

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДОВ ПЕРВИЧНЫХ АМИНОВ И АМИНИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Е.М. Чернова, М.Ю. Орлов, Н.П. Русакова, Ю.Д. Орлов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Электронное строение молекул моноалкиламинов $R-NH_2$ и соответствующих радикалов $R-N^{\bullet}H$ изучено в рамках квантовой теории атомов в молекулах. Представлены значения зарядов и объемов атомных групп. Проведено сравнение влияния на углеводородную цепь функциональных групп, содержащих атомы O-, N-, S-.

Ключевые слова: электронная плотность, QТАИМ, амины, свободные радикалы, индуктивный эффект, шкала электроотрицательностей.

Всестороннее исследование строения соединений необходимо для нахождения взаимосвязей «строение-свойство» [1,2].

Одним из современных методов изучения внутреннего строения молекулы является квантовая теория атомов в молекулах (QТАМ) [3]. В данной теории электронная плотность $\rho(r)$ молекулы может быть разбита на совокупность электронной плотности «топологических» атомов (Ω) - $\rho_{\Omega}(r)$, границы которых определяются условием равенства нулю потока градиента электронной плотности [3]. Таким образом, атом в QТАИМ определяется в реальном 3-х мерном пространстве и для Ω могут быть получены основные свойства: заряд (q), объем (V) и др. Свободные радикалы обладают не только приведёнными выше параметрами, но и долей неспаренного электрона (σ), являющейся разностью плотностей α - и β - электронов ($\sigma = \rho_{\alpha} - \rho_{\beta}$). Величина σ определяет радикальный центр и количественно характеризует такое свойство как «свободная валентность». Данное описание химических соединений позволяет соединить классическую теорию строения и квантовую механику молекул на уровне QТАИМ, что в свою очередь дает возможность отнести к Ω физическо-химические свойства.

Гомологический ряд n -аминов и соответствующих радикалов ($CH_3(CH_2)_nNH_2$ и $CH_3(CH_2)_nN^{\bullet}H$, $n=0\div 9$) рассмотрены в продолжение работы по изучению электронного строения органических соединений в рамках QТАИМ [4, 5]. Выбранные соединения недостаточно охарактеризованы ключевыми численными данными, например энтальпиями образования для молекул [6] и в особенности для радикалов [7-10].

Методика вычислений

Оптимизация геометрии выбранных гомологов была проведена с помощью пакета Gaussian 03 [11] и © Чернова Е.М., Орлов М.Ю., функционалом V3LYP в базисе 6-31 Русакова Н.П., Орлов Ю.Д., 2023 интегральные характеристики атомов (Ω):

для радикалов, доля неспаренного электрона ($\sigma(R)$) были рассчитаны посредством программы AIMALL [12]. Параметры отдельных «топологических» атомов были суммированы в соответствующие величины функциональных групп - R: CH₃, CH₂ и NH₂, N•H (табл. 1, 5).

Результаты расчетов и их обсуждение

Основываясь на понятии индуктивного эффекта и данных из таблицы 1, видно, что возмущающие центры CH₃, NH₂ и N•H влияют на одну, две и четыре метиленовые группы, соответственно. Сравнение зарядов функциональных групп со стандартным значением для метилена ($q(\text{CH}_2) = 0,000$ а.е.) позволило составить качественную шкалу групповых электроотрицательностей - $\chi(R)$:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{NH}_2) < \chi(\text{N}\bullet\text{H}).$$

Заряды стандартных групп CH₃ и CH₂ в исследуемом гомологическом ряду совпадают с зарядами стандартных групп CH₃ и CH₂ в алканах.

Отметим, что появление свободной валентности в азотосодержащей группе приводит к понижению ее заряда (на 0,055 а.е.), а интенсивность влияния на ближайшую метиленовую группу изменяется незначительно (выше на 0,007 а.е.). Заметному влиянию N•H подвергаются вторая (увеличивается на 0,030 а.е.) и третья (увеличивается на 0,010 а.е.) группы CH₂. Изменение в заряде следующей CH₂ группы находится в пределах расчетной погрешности.

В CH₃(CH₂)_n-N•H радикалах появление свободной валентности приводит к «удлинению» индуктивного влияния (выраженного величинами зарядов) функциональной группы вдоль углеводородной цепи. При этом в радикалах отсутствует альтернирование зарядов (во второй и третьей CH₂ группе) наблюдаемое в соответствующих молекулах.

Основная доля неспаренного электрона сосредоточена на группе N•H ($\sigma(\text{N}\bullet\text{H}) = 0,90$), таким образом, эта группа является радикальным и реакционным центром. По данным табл.1 можно заключить, что возмущающее влияние N•H на ближайшие метиленовые группы не связано с делокализацией неспаренного электрона, а является индуктивным, т.е. происходящим за счет перераспределения общей электронной плотности.

Группы CH₂ подверженные перекрестному влиянию возмущающих центров присутствуют в соединениях гомологического

ряда до $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$, при большем количестве метиленовых фрагментов значения зарядов не меняются. Аналогично, в радикалах начиная с $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{N}^\bullet\text{H}$ перекрестное влияние CH_3 и N^\bulletH прекращается.

Таблица 1
Заряд групп $q(R)$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}^\bullet\text{H}$, $n=0\div 9$, а.е.

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$											
n	CH_3	CH_2	NH_2								
0	0,340										-0,340
1	-0,027									0,378	-0,352
2	-0,010								-0,001	0,364	-0,354
3	-0,010	0,015							-0,016	0,363	-0,353
4	-0,013	0,018						0,001	-0,016	0,364	-0,353
5	-0,014	0,016					0,003	0,001	-0,016	0,363	-0,354
6	-0,014	0,015				0,001	0,002	0,001	-0,016	0,363	-0,354
7	-0,015	0,015			0,001	0,001	0,003	0,001	-0,016	0,363	-0,354
8	-0,015	0,015		0,001	0,001	0,002	0,003	0,001	-0,015	0,363	-0,354
9	-0,015	0,015	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003	0,001	-0,015	0,363	-0,354
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}^\bullet\text{H}$											
n	CH_3	CH_2	N^\bulletH								
0	0,392										-0,392
1	0,018									0,387	-0,404
2	0,007								0,029	0,372	-0,408
3	-0,002	0,026							0,015	0,370	-0,408
4	-0,008	0,021						0,011	0,014	0,370	-0,408
5	-0,010	0,018					0,006	0,010	0,015	0,370	-0,408
6	-0,012	0,017				0,002	0,006	0,010	0,014	0,370	-0,409
7	-0,013	0,016			0,002	0,002	0,006	0,010	0,014	0,370	-0,409
8	-0,014	0,016		0,002	0,002	0,003	0,006	0,011	0,014	0,370	-0,409
9	-0,014	0,015	0,001	0,001	0,002	0,003	0,006	0,011	0,014	0,370	-0,409

В таблице 2 представлены объемы атомных групп в соединениях гомологических рядов n -аминов и n -аминильных радикалов. Влияние концевых групп CH_3 , NH_2 и N^\bulletH приводит к изменению объемов одного, двух и трех метиленовых фрагментов (Таблица 2). При этом влияние NH_2 и N^\bulletH на соседнюю CH_2 одинаково сказывается на ее

$V(\text{CH}_2)$. Группа CH_3 и ближайшая к ней CH_2 имеют такие же $V(R)$, как и в алканах.

Таблица 2
Объем групп $V(R)$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}^\bullet\text{H}$, $n=0\div 9$, в Å^3

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$											
n	CH_3	CH_2	NH_2								
0	32,0										28,1
1	33,0									22,6	28,0
2	33,0								23,8	22,5	28,0
3	33,1	23,7							23,7	22,5	28,0
4	33,1	23,6						23,5	23,7	22,5	28,0
5	33,1	23,6					23,5	23,5	23,5	22,5	28,0
6	33,1	23,6				23,5	23,5	23,5	23,7	22,5	28,0
7	33,1	23,7			23,5	23,5	23,5	23,5	23,7	22,5	28,0
8	33,1	23,6		23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,7	22,5	28,0
9	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,7	22,5	28,0
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}^\bullet\text{H}$											
n	CH_3	CH_2	N^\bulletH								
0	31,7										25,1
1	32,9									22,6	24,9
2	32,9								23,6	22,5	24,9
3	33,0	23,5							23,4	22,5	24,9
4	33,0	23,6						23,4	23,4	22,5	24,9
5	33,0	23,6					23,5	23,4	23,4	22,5	24,9
6	33,1	23,6				23,5	23,5	23,4	23,4	22,5	24,9
7	33,1	23,6			23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	22,5	24,9
8	33,1	23,6		23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	23,4	22,5	24,9
9	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	22,5	24,9

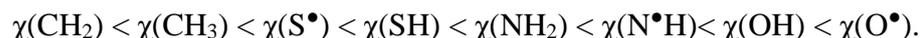
Сравнение индуктивного влияния некоторых функциональных групп органических молекул и их радикалов [4,13, 14, 15] с $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{N}^\bullet\text{H}$ можно провести по параметрам $q(R)$, $\sigma(R)$ и $V(R)$, сведенным в таблицу 3. Так среди рассмотренных групп наибольшее индуктивное и стерическое влияние оказывает O^\bullet . При этом для NH_2 и N^\bulletH изменения зарядов групп $q(R)$ монотонные в отличие от O - и S -содержащих R . Локализация свободной валентности для всех радикальных групп составляет примерно 90%.

Таблица 3

Интегральные параметры ($q(R)$, $\sigma(R)$ и $V(R)$) соединений $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{-R}$,
где $R = \text{NH}_2, \text{N}^\bullet\text{H}, \text{OH}, \text{O}^\bullet, \text{SH}$ и S^\bullet

R=	CH ₃	CH ₂	R								
$q(R)$											
NH ₂	-0,015	0,015	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003	0,001	-0,015	0,363	-0,354
N [•] H	-0,014	0,015	0,001	0,001	0,002	0,003	0,006	0,011	0,014	0,370	-0,409
OH	-0,015	0,015	0,001	0,000	0,002	0,000	0,008	0,000	0,047	0,492	-0,551
O [•]	-0,014	0,016	0,001	0,000	0,003	0,000	0,011	-0,002	0,030	0,649	-0,697
SH	-0,014	0,015	0,001	0,001	0,003	0,002	0,008	0,008	0,043	-0,006	-0,061
S [•]	-0,014	0,015	0,001	0,000	0,002	0,002	0,009	-0,001	0,046	-0,004	-0,058
$\sigma(R)$											
N [•] H	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	0,06	0,90
O [•]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,85
S [•]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,93
$V(R)$											
NH ₂	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,7	22,5	28,0
N [•] H	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	22,5	24,9
OH	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	23,5	23,1	22,5	22,2
O [•]	33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	23,5	23,4	21,9	19,2
SH	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	23,2	23,5	39,9
S [•]	33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	23,5	23,3	23,5	35,8

Сопоставление зарядовых характеристик функциональных групп, рассмотренных в таблице 3 соединений, позволило выстроить качественную шкалу групповых электроотрицательностей:



Заключение

Показано, что наличие свободной валентности на азоте в первичных аминах (аминильные радикалы) приводит к уменьшению интегральных электронных характеристик самой аминогруппы (заряд и объем) и перераспределению электронной плотности на ближайших метиленовых группах, что в свою очередь приводит к монотонности изменения их $q(\text{CH}_2)$ и увеличению количества CH_2 , подверженных индуктивному влиянию N^\bulletH до трех. Построена общая качественная шкала электроотрицательности групп, показывающая увеличение электроноакцепторных свойств N^\bulletH по сравнению с NH_2 .

Список литературы

1. Татевский В.М. Квантовая механика и теория строения молекул. М.: МГУ. 1965. 164 с.
2. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Наука. 1987. 326 с.
3. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория, М.: Мир. 2001. 528 с.
4. Туровцев В.В., Чернова Е.М., Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии. 2015. Т. 56. № 2. С. 225-231.
5. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т.17. №24. С.13-15.
6. NIST Scientific and Technical Databases version 2011. Оф.сайт: <http://webbok.nist.gov/chemistry> (дата обращения 25.05.23)
7. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Известия АН СССР. Серия химическая. 1984. №6. С. 1335-1339.
8. Орлов Ю.Д., Томилин А.А., Лебедев Ю.А. // Журнал физической химии. 2000. Т.74. №7. с.1184-1188.
9. Орлов Ю.Д., Туровцев В.В., Степников И.В., Кизин А.Н., Лебедев Ю.А. // Известия АН. Серия химическая. 2004. №8. С.1574-1577.
10. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Известия АН. Серия химическая. 2021. №2. С. 330-335.
11. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E. et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007
12. AIMAll (Version 11.09.18, Professional). Todd A. Keith. 2010 (<http://aim.tkgristmill.com>).
13. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2012. № 14. С. 126-132.
14. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Котомкин А.В., Чернова Е.М. Вестник Тверского государственного университета. Серия: Физика. 2014. № 3. С. 3-13.
15. Свободные радикалы. Оф. сайт: <http://aquila.tversu.ru> (дата обращения: 24.05.2023).

Об авторах:

ЧЕРНОВА Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, ведущий инженер базовой лаборатории общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33), e-mail: Chernova.EM@tversu.ru

ОРЛОВ Михаил Юрьевич – старший преподаватель кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: Orlov.MY@tversu.ru

РУСАКОВА Наталья Петровна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33), e-mail: Rusakova.NP@tversu.ru

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33), e-mail: Orlov.YD@tversu.ru

ELECTRONIC STRUCTURE OF HOMOLOGICAL SERIES OF PRIMARY AMINES AND AMINYL RADICALS

E.M. Chernova, M.Yu. Orlov, N.P. Rusakova, Yu.D. Orlov

Tver State University, Tver

The electronic structure of the molecules of monoalkylamines R-NH₂ and the corresponding radicals R-N•H has been studied in the framework of the quantum theory of atoms in molecules. The values of charges and volumes of atomic groups are presented. The effect of functional groups containing O-, N-, S- atoms on the hydrocarbon chain is compared.

Keywords: *electron density, QTAIM, amines, free radicals, inductive effect, electronegativity scale.*

Дата поступления в редакцию: 22.05.2023.

Дата принятия в печать: 14.06.2023.