

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 530.145

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В РАМКАХ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ. 1-АЛКЕН-1-ИЛЫ

В.Н. Ситников¹, Е.М. Чернова¹, В.В. Туровцев^{1,2}, Ю.Д. Орлов¹

¹Тверской государственной университет
Кафедра общей физики

²Тверская государственная медицинская академия
Кафедрой физики, математики и медицинской информатики

Методом DFT B3LYP/6-311++G(3df,3pd) найдено равновесное строение и в рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (QTAIM) изучено распределение электронной плотности свободных радикалов вида $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{C}^\bullet\text{H}$.

Ключевые слова: квантовая теория атомов в молекуле, распределение электронной плотности, индуктивный эффект, спиновая плотность, соотношения «строение – свойство».

Свободные радикалы (R^\bullet) являются ключевыми соединениями в быстропротекающих реакциях, которые имеют место во многих биологических и технологических процессах. Исследование физико-химических свойств R^\bullet стандартными методами осложнено их высокой химической активностью. Поэтому использование теоретических расчетов остается едва ли не единственным способом определения свойств R^\bullet . Согласно основам квантовой теории, свойства молекул определяются распределением электронной плотности ($\rho(r)$) в них [1].

Эффективным инструментом исследования электронной плотности и внутримолекулярных взаимодействий является «квантовая теория атомов в молекулах» Р. Бейдера (QTAIM) [1]. В QTAIM поле $\rho(r)$ можно однозначно разбить в реальном пространстве на отдельные области (электронные бассейны) – «топологические атомы» (Ω) и, применяя основные положения квантовой механики, вычислить их свойства. Границы Ω определяются из условия равенства нулю потока вектора градиента электронной плотности [1]. Такое определение Ω позволяет применить к ним основные положения классической теории химического строения и использовать для качественного и количественного описания взаимовлияния атомов и атомных групп понятия «индуктивный эффект» и «электроотрицательность» [2]. Электроотрицательность – способность атома или атомной группы

стягивать на себя электронную плотность с соседних фрагментов. Смещение электронной плотности в молекулярной цепи, обусловленное различиями в электроотрицательностях атомов или групп атомов, есть индуктивный эффект. Ранее [3 – 29] в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» было изучено индуктивное влияние концевых функциональных групп в ряде молекул органических соединений и свободной валентности в соответствующих радикалах, а также электроотрицательность групп в этих соединениях. Данная статья является продолжением указанного цикла исследований.

Изучено электронное строение радикалов гомологического ряда производных алкенов вида $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{C}^\bullet\text{H}$, где $n = 0 \div 9$, и в рамках QTAIM рассмотрено влияние свободной валентности на параметры распределения $\rho(r)$.

Оптимизация геометрии всех гомологов была проведена с помощью пакета прикладных программ Gaussian 03 [30] методом B3LYP/6-311++G(3df, 3pd). Характеристики атомов Ω : заряд $q(\Omega)$, спиновая плотность $\sigma(\Omega)$, полная энергия $E(\Omega)$ и объем $V(\Omega)$ были рассчитаны с помощью программы AIMALL [31]. Величины Ω были отнесены к группам $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}=\text{C}^\bullet\text{H}$ (табл. 1 – 3). Для удобства характеристики CH_2 в таблицах скомпонованы в зависимости от их расположения относительно концевых фрагментов.

Заряд $q(R)$ является наиболее чувствительным интегральным параметром электронной плотности группы (Табл. 1). Исследуя изменение $q(R)$ в соединениях с различной длиной углеводородной цепи и разными концевыми заместителями, можно количественно описать взаимодействия этих фрагментов.

Таблица 1

Заряды групп $q(R)$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{C}^\bullet\text{H}$, где $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}=\text{C}^\bullet\text{H}$, в а.е.

n	CH ₃ –	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH=C [•] H
0	0.067											-0.067
1	0.014										0.068	-0.083
2	-0.005									0.035	0.053	-0.084
3	-0.008	0.019								0.020	0.053	-0.084
4	-0.011	0.019							0.004	0.020	0.053	-0.084
5	-0.013	0.016						0.004	0.003	0.020	0.053	-0.085
6	-0.014	0.016					0.002	0.004	0.004	0.020	0.053	-0.085
7	-0.014	0.016			0.002	0.001	0.004	0.004	0.004	0.020	0.053	-0.085
8	-0.014	0.015		0.001	0.001	0.002	0.004	0.004	0.004	0.020	0.053	-0.085
9	-0.015	0.015	0.001	0.000	0.002	0.001	0.004	0.004	0.004	0.020	0.053	-0.085

Анализ групповых зарядов показал, что радикальный фрагмент $\text{CH}=\text{C}^\bullet\text{H}$ влияет на две CH_2 группы вдоль углеводородной цепи, как и в

алкенах [25], но его воздействие на возмущенные метиленовые группы значительно сильнее. В алкенах заряд $q(\text{CH}_2=\text{CH}) = -0,061$ а.е., $q(\text{CH}_2-[\text{CH}_2=\text{CH}]) = 0,039$ а.е., а заряд $q(\text{CH}_2-[\text{CH}_2-\text{CH}_2=\text{CH}]) = 0,014$ а.е. [25]. Появление свободной валентности в концевой группе с двойной связью привело к изменению ее заряда ($q(\text{CH}=\text{C}^\bullet\text{H}) = -0,085$ а.е.). Отметим, что значения $q(\text{R})$ фрагментов, не подверженных взаимному перекрестному индуктивному влиянию (удаленные от концевых групп), совпадают с зарядами в *n*-алкенах [25].

Для *n*-алкенов и их радикалов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{C}^\bullet\text{H}$ качественная шкала групповых электроотрицательностей $\chi(\text{R})$ примет вид:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CH}=\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}=\text{C}^\bullet\text{H}), \quad (1)$$

где $\chi(\text{CH}_2)$ – электроотрицательность «стандартной» или невозмущенной группы CH_2 [4].

Спиновая плотность σ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{C}^\bullet\text{H}$ локализована в основном на группе $\text{CH}=\text{C}^\bullet\text{H}$ – 0.93, и частично (0.07) распространена на ближайшую CH_2 -группу. Внутри фрагмента спиновая плотность распределена с избытком (0.95 от общей) на C^\bulletH , при -0.02 на CH .

Другой важной электронной характеристикой, используемой при анализе внутримолекулярных взаимодействий, является полная энергия атомных групп $E(\text{R})$. В табл. 2 представлено распределение $E(\text{R})$ по группам в радикалах алкенов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{C}^\bullet\text{H}$.

Таблица 2

Полная энергия атомных групп $-E(\text{R})$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{C}^\bullet\text{H}$,
где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}=\text{C}^\bullet\text{H}$, а.е.

n	CH ₃ -	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH=C [•] H						
0	39.885										77.384						
1	39.913									39.280	77.404						
2	39.921								39.300	39.298	77.406						
3	39.922								39.307	39.318	39.298	77.408					
4	39.924								39.308	39.324	39.317	39.298	77.409				
5	39.925								39.309	39.324	39.324	39.318	39.299	77.410			
6	39.926								39.309	39.326	39.324	39.324	39.318	39.299	77.411		
7	39.926								39.310	39.326	39.325	39.324	39.324	39.318	39.300	77.412	
8	39.927								39.310	39.326	39.325	39.325	39.324	39.324	39.319	39.300	77.412
9	39.927	39.311	39.326	39.326	39.326	39.325	39.325	39.324	39.324	39.325	39.319	39.300	77.412				

Концевой фрагмент $\text{CH}=\text{C}^\bullet\text{H}$ оказывает влияние на энергию двух ближайших CH_2 групп, как и случае с алкенами [25], где энергия $E(\text{CH}_2=\text{CH}) = -78,065$ а.е., $E(\text{CH}_2-[\text{CH}_2=\text{CH}]) = 39,313$ а.е., а энергия $E(\text{CH}_2-[\text{CH}_2-\text{CH}_2=\text{CH}]) = 39,322$ а.е. При этом энергия возмущенных CH_2 групп повышается.

Таблица 3

Объем атомных групп $V(R)$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H}$,
где $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H}, \text{Å}^3$

n	CH ₃ –	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH=ĊH
0	32.9										47.0
1	32.9									23.6	46.9
2	33.0								23.6	23.5	46.9
3	33.0							23.6	23.5	23.5	46.9
4	33.0						23.6	23.5	23.5	23.5	46.9
5	33.1					23.6	23.5	23.5	23.5	23.5	46.9
6	33.1				23.6	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	46.9
7	33.1			23.7	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	46.9
8	33.1		23.7	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	46.9
9	33.1	23.7	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	46.9

Анализ табл. 3 показывает, что объем фрагмента $\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H}$ остается постоянным, начиная со второго члена гомологического ряда радикалов. Также отметим, что фрагмент $\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H}$ оказывает незначительное воздействие на объем ближайших CH_2 групп.

Значения электронных параметров стандартных (невозмущенных) групп CH_3 и CH_2 ($q(\text{CH}_2) = -0,000$ а.е., $V(\text{CH}_2) = 23,5 \text{ Å}^3$, $E(\text{CH}_2) = -39,328$ а.е., $q(\text{CH}_3) = -0,015$ а.е., $V(\text{CH}_3) = 33,1 \text{ Å}^3$, $E(\text{CH}_3) = -39,929$ а.е.) совпадают со значениями аналогичных групп в n-алканах (в пределах расчетной погрешности $\pm 0,003$ а.е.). Стандартные величины для $\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H}$ есть $q = -0,085$ а.е., $V = 46,9 \text{ Å}^3$ и $E = 77,412$ а.е.

Таким образом можно сделать следующие выводы:

- Свободная валентность в радикалах $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H}$ практически полностью (97%) локализуется на концевом фрагменте $\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H}$.
- Радикальный фрагмент $\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H}$ воздействует на две ближайшие CH_2 группы, что приводит к изменению их зарядов (индуктивный эффект) и полных энергий. Объем подверженных влиянию CH_2 групп практически не изменяется.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект 14-03-97502)

Список литературы

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 528 с.
2. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М: Наука, 1987. 326 с.
3. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Петров И.А., Кизин А.Н., Лебедев Ю.А. // Журнал физической химии. 2008. Т. 82, № 5. С. 891–895.
4. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83, № 2. с. 313–312.

5. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84, №7. С. 1296–1303.
6. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84, №6. С. 1074–1080.
7. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. С. 1578–1580.
8. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2011. № 11. С. 27–31.
9. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2011. № 11. С. 32–35.
10. Чернова Е.М., Коробейников П.А., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2011. № 11. №11. С. 36–40.
11. Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Туровцев Р.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 7. С. 1188–1193.
12. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». 2012. №16. С. 73–79.
13. Русакова Н.П., Орлов Ю.Д., Туровцев В.В. // Вестник Новгородского гос. ун-та им. Ярослава Мудрого. 2013. №73–2. С. 110–113.
14. Коробейников П.А., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2013. № 15 С. 109–116.
15. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2013. № 16 С. 170–179.
16. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2013. № 16. С. 180–190.
17. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2013. № 15. С. 87–94.
18. Ситников В.Н., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2013. №15. С. 95–100.
19. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Химическая физика. 2014. Т. 33, № 7. С. 29–31.
20. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Химическая физика. 2014. Т. 33. №1. С. 3–9.
21. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 23. С. 28–31.
22. Русакова Н.П., Котомкин А.В., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2014. № 1. С. 69–74.
23. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2014. № 1. С. 75–81.
24. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2014. № 2. С. 76–81.
25. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2014. № 2. С. 70–75.
26. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Орлов М.Ю. // Вестник ТвГУ: Серия Химия. 2014. № 2. С. 63–69.
27. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 24. С. 13–15.

28. Туровцев В.В., Чернова Е.М., Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии, 2015, Т. 56, № 2. С. 225–231.
29. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии, 2015, Т.56, № 1. С. 29-33.
30. Gaussian 03. Revision E.01. /M.J. Frisch et.al./, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
31. Keith Todd A. AIMALL (version 11.12.19, Professional). URL: <http://aim.tkgristmill.com>

**STUDY OF FREE RADICALS ELECTRONIC STRUCTURE
IN FRAMEWORK QUANTUM THEORY
OF ATOMS IN MOLECULE. 1-ALKEN-1-ILS.**

V.N. Sitnikov¹, E. M. Chernova¹, V. V. Turovtsev^{1,2}, Yu. D. Orlov¹

¹Tver state university

²Tver state medical academy

Equilibrium structures of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{C}^\bullet\text{H}$ free radicals were found by method B3LYP/6-311++G(3df, 3pd), and their electronic density distributions were studied in framework of «quantum theory of atoms in molecule» (QTAIM).

Keywords: *quantum theory of atoms in molecule, electron density distribution, inductive effect, charges at atoms, spin density, relation «structure - property».*

Об авторах:

СИТНИКОВ Виталий Николаевич – аспирант кафедры общей физики ТвГУ

ЧЕРНОВА Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, ведущий инженер кафедры общей физики ТвГУ, *e-mail:* Chernova_elena_m@mail.ru

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики ТвГУ, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной медицинской академии, *e-mail*^ tursma@Tversu.ru

ОРЛОВ Юрий Димитриевич – доктор химических наук, профессор, проректор по информатизации ТвГУ, заведующий кафедрой общей физики ТвГУ, *e-mail:* Yurij.Orlov@tversu.ru