

Веб база данных по энергиям диссоциации связей органических соединений

В.Е. Туманов¹, А.И. Прохоров²

¹ Ногинский филиал ГБПОУ МО «Московский областной медицинский колледж № 3», г. Ногинск, tve@icp.ac.ru

² Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка, aipro@icp.ac.ru

Аннотация. В статье представлен научный сервис в сети интернет «база данных по энергиям диссоциации связей органических соединений». Настоящая веб база данных содержит экспериментальные значения энергий диссоциации гомолитических связей. Сервис предназначен для использования широким кругом химиков теоретиков и практиков в свободном доступе в сети Интернет. В работе приведен краткий обзор литературных источников значений энергии диссоциации связей органических молекул, которые вычисляются теоретически, измеряются экспериментально и оцениваются по кинетическим и термодинамическим экспериментальным данным. Приведены описания источников экспериментальных данных, классов органических соединений и методов расчета. Приведена логическая структура базы данных и дано описание основных полей ее таблиц. Представлена архитектура веб базы данных. Представлена главная поисковая форма интерфейса базы данных и приведены примеры результатов поиска для конкретного органического соединения и по фрагменту химической формулы. Для большинства соединений приводятся значения энергии диссоциации связи при температуре 298,15 К, которая обычно отсутствует в большинстве источников (учет температурных корреляций). В настоящее время ведутся работы по анализу опубликованных данных с учетом энтропийных эффектов.

Ключевые слова: органические соединения, энергия диссоциации связи, база данных, интернет.

Web database on bond dissociation energies of organic compounds

V.E. Tumanov¹, A.I. Prokhrov²

¹ *Noginsky branch of GBPOU MO "Moscow Regional Medical College № 3", Noginsk*

Abstract. The article presents a scientific service on the Internet "Bond Dissociation Energies of Organic Compounds Database". This web database contains experimental values of dissociation energies of homolytic bonds. The service is intended for use by a wide range of chemists, theorists and practitioners in the open access on the Internet. The paper provides a brief overview of the literature sources of the dissociation energies of bonds of organic molecules, which are calculated theoretically, measured experimentally and estimated from kinetic and thermochemical experimental data. Descriptions of experimental data sources, classes of organic compounds and calculation methods are given. The logical structure of the database and the description of the main fields of its tables are given. The architecture of the web database is presented. The main search form of the database interface is presented and examples of search results for a specific organic compound and a fragment of a chemical formula are given. For most compounds, the values of the bond dissociation energy are given at a temperature of 298.15 K, which is usually absent in most sources (taking into account temperature correlations). Currently, work is underway to analyze the published data taking into account the entropy effects.

Keywords: organic compounds, bond dissociation energy, database, internet.

Введение

Использование интернет технологий привело к созданию большого количества электронных ресурсов по термодинамике и термохимии, которые включают термохимические данные, в том числе энергии диссоциации связей (bond dissociation energy, BDE) органических молекул [1, 2]. В сети Интернет - это электронные таблицы, файлы, базы данных (БД) и информационные системы. Основное назначение таких ресурсов – термодинамическое моделирование различных физических и химических процессов.

Веб баз термохимических данных, содержащих значения энергии диссоциации связей органических соединений, не так много, что делает разработку и публикацию в сети Интернет таких баз данных актуальной научно-практической задачей.

На Рис. 1 приведены основные источники информации о значениях энергии диссоциации связей в сети Интернет. Веб база данных iBonD (Китай) содержит экспериментальные и теоретические значения энергий диссоциации гомолитических и гетеролитических связей. База данных ИВТАНТЕРМО (Россия) в веб редакции «Термические константы веществ» представлена небольшим числом экспериментальных значений. BDE Estimator (США, Великобритания) – веб ресурс для вычисления энергий диссоциации связей химических соединений с использованием квантово-химических методов и машинного обучения. Гомолитические

энергии диссоциации связей небольших молекул собраны в наборе данных BDE-db.

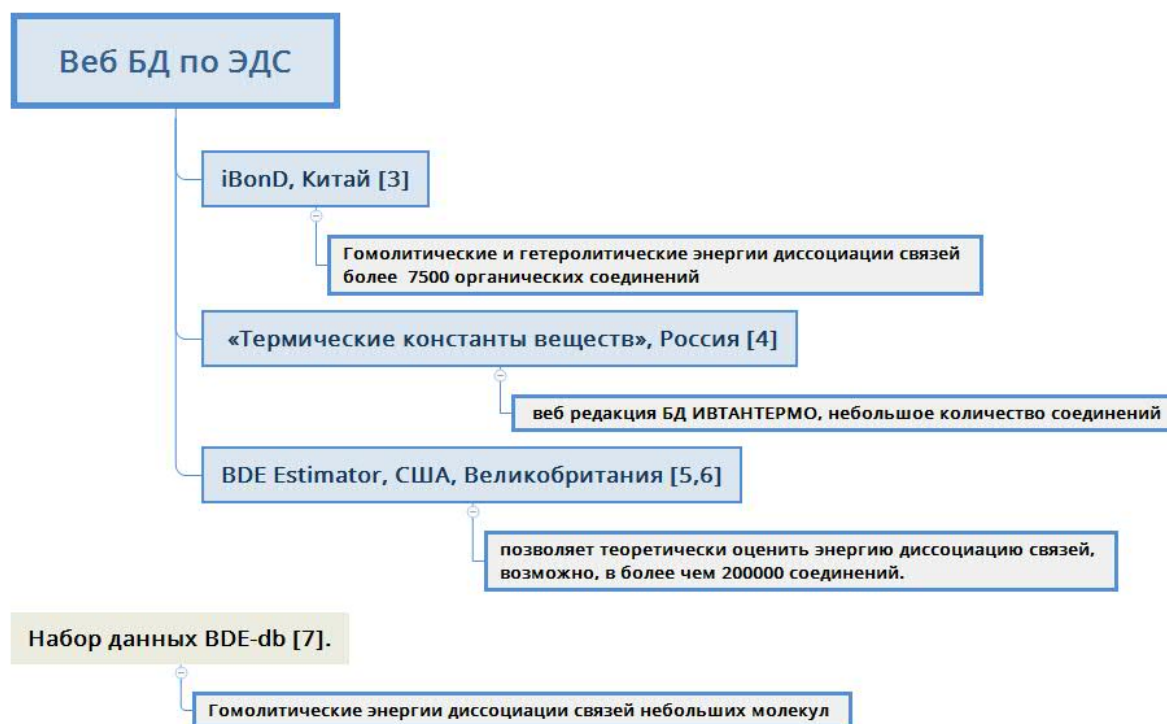


Рис. 1. Веб базы данных по энергиям диссоциации связей органических соединений.

Целью настоящей работы является представление веб базы данных по гомолитическим энергиям диссоциации связей органических соединений [8]. Значения энергии диссоциации связей вычислены по экспериментальным термодинамическим и кинетическим данным радикальных реакций в жидкой и газовой фазе.

1. Веб база данных и ее структура

Энергия диссоциации связи является одной из фундаментальных характеристик органической молекулы. Она играет важную роль в оценке реакционной способности молекулы в химических превращениях, ее значения могут быть вычислены теоретически, измерены экспериментально и оценены по кинетическим и термодинамическим экспериментальным данным. Экспериментальные данные по энергиям диссоциации связи собраны в справочниках [9, 10] и обзорах [11 – 13].

На Рис. 2 представлено технологическое решение по реализации веб базы данных по энергиям диссоциации связей, выполненное в ИПХФ РАН.

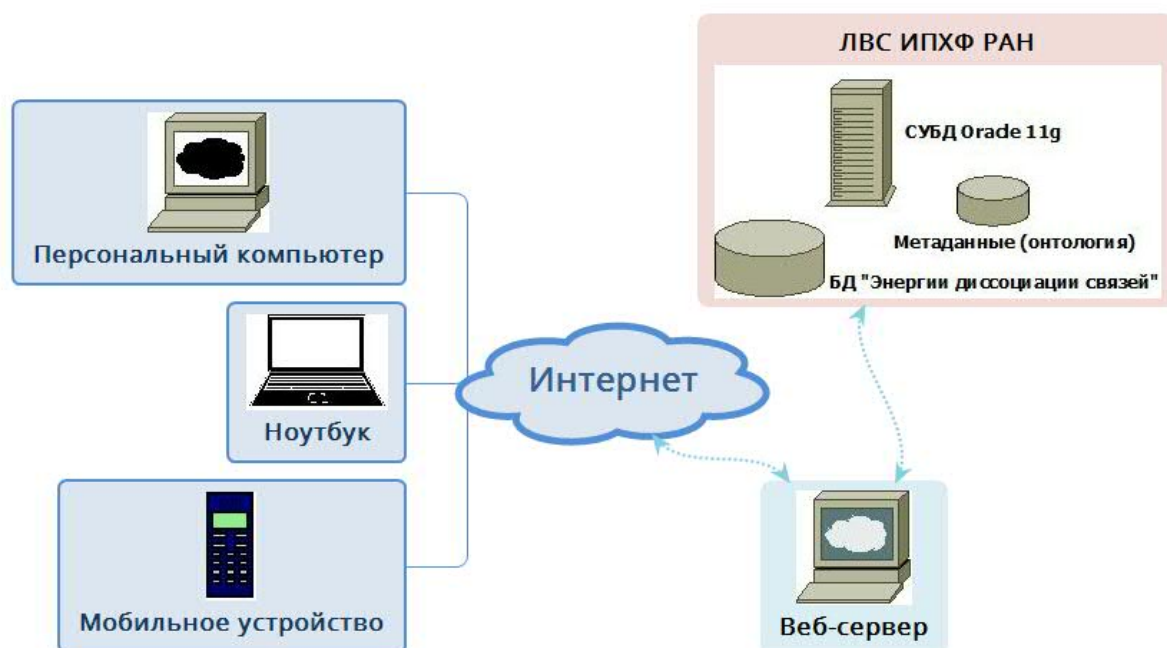


Рис. 2. Веб база данных "Энергии диссоциации связей органических соединений"

База данных реализована средствами СУБД Oracle 11g на выделенном сервере локальной вычислительной сети ИПХФ РАН. Веб-приложение разработано на основе ASP технологии.

Логическая структура базы данных (без таблиц технической информации) приведена на Рис. 3. Описание полей таблиц дано в Таблице 1. Таблицы базы данных содержат информацию об идентификации молекулы, экспериментальные или полученные после обработки экспериментальных кинетических данных значения энергии диссоциации связей в молекуле, литературный источник для каждой связи, метод измерения или оценки, классификатор органических соединений, а также техническую информацию.

Таблицы технической информации содержат наборы данных, необходимые для пересчета значений энергий диссоциации связей в случаях обоснованного изменения (уточнения) этих значений для опорных соединений. Например, для тиофенола долгое время рекомендуемым значением энергии диссоциации S-H связи считалось значение равное 330 кДж/моль, в настоящее время это значение равно 349,0 кДж/моль [9].

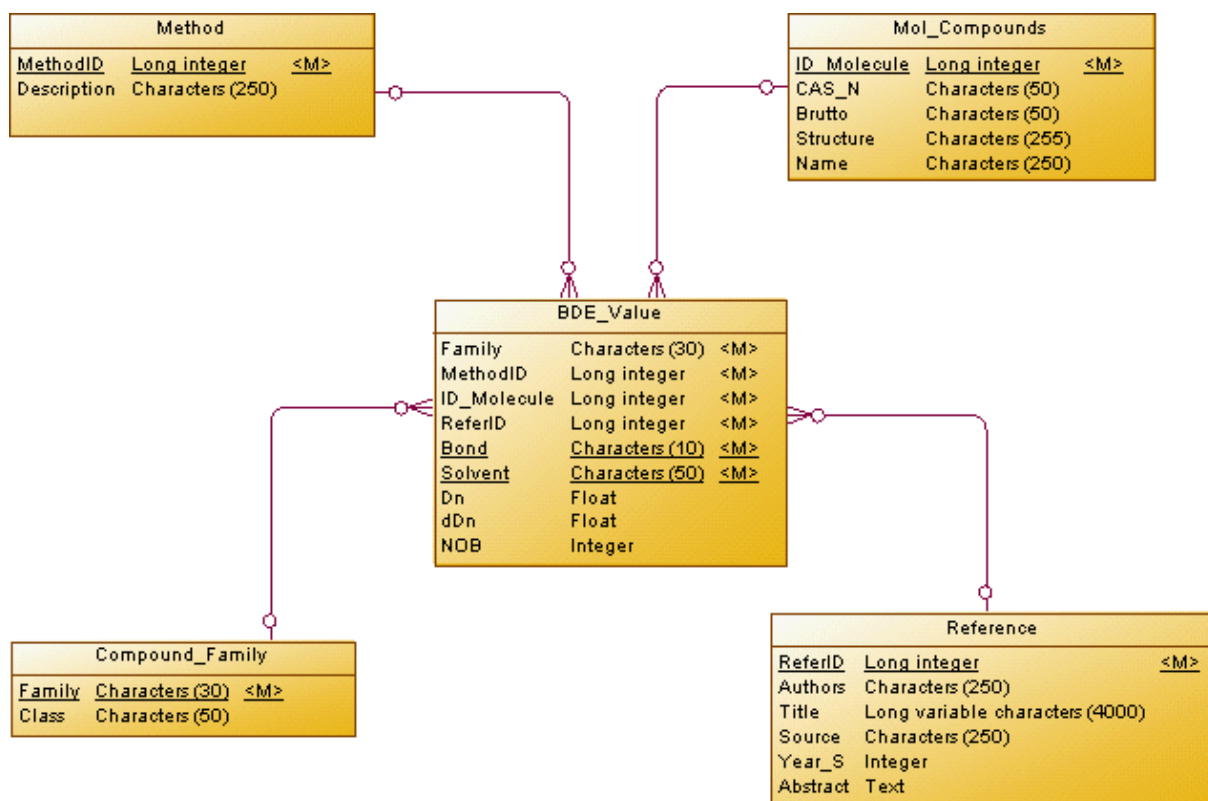


Рис. 3. Логическая структура (схема «звезда») веб базы данных по энергиям диссоциации органических соединений.

Таблица 1. Поля таблиц базы данных по энергиям диссоциации связей органических молекул.

Поле	Описание поля
Измерение <i>Mol_Compounds</i> - содержит перечень реагентов молекул	
ID_Molecule	Идентификатор молекулы
CAS_N	Регистрационный номер молекулы
Brutto	Атомарная формула молекулы
Structure	Полулинейная структурная формула
Name	Наименование молекулы
Измерение <i>Compound_Family</i> - содержит классификацию органических молекул	
Family	Класс молекул
SubFamily	Подкласс молекул
Измерение <i>Method</i> — содержит описание методов определения энергии диссоциации связи	
MethodID	Идентификатор метода измерения или оценки
Description	Описание метода
Таблица фактов <i>BDE_value</i> содержит данные об энергии диссоциации связи	
ID_Molecule	Идентификатор молекулы

Bond	Тип связи
Family	Класс молекул
ReferID	Идентификатор первоисточника
MethodID	Идентификатор метода измерения или оценки
Dn	Значение энергии диссоциации связи
dDn	Величина погрешности
NOB	Число связей данного типа в молекуле

Каждая молекула отнесена к определенному классу органических соединений, а для некоторых классов и определенному подклассу. Так для углеводородов определены подклассы n-Alkanes, t-Alkanes, q-Alkanes и Cycloalkanes. Принятая в базе данных классификация органических соединений близка к используемой классификации в [9,14].

2. Источники данных, классы органических соединений и методы расчета

Источниками экспериментальных данных являются научные публикации по кинетике реакций радикального отрыва в жидкой и газовой фазе, термического радикального распада и констант равновесия бимолекулярных радикальных реакций. Отобран небольшой набор экспериментальных термодимических данных в качестве реперных (Табл. 2, фрагмент).

Таблица 2. Значения энергии диссоциации связей реперных соединений.

Соединение	Связь	Энергия диссоциации связи, кДж/моль
CH ₄	C-H	440.0±1.1 [9]
RCH ₃	C-H	422.0±2.1 [9]
Me ₃ CH	C-H	400±2.9 [9]
PhH	C-H	474.0±4.0 [9]
PhC•H ₃	C-H	375±4.0 [9]
Вторичные алкилпероксиды	O-H	365.5 [9]
Третичные алкилпероксиды .	O-H	358.6 [9]
....		

В базе данных представлены значения энергий диссоциации C-H, O-H, N-H, O-O, C-O, S-H, C-S, S-S, C-I, C-Cl, C-Br, C-F связи органических соединений.

Основными методами расчета является метод пересекающихся парабол [15], а также законы Гесса и Киргоффа [16].

В базу данных включены экспериментальные значения энергий диссоциации связей органических соединений, полученные методами, приведенными на Рис. 4. Для метода МІР энергии диссоциации связей вычислялись при той температуре, которая была в эксперименте, после чего значение приводилось к температуре 298,15 К. Важно отметить, что, если энтропийный эффект для некоторых классов органических соединений является незначительным [13], то, например, для тиофенолов он имеет существенное значение даже в небольшом интервале температур.

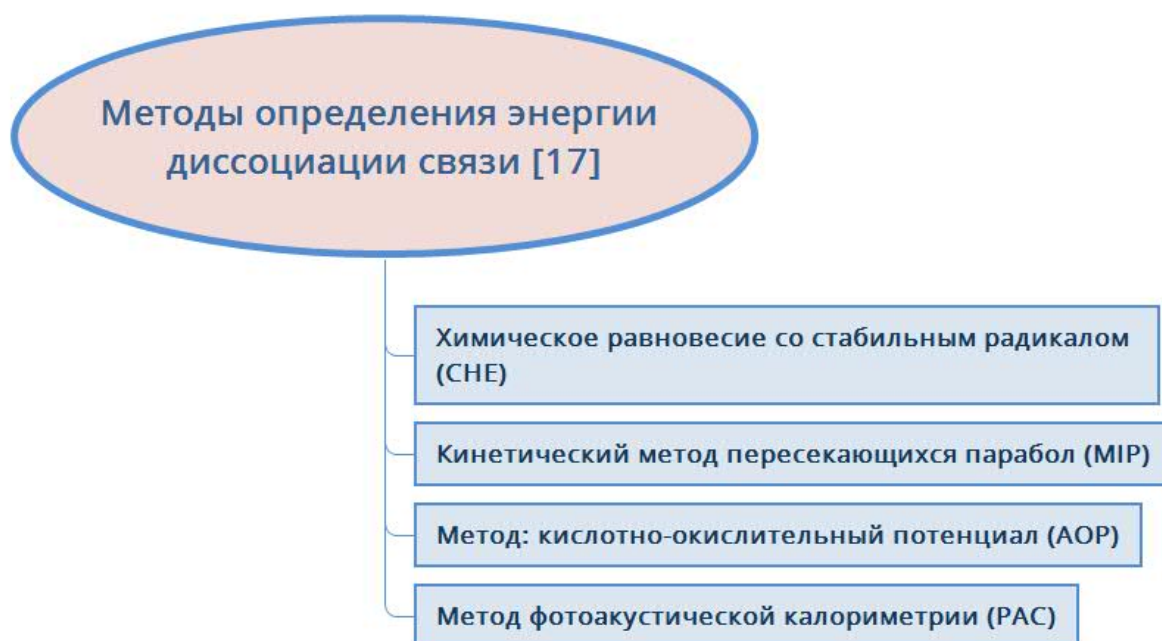


Рис. 4. Методы определения энергии диссоциации связи.

3.Интерфейс базы данных

На Рис. 5 показана главная электронная форма для организации поиска в базе данных. Она состоит из двух окон: первое представляет поисковое дерево для выбора органической молекулы, второе – поисковое окно по полям, идентифицирующим молекулу.

На Рис. 6 показан результат поиска с выбором по дереву соединений ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, пропиловый спирт). На Рис. 7 показан запрос на поиск соединений по фрагменту химической формулы (C_1H_4), а на Рис. 8 приведен результат выполнения запроса.

Форма поиска будет расширена, в частности, добавлена возможность поиска по методу измерения.

Tree of compounds by type

- CHN Compounds
- CHNO Compounds
- CHNS Compounds
- CHO Compounds
- CHOP Compounds
- CHP Compounds
- CHS Compounds
- CHSi Compounds
- Elementorganics
- Halogens
- Hydrocarbons
- Molecules_2
- Small Molecules

Database "Bond Dissociation Energies of organic compounds"

[Main page](#) | [Back](#)

– Quick Search Form –

CAS Registry Number:

Bond Type(C-H, O-H,...):

Atomic Formula:

with Fragment:


Рис. 5. Главная электронная форма базы данных по энергиям диссоциации связей органических молекул.

INSTITUTE OF PROBLEMS OF
CHEMICAL PHYSICS
SCIENCE INTELLIGENCE SYSTEM IN PHYSICAL CHEMISTRY OF RADICAL REACTIONS

Tree of compounds by type

- CHN Compounds
- CHNO Compounds
- CHNS Compounds
- CHO Compounds
- Acids
- Alcohols
 - C1H4O1
 - C1H101F3
 - C2H6O2
 - C2H6O1
 - C3H6O1
 - C3H8O1
 - C3H8O1
 - C4H10O2
 - C4H10O2
 - C4H10O1
 - C4H10O1
 - C4H10O1
 - C4H10O2
 - C4H10O1
 - C4H9Cl1O1
 - C5H12O1
 - C5H12O1
 - C5H12O1

Molecule:

	Name:	1-Propanol
	Formula:	C ₃ H ₈ O ₁
	CAS Registry Number:	71-23-8

Bond dissociation energy:

Semistructural Formula	Bond	Value, kJ/mol	Error, kJ/mol	Reference	Method
CH ₃ CH ₂ C-H ₂ OH	C-H	399.5	5	2005Den/Tum	
CH ₃ CH ₂ CH ₂ O-H	O-H	431.9	0	2005Den/Tum	

References:

2005Den/Tum) Denisov E.T., Tumanov V.E. Estimation of the bond dissociation energies of kinetic characteristics of liquid-phase radical reactions, [Russian Chemical Reviews, 2005, 74\(9\) 825-858](#)

Рис. 6. Результат поиска энергии диссоциации S-H-связи в конкретном соединении по поисковому дереву соединений.

Tree of compounds by type

- CHN Compounds
- CHNO Compounds
- CHNS Compounds
- CHO Compounds
- CHOP Compounds
- CHP Compounds
- CHS Compounds
- CHSi Compounds
- Elementorganics
- Halogens
- Hydrocarbons
- Molecules_2
- Small Molecules

Database "Bond Dissociation Energies of organic compounds"

[Main page](#) | [Back](#)

- Quick Search Form -

 CAS Registry Number:

 Bond Type(C-H, O-H,...):

 Atomic Formula:

 with Fragment:

Рис. 7. Запрос на поиск соединений по фрагменту химической формулы.

Tree of compounds by type

- CHN Compounds
- CHNO Compounds
- CHNS Compounds
- CHO Compounds
- CHOP Compounds
- CHP Compounds
- CHS Compounds
- CHSi Compounds
- Elementorganics
- Halogens
- Hydrocarbons
- Molecules_2
- Small Molecules

Database "Bond Dissociation Energies of organic compounds"

[Main page](#) | [Search](#) | [Back](#)

Search results. 3 matching species were found.

10 records per page

 1. **Methane** (C1H4)

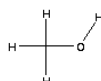
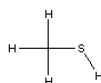
 2. **Methyl alcohol** (C1H4O1)

 3. **Methanethiol; Methyl mercaptan** (C1H4S1)


Рис. 8. Результат выполнения запроса на поиск соединений по фрагменту химической формулы.

Заключение

Представлен научный сервис в сети интернет «база данных по энергиям диссоциации связей органических соединений». Настоящая веб база данных содержит экспериментальные значения энергий диссоциации гомолитических связей. Сервис предназначен для использования широким кругом химиков теоретиков и практиков в свободном доступе в сети Интернет.

Приведен краткий обзор литературных источников значений энергии диссоциации связей органических молекул, которые вычисляются теоретически, измеряются экспериментально и оцениваются по кинетическим и термодинамическим экспериментальным данным. Приведены описания источников экспериментальных данных, классов органических соединений и методов расчета.

Приведена логическая структура базы данных и дано описание основных полей ее таблиц. Представлена архитектура веб базы данных. Представлена главная поисковая форма интерфейса базы данных и приведены примеры результатов поиска для конкретного органического соединения и по фрагменту химической формулы.

Основная часть данных получена из экспериментальных кинетических данных. Для большинства соединений приводятся значения энергии диссоциации связи при температуре 298,15 К, которая обычно отсутствует в большинстве источников (учет температурных корреляций).

Аналоги настоящей базы данных уступают последней в учете температурных корреляций. В настоящее время проводится работа по анализу и экспертизе публикуемых данных с учетом энтропийных эффектов.

Планируется дополнить базу данных информацией о теплоемкости соединений, а также функционалом для расчета значений энергии диссоциации связей на заданную температуру в определенном интервале температур. Функционал интерфейса планируется расширить возможностью поиска с учетом методов определения экспериментальных значений энергий диссоциации связей.

Основная часть работы выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты 15-07-08645-а и 09-07-00297-а.

Литература

1. Thermochemical databases for pure substances and solutions including alloys, oxides, sulfides, ceramics, aqueous, nuclear and inorganic systems. — https://www.crct.polymtl.ca/thermo_databases.html other
2. Термодинамика в сети Интернет. — https://ihed.ras.ru/~thermo/thermo_inet_ru.htm
3. iBonD 2.0 — <http://ibond.nankai.edu.cn/>
4. База данных «Термические константы веществ» [Электронный ресурс] / Иориш В.С. и Юнгман В.С. — <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html>

5. John P.C., Guan Y., Kim Y., Kim S., Paton, R.S. Prediction of organic homolytic bond dissociation enthalpies at near chemical accuracy with sub-second computational cost. // Nat Commun. 2020. V. 11. P. 2328 — <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16201-z>
6. John, P.C., Guan, Y., Kim, Y., Etz, B.D., Kim S., Paton, R.S. Quantum chemical calculations for over 200,000 organic radical species and 40,000 associated closed-shell molecules. // Sci Data 2020. Data 7, 244 — <https://doi.org/10.1038/s41597-020-00588-x>
7. John P. C., Guan Y., Kim Y., Kim S., Paton R.S. BDE-db: A collection of 290,664 Homolytic Bond Dissociation Enthalpies for Small Organic Molecules. figshare. Dataset. — <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.10248932.v1>
8. Database “Bond Dissociation Energies of Organic Compounds”. — <http://lion.icp.ac.ru/>
9. Luo Yu-Ran. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. Boca Raton: CRC Press, 2007. 1655 p. — <https://doi.org/10.1201/9781420007282>
10. Гурвич Л.В. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л.В. Гурвич, Г.В. Караченцев, В.Н. Кондратьев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В. К. Потапов, Ю.С. Ходеев. — М.: Наука, 1974. — 351 с.
11. Денисов Е. Т., Туманов В. Е. Оценка энергий диссоциации связей по кинетическим характеристикам радикальных жидкофазных реакций. // Успехи химии, 2005, Т. 74. № 9. — 905–938 с. — <http://dx.doi.org/10.1070/RC2005v074n09ABEH001177>
12. McMillen J. F., Golden D.M. Hydrocarbon Bond Dissociation Energies. // Ann. Rev. Chem., 1982. V. 33. — 493–532 p. — <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.33.100182.002425>
13. Blanksby S., Ellison G. Bond dissociation energies of organic molecules. // *Accounts of chemical research*. 2003. V. 36. N. 4 — 255-263 p. — <https://doi.org/10.1021/ar020230d>
14. Domalski E.S., Hearing E.D. (1988) Estimation of Thermodynamic Properties of Organic Compounds in the Gas, Liquid, and Solid Phases at 298.15 K. // In: Jochum C., Hicks M.G., Sunkel J. (eds) Physical Property Luo Yu-Ran. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. — Boca Raton: CRC Press, 2007. — 1655 p. — <https://doi.org/10.1201/9781420007282>
15. Денисов Е.Т. Новые эмпирические модели реакций радикального отрыва // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 10. С. 953-971. <http://dx.doi.org/10.1070/RC1997v066n10ABEH000364>
16. Benson, S. W. Thermochemical Kinetics, 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, 1976.

17. Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. Энергии диссоциации N–H-связей в ароматических аминах (обзор) // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 2. 91-109 с. — <https://doi.org/10.7868/S0028242115020070>

References

1. Thermochemical databases for pure substances and solutions including alloys, oxides, sulfides, ceramics, aqueous, nuclear and inorganic systems. — https://www.crct.polymtl.ca/thermo_databases.html other
2. Termodinamika v seti Internet. — https://ihed.ras.ru/~thermo/thermo_inet_ru.htm
3. iBonD 2.0 — <http://ibond.nankai.edu.cn/>
4. Baza dannyh «Termicheskie konstanty veshchestv» [Elektronnyj resurs] / Iorish V.S. i YUngman V.S. — <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html>
5. John P.C., Guan Y., Kim Y., Kim S., Paton, R.S. Prediction of organic homolytic bond dissociation enthalpies at near chemical accuracy with sub-second computational cost. // Nat Commun. 2020. V. 11. P. 2328 — <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16201-z>
6. John, P.C., Guan, Y., Kim, Y., Etz, B.D., Kim S., Paton, R.S. Quantum chemical calculations for over 200,000 organic radical species and 40,000 associated closed-shell molecules. // Sci Data 2020. Data 7, 244 — <https://doi.org/10.1038/s41597-020-00588-x>
7. John P. C., Guan Y., Kim Y., Kim S., Paton R.S. BDE-db: A collection of 290,664 Homolytic Bond Dissociation Enthalpies for Small Organic Molecules. figshare. Dataset. — <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.10248932.v1>
8. Database “Bond Dissociation Energies of Organic Compounds”. — <http://lion.icp.ac.ru/>
9. Luo Yu-Ran. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. Boca Raton: CRC Press, 2007. 1655 p. — <https://doi.org/10.1201/9781420007282>
10. Gurvich L.V. Energii razryva himicheskikh svyazej. Potencialy ionizacii i srodstvo k elektronu / L.V. Gurvich, G.V. Karachencev, V.N. Kondrat'ev, YU.A. Lebedev, V.A. Medvedev, V. K. Potapov, YU.S. Hodeev. – M.: Nauka, 1974. – 351 s.
11. Denisov E.T., Tumanov V.E. Estimation of the bond dissociation energies from the kinetic characteristics of liquid-phase radical reactions. // Russian Chemical Reviews. 2005. V. 74. N. 9. – 825–858 p. — <http://dx.doi.org/10.1070/RC2005v074n09ABEH001177>
12. McMillen J. F., Golden D.M. Hydrocarbon Bond Dissociation Energies. // Ann. Rev. Chem., 1982. V. 33. – 493–532 p. — <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.33.100182.002425>

13. Blanksby S., Ellison G. Bond dissociation energies of organic molecules. // *Accounts of chemical research*. 2003. V. 36. N. 4 – 255-263 p. – <https://doi.org/10.1021/ar020230d>
14. Domalski E.S., Hearing E.D. (1988) Estimation of Thermodynamic Properties of Organic Compounds in the Gas, Liquid, and Solid Phases at 298.15 K. // In: Jochum C., Hicks M.G., Sunkel J. (eds) *Physical Property Luo Yu-Ran. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 1655 p. – <https://doi.org/10.1201/9781420007282>
15. Denisov E. T. New empirical models of radical abstraction reactions. // *Russ. Chem. Rev.* 1997, V. 66. N. 10. — 859–876 p. — <http://dx.doi.org/10.1070/RC1997v066n10ABEH000364>
16. Benson, S. W. *Thermochemical Kinetics*, 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, 1976.
17. Denisov E. T., Denisova T. G. Dissociation Energies of N—H Bonds in Aromatic Amines (review). // *Petroleum Chemistry*. 2015. V. 55. N. 2. — 85-103 p. — <https://doi.org/10.1134/S0965544115020073>