92.6
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{NO}_2$	31.6	218.6	-33.6	105.6
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NO}_2$	35.6	246.0	-37.7	118.6

Следовательно, для достижения «химической точности» в широком температурном интервале вычисление торсионного вклада нужно проводить в явном виде - прямым суммированием энергий, полученных при решении уравнения Шредингера. Такое решение предполагает знание не только потенциальной  $V(\varphi)$ , но и структурной  $F(\varphi)$  функций, что не всегда возможно.

Сравнение моделей оценки вклада внутреннего вращения в термодинамические свойства было проведено на примере трех ангармонических приближений:

- I - точное решение торсионного уравнения Шредингера (20) с использованием полной структурной функций  $F(\varphi)$ ;
- II - в качестве структурной функции  $F(\varphi)$  в (20) берётся значение структурной постоянной в точке минимума ( $F_0 = F_e$ );

– III – расчет термодинамических свойств в рамках классической модели (интегрирование по энергии) через приведенный момент инерции  $rI$ .

Исходя из представлений  $V(\varphi)$  и  $F(\varphi)$ , был рассчитан вклад внутреннего вращения в термодинамические свойства в разных моделях и при разной температуре ( $T = 298 - 1500$  К). Значения вкладов, полученные при использовании I и II моделей при вращении симметричных волчков  $\text{NO}_2$  и  $\text{CH}_3$ , практически равны во всем температурном диапазоне. (Это объясняется тем, что строение вращающихся фрагментов изменяется в зависимости от двугранного угла  $\varphi$  незначительно.) Сравнение полных торсионных вкладов и их температурных зависимостей для других волчков в *транс*-нитроалканах показывает, что при высоких температурах происходит отклонение в значениях энтропии и свободной энергии, найденных в рамках квантовых моделей (I и II), так как с ростом температуры все больше высоколежащих уровней дают вклад в эти свойства. Здесь начинают сказываться различия в представлении структурной функции  $F(\varphi)$ , т.е. при расчете свойств несимметричных структур при  $T > 298$  К следует использовать полные ряды  $V(\varphi)$  и  $F(\varphi)$ .

Определение составляющей внутреннего вращения во вкладах связей С-С позволило перейти ко вкладам волчков при этих связях, а от них к составляющим вкладов групп  $\text{CH}_3$ - и  $-\text{CH}_2$ -, т.е. выделить во вкладах связей вращательные доли вкладов смежных групп.

При этом были рассмотрены три подхода:

1) Следуя Бенсону, вращательный вклад группы (волчка)  $\text{CH}_3$ - в энтальпию  $H_{\text{вн.вращ}}(\text{CH}_3)$  полагается постоянным во всех молекулах и равным половине вклада связи С-С этана (1/2 вклада внутреннего вращения вокруг связи  $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_3$ ). Остальные вклады связей  $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ - и  $-\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - в каждой молекуле методом наименьших квадратов были разнесены по группам  $-\text{CH}_2$ - и усреднены. Тогда  $H_{\text{вн.вращ}}(\text{CH}_3) = 1.35$  кДж/моль,  $H_{\text{вн.вращ}}(\text{CH}_2)$  пропана равно 2.36 кДж/моль и для остальных групп  $H_{\text{вн.вращ}}(\text{CH}_2) = 3.46$  кДж/моль.

2) Вклады  $\text{CH}_3$ - в этане рассчитаны отдельно от вкладов волчков  $\text{CH}_3$ - и  $-\text{CH}_2$ - в остальных молекулах. Тогда в этане  $H_{\text{вн.вращ}}(\text{CH}_3) = 1.35$  кДж/моль, в других молекулах  $H_{\text{вн.вращ}}(\text{CH}_3) = 0.78$  кДж/моль и  $H_{\text{вн.вращ}}(\text{CH}_2) = 3.78$  кДж/моль.

3) Рассматриваются вклады групп  $\text{CH}_3$ - и  $-\text{CH}_2$ -, начиная с бутана, отсюда  $H_{\text{вн.вращ}}(\text{CH}_3) = 1.07$  кДж/моль и  $H_{\text{вн.вращ}}(\text{CH}_2) = 3.64$  кДж/моль.

Проведенный анализ говорит о переносимости составляющей внутреннего заторможенного вращения во вкладах  $\text{CH}_3$ -(С) и  $-\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - в  $H_{\text{вн.вращ}}$  (2.68 и 3.78 кДж/моль, соответственно), в  $-\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - в  $G_{\text{вн.вращ}}$  и  $S_{\text{вн.вращ}}$  (-2.88 кДж/моль и 13.36 Дж·моль<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>), а также  $\text{CH}_3$ -(С) и  $-\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - в  $S_{\text{вн.вращ}}$  (8.98 и 22.34 Дж·моль<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>) и  $\text{CH}_3$ -(С) в  $C_{\text{вн.вращ}}$  (9.55 Дж·моль<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>). Долей внутреннего вращения во вкладах  $\text{CH}_3$ -(С) в  $G_{\text{вн.вращ}}$  можно пренебречь, так как эти значения малы.

Сопоставление  $V(\varphi)$  изученных гомологических рядов позволило выявить закономерности в значениях коэффициентов  $V(\varphi)$  и барьерах. Найдено, что, начиная с некоторой длины молекулярной цепи, параметры, описывающие данное явление, изменяются в небольшом интервале. Полученные взаимосвязи, характеризующие внутреннее вращение, говорят об определяющей роли  $\rho_R(r)$  групп, соеди-

ненных связью около которой происходит движение. Это связано с особенностями распределения электронной плотности и дальностью распространения индуктивных эффектов функциональных групп. Например, для изученных молекул влияние концевых групп с бóльшей электроотрицательностью перестает ощущаться в значениях коэффициентов  $V(\varphi)$  и барьерах вращений  $(R^1)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(}R)$  при удалении на 3 и более связей С-С. Можно сделать вывод, что характеристики вращений определяются, в основном, электронной плотностью, локализованной на связи. Это позволяет ввести обоснованную фрагментацию и выявить количественные корреляции «строение-свойство» - поставить в соответствие локальным атомным группировкам обобщенные (усредненные) значения  $V(\varphi)$ , т.е.  $V_{cp}(\varphi)$ . Усредненные значения являются переносимыми в той мере, в которой переносима  $\rho_R(r)$  этих групп. Качественно о возможной ошибке, связанной с применением предложенных зависимостей, можно судить по разбросу в интегральных электронных характеристиках фрагментов ( $q, V, E$ ).

Найденные в диссертации переносимые зависимости  $V_{cp}(\varphi)$  и вычисленные по  $V_{cp}(\varphi)$  вклады внутреннего вращения в термодинамические свойства могут быть использованы при расчетах конформационных, энергетических и термодинамических характеристик веществ, содержащих соответствующие группировки и заместители. Обобщенные  $V_{cp}(\varphi)$  можно рекомендовать в молекулярном моделировании при описании внутреннего вращения и оценках барьеров конформационных переходов в больших молекулах.

## Глава 5. Определение термодинамических свойств веществ в рамках предложенной квантовомеханической ангармонической модели

В главе 5 приведены итоговые значения термодинамических свойств для нитроалканов, алкильных и нитроалкильных радикалов, найденные в рамках предложенной модели. Проведено сопоставление с известными расчетными и экспериментальными данными. Для этана и нитрометана, этильного и нитрометильного радикалов указаны значения свойств, а также энтальпии разрыва связей С-Н в диапазоне 298-1500 К.

Таблица 7. Термодинамические свойства линейных нитроалкильных радикалов при 298 К.  $H_{298} - H_0$ ,  $G_{298} - H_0$ ,  $\Delta_f H_{298}^0$  и  $\Delta_f G_{298}^0$  в кДж/моль,  $S$  и  $C_p$  в Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>

радикал	$H_{298} - H_0$	$S$	$G_{298} - H_0$	$C_p$	$\Delta_f H_{298}^0$	$\Delta_f G_{298}^0$
$\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{NO}_2$	13.5	276.1	-68.9	62.6	110.3 115.1 ± 12.6* 146.0*	158.4
$\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$	16.3	316.6	-78.1	76.5	98.2 94.6 *	174.9
$\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_2\text{NO}_2$	20.6	357.8	-86.1	103.6	87.2 68.2 *	194.8
$\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_3\text{NO}_2$	25.0	404.0	-91.8	123.7	77.8	213.6

$C^{\bullet}H_2(CH_2)_4NO_2$	29.6	440.3	-101.7	150.0	68.7	232.9
$C^{\bullet}H_2(CH_2)_5NO_2$	34.1	487.4	-111.2	172.6	60.4	251.5
$C^{\bullet}H_2(CH_2)_6NO_2$	40.3	532.2	-118.4	203.5	53.7	272.2
$C^{\bullet}H_2(CH_2)_7NO_2$	46.4	576.7	-125.5	233.7	46.0	290.8
$C^{\bullet}H_2(CH_2)_8NO_2$	50.3	612.0	-132.2	254.4	37.6	313.2
$C^{\bullet}H_2(CH_2)_9NO_2$	55.4	658.0	-140.8	281.1	31.3	334.2

\* литературные данные.

Сравнение  $S$  и  $C_p$  алкильных радикалов при 298 К с литературными данными показало, что для  $CH_3C^{\bullet}H_2$  значение  $C_p = 46.5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  может быть получено, только при явном занижении колебательного вклада с 13 до 8  $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . Найденная в диссертации величина 51.0  $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  представляется более правильной. Литературная энтропия этого радикала 250.4  $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  не согласуется с теплоемкостью и, наоборот, завышена (в представленной работе 235.6  $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ). Также завышена энтропия пропильного радикала  $S = 284 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  (в данной работе 276.4  $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ).

Таблица 8. Температурные зависимости энтропии и теплоемкости в радикалах  $CH_3C^{\bullet}H_2$  и  $C^{\bullet}H_2NO_2$ , и энтальпии разрыва связи С-Н в молекуле этана  $D(C_2H_5-H)$  и нитрометана  $D(H-CH_2NO_2)$ , в кДж/моль

$T, \text{ К}$	$CH_3C^{\bullet}H_2$		$C^{\bullet}H_2NO_2$		$D(C_2H_5-H)$	$D(H-CH_2NO_2)$
	$S$	$C_p$	$S$	$C_p$		
298.15	235.6	51.0	276.1	62.6	411.1	412.4
300	231.3	51.2	276.5	62.8	411.1	412.3
400	249.3	62.3	296.2	74.8	413.0	414.8
500	265.1	72.8	314.0	84.7	414.8	417.2
600	279.6	82.3	330.2	92.5	416.2	419.4
700	293.2	90.7	344.9	98.8	417.4	421.3
800	306.1	98.3	358.5	103.8	418.5	422.8
900	318.1	105.0	371.0	108.1	419.4	424.2
1000	329.7	111.1	382.5	111.7	420.3	425.3
1100	340.6	116.5	393.3	114.7	421.0	426.2
1200	351.0	121.3	403.4	117.3	421.7	427.0
1300	360.9	125.5	412.9	119.6	422.3	427.7
1400	370.5	129.3	421.8	121.5	422.7	428.3
1500	379.5	132.5	430.3	123.1	423.0	428.5

## Глава 6. Развитие феноменологического подхода к определению термодинамических свойств с квантовых позиций. Принципы построения феноменологических моделей

В шестой главе с использованием соотношений статистической физики и квантовой механики проведено исследование методологии и прогностических возможностей аддитивных моделей, изучены возможные пути повышения точности прогноза экстенсивных свойств и дан пример компенсации систематической

ошибки. Рассмотрение выполнено на примере стандартной энтальпии образования – одной из важнейших и наиболее изученных термодинамических характеристик веществ.

Возможность уменьшения погрешности искомого значения появляется тогда, когда есть понимание «внутреннего устройства» используемых моделей. Наиболее популярные модели оценки термодинамических свойств опираются на взаимосвязи «строение-свойство», представленные количественными корреляциями (*QSPR*). Наибольшее распространение среди *QSPR* получили аддитивные методы, в которых полное свойство молекулы  $P(M)$ , пересчитываемое на 1 моль вещества, находится суммированием парциальных свойств фрагментов  $P(R)$ . В свою очередь  $P(R)$  рассчитываются (параметризуются) на некотором обучающем множестве опорных веществ, и, после проверки на тестовом множестве сделанных предположений по виду зависимости, в модель добавляются корректирующие процедуры. В этом качестве может выступать различного вида масштабирование, «эффективные», стерические и «невалентные» взаимодействия, «напряжения циклов» или иные эмпирические поправки. Использование корректирующих процедур говорит о наличии в моделях систематической ошибки.

В диссертации при анализе феноменологических аддитивных моделей было показано, что для них данная систематическая ошибка состоит из пяти методических ошибок:

- «учет внешних степеней свободы в качестве внутренних»;
- «отнесение дескриптору «строение» ядерных характеристик»;
- «одинаковые вклады формально одинаковых фрагментов»;
- «описание коллективного явления посредством параметра индивидуального соединения»;
- «включение малых молекул в обучающие множества».

**Учет внешних степеней свободы в качестве внутренних.** Стандартная энтальпия образования одного моля идеального газа рассчитывается через энтальпию атомизации  $\Delta_{at}H_T^0$  (слагаемое в фигурных скобках), как

$$\Delta_f H_T^0 = \sum_j n_j \Delta_f H_{T,j}^0 - \left\{ \sum_j n_j [E_{total,j} + (H_T - H_0)_j] - [E_{total} + (H_T - H_0)] \right\}. \quad (39)$$

Если привести подобные члены и сгруппировать, то (39) примет вид

$$\Delta_f H_T^0 = [E_{total} + E_{кол} + E_{вн.ср.} + 4RT] + \sum_j n_j \left[ \Delta_f H_{T,j}^0 - E_{total,j} - \frac{5}{2} RT \right]. \quad (40)$$

Все вклады в (40) можно разделить на аддитивные и неаддитивные.

Разбиение  $E_{total}$  молекулы не встречает никаких трудностей в теории *QTAIM*. Поскольку полная электронная плотность представима в виде суммы групповых электронных плотностей, то отнесенная этим фрагментам доля  $E_{total}$  при суммировании дает полную электронную энергию (групповая аддитивность), и, следовательно,  $E_{total}$  аддитивная величина. Второе слагаемое в правой части выражения (40) является строго аддитивным членом, так как представляет собой сумму произведений количества атомов определенного вида ( $n_j$ ) на постоянную для данного атома величину. К строго аддитивным и переносимым составляющим колеба-

тельного вклада  $E_{кол}$  относятся только энергии характеристических частот и частот, близких к таковым, но при незначительном огрублении модели можно провести разнесение по группам всех колебательных движений, в том числе, и внутренние вращения. В работе показано, что вид  $V(\varphi)$  является следствием распределения электронной плотности около связи вращения. Таким образом, величина и форма барьера определяются не взаимодействием валентно несвязанных атомов, а исключительно локальной электронной плотностью, а сам барьер есть работа по ее деформации. Вклад внутреннего вращения  $E_{вн.вр.}$  становится аддитивной величиной при разбиении молекулы на фрагменты, учитывающие не только атомы, образующие связь, но и их валентное окружение.

Единственно строго не аддитивным вкладом в (39) и (40) является слагаемое  $4RT$  (для линейных молекул  $7/2 RT$ ). Эта величина относится к поступательным и вращательным (внешним) степеням свободы, характеризует молекулу как целое, и одинакова для 1 моля любых веществ, независимо от строения и состава. Доля  $4RT$  во вкладах фрагментов каждой молекулы обучающего множества равна  $\frac{4RT}{n}$ , где  $n$  – количество фрагментов, составляющих молекулу. Поэтому для разных соединений эти доли (при разных  $n$ ) различны и зависят от способа разбиения. Таким образом, если обучающее множество состоит из небольших и умеренно сложных молекул (т.е.  $n$  мало), то доля  $4RT$  во вкладах групп ( $\frac{4RT}{n}$ ) будет значительной, и в большой изучаемой молекуле при суммировании  $P(R)$  поступательный и вращательный вклады в  $\Delta_f H^\circ$ , скорее всего, превысят  $4RT$ . Это является причиной возникновения методической ошибки аддитивных моделей, когда «внешние степени свободы учитываются как внутренние» (т.е. относятся к локальной атомной группировке). Поэтому перед параметризацией дескрипторов слагаемое  $4RT$  следует вычитать из энтальпий образования соединений обучающего множества и добавлять к полученной итоговой величине  $\Delta_f H^\circ$  моделируемой молекулы.

Отдельного обсуждения требуют температурные зависимости этих вкладов. Данная величина прямо пропорциональна абсолютной температуре и, например, при  $T = 298$  К вклад не аддитивного слагаемого  $4RT$  составляет 9.9 кДж/моль, а при 1000 К уже равен 33.2 кДж/моль, что значительно больше погрешности эксперимента, обычных квантовохимических расчетов и, тем более, заявленной «химической точности». Разносимая по группам величина  $4RT$  растет с температурой с одной стороны, а с другой, в высокотемпературных областях преобладают экспериментальные данные малых молекул, у которых указанная выше доля  $4RT$  во вкладах велика. Это неизбежно приведет к соответствующему росту погрешности при расчетах  $\Delta_f H^\circ_T$ .

В диссертации на основании проведенного анализа дан пример процедуры минимизации указанной ошибки в аддитивно-групповом подходе (использованы значения вкладов Бенсона). В обучающее множество были отобраны  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ , *iso*- $C_4H_{10}$ , *n*- $C_4H_{10}$ , 2- $CH_3$ -бутан, *n*-бутан и неопентан. Полученные «чистые» вклады ( $P(R)$  без долей  $4RT$ ) составляют  $P(CH_3) = -47.0$  кДж/моль,  $P(CH_2) = -20.8$  кДж/моль,  $P(CH) = -2.5$  кДж/моль,  $P(C) = 10.2$  кДж/моль. Приведенные значения

параметров следует считать лишь оценочными. Для проведения точной параметризации необходимо использовать большой массив реперных данных по соединениям различного строения, но даже при такой грубой оценке можно получить заметно лучший результат (Таблица 9). Таким образом, коррекция указанной систематической ошибки повышает прогностическую способность аддитивных моделей.

Таблица 9. Сравнение  $\Delta_f H^\circ_{298}$ , рассчитанных по предложенной модели и методике Бенсона, кДж/моль.

молекулы	$\Delta_f H^\circ_{\text{эксп}}$	$\Delta_f H^\circ{}^a$	$\Delta_f H^\circ{}^b$	$\Delta\Delta_f H^\circ{}^b$	$\Delta\Delta_f H^\circ{}^g$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	-177.8	-183.0	-187.2	5.2	9.4
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-174.3	-175.2	-177.2	0.9	2.9
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-202.1	-203.8	-208.1	1.7	6.0
2,3-Dimethylpentane	-199.2	-203.8	-208.1	4.6	8.9
2,3,4-Trimethylpentane	-217.4	-232.5	-239.0	15.1	21.6
2,3-Dimethylhexane	-213.9	-224.6	-229.0	10.7	15.1
2,5-Dimethylhexane	-222.6	-224.6	-229.0	2.0	6.4
4-Methylheptane	-212.1	-216.8	-219.0	4.7	6.9
2,4-Dimethylhexane	-219.4	-224.6	-229.0	5.2	9.6
3,4-Dimethylhexane	-213.0	-224.6	-229.0	11.6	16.0
2-Methyl-3-ethylpentane	-211.2	-224.6	-229.0	13.4	17.8
3-Ethylhexane	-210.9	-216.85	-219.0	5.9	8.1
2,2,3-Trimethylpentane	-220.1	-238.2	-240.3	18.1	20.2
2,3,5-Trimethylhexane	-242.6	-253.3	-259.9	10.7	17.3

<sup>a</sup> данная работа,

<sup>б</sup> данные Бенсона,

<sup>в</sup>  $\Delta\Delta_f H^\circ = \Delta_f H^\circ_{\text{эксп}} - \Delta_f H^\circ{}^a$ ,

<sup>г</sup>  $\Delta\Delta_f H^\circ = \Delta_f H^\circ_{\text{эксп}} - \Delta_f H^\circ{}^b$

**Отнесение дескриптору «строение» ядерных характеристик.** Происхождение ошибок феноменологических моделей становится понятным при подробном рассмотрении электронного строения соединений (Главы 2 и 3). С одной стороны, изучение распределения  $\rho(\mathbf{r})$  дает возможность определить границы применимости этих моделей, а с другой, позволяет показать ошибки, возникающие при выходе за эти границы.

Вся информация о молекулах как квантовых объектах заключена в волновой функции и/или электронной плотности. Исходя из этого постулата, свойства веществ есть следствия распределения  $\rho(\mathbf{r})$ . Однако положения классических феноменологических теорий никак не связаны с параметрами  $\rho(\mathbf{r})$ . Известные корреляции *QSPR* следует относить к эмпирическим, если под «строением» понимается дескриптор, связанный с молекулярным графом или расположением ядер в пространстве. Выбор дескрипторов и их количественных мер никак не обоснован с точки зрения квантовой механики. В работе показано, что методическая ошибка закладывается в модель тогда, когда ее дескрипторы определяются, исходя из

классических (не квантовых) представлений: химической формулы, молекулярной массы, элементного состава, расположения ядер в пространстве, топологических индексов и т.д. Эта ошибка присутствует во всех эмпирических соотношениях *QSPR*, где постулируется, что из совпадения ядерного или элементного «строения» структурных единиц  $R$  следует равенство их парциальных «свойств»  $P(R)$ . Например, в аддитивно-групповом подходе все группы  $\text{CH}_2$  вне зависимости от их положения внутри цепи С-С считаются одинаковыми вследствие того, что в классической теории нельзя корректно и однозначно ввести параметр (дескриптор «строение»), по которому эти группы должны различаться. Классические модели не «чувствуют» индуктивных эффектов.

Строгий квантовомеханический подход, опирающийся на теорему Хоэнберга-Кона, требует, чтобы под термином «строение» понималось «строение электронной плотности» молекулярного фрагмента или молекулы в целом в противоположность топологическим индексам или иным дескрипторам, связанным с ядерными свойствами в стандартных подходах. Параметры классических моделей являются чисто эмпирическими величинами, что не позволяет выбрать среди них «наиболее подходящий» в конкретной ситуации или указать «наиболее правильный».

В настоящее время вид функционалов  $F[\rho(r)]$  термодинамических свойств неизвестен, однако параметры *QSPR* – дескрипторы электронного «строения» – легко могут быть рассчитаны в рамках *QTAIM* (как это сделано в настоящей работе). Ими в наиболее простом случае оказываются заряд, энергия и объем фрагментов ( $q(R)$ ,  $E(R)$  и  $V(R)$ , см. Главы 2 и 3). Использование в подобном качестве ядерных параметров приводит к методической ошибке: «отнесение дескриптору «строение» ядерных характеристик».

**Одинаковые вклады формально одинаковых фрагментов.** Согласно «голографической теореме» распределение электронных плотностей в разных соединениях различно. Совпадение распределения любых произвольных частей  $\rho_{\mathbf{R}}(r)$  в двух произвольных молекулах А и В приводит к неразличимости этих молекул  $\rho_{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) \equiv \rho_{\mathbf{B}}(\mathbf{r}) \Rightarrow A \equiv B$  (квантовомеханической тождественности). Т.е. каждая атомная группировка в любой молекуле уникальна и не обладает точной переносимостью, и невозможно использовать параметры, найденные на некоем обучающем множестве молекул для определения свойств других молекул, не относящихся к этому множеству. Следовательно, все параметрические модели, составляющие основу молекулярной механики, молекулярной динамики, *QSPR*, в том числе аддитивные подходы, неизбежно содержат неустранимую ошибку. Но стоит отметить, что корректно обоснованная с точки зрения квантовой механики фрагментация молекул (изложенная в работе) приводит к тому, что несовпадение между параметрами  $\rho_{\mathbf{R}}(r)$  искомого и подбираемого в базе данных «образцовых» («стандартных» или переносимых и/или частично переносимых) фрагментов может быть мало. В этом случае различие в значениях их вкладов  $P(R)$  незначимо и им можно пренебречь. Такое построение модели позволяет ввести обоснованную фрагментацию и использовать фрагменты с «переносимыми» табулированными вкладами.



Основной принцип термодинамического моделирования веществ в рамках аддитивных подходов постулирует: «для определения свойства индивидуального вещества  $P(M)$  требуется составить химическую формулу молекулы  $M$  из различных «базовых» фрагментов  $R$ , с известными парциальными свойствами  $P(R)$  с последующим суммированием парциальных свойств». Однако при соединении групп с разной электроотрицательностью в единую молекулу в них происходит перераспределение электронной плотности между  $R$  (и иногда существенное). Это приводит к изменению парциальных свойств  $P(R)$  в изучаемом соединении, по сравнению с исходными («стандартными») величинами. Данное явление находит отражение в таком понятии, как индуктивный эффект, и может быть описано только с квантовых позиций. Таким образом, пренебрежение индуктивными эффектами снижает число реально различимых групп и увеличивает погрешность модели. Оставаясь формально такими же в рамках классической теории, фрагменты в молекулах обладают иными вкладами (см. выше). Все вышесказанное вносит в итоговую расчетную величину классических моделей методическую ошибку определения дескриптора «свойство», которую можно сформулировать как «*одинаковые вклады формально одинаковых фрагментов*».

**Квантовомеханические основы метода макроинкрементирования.** Проведенное выше подробное рассмотрение с опорой на квантовомеханические положения показало, что  $\rho_R(r)$  некоторых молекулярных фрагментов  $R$ , одинаковых в рамках классической теории, может быть различно, т.е. формально одинаковые фрагменты  $R$  имеют разные свойства  $P(R)$ . Прогноз дальности распространения воздействия и степени возмущения  $\rho_R(r)$  выбранных фрагментов в новом изучаемом веществе должен основываться на  $\chi(R)$  комбинируемых частей. Это особенно актуально для больших многоатомных молекул, которые представимы в виде набора атомных группировок со значительным разбросом в  $\chi(R)$ .

Соединение воедино равных или близких по электроотрицательности фрагментов  $R$  приводит к незначительному перераспределению их электронной плотности, а сами заряды атомных группировок  $q(R)$  оказываются близки к нулю. Ошибка свойств при таком сочленении будет наименьшей, а сами вклады переносимыми. Таким образом, воспроизводимость свойств будет приемлемой в молекулах, составленных из атомных группировок с близкой электроотрицательностью. И, наоборот, в молекулярной цепи, комбинируемой из фрагментов с различными электроотрицательностями, будет происходить существенная деформация электронной плотности, отражаясь в изменениях парциальных долей свойств. Основное перераспределение  $\rho_R(r)$  будет наблюдаться в бассейнах граничных атомов при состыковке фрагментов с сильно отличающимися электроотрицательностями, что приведет к возникновению индуктивных эффектов и изменению значений свойств. Поэтому удобнее всего подобрать такое разбиение, чтобы выбранным структурным элементам (или их дескрипторам) соответствовали «стандартные» вклады (как показано во второй главе). Любое разбиение обучающей выборки, не учитывающее индуктивные эффекты, неизбежно закладывает в модель ошибку, указанную выше. В тех соединениях, где индуктивное влияние больше и распространяется на значительное число формально одинаковых групп,

прогностическая возможность стандартных феноменологических моделей будет хуже. Т.е. величина и дальность распространения возмущения накладывает ограничение на наименьший размер фрагмента для определенных комбинаций атомов.

Обойти указанные затруднения удобнее в рамках метода макроинкрементирования, в котором атомы можно объединять в такие комбинации – крупные атомные фрагменты, чтобы выполнялись требуемые условия сочленения. Метод макроинкрементирования не привязан к жестко заданному виду атомных групп и позволяет варьировать их состав, подбирая для каждого соединения наиболее оптимальное сочетание  $R$ . Отсутствие наложения индуктивных эффектов в используемом наборе фрагментов изучаемой молекулы - отсутствие перераспределения  $\rho(r)$  за пределы выбранной структурной единицы  $R$  - отвечает переносимости этого фрагмента (в пределах заданной погрешности). При наличии индуктивных эффектов для выбранного разбиения изучаемой молекулы (изменения  $\rho_R(r)$  одной из частей молекул под действием другой ее части) парциальные свойства фрагментов изменяются и должны быть переопределены согласно (11) и (12).

**Описание коллективного явления посредством параметра индивидуального соединения.** С точки зрения квантовой механики твердое или жидкое тело представляет собой одну большую «супермолекулу» - ядра, погруженные в электронную плотность. В теоретических построениях разбиение такого тела на отдельные молекулы происходит либо на основании строения мономеров в газе, либо исходя из классических представлений о валентности, связности и т.д. Подобное разбиение приводит к разделению взаимодействий (связей) на межмолекулярные и внутримолекулярные. С этой точки зрения, объединение мономеров в конденсированную фазу происходит за счет связывающих межмолекулярных взаимодействий, а фазовые переходы отвечают их разрыву. Прочность таких связей много меньше «классических» внутримолекулярных, что дает возможность мономерам либо их частям вращаться, а также совершать движения большой амплитуды. Макроскопическое описание коллективных явлений с квантовых позиций требует введения в феноменологические модели интегральных параметров, связанных с межмолекулярной (межмономерной) областью  $\rho(r)$ . Она может включать бассейны граничных атомов либо атомных групп, участвующих в связывании.

Слабые взаимодействия вызывают незначительные изменения электронной плотности мономеров ( $\Delta\rho(r)$ ) при переходе от газа к жидкости, и во многих случаях ими можно пренебречь. Поэтому при слабых межмолекулярных связях и наличии связывающего пути, в качестве дескриптора «строение» достаточно взять параметры  $\Delta\rho(r)$ , характеризующие межмолекулярное связывание, или величину  $\rho_b(r)$  в критической точке связи.

Большие величины свойств фазовых переходов отвечают значительному накоплению электронной плотности в межмономерной области. Поэтому при разрыве сильных связей (например, водородных) происходит релаксация  $\rho(r)$  мономеров и в дескриптор «строение» должны входить параметры  $\Delta\rho(r)$  большого количества атомов. Электронной плотности  $\Delta\rho(r)$  будет соответствовать область исходной молекулы, в которой происходит перераспределение  $\rho(r)$ .

$$\Delta\rho(r) = \Delta\rho_{R'}(r) + \Delta\rho_{R''}(r), \quad (41)$$

где  $\Delta\rho_{R'}(r)$  и  $\Delta\rho_{R''}(r)$  обозначают релаксацию электронной плотности на фрагментах  $R'$  и  $R''$ .

Модели межмолекулярных взаимодействий, выведенные из классических положений, не учитывают ни ту часть  $\rho(r)$ , которая находится между мономерами в конденсированной фазе (электронную характеристику связи), ни величину релаксации  $\Delta\rho_{R'}(r)$  при фазовых переходах. Они автоматически генерируют дескрипторы на основе параметров индивидуальных молекул (мономеров). Таким образом, исключение из рассмотрения перераспределения  $\rho(r)$  будет приводить к слабым либо случайным корреляциям, а сама модель будет давать приемлемые величины коллективных свойств только при относительно постоянных параметрах слабых межмолекулярных связей в выбранном множестве веществ. Такая модель будет содержать методическую ошибку «*описание коллективного явления посредством параметра индивидуального соединения*», относится к узким наборам молекул либо замыкать на один гомологический ряд.

**Включение малых молекул в обучающие множества.** Все феноменологические методы содержат настраиваемые параметры, которые, с одной стороны, увеличивают точность, позволяя подгонять свойство под требуемую цифру, а с другой, ограничивают область применимости, так как нельзя настроить модель на все свойства и объекты сразу. Ни одна феноменологическая модель не обладает полнотой описания. В большинстве современных обучающих множеств основную долю составляют малые молекулы с числом атомов меньше 10 и относящиеся к начальным членам гомологических рядов. Однако изучение электронных характеристик соединений (Главы 2 и 3) показало, что у начальных гомологов наблюдается перекрывание индуктивных эффектов концевых групп. Группы, составляющие малые молекулы, будучи формально одинаковыми по химической формуле и ядерному строению с таковыми в последующих членах ряда, обладают уникальными электронными характеристиками и не являются переносимыми.

Сборка моделируемой большой молекулы ( $N > 100$ ) в методе макроинкрементирования, принимая во внимание значительное разнообразие в базовых фрагментах, приводит к большому числу вариантов, среди которых для дальнейшего расчета свойств по аддитивным схемам требуется отбирать комбинации, учитывающие электроотрицательности стыкуемых групп (рассмотрено выше). Разбиение электронной плотности на относительно крупные фрагменты в методе макроинкрементирования позволяет составлять комбинации атомов опорных молекул таким образом, чтобы все перераспределение  $\rho(r)$  происходило внутри них. При этом из всех возможных комбинаций прохождения границ при разбиении соединений на атомные группировки предпочтение следует отдавать фрагментам с примерно одинаковыми интегральными электронными параметрами граничных атомов. Изложенные выше соображения приводят к заключению, что, с одной стороны, свойства малых молекул не могут вычисляться методом макроинкрементирования, а с другой, обучающее множество, составленное из малых молекул, не содержит «стандартных» или переносимых групп. Моделирование свойств

больших и разветвленных соединений, исходя из выборки, составленной на основе начальных гомологов, неизбежно содержит методическую ошибку «включение малых молекул в обучающее множество», связанную с ложным предположением о переносимости их фрагментов.

Значительная часть современных феноменологических моделей создана на базе классической теории строения, и исходя из классических положений. В связи с этим их точность невысока, они не обладают полнотой описания, и существуют только два пути улучшения прогностической возможности подобных теоретических построений:

- Компенсация ошибок путем введения дополнительных эмпирических соотношений («высокоуровневых поправок *HLC*», «невалентных взаимодействий», «стерических взаимодействий», масштабирующих множителей, «напряжений циклов» и т.д.). Но такие процедуры действуют только на том множестве, на котором была проведена параметризация и не обладают гибкостью.
- Исключение из феноменологических моделей систематической ошибки на основании их анализа, проведенного в диссертации.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана квантовомеханическая модель по определению энтальпии, энтропии, свободной энергии и теплоемкости многоатомных молекул с учетом ангармонизма колебательных уровней и вклада внутреннего вращения, полученного при решении торсионного уравнения Шредингера («жесткий ротатор-ангармонический осциллятор»), позволяющая получить требуемые значения свойств в интервале  $T = 298 \div 1500$  К.
2. Предложены и обоснованы принципы построения феноменологических соотношений "строение-свойство" в рамках теории функционала плотности и «квантовой теории атомов в молекуле» на основании изучения электронного строения реперных соединений.
3. Изучено (в рамках *DFT* и *QTAIM*) распределение электронной плотности в *n*-алканах  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ , *n*-нитроалканах  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$ , *n*-алкильных радикалах  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  и *n*-нитроалкильных радикалах  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$ , при  $n \leq 8$ , с учетом *гош*-эффекта. Введены «стандартные» группы  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}^\bullet\text{H}_2$ ,  $\text{C}^\bullet\text{H}$ . Дана оценка величине и дальности индуктивного влияния концевых групп и неспаренного электрона. Показано, что индуктивный эффект радикального центра (групп  $\text{C}^\bullet\text{H}_2$  и  $\text{C}^\bullet\text{H}$ ) распространяется на две ближайшие  $\text{CH}_2$ , а нитрогруппы на четыре. На основании дальности распространения индуктивных эффектов обоснованы аддитивные схемы расчета свойств изученных веществ с наименьшей возможной ошибкой.
4. Уточнены понятия и предложен способ охарактеризования неспаренного электрона и свободной валентности физическими параметрами (заряд, энергия и объем) на основе распределения соответствующей электронной плотности и приведены значения этих свойств в *n*-алкильных радикалах. Оценено влияние свободной валентности на параметры радикального центра и ближайшего окружения.
5. В рамках колебательной теории возмущения второго порядка определены ангармонические колебательные спектры 35 молекул *n*-алканов, *n*-нитроалканов, *n*-

алкильных и *n*-нитроалкильных радикалов. Получены полные спектры изученных радикалов.

6. На примере *n*-алканов проведено сравнение погрешности методов расчета колебательных частот в гармоническом и ангармоническом ( $VT2\ QFF$ ) приближениях. Методами математической статистики (корреляционный и регрессионный анализ) проведено рассмотрение процедуры масштабирования гармонических колебательных частот. Доказано, что уравнение регрессии является линейным со свободным членом значимо отличным от нуля, за исключением частот менее  $300\text{ см}^{-1}$ , которые должны масштабироваться по линейному уравнению с нулевым свободным членом.
7. Найдено решение торсионного уравнения Шредингера в базисе плоских волн с периодическим потенциалом общего вида в случае, когда и потенциальная функция  $V(\varphi)$ , и структурная функция  $F(\varphi)$  представлены в виде разложения в ряд Фурье и по синусам, и по косинусам. Решение получено как для симметричных функций  $V(\varphi) = V(-\varphi)$  и  $F(\varphi) = F(-\varphi)$ , асимметричных функций  $V(\varphi) = -V(-\varphi)$  и  $F(\varphi) = -F(-\varphi)$ , так и для периодических функций общего вида  $V(\varphi) \neq \pm V(-\varphi)$  и  $F(\varphi) \neq \pm F(-\varphi)$ .
8. Найдены потенциальные функции  $V(\varphi)$  всех внутренних вращений в молекулах  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$ ,  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  и  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$ , при  $n \leq 8$  (всего 224 функции), а также зависимости структурной постоянной  $F(\varphi)$  от двугранного угла  $\varphi$  для  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  и  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$ , при  $n \leq 8$  (всего 91 функция), с учетом *гош*-эффекта. На основании изучения  $V(\varphi)$  и электронной плотности волчков  $\rho_{\mathbf{R}}(r)$  показано, что параметры внутреннего вращения (коэффициенты  $V(\varphi)$  и барьеры вращения) являются переносимыми локальными характеристиками. Определены фрагменты, для которых коэффициенты потенциальных функций, барьеры вращения и составляющие внутреннего вращения во вкладах в термодинамические свойства переносимы. Для переносимых параметров - коэффициентов  $V(\varphi)$  и барьеров - предложены обобщенные (усредненные) значения  $V_{cp}$ . В нитроалканах и нитроалкильных радикалах изучены явления «взаимодействия волчков» и *гош*-эффект, а также их влияние на значения коэффициентов  $V(\varphi)$  и барьеры.
9. Проведен расчет термодинамических свойств ( $S$ ,  $C_p$ ,  $H_{298}-H_0$ ,  $G_{298}-G_0$ ,  $\Delta_f H_{298}^0$ ,  $\Delta_f G_{298}^0$ ) в *n*-нитроалканах  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$ , *n*-алкильных  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  и *n*-нитроалкильных  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$  радикалах, с  $n \leq 8$ . Изучены вид температурных зависимостей энтальпии разрыва связей  $D(\text{C}-\text{H})$  в интервале 298-1500 К.
10. Исходя из анализа распределения электронной плотности, показано происхождение методических ошибок феноменологических моделей расчета термодинамических свойств. Введены параметры (в том числе обоснованные количественные меры для дескриптора «строение»), определяющие локальность и постоянство (характеристичность и переносимость) парциальных свойств определенных комбинаций групп. Проведенный анализ электронной плотности молекул позволил уточнить параметризацию аддитивно-группового подхода, обосновать преимущества метода макроинкрементирования и указать пути уменьшения расчетной погрешности данного метода.

11. Предложены правила построения баз данных и связанных с ними расчетных процедур, реализующие феноменологическую аддитивную модель с наименьшей возможной ошибкой. Составлены компьютерные программы по расчету термодинамических свойств на основании предложенных в диссертации моделей.

### **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Туровцев В.В., Орлов М. Ю., Туровцев Р. В., Орлов Ю.Д., Изучение внутреннего вращения в *n*-моонитроалкильных радикалах // Журнал Общей Химии. 2014, т. 84, № 1, с. 11–17.
2. Туровцев В. В., Орлов Ю.Д., Электронное строение *n*-моонитроалкильных радикалов // Химическая Физика, 2014, Т. 33, № 1, С. 3–9.
3. Орлов Ю.Д., Чернова Е.М., Орлов М.Ю. Туровцев В.В., Энтальпии образования ацетил радикалов // Журнал Физической Химии, 2013, т. 87, № 10, с. 1636-1639
4. Емельяненко В. Н., Веревкин С. П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Энтальпии образования лактамов // Журнал Физической Химии. 2013, т. 87, № 6, с. 923-927.
5. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Исследование электронного строения органических свободных радикалов в рамках квантовой теории атомов в молекуле. Ацил-радикалы // Вестник ТвГУ. Серия: химия. 2013, № 29, вып. 15, с.87-95.
6. Ситников В.Н., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Исследование электронного строения органических соединений в рамках квантовой теории атомов в молекуле. *n*-алкины // Вестник ТвГУ. Серия: химия. 2013, № 29, вып. 15, с. 95-101.
7. Коробейников П.А., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Исследование электронного строения органических свободных радикалов в рамках квантовой теории атомов в молекуле. Циклоалкилы // Вестник ТвГУ. Серия: химия. 2013, № 29, вып. 15, с. 109-117.
8. Туровцев В. В., Орлов М. Ю., Туровцев Р. В., Орлов Ю. Д., Потенциальные функции внутреннего вращения *n*-моонитроалканов // Журнал Физической Химии. 2012, т. 86, № 10, с. 1650–1657.
9. Туровцев В. В., Орлов М. Ю., Туровцев Р. В., Орлов Ю. Д., Распределение электронной плотности в *n*-моонитроалканах // Журнал Физической Химии. 2012, т. 86, № 7, с. 1188–1193.
10. Емельяненко В. Н., Веревкин С. В., Ралис Р. В., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д., Энтальпии фазовых переходов лактамов // Журнал Физической Химии. 2012, т. 86, № 10, с.1611-1618.
11. Орлов Ю. Д., Чернова Е. М., Туровцев В. В., Энтальпии образования алифатических карбонилсодержащих радикалов // Журнал Физической Химии. 2012, т. 86, № 2, с. 229–237.
12. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Исследование электронного строения органических свободных радикалов в рамках квантовой теории атомов в молекуле. Алкокси-радикалы // Вестник ТвГУ. Серия: химия. 2012, № 28, вып. 14, с. 126 – 132

13. Орлов Ю.Д., Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Энтальпии образования алкокси-радикалов // Вестник ТвГУ. Серия: химия. 2012, № 28, вып. 14, с. 133 – 142
14. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Расчет энтальпий образования ацетильных радикалов // Вестник ТвГУ. Серия: химия. 2012, № 28, вып. 14, с. 120 - 125.
15. Lebedyeva I. O., Dotsenko V. V., Turovtsev V. V., Krivokolysko S. G., Povstyanoy V. M., Povstyanoy M. V., The Thorpe-Ziegler-type reaction of 3-cyanopyridine-2(1H)-thiones with Biginelli 6-bromomethyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones: cascade assembling of tetra- and pentacyclic heterocyclic scaffolds // Tetrahedron 2012, V. 68, pp. 9729-9737.
16. Туровцев В. В., Орлов Ю.Д., Влияние свободной валентности на характеристики внутреннего вращения в *n*-алкильных радикалах // Журнал Общей Химии. 2011, т. 81, №. 9, с. 1458–1464.
17. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Программный комплекс по расчету термодинамических, спектроскопических и структурных свойств молекул // Программные продукты и системы, 2011, № 1 (93), с. 157-160.
18. Русакова Н. П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Сравнение электроотрицательностей групп некоторых органических и неорганических молекул // Журнал Прикладной Химии. 2011. Т. 84, № 9, С. 1626-1628.
19. Орлов Ю.Д., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Энтальпии образования кислородсодержащих гетероциклических радикалов. // Химия гетероциклических соединений. 2011, №1, с. 42-52.
20. Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P., Varfolomeev M. A., Turovtsev V. V. and Orlov Y. D., Thermochemical Properties of Formamide Revisited: New Experiment and Quantum Mechanical Calculations // Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, V. 56 № 11, pp 4183–4187.
21. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Количественная корреляция "строение-энтальпия образования" для разветвленных кислородсодержащих органических радикалов // Башкирский химический журнал. 2011, Т.18, N.1, С.58-61.
22. Туровцев В.В., Орлов Ю. Д., Лебедев Ю. А., Развитие группового метода расчета термодинамических свойств на основании статистической физики и квантовой механики // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 11. С. 11 – 13.
23. Цышевский Р.В., Туровцев В.В., Егоров Д. Л., Аристов И.В., Орлов Ю.Д., Изучение внутреннего вращения функциональных групп в молекуле 1,2-динитроэтана // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 11. С. 7 – 10.
24. Цышевский Р.В., Туровцев В.В., Егоров Д. Л., Аристов И.В., Орлов Ю.Д., Определение барьеров внутреннего вращения в молекуле 1,2-динитроэтана // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 10. С. 28 - 32.
25. Цышевский Р.В., Туровцев В.В., Егоров Д. Л., Аристов И.В., Орлов Ю.Д., Расчет энтальпий образования 1,2-динитроэтана в приближении гармонического осциллятора // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 10. С. 19 – 23.

26. Цышевский Р.В., Туровцев В.В., Егоров Д.Л., Аристов И.В., Орлов Ю.Д., Расчет энтальпии образования и энтропии 1,2-динитроэтана с учетом заторможенного вращения // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 23. С. 75-78.
27. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю. Д., Квантово-механическое исследование электронного строения неразветвленных альдегидов, Вестник ТвГУ. Серия: химия. 2011, №25, вып. 11, с. 27-31
28. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Влияние карбоксильной группы на электронное строение алкильной цепи, Вестник ТвГУ. Серия: химия. 2011, №25, вып. 11, с. 32-35.
29. Чернова Е.М., Коробейников П.А., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Изучение электронного строения циклических углеводородов, Вестник ТвГУ. Серия: химия. 2011, №25, вып. 11, с. 36 - 40.
30. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Изучение внутреннего вращения радикального центра в *n*-алкильных радикалах // Журнал Общей Химии. 2010, т. 80, № 4, с. 588–593.
31. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Квантово-механическое изучение индуктивного и стерического эффектов на примере трет-бутилалканов // Журнал Физической Химии. 2010, т. 84, № 6, с. 1074–1080.
32. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Квантово-механическое изучение индуктивного и стерического эффектов в изоалканах // Журнал Физической Химии. 2010, т. 84, № 7, с. 1296–1303.
33. Орлов Ю.Д., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Энтальпии образования органических свободных радикалов производных простых спиртов и эфиров // Известия АН. Серия Химическая. 2010, № 10, с. 1959 - 1962.
34. Туровцев В.В., Емельяненко В.Н., Орлов Ю. Д., Термодинамика внутреннего вращения в металлоценах. Вестник Казанского технологического университета, 2010, № 1, с. 201-202.
35. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Развитие базы данных по энтальпиям образования кислородсодержащих свободных органических радикалов, Вестник ТвГУ. Серия: химия, 2010, № 13, вып. 10, с. 9-15.
36. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Сравнение электроотрицательностей групп гомологических рядов  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{SOH}$  и  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{SH}$ , Вестник ТвГУ. Серия: химия, 2010, № 13, вып. 10, с. 4-8.
37. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Индуктивный эффект радикального центра и переносимость свойств функциональных групп в *n*-алкильных радикалах. // Журнал Физической Химии. 2009, т. 83, № 2, pp. 313–321.
38. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Петров И.А., Кизин А.Н., Лебедев Ю.А., Расчет физико-химических свойств формамидильных радикалов методом функционала плотности // Журнал Физической Химии. 2008, т. 82, № 5, с. 891-895.
39. Орлов М. Ю., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д., Зависимость расчетных значений длин связей от метода расчета и базиса // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 3 (I), с. 758-760.
40. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Кизин А.Н., Лебедев Ю.А., Потенциальные функции внутреннего вращения в *n*-алканах и его вклад в термодинамические свой-



- ства // Журнал Общей Химии. 2007, Т. 77, № 9, с. 1508-1517.
41. Туровцев В.В., Степников И.В., Кизин А.Н., Орлов Ю.Д., Квантово-химическое исследование термодинамических свойств изомеров CNOH3 // Журнал Физической Химии. 2007, т. 81, № 2, с. 382-384.
  42. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Русакова Н.П., Интегральные характеристики электронной плотности атомных групп серосодержащих соединений. Вестник ТвГУ. Серия: химия, 2007, № 2 (30), с. 82-86.
  43. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Русакова Н.П., Квантово-механический анализ углеводородных и кислородсодержащих органических соединений. Вестник ТвГУ. Серия: физика, 2007, № 6(34), вып. 3, с. 210-213.
  44. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Квантово-химическое исследование характеристик внутреннего вращения в полиэтилене // Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение. 2006. № 12, с. 114-118.
  45. Туровцев В.В., Степников И.В., Внутреннее вращение в *n*-алканах, квантово-химические расчеты потенциальных функций и барьеров. Вестник ТвГУ. Серия: физика, 2005, т. 9 (15), вып. 2, с. 189-193.
  46. Туровцев В.В., Русакова Н.П., Жукова Е.М., Внутреннее вращение в *n*-алканах, квантово-химические расчеты электронной плотности. Вестник ТвГУ. Серия: физика, 2005, т. 9, вып. 2, с. 193-198.
  47. Орлов Ю.Д., Туровцев В.В., Степников И.В., Кизин А.Н., Лебедев Ю.А., Энтальпии образования свободных амидильных радикалов // Известия АН. Серия Химическая. 2004, № 8, с.1574 - 1577.
  48. Туровцев В.В., Петров И.А., Орлов Ю.Д.. Выбор оптимального квантово-химического метода определения полной энергии молекул, содержащих атомы третьего периода. Вестник ТвГУ. Серия: физика, 2004, т. 4, с. 185-188.
  49. Репин А.А., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Разработка автоматизированной базы термодинамических данных с элементами искусственного интеллекта // Программные продукты и системы, 2002, № 3, с. 34-38.
  50. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Термодинамические свойства и валентно-силовое поле тиильных радикалов // Известия АН. Серия Химическая. 2001, №12, с. 2206-2210.
  51. Орлов Ю.Д., Туровцев В.В., Лебедев Ю.А., Определение энтальпий образования органических свободных радикалов по энергиям диссоциации связей. Сообщение 5. // Известия АН. Серия Химическая. 2001, №9, с.1494-1495.
  52. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Термодинамические свойства и валентно-силовое поле алкантиолов и диалкилсульфидов // Известия АН. Серия Химическая. 2001. №9, с.1487-1493.

### **СВИДЕТЕЛЬСТВА ГОСУДАРСТВЕННОЙ РЕГИСТРАЦИИ КОМПЬЮТЕРНЫХ ПРОГРАММ**

53. Туровцев В.В., ТУР 7, Компьютерная программа, Свидетельство, № 2011613773 от 16.05.2011
54. Туровцев В.В., Туровцев Р.В., Орлов М.Ю., Момент, Компьютерная программа, Свидетельство № 2011613774 от 16.05.2011.
55. Туровцев В.В., Мечта термохимика, Компьютерная программа, Свидетель-

ство № 2011613775 от 16.05.2011

56. Туровцев В.В., Туровцев Р.В., Орлов М.Ю., ТорсЭнМол, Компьютерная программа, Свидетельство № 2011613791 от 16.05.2011

57. Туровцев В.В., КолЭнМол, Компьютерная программа, Свидетельство № 2011613792 от 16.05.2011.

58. Репин А.А., Орлов Ю.Д., Туровцев В.В., Программа расчетного прогнозирования энергий диссоциации связей в органических соединениях, Компьютерная программа, Свидетельство № 2012660233 от 14.11.2012

59. Репин А.А., Орлов Ю.Д., Туровцев В.В., Программа расчетного прогнозирования энтальпии образования органических соединений, Компьютерная программа, Свидетельство № 2012660232 от 14.11.2012.

60. Репин А.А., Орлов Ю.Д., Туровцев В.В., Графический интерфейс ввода структурных формул органических соединений, Компьютерная программа, Свидетельство № 2012660231 от 14.11.2012.

61. Репин А.А., Орлов Ю.Д., Туровцев В.В., Программный комплекс базы данных по термодинамическим свойствам органических соединений, Компьютерная программа, Свидетельство № 2012660230 от 14.11.2012.