

## ПРАВИЛО АДДИТИВНОСТИ КАК ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЧИСЛЕННОГО ЗНАЧЕНИЯ ЭНЕРГИИ ВЫСШЕЙ ЗАПОЛНЕННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРБИТАЛИ

**Сикачина А.А.,**

аспирант, Балтийский федеральный университет  
имени Иммануила Канта, г. Калининград  
sikachina@list.ru

**Аннотация.** В публикуемой статье рассматривается возможность расширенного применения правила аддитивности, а именно для теоретического расчета значения энергии высшей заполненной молекулярной орбитали. Автором получены и проверены данные справочного характера для основных функциональных групп органических соединений на примере органических производных фосфина (с помощью квантовохимического пакета PCGAMESS2009) как для соединений, имеющих склонность к сопряжению, так и не имеющих таковой.

**Ключевые слова:** граничные орбитали, энергия, ВЗМО, правило аддитивности, органические производные, мезомерный эффект, GAMESS, Ab Initio, Chemissian, ChemOffice.

## RULE OF ADDITIVITY AS FORECASTING OF THE NUMERICAL VALUE OF ENERGY OF HIGH OCCUPIED MOLECULAR ORBITALE

**Sikachina A.A.,**

the post-graduate student  
Immanuel Kant Baltic federal university, Kaliningrad

**Abstract.** In published article the opportunity of the expanded application of a rule of additivity, namely for theoretical calculation of value of energy of high occupied molecular orbitale is considered. By the author data of help character for the basic functional groups of organic compounds on an example of organic derivants of phosphine (by means of quantum chemistry package PCGAMESS2009) as for the connections having propensity to linking, and not having those are obtained and checked up.

**Keywords:** boundary orbitals, energy, HOMO, a rule of additivity, organic derivants, mesomeric effect, GAMESS, Ab Initio, Chemissian, ChemOffice.

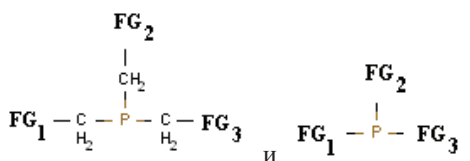
**В**ведение: Математически строго аддитивны только массы смешиваемых тел, но иногда аддитивные объемы, а также молекулярные массы.

Касаемо структуры молекул, правило аддитивности может быть использовано для установления строения молекул. Расхождения до 0,2 – 0,4 см<sup>3</sup> относятся за счет возможных ошибок опыта и неточности самих аддитивных констант. У ионных соединений небольшие отклонения от аддитивности связаны с взаимной поляризацией ионов. Полезно также при определении состава комплексов.

Правило аддитивности ковалентных связей справедливо только для несопряженных связей. При сопряжении длины связей сильно отклоняются от стандартных значений; двойные связи удлиняются, а простые связи между ними укорачиваются.

Правило аддитивности атомных радиусов не выполняется только при сильном различии химической природы двух атомов в соединении.

**Методика проведения эксперимента:** Для постановки эксперимента были использованы органические производные фосфина. При этом для первого этапа исследования, который включал в себя определение значения энергии НОМО основных функциональных групп, применялись органические молекулы (ОМ), являющиеся монозамещенными фосфинами  $\text{PH}_2\text{-CH}_2\text{-FG}$  и  $\text{PH}_2\text{-FG}$ , где FG — функциональная группа. Проведение второго этапа исследования включало в себя в качестве проверки правила аддитивности были использованы структуры состава



Функциональные группы выбирались по их способности к проявлению +M (донорные) или -M (акцепторные) характера по принципу последовательного чередования их в молекуле.

Квантово-химический расчет (численный эксперимент) был проведен в программе GAMESS-2009, силами средств визуализации входной структуры программного комплекса CambridgeSoft 2013 и выходных данных по граничным орбиталям программы Chemission 4.33. OM были предварительно оптимизированы сначала методом MM+, далее методом Ab Initio HF/MINI\*. Собственно расчет производился методом Ab Initio MP2/DZV\*.

В качестве упрощения, было принято, что  $E(\text{НОМО})_{\text{-PH}_2} = E(\text{НОМО})_{\text{PH}_3}$ , а также, что  $E(\text{НОМО})_{\text{-CH}_3} = \text{const} = 0.634$ , что было вычислено на основе метилфосфина.

*Результаты и обсуждение:* Энергия НОМО молекулы фосфина  $\text{PH}_3$  равна -10,482 eV, который принимается как неорганический прототип (НП). Ниже приведены энергии НОМО основных функциональных групп (табл. 1):

Таблица 1

Энергии НОМО основных функциональных групп

Функциональная группа	Вклад в НОМО <sub>OM</sub> , eV	Функциональная группа	Вклад в НОМО <sub>OM</sub> , eV
-O-	0,452	-ОН	0,433
-Cl	-0,051	-COOH	0,044
Вторичный атом углерода*	0,068	-CN	-0,354
-NH-	-0.095	-S-	0.615

Функциональная группа	Вклад в НОМО <sub>OM</sub> , eV	Функциональная группа	Вклад в НОМО <sub>OM</sub> , eV
-C EC-	-0,019	-CH=CH2	0,710
-SO <sub>3</sub> H	-0,378	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,585
-NH <sub>2</sub>	0,531	-NH-N=O	-0,021
-CH=O	-0,032	-CO-	0,234
-N- /	-0.481	-P- /	-0.389

\* имеется в виду -CH<sub>2</sub>-; радикал метилен =CH<sub>2</sub> дает вклад в НОМО<sub>OM</sub> +0,604 eV

Очевидно, что структуры, имеющие отрицательный знак, дают уменьшение энергии НОМО<sub>OM</sub>.

Проведение второго этапа вычислений по проверке правила аддитивности проводилось согласно выведенной автором эмпирической формуле:

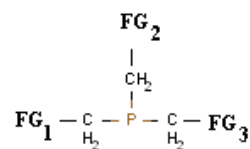
$$E(\text{НОМО})_{\text{OM}} = \text{НП} E(\text{НОМО}) + \sum_{\text{OM}} E(\text{НОМО})_{\text{FG}_1} + \dots + \sum_{\text{OM}} E(\text{НОМО})_{\text{FG}_n} + \sum_{\text{OM}} E(\text{НОМО})_{\text{CF}} + I$$

где  $\text{НП} E(\text{НОМО}) - E(\text{НОМО})$  «неорганического прототипа» (НП: в рамках статьи  $\text{PH}_3$ )

$\sum_{\text{OM}} E(\text{НОМО})_{\text{FG}_n} - E(\text{НОМО})$  функциональной группы в органической молекуле

$\sum_{\text{OM}} E(\text{НОМО})_{\text{CF}} - E(\text{НОМО})$  «центрального фрагмента» (CF: в рамках статьи третичный атом фосфора), порожденного НП

Результаты представлены в таблице 3 для OM состава



согласно справочным данным, взятым из таблицы 1

Таблица 2

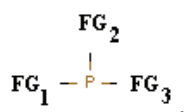
Сведения о проверке правила аддитивности для несопряженных молекул

№ п/п ОМ	№ п/п FG	Наименование FG	Значение энергии НОМО <sub>ОМ</sub> , eV		Разница «т—п», eV	k, теор/прак
			Практическое*	Теоретическое		
1	FG <sub>1</sub> FG <sub>2</sub> FG <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub> -Cl	-9,434	-9,553	0,119	1,013
2	FG <sub>1</sub> FG <sub>2</sub> FG <sub>3</sub>	-COOH -SO <sub>3</sub> H -CH=CH <sub>2</sub>	-10,210	-10,291	0,081	1,008
3	FG <sub>1</sub> FG <sub>2</sub> FG <sub>3</sub>	-COOH -NH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	-9,448	--9,382	0,066	0,993
4	FG <sub>1</sub> FG <sub>2</sub> FG <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub> -COOH -Cl	-9,845	-10,040	0,195	1,020

\* Имеется в виду проведенное в программе GAMESS-2009. Теоретическое — проведенное по правилу аддитивности

Видно, что разница между теоретически и практически вычисленными значениями энергии превышает 0,1 только в случае с 2 донорными и 1 акцепторным заместителем. Наиболее надежен вывод формулы — с коэффициентом пересчета, основанным на отношении (k). Видно, что в ОМ, где заместители являются сходными по свойствам (все донорные или все акцепторные), коэффициент возможно принять как 1,01. В ОМ, где заместители являются различными по свойствам коэффициент возможно принять как 1,006, хотя в этом случае установленное значение коэффициента менее надежно.

Результаты представлены в таблице 3 для ОМ состава



где реализуется явление сопряжения или существенного уменьшения прочности связи P—FG, согласно справочным данным, взятым из таблицы 1

Очевидно, что разница между теоретически и практически вычисленными значениями энергии превышает 0,4 только в случае с ОМ, имеющей заместители акцепторного характера, причем числовое значение очень близко к 1 eV. Очевидно, что в ОМ №№1, 3, 4 коэффициент k возможно принять в среднем как 0,97. В ОМ, где все заместители акцепторные, коэффициент принимает усредненное значение 0,9.

У несопряженных соединений в целом E (НОМО) меньше.

Таким образом, связь между двумя методами расчета энергии высшей заполненной молекулярной орбитали (практическим: с помощью квантовохими-

Сведения о проверке правила аддитивности для молекул, проявляющих явление сопряжения или существенного уменьшения прочности связи P—FG

№п/п ОМ	№п/п FG	Наименование FG	Значение энергии НОМО <sub>ОМ</sub> , eV		Разница «Т—П», eV	k, теор/прак
			Практическое	Теоретическое		
1	FG <sub>1</sub> FG <sub>2</sub> FG <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub> -Cl	-10,006	-9,553	0,453	0,955
2	FG <sub>1</sub> FG <sub>2</sub> FG <sub>3</sub>	-COOH -SO <sub>3</sub> H -CH=CH <sub>2</sub>	-11,173	-10,291	0,882	0,921
3	FG <sub>1</sub> FG <sub>2</sub> FG <sub>3</sub>	-COOH -NH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	-9,565	--9,382	0,183	0,981
4	FG <sub>1</sub> FG <sub>2</sub> FG <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub> -COOH -Cl	-10,370	-10,040	0,330	0,968

ческого пакета PCGAMESS2009 и теоретическим: по правилу аддитивности) имеет вид

$$\frac{T}{k} E(\text{НОМО}) = \sum_{i=1}^n P_i E(\text{НОМО}), \text{ где } k$$

– численное значение коэффициента

*Вывод:* правильность выведения автором справочных данных, несмотря на некоторые допущения, подтверждается крайне малым отличием теоретически вычисленных значений от практически. Правило аддитивности как инструмент прогнозирования численного значения энергии высшей заполненной мо-

лекулярной орбитали, может быть использовано в случае несопряженных и сопряженных соединений с точностью до 0,1. В этом случае данные таблицы 1 могут претендовать на универсальность в случае, когда необходимо провести расчет значения энергии высшей заполненной молекулярной орбитали для органических молекул, произошедших от неорганического низкомолекулярного соединения (простых эфиров, аминов и др.). Весьма вероятно, что вышесказанное относится и к значению энергии низшей вакантной молекулярной орбитали, а также для молекул, не имеющих родственного генетически связанного с ними неорганического низкомолекулярного соединения.

### Список литературы

1. <http://www.ngpedia.ru/id301577p2.html>
2. Сикачина А. А. Анализ строения азот- и фосфоразоторганических соединений по результатам полуэмпирических квантовохимических расчетов в сравнении с неэмпирическим [Текст] / А. А. Сикачина, С. М. Белоглазов // Технические науки: теория и практика: материалы II междунар. науч. конф. (г. Чита, январь 2014 г.). — Чита: Издательство Молодой ученый, 2014. — С. 102-106.
3. <http://www.chemission.com/ch110>
4. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>