

Е. А. Зауэр*

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА

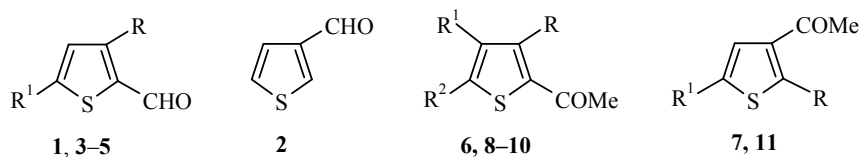
С помощью полуэмпирических квантово-химических методов PM3, MINDO, AM1 и MNDO для 21 карбонильного соединения ряда тиофена рассчитаны энтальпии образования в газовой фазе. Их сравнение с экспериментальными данными показало, что наилучшая линейная корреляция достигается при использовании метода PM3. Последний в сочетании с выведенным уравнением линейной регрессии использован для прогнозирования энтальпий образования 22 карбоновых кислот и кетонов ряда тиофена.

Ключевые слова: производные тиофена, полуэмпирические квантово-химические методы расчёта, теплота образования.

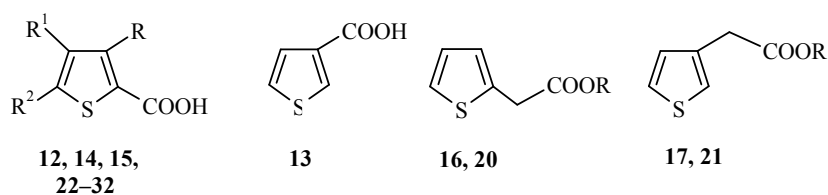
Энтальпия образования является одной из важнейших энергетических характеристик соединений, данные о которой позволяют оптимизировать условия проведения технологических процессов с их участием. Однако экспериментальное определение энтальпий образования органических соединений достаточно трудоёмкая, а иногда и невыполнимая задача. Поэтому всё чаще для прогнозирования энергетических свойств веществ используют расчётные квантово-химические методы, реализуемые с помощью специальных компьютерных комплексов и программ. Однако без связи с экспериментальными данными их применение зачастую даёт неоднозначные результаты, которые трудно интерпретировать.

В данной работе в целях прогнозирования энтальпий образования производных тиофена использованы полуэмпирические квантово-химические методы PM3, MINDO, AM1 и MNDO, входящие в программный пакет MOPAC. Соединения ряда тиофена встречаются среди продуктов растительного происхождения, но ещё большее значение имеют как производимые в промышленности синтетические лекарственные препараты и красители [1].

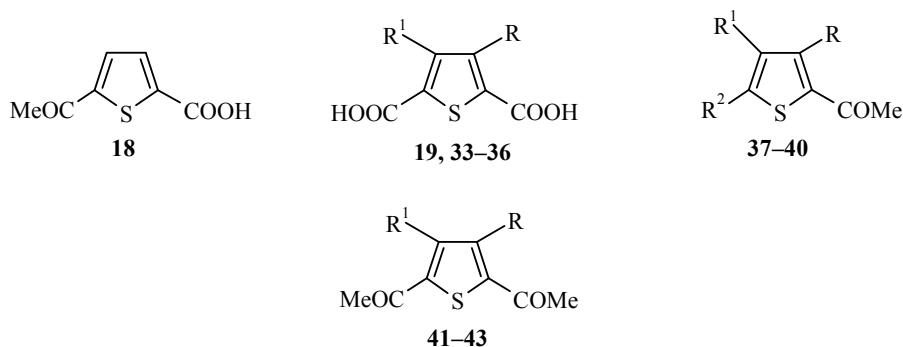
При выборе метода расчёта исходили из необходимости обеспечения наилучшей корреляции между рассчитанными и экспериментальными значениями энтальпий образования производных тиофена. Для этого были использованы следующие соединения с известными экспериментальными значениями энтальпий образования в газовой фазе [2–13]: тиофен-2-карбальдегид (1), тиофен-3-карбальдегид (2), 3-метилтиофен-2-карбальдегид (3), 5-метилтиофен-2-карбальдегид (4), 5-этилтиофен-2-карбальдегид (5), 2-ацетилтиофен (6), 3-ацетилтиофен (7), 2-ацетил-3-метилтиофен (8), 2-ацетил-4-метилтиофен (9), 2-ацетил-5-метилтиофен (10), 3-ацетил-2,5-диметилтиофен (11), тиофен-2-карбоновая кислота (12), тиофен-3-кар-



1 R = R¹ = H; **3** R = Me, R¹ = H; **4** R = H, R¹ = Me; **5** R = H, R¹ = Et; **6** R = R¹ = R² = H; **7** R = R¹ = H; **8** R = Me, R¹ = R² = H; **9** R = R² = H, R¹ = Me; **10** R = R¹ = H, R² = Me; **11** R = R¹ = Me



12, 14, 15 R¹ = H, **12** R = R² = H, **14** R = Me, R² = H, **15** R = H, R² = Me; **16, 17** R = H; **20, 21** R = Me; **22** R = R² = H, R¹ = Me; **23, 24** R = Me, **23** R¹ = H, R² = Me, **24** R¹ = Me, R² = H; **25** R = H, R¹ = R² = Me; **26** R = Et, R¹ = R² = H; **27** R = R¹ = H, R² = Et; **28-32** R = Et, **28** R¹ = H, R² = Me, **29** R¹ = H, R² = Et, **30** R¹ = Et, R² = H, **31** R¹ = Me, R² = H, **32** R¹ = R² = Me



19 R = R¹ = H; **33** R = H, R¹ = Et; **34** R = R¹ = Me; **35** R = Me, R¹ = Et; **36** R = R¹ = Et; **37** R = Et, R¹ = R² = H; **38** R = Et, R¹ = H, R² = Me; **39** R = H, R¹ = Et, R² = Me; **40** R = Et, R¹ = R² = Me; **41** R = R¹ = H; **42** R = Me, R¹ = H; **43** R = R¹ = Me

боновая кислота (**13**), 3-метилтиофен-2-карбоновая кислота (**14**), 5-метилтиофен-2-карбоновая кислота (**15**), 2-тиенилуксусная кислота (**16**), 3-тиенилуксусная кислота (**17**), 5-ацетилтиофен-2-карбоновая кислота (**18**), тиофен-2,5-дикарбоновая кислота (**19**), метиловый эфир 2-тиенилуксусной кислоты (**20**), метиловый эфир 3-тиенилуксусной кислоты (**21**).

Таблица 1

Данные квантово-химического расчёта энгальгий образования ($\Delta_f H^\circ$) соединений 1–21
 ($\Delta = |\Delta_f H^\circ_{\text{расч.}} - \Delta_f H^\circ_{\text{эксп.}}|$)

Соединение	$\Delta_f H^\circ_{\text{расч.}}$, кДж/моль				$\Delta_f H^\circ_{\text{эксп.}}$, кДж/моль			
	PM3	Δ	MINDO	Δ	AM1	Δ	MINDO	Δ
1	-7.78	0.68	-44.03	36.93	-16.66	9.56	-32.26	25.16
2	-14.06	6.66	-11.63	4.23	-17.92	10.52	-27.23	19.83
3	-43.71	3.11	-72.91	32.31	-49.45	8.85	-65.52	24.92
4	-39.68	2.38	-111.16	73.86	-49.40	12.10	-77.52	40.22
5	-58.59	11.51	-141.48	71.38	-73.94	3.84	-98.32	28.22
6	-37.09	22.11	-88.69	29.49	-43.64	15.56	-58.05	1.15
7	-48.26	6.24	-51.44	3.06	-45.82	8.68	-55.53	1.03
8	-75.56	15.34	-106.75	15.85	-69.40	21.5	-93.83	2.93
9	-74.77	17.63	-116.79	24.39	-77.74	14.66	-99.72	7.32
10	-66.00	30.00	-156.09	60.09	-76.57	19.43	-103.34	7.34
11	-109.22	13.8	-179.64	56.44	-98.66	24.54	-142.2	19.00
12	-231.32	27.88	-324.58	65.38	-259.79	0.59	-266.75	7.55
13	-247.76	14.04	-294.21	32.41	-264.08	2.28	-266.40	4.60
14	-267.32	28.28	-	-	-290.50	5.10	-302.79	7.19
15	-263.14	30.66	-392.52	98.72	-292.40	1.40	-312.04	18.24
16	-263.17	2.53	-	-	-291.47	25.77	-293.68	27.98
17	-269.02	6.48	-293.48	17.98	-295.39	19.89	-291.05	15.55
18	-392.68	31.62	-547.09	122.79	-412.68	11.62	-432.37	8.07
19	-578.49	54.11	-786.74	154.14	-598.47	34.13	-639.10	6.50
20	-230.13	38.37	-	-	-264.14	4.36	-262.51	5.99
21	-241.87	25.73	-263.45	4.15	-267.11	0.49	-259.86	7.74
Среднее абсолютное отклонение		18.67		49.80		12.14		13.64

Для каждого из этих соединений были выполнены полная оптимизация геометрии молекул и расчёт их энтальпий образования методами PM3, MINDO, AM1 и MNDO. Рассчитанные методами PM3, MNDO, AM1 и MINDO теплоты образования $\Delta_f H^{\circ}_{\text{расч}}$ (табл. 1) коррелируют с результатами эксперимента $\Delta_f H^{\circ}_{\text{эксп}}$. Коэффициенты корреляции составляют, соответственно, 0.9976, 0.9971, 0.9955 и 0.8022. Согласно предложенной Джаффе системе оценки корреляции [14], результаты расчетов методами PM3, MNDO и AM1 превосходно коррелируют с экспериментальными данными для газовой фазы. Наилучшую корреляционную связь между $\Delta_f H^{\circ}_{\text{расч}}$ и $\Delta_f H^{\circ}_{\text{эксп}}$ для газовой фазы обеспечивает использование метода PM3. Описывается эта связь уравнением линейной регрессии (1).

$$\Delta_f H^{\circ}_{\text{расч}} = 0.9255 \Delta_f H^{\circ}_{\text{эксп}} + 3.4049, \quad (1)$$

с помощью которого был выполнен пересчёт рассчитанных теплот образования выбранных соединений (табл. 1) для их приведения к экспериментальным данным. Результаты пересчёта представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что при переходе от рассчитанных значений теплот образования $\Delta_f H^{\circ}_{\text{расч}}$ выбранного набора соединений к исправленным $\Delta_f H^{\circ*}_{\text{расч}}$ с помощью уравнения (1) отклонения (обозначены как Δ и Δ^* соответственно) от экспериментально полученных значений существенно уменьшаются: среднее абсолютное отклонение составляет 8.74 кДж/моль (вместо 18.67 кДж/моль). Наибольшие отклонения от экспериментальных данных наблюдаются для соединений **6**, **10**, **16**, **17** и **20**.

Полученное уравнение линейной регрессии можно использовать для корректировки рассчитанных методом PM3 теплот образования соединений данного класса. Результаты такого расчета для производных тиофена с неизвестными экспериментальными значениями энтальпий образования – 4-метилтиофен-2-карбоновой кислоты (**22**), 3,5-диметилтиофен-2-карбоновой кислоты (**23**), 3,4-диметилтиофен-2-карбоновой кислоты (**24**), 4,5-диметилтиофен-2-карбоновой кислоты (**25**), 3-этилтиофен-2-карбоновой кислоты (**26**), 5-этилтиофен-2-карбоновой кислоты (**27**), 5-метил-3-этилтиофен-2-карбоновой кислоты (**28**), 3,5-диэтилтиофен-2-карбоновой кислоты (**29**), 3,4-диэтилтиофен-2-карбоновой кислоты (**30**), 4-метил-3-этилтиофен-2-карбоновой кислоты (**31**), 4,5-диметил-3-этилтиофен-2-карбоновой кислоты (**32**), 3-этилтиофен-2,5-дикарбоновой кислоты (**33**), 3,4-диметилтиофен-2,5-дикарбоновой кислоты (**34**), 3-метил-4-этилтиофен-2,5-дикарбоновой кислоты (**35**), 3,4-диэтилтиофен-2,5-дикарбоновой кислоты (**36**), 2-ацетил-3-этилтиофена (**37**), 2-ацетил-5-метил-3-этилтиофена (**38**), 2-ацетил-5-метил-4-этилтиофена (**39**), 2-ацетил-4,5-диметил-3-этилтиофена (**40**), 2,5-диацетилтиофена (**41**), 2,5-диацетил-3-метилтиофена (**42**) и 2,5-диацетил-3,4-диметилтиофена (**43**) – представлены в табл. 3.

Таким образом, в данной работе установлена хорошая корреляция между значениями энтальпий образования в газовой фазе некоторых альдегидов, кетонов и кислот ряда тиофена, полученными экспериментально и вычисленными с помощью полуэмпирического квантово-химического

Т а б л и ц а 2

**Сравнение результатов расчёта исправленных значений энтальпий образования
в газовой фазе**

$$(\Delta_f H^{\circ}_{\text{расч}} = 0.9255, \Delta_f H^{\circ}_{\text{эксп}} + 3.4049; -\Delta^* = |\Delta_f H^*_{\text{расч}} - \Delta_f H_{\text{эксп}}|)$$

Соединение	Энтальпия образования, кДж/моль			Δ^*
	$\Delta_f H^{\circ}_{\text{расч}}$	$\Delta_f H^{\circ*}_{\text{расч}}$	$\Delta_f H^{\circ}_{\text{эксп}}$	
1	-7.78	-12.09	-7.1 [9]	4.99
2	-14.06	-18.87	-7.4 [9]	11.47
3	-43.71	-50.91	-40.6 [6]	10.31
4	-39.68	-46.55	-37.3 [6]	9.25
5	-58.59	-66.99	-70.1 [6]	3.11
6	-37.09	-43.75	-59.2 [9]	15.45
7	-48.26	-55.82	-54.5 [9]	1.32
8	-75.56	-85.32	-90.9 [3]	5.58
9	-74.77	-84.47	-92.4 [3]	7.93
10	-66.0	-74.99	-96.0 [3]	21.01
11	-109.2	-121.69	-123.2 [2]	1.51
12	-231.32	-253.62	-259.2 [7, 11]	5.58
13	-247.76	-271.38	-261.8 [11]	9.58
14	-267.32	-292.52	-295.6 [3]	3.08
15	-263.14	-288.00	-293.8 [3]	5.80
16	-263.17	-288.03	-265.7 [10]	22.33
17	-269.02	-294.35	-275.5 [10]	18.85
18	-392.68	-427.97	-424.3 [5]	3.67
19	-578.49	-628.74	-632.6 [7]	3.86
20	-230.13	-252.33	-268.5 [13]	16.17
21	-241.87	-265.02	-267.6 [13]	2.58
Среднее абсолютное отклонение				8.74

Т а б л и ц а 3

Энтальпии образования производных тиафена 22–43 в газовой фазе, рассчитанные методом РМЗ и скорректированные с помощью уравнения (1)

Соединение	Энтальпия образования, кДж/моль		Соединение	Энтальпия образования, кДж/моль	
	$\Delta_f H^{\circ}_{\text{расч}}$	$\Delta_f H^{\circ*}_{\text{расч}}$		$\Delta_f H^{\circ}_{\text{расч}}$	$\Delta_f H^{\circ*}_{\text{расч}}$
22	-271.79	-297.35	33	-633.76	-688.45
23	-297.43	-325.05	34	-651.77	-707.91
24	-305.48	-333.75	35	-670.00	-727.61
25	-303.36	-331.46	36	-695.57	-755.24
26	-285.17	-311.80	37	-94.47	-105.75
27	-282.14	-308.53	38	-125.77	-139.57
28	-316.54	-345.70	39	-128.64	-142.67
29	-333.04	-363.53	40	-163.94	-180.82
30	-339.51	-370.52	41	-197.38	-216.95
31	-325.75	-355.65	42	-236.02	-258.70
32	-356.86	-389.27	43	-267.66	-292.88

метода PM3, что позволяет рекомендовать этот метод для термодинамических расчётов соединений этого класса. Установлено уравнение линейной регрессии, описывающее связь между рассчитанными и экспериментальными значениями теплот образования, позволяющее скорректировать результаты квантово-химических расчетов, максимально приблизив их к экспериментальным значениям. С помощью этого метода рассчитаны энтальпии образования двадцати двух производных тиофена в газовой фазе, которые могут быть полезны при изучении механизмов химических реакций и поиске способов управления ими.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. Джилкрист, *Химия гетероциклических соединений*, Мир, Москва, 1996.
2. M. A. V. Ribeiro da Silva, A. F. L. O. M. Santos, *J. Chem. Thermodyn.*, **40**, 1217 (2008).
3. M. A. V. Ribeiro da Silva, A. F. L. O. M. Santos, *J. Chem. Thermodyn.*, **40**, 1309 (2008).
4. W. N. Hubbard, D. W. Scott, F. R. Frow, G. Waddington, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5855 (1955).
5. M. A. V. Ribeiro da Silva, A. F. L. O. M. Santos, *J. Chem. Thermodyn.*, **40**, 1451 (2008).
6. M. A. V. Ribeiro da Silva, A. F. L. O. M. Santos, *J. Chem. Thermodyn.*, **40**, 917 (2008).
7. M. V. Roux, M. Temprado, P. Jiménez, C. Foces-Foces, R. Notario, S. P. Verevkin, J. F. Liebman, *J. Phys. Chem., A*, **110**, 12477 (2006).
8. J. B. Pedley, *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds; TRC Data Series*; Thermodynamics Research Center: College Station, Texas, 1994, vol. 1.
9. M. A. V. Ribeiro da Silva, L. M. P. F. Amaral, *J. Chem. Thermodyn.*, **41**, 26 (2009).
10. M. Temprado, M. V. Roux, P. Jiménez, C. Foces-Foces, R. Notario, *J. Phys. Chem., A*, **112**, 10378 (2008).
11. M. Temprado, M. V. Roux, P. Jiménez, J. Z. Dávalos, R. Notario, *J. Phys. Chem., A*, **106**, 11173 (2002).
12. G. Waddington, J. W. Knowlton, D. W. Scott, G. D. Oliver, S. S. Todd, W. N. Hubbard, J. C. Smith, H. M. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 797 (1949).
13. M. V. Roux, M. Temprado, R. Notario, J. S. Chickos, A. F. L. O. M. Santos, M. A. V. Ribeiro da Silva, *J. Phys. Chem., A*, **111**, 5280 (2007).
14. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, *Корреляционный анализ в органической химии*, Изд-во Рост. ун-та, Ростов-на-Дону, 1966, с. 19.

Волгоградский государственный
технический университет,
Волгоград 400131, Россия
e-mail: zea@vstu.ru

Поступило 05.02.2010