

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭНЕРГИЙ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗЕЙ

¹Репин А.А., ¹Лебедев А.В., ¹Орлов Ю.Д.

¹ ГОУ ВПО «Тверской государственный университет», г.Тверь

andreyrepin@live.ru

В докладе представлена база данных термодинамических характеристик органических соединений, на основе которой строится автоматизация расчетных методов предсказания энтальпий образования и энергий диссоциации связей. Дополнение базы данных модулями расчетного прогнозирования отсутствующих в ней величин дает более мощный инструмент получения количественной информации по энтальпиям образования органических соединений и энергиям диссоциации связей в них.

Современное развитие технологических процессов, фундаментальных и прикладных исследований в отраслях энергетики, химической технологии, медицине, экологии невозможно без обеспечения количественной информацией о свойствах отдельных веществ и композиций. Для детального исследования и оптимизации технологических процессов, и осуществления целенаправленного синтеза веществ, обладающих заданными свойствами необходима информация об их энергетике. Она может быть получена путем термохимических расчетов на основании количественных данных об энтальпийных характеристиках веществ (продуктов и реагентов). Это дает возможность решения ряда важных задач в рамках глобальных проблем: энергетики, экологического мониторинга, здравоохранения, химического производства.

Создание баз данных, включающих в себя модули автоматизированного расчетного прогнозирования отсутствующих величин, является актуальной задачей в области информатизации научных исследований. В настоящей работе приводятся способы решения этой задачи для базы термодинамических характеристик органических соединений.

Существующие базы термодинамических данных предоставляют имеющую в них количественную информацию о свойствах индивидуальных веществ и композиций. В случае не нахождения численного значения искомой характеристики или необходимого вещества выдается сообщение об отсутствии данной информации. В этом случае технологу или ученому-химику необходимо искать другие источники численных данных. Либо ждать результатов эксперимента, либо осваивать новые методы расчета. Решение этой задачи экспериментальным путем требует проведения прецизионных исследований. Для их выполнения требуются большие финансовые и временные затраты. Синтез исследуемого вещества в большинстве случаев также представляет не менее сложную и дорогостоящую задачу, а зачастую и не возможен (например, ввиду ограничений по стабильности или токсичности веществ). Все это влечет за собой большие траты времени и сил. Решение данной проблемы видится в оснащении существующих баз данных автоматизированными средствами предсказания значений необходимой характеристики, анализа хранимой и вводимой в базу данных информации. Базируясь на этой идее, мы предлагаем концепцию базы термодинамических данных нового поколения. Суть ее состоит в оснащении базы данных средствами расчетного предсказания значения необходимой характеристики в случае ее отсутствия в фонде экспериментальных данных.

Для многих классов органических соединений уже накоплен значительный объем информации. Для них значения многих термодинамических характеристик новых соединений можно получить, используя методы расчетного прогнозирования. В свете вышесказанного, большое значение приобретают задачи развития этих методов,

направленные на их автоматизацию. Это открывает возможности для их использования в базах данных.

Использование этих расчетных методов осуществляется по нижеуказанному сценарию. Если при выполнении запроса в базе экспериментальных данных не находится искомая величина, либо необходимо вещество, пользователю предлагается возможность ввести структурное представление нужного вещества для автоматического проведения расчетного предсказания этой характеристики. После чего выдается необходимое значение, полученное в результате расчета, или сообщение об отсутствии параметров требуемых для расчета. Это дает возможность пользователю, не являющемуся специалистом в расчетных методах, получить требуемое значение, не затрачивая при этом ни много времени, ни сил.

В качестве расчетного метода нами был выбран аддитивно-групповой. Он наиболее глубоко проработанный на количественном материале и реализованный для наиболее широкого класса органических соединений [1, 2]. Аддитивно-групповой метод расчета основан на аддитивности вкладов (инкрементов) A_i структурных фрагментов (групп атомов). При этом величина экстенсивного свойства (например, энтальпии образования ΔH_f^0) интересующей молекулы складывается из величин инкрементов структурных групп ее составляющих. Нами использовано определение структурных групп в молекулах по Бенсону, когда структурной группой считается многовалентный атом вместе с его одновалентными лигандами. При этом вклады групп различаются в зависимости от ближайшего окружения, т. е. от вида состояния соседних многовалентных атомов. Помимо собственно вкладов A_i вводятся так называемые поправки на отклонения от аддитивности: парные невалентные взаимодействия отдаленных групп (атомов) стерической или электростатической природы $\Delta_{l,k}(A_l \leftrightarrow A_m)$, напряжения циклов в циклических соединениях E_c , энергия сопряжения свободной валентности с π -электронами в сопряженных радикалах E_s . Для радикалов отдельно выделяют вклады, вносимые радикальными центрами B_j^\bullet (группа, содержащая свободные валентности), и учитывают зависимость вкладов от местоположения группы, определяемого по количеству химических связей между центральным атомом группы и радикальным центром. Разделяют радикальные $\{A_r\}_R$ и молекулярные $\{A_i\}_M$ вклады. С учетом этого можно записать следующее общее выражение для расчета ΔH_f^0 в рамках групповой модели.

$$\Delta H_f^0 = \sum_j B_j^\bullet + \sum_i \{A_i\}_M + \sum_r \{A_r\}_R + \sum_{l,m} \Delta_{l,k}(A_l \leftrightarrow A_m) + E_c + E_s \quad (1)$$

Опираясь на количественные данные энтальпий образования органических молекул и радикалов можно рассчитывать энергии диссоциации химических связей. Исходя из традиционного определения энергии диссоциации связи,

$$D(R_1-R_2) = \Delta H_f^0(R_1^\bullet) + \Delta H_f^0(R_2^\bullet) - \Delta H_f^0(R_1R_2) \quad (2)$$

как энтальпии реакции



ее расчетное прогнозирование строится на нахождении энтальпий образования ΔH_f^0 продуктов и реагентов. В свою очередь, величины ΔH_f^0 находятся в базе данных, а при их отсутствии рассчитываются в рамках аддитивно-группового подхода.

Автоматизация представленных подходов расчетного прогнозирования описана в [3].

Разработка программного комплекса для предсказания энтальпий образования и энергий диссоциации химических связей органических соединений является первым и значительным шагом в реализации данной концепции развития электронных баз термодинамических данных. К тому же эти задачи взаимосвязаны, так как для реализации аддитивно-группового

подхода необходима база количественных данных по вкладам структурных групп. Тем более, нахождение новых значений вкладов напрямую зависит от наполнения базы экспериментальных термодинамических данных.

Нами разработана электронная база данных термодинамических характеристик органических соединений. Ее общая схема приведена на Рис.1.

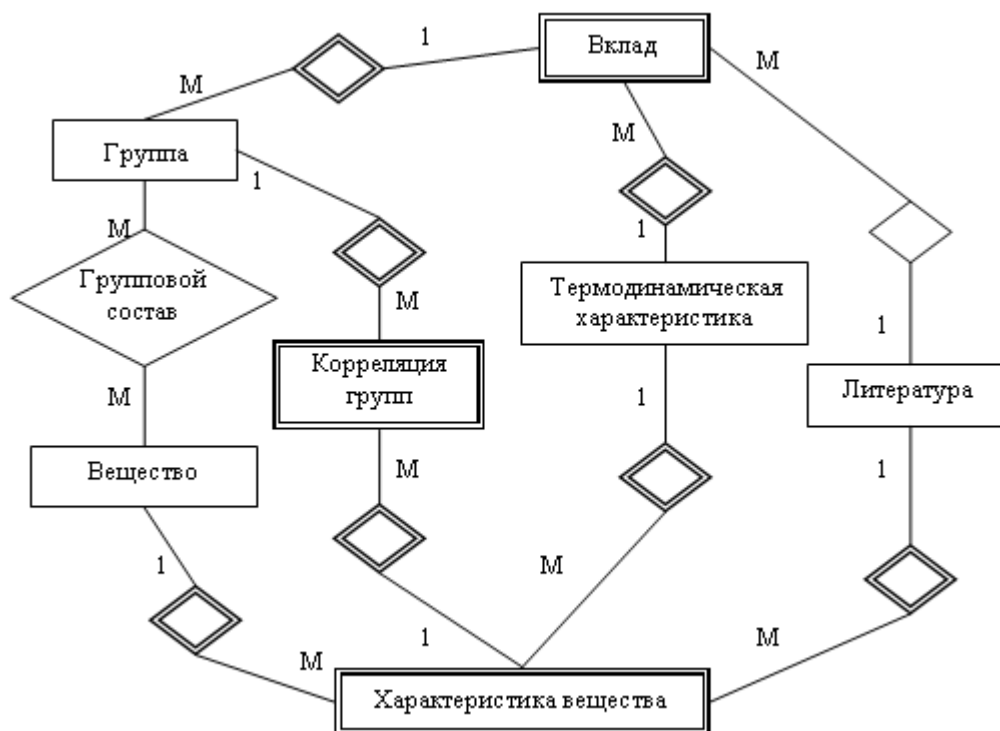


Рис.1. Общая схема базы данных термодинамических характеристик органических соединений

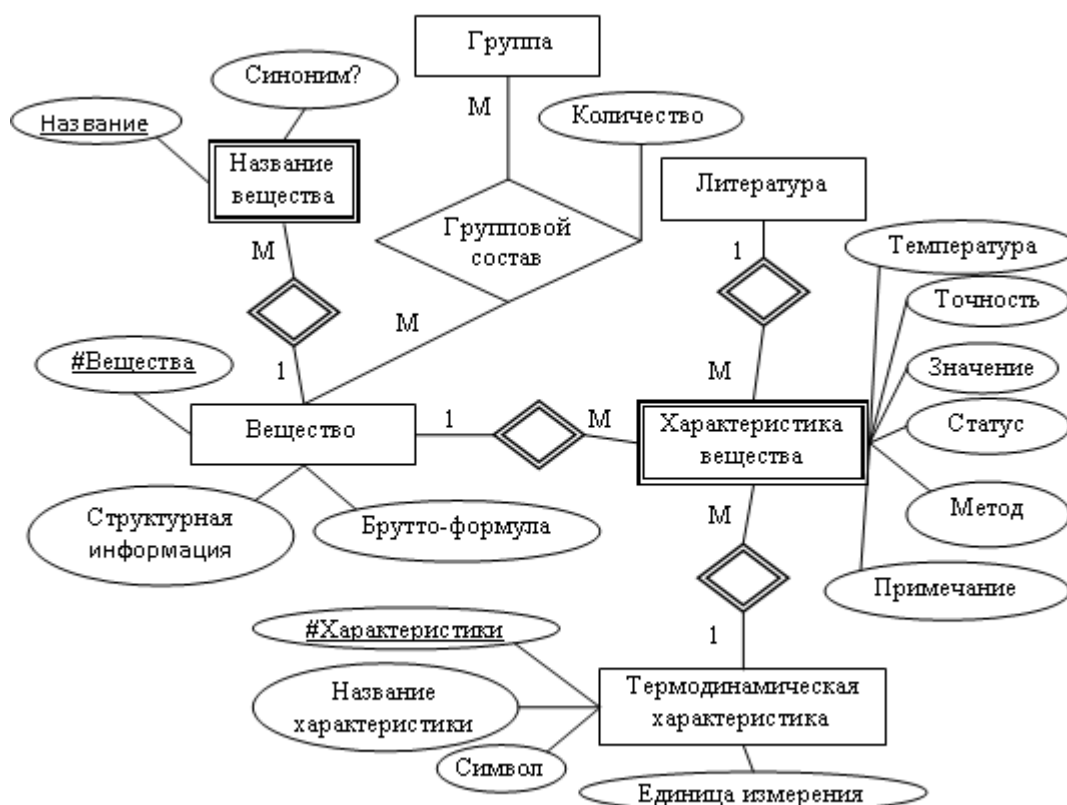


Рис.2. RE-диаграмма блока термодинамических данных



Рис.3. RE-диаграмма блока библиографических данных

В ней можно выделить три составляющие. Это непосредственно термодинамические данные для органических молекул и интермедиатов (Рис.2), библиографическая информация (Рис.3) и данные, обеспечивающие функционирование расчетных методов на базе аддитивно-группового подхода (Рис.4).

При анализе данных по библиографической информации (Рис.3), поиск осуществляется по фамилии любого из авторов, названию монографии, статьи или тезисов, названию журнала, году издания.

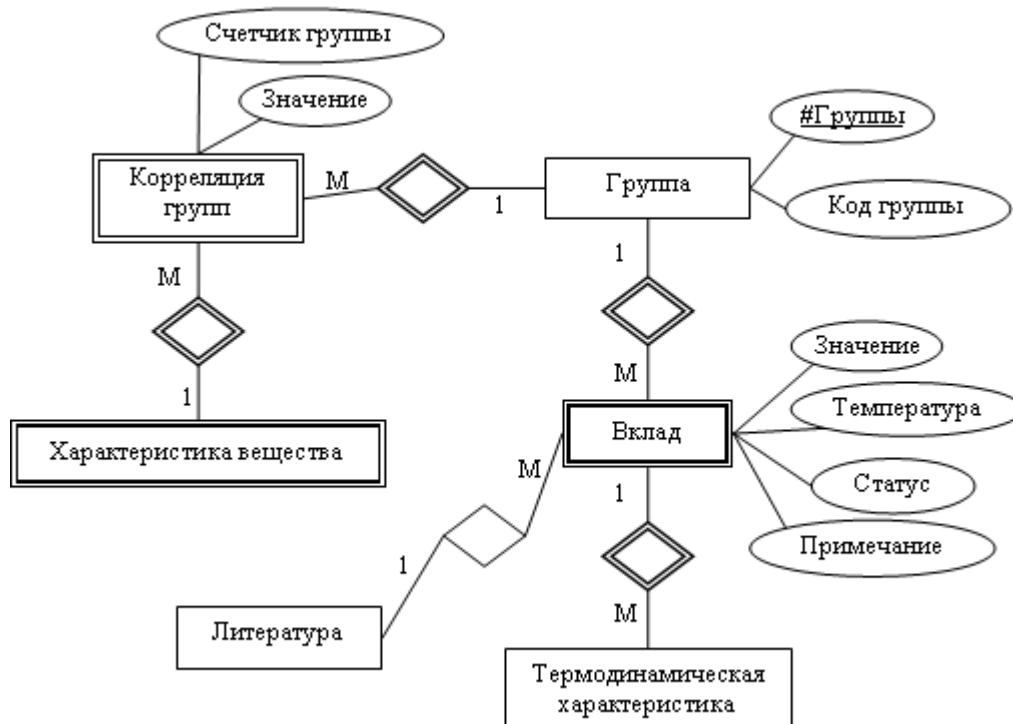


Рис.4. RE-диаграмма блока структурных групп

Последняя составляющая базы данных (Рис.4) содержит и выдает значения вкладов (инкрементов) для расчетного предсказания термодинамических характеристик органических соединений в рамках аддитивно-группового метода.

Рассмотрим блок термодинамических данных (Рис.2). Его структура позволяет осуществлять поиск не только по номенклатурному названию или синониму, брутто-формуле, но и по структурной информации, которая позволяет однозначно идентифицировать органическое соединение. Это позволяет искать необходимое вещество по структурной формуле, введенной через графический редактор, а также автоматически рассчитывать энергии диссоциации связей. Помимо этого, использование этой базы данных позволяет в дальнейшем развивать автоматизацию и других подходов расчетного прогнозирования энтальпий образования органических соединений. На данном этапе нами ведется работа по автоматизации метода макроинкрементирования.

Литература

1. *Benson S.W.* // *Thermochemical Kinetic*. 2 nd ed. N.-Y.: Wiley. 1976.
2. *Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш.* // *Термохимия органических свободных радикалов*. М.: Наука. 2001. – 304 с., ил.
3. *Ретин А.А.* // *Математические модели и программный комплекс предсказания энергетических характеристик органических соединений и процессов их радикального распада*. - Диссертация канд. физ.-мат. наук. Тверь, 2004.