

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 544.18

### **ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ РАДИКАЛОВ ВИНИЛОВОГО СПИРТА**

**И.А. Петров, Ю.Д. Орлов**

Тверской государственной университет,  
*кафедра общей физики*

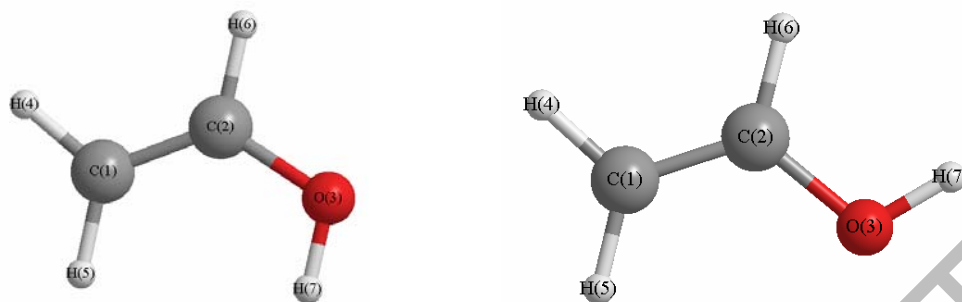
Методом DFT B3LYP/6-311G++(3df, 3p) рассчитаны геометрические, спектральные и энергетические свойства радикалов С\*НСОН, СН<sub>2</sub>С\*ОН, СН<sub>2</sub>СНО\*.

Большинство химических реакций протекают с участием свободных радикалов. Рассмотрению всевозможных аспектов химии радикалов посвящено множество различных публикаций. При этом недостаточное внимание уделяется исследованиям структурной изомерии и свойств радикалов-изомеров. Поэтому до настоящего времени недостаточно изученными остаются относительно простые соединения [1]. Радикалы, производные винилового спирта, участвуют в процессах низкотемпературного горения и реакциях фотохимического окисления в атмосфере. Они представляют интерес как для ученых-экологов, так и для астрономов, занимающихся исследованием органических соединений в межзвездном пространстве.

Целью данной работы является исследование структуры и свойств изомерных радикалов винилового спирта (С<sub>2</sub>Н<sub>3</sub>О)\* с помощью современных расчетных методов квантовой химии. Все вычисления проведены методом функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP и базиса 6-311G++(3df, 3p). Вычисления выполнены по программе GAUSSIAN 98 W (версия A.11.4) [2].

Оптимизированные (полученные из расчетов) структуры конформеров исходной молекулы винилового спирта СН<sub>2</sub>СНОН, а также радикалов С\*НСОН (обнаружены 4 устойчивые конформации), СН<sub>2</sub>С\*ОН и СН<sub>2</sub>СНО\* изображены на рис. 1–3. Все конформации принадлежат точечной группе симметрии C<sub>s</sub>. Значения геометрических параметров указанных радикалов приведены в табл. 1 и 2.

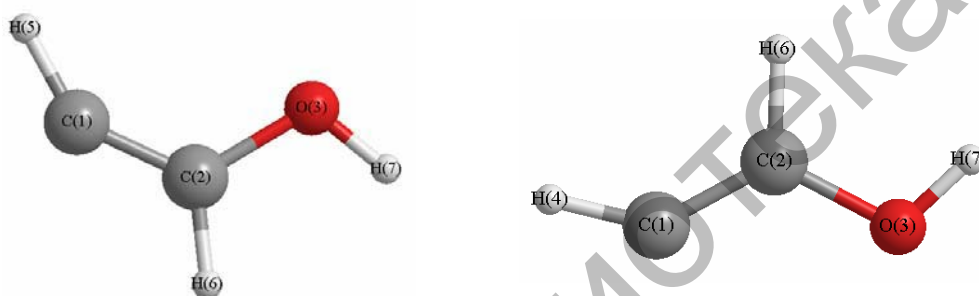
Также были произведены расчеты потенциальных функций внутреннего вращения в радикалах С\*НСОН и СН<sub>2</sub>С\*ОН вокруг связи С–О (рис. 4); высоты барьеров относительно связи С–О оказались равными 18,8 кДж/моль и 12,8 кДж/моль соответственно. Найденные аналогично величины барьеров для С–С связей равны 48,4 кДж/моль в С\*НСОН, 131,4 кДж/моль в СН<sub>2</sub>С\*ОН и 48,3 кДж/моль в СН<sub>2</sub>СНО\*. Полученные значения коррелируют с рассчитанными в рамках теории «Атомов в молекулах» [3] порядками связей С–С в радикалах С\*НСОН, СН<sub>2</sub>С\*ОН и СН<sub>2</sub>СНО\*, которые равны 2.0, 1.9 и 1.3 соответственно.



*a*

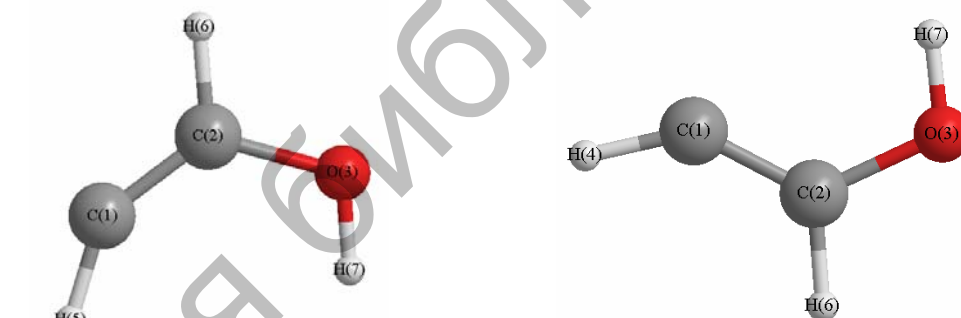
*б*

Рис. 1. Конформации молекулы винилового спирта ( $\text{CH}_2\text{CHOH}$ )



*a*

*б*



*в*

*г*

Рис. 2. Конформации радикала ( $\text{C}^*\text{HCHOH}$ )



$\text{CH}_2\text{C}^*\text{OH}$

$\text{CH}_2\text{CHO}^*$

Рис. 3. Радикалы  $\text{CH}_2\text{C}^*\text{OH}$  и  $\text{CH}_2\text{CHO}^*$

Для рассмотренных радикалов выполнен расчет колебательных спектров и проведено масштабирование полученных значений частот. На основе полученных данных выполнен расчет стандартной энтальпии образования  $\Delta H_f^0(298,15)$  радикалов (табл. 3). Для определения  $\Delta H_f^0(298,15)$  радикалов использован метод расчета через  $\Delta H_f^0(298,15)$  простых веществ. Подробно данная методика изложена в работе [4]. При расчете  $\Delta H_f^0(298,15)$  использованы численные значения величин стандартной энтальпии образования простых веществ, рекомендованные CODATA [7].

В табл. 3 проведено сравнение полученных значений  $\Delta H_f^0(298,15)$  с имеющимися экспериментальными данными [5; 6], а также с величинами [1], рассчитанными по методу изодесмических реакций, который относится к наиболее надежным методам количественной оценки  $\Delta H_f^0(298,15)$  в рамках квантово-химического подхода. Исключая значение  $\Delta H_f^0(298,15)$  радикала  $\text{CH}_2\text{CHO}^*$ , равное 18,4 кДж/моль, данные находятся в хорошем согласии.

Таблица 1. Геометрические параметры радикала  $\text{C}^*\text{HCHOH}$  (Å, град.)

Длины связей	Конф. 1	Конф. 2	Конф. 3	Конф. 4
C1–C2	1,306	1,307	1,307	1,308
C2–O3	1,377	1,375	1,368	1,364
C1–H4				
C1–H5	1,074	1,074	1,073	1,073
C2–H6	1,087	1,084	1,092	1,088
O3–H7	0,961	0,964	0,960	0,964
Плоские углы				
C1–C2–O3	123,99	127,71	124,01	127,22
H4–C1–C2				
H5–C1–C2	143,02	143,47	138,02	139,55
H6–C2–C1	120,74	122,13	120,48	122,01
H7–O3–C2	109,34	109,64	109,47	109,03
Двугранные углы				
H5–C1–C2–H3	0,0	0,0	180,0	180,0
H6–C2–C1–H3	180,0	180,0	180,0	180,0
H7–O3–C2–C1	180,0	0,0	180,0	0,0

Методом QST2 [2] исследованы возможные пути изомеризации (взаимопревращений) рассматриваемых радикалов. Обнаружено 5 переходных состояний (ПС): ПС1, ПС2, ПС3 и ПС4 соответствуют переходам конформеров радикала  $C^*HCHOH$  в  $CH_2C^*OH$ , а ПС5 – переходу  $CH_2C^*OH$  в  $CH_2CHO^*$ . Энергетические уровни переходных состояний изображены на рис. 5. За нулевой уровень взята полная энергия первой конформации радикала  $C^*HCHOH$ .

Таблица 2. Геометрические параметры радикалов  $CH_2C^*OH$  и  $CH_2CHO^*$  (Å, град.)

Длины связей	$CH_2C^*OH$	$CH_2CHO^*$
C1–C2	1,314	1,420
C2–O3	1,331	1,231
C1–H4	1,079	1,082
C1–H5	1,088	1,082
C2–H6		1,104
O3–H7	0,964	
Плоские углы		
C1–C2–O3	131,22	123,14
H4–C1–C2	120,66	121,05
H5–C1–C2	121,00	119,49
H6–C2–C1		116,86
H7–O3–C2	110,58	
Двугранные углы		
H4–C1–C2–H3	171,07	–180,0
H5–C1–C2–H3	–10,1	0,0
H7–O3–C2–C1	142,3	–180,0

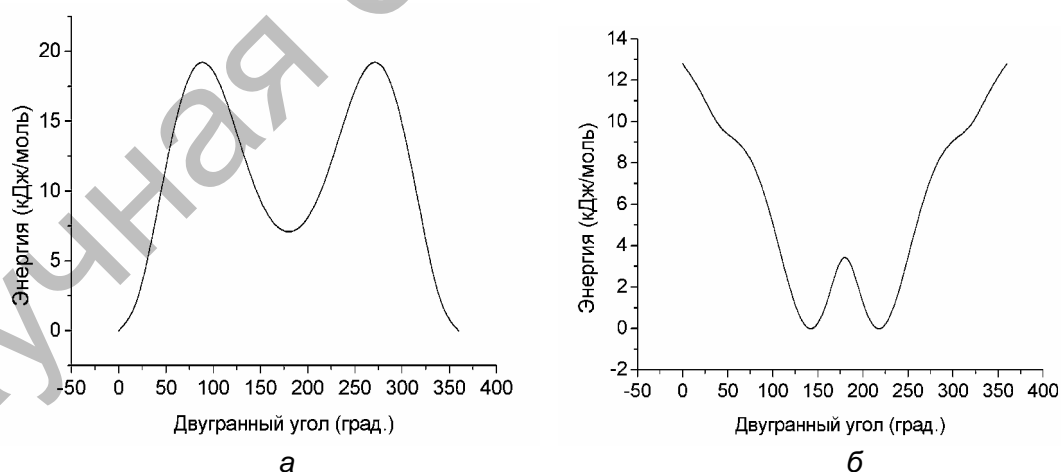


Рис. 4. Потенциальные функции внутреннего вращения радикалов винилового спирта вокруг связей C–O: а –  $C^*HCHOH$ ; б –  $CH_2C^*OH$

Методом AIM (Atoms In Molecules) рассчитано распределение спиновой плотности в рассматриваемых радикалах (табл. 4). У всех конформаций радикала  $C^*HCHOH$  спиновая плотность сконцентрирована на первом атоме углерода, т.е. радикальный центр локализован на этом атоме. Радикальным центром  $CH_2C^*OH$  является атом C2, у  $CH_2CHO^*$  наблюдается делокализация неспаренного электрона от атома кислорода к первому атому углерода.

Таблица 3. Энтальпия атомизации и стандартная энтальпия образования радикалов (кДж/моль)

	$H_{\text{атом}}$	$\Delta H_f^0$			
		расчет	[5]	[6]	[1] (Chol-han Kim)
$C^*HCHOH$	-2211	125,8	125,5±5,0		135,3
$CH_2C^*OH$	-2234	102,3			110,3±2,6
$CH_2CHO^*$	-2333	3,6	1,2	18,4±1,3	

Таблица 4. Распределение спиновой плотности по атомам в радикалах

	$C^*HCHOH$ ОН (1)	$C^*HCHOH$ Н (2)	$C^*HCHOH$ Н (3)	$C^*HCHOH$ Н (4)	$CH_2C^*OH$	$CH_2CHO^*$
C1	-0,9283	-0,9221	-0,9162	-0,9125	0,0069	-0,7097
C2	0,0334	0,0304	0,0355	0,0280	-0,7772	0,0371
O3	-0,0375	-0,0193	-0,0602	-0,0247	-0,1642	-0,3162
H4					-0,0113	-0,0084
H5	-0,0344	-0,0327	-0,0336	-0,0328	-0,0529	-0,0048
H6	-0,0264	-0,0549	-0,0241	-0,0507		0,0020
H7	-0,0069	-0,0016	-0,0014	-0,0073	-0,0012	

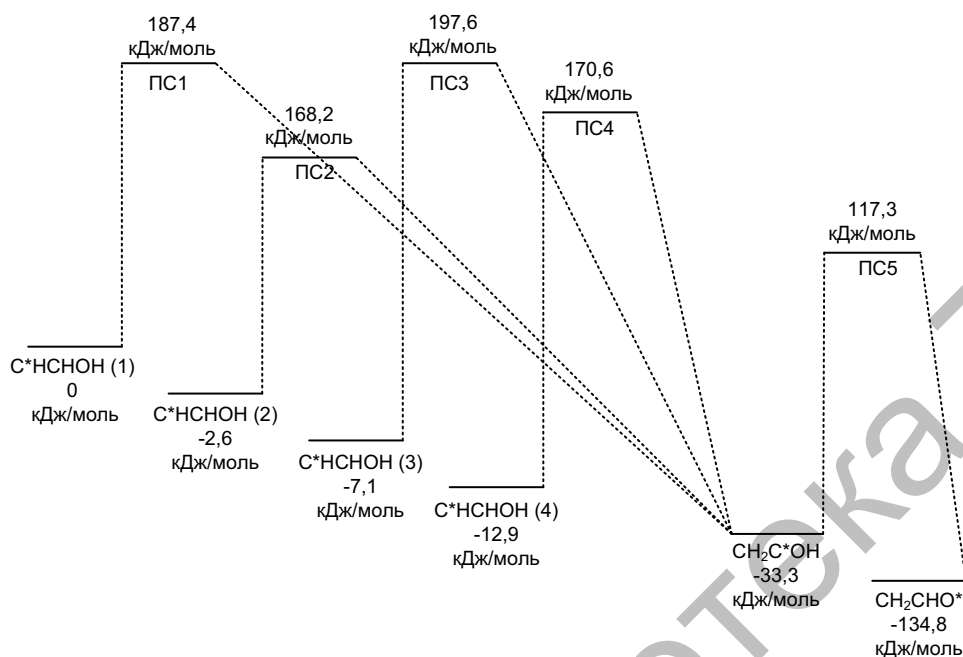


Рис. 5. Диаграмма энергетических уровней радикалов винилового спирта и переходных состояний между ними

Исследована структура и свойства изомерных радикалов винилового спирта. Полученные данные могут быть использованы при количественных оценках характеристик реакционной способности рассмотренных соединений и анализе процессов с их участием.

#### Список литературы

1. Kim Chol-han, Bozzelli Joseph W. Thermodynamic properties (enthalpies, entropies and heat capacities) of vinyl alcohols and ethers, corresponding radicals and values for group additivity //Nat. Inst. Stand. Techn. Conf., Gaithensburg, MD. July 16–20, 2001.
2. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussuan 98 W Revision A.11.4. Al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998. <http://www.gaussian.com>
3. Cioslowski J., Nanayakkara A. and Challacombe M. Rapid evaluation of atomic properties with mixed analytical/numerical integration //Chem. Phys. Lett. 1993. V. 203. P. 137.
4. Туровцев В.В. Расчет колебательных спектров и термодинамических свойств органических соединений двухвалентной серы //Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Тверь: ТвГУ, 2001.
5. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш. Термохимия органических свободных радикалов. М.: Наука, 2001.
6. Luo Yu-Ran. Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds. CRC Press, 2002.
7. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. CODATA Key Values for Thermodynamics. New York: CODATA Committee on Data for Science and Technology, Hemisphere Publishing Corp., 1989 ([www.codata.org/databases/key1.html](http://www.codata.org/databases/key1.html))