

УДК 544.163.2:54.024

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В РАМКАХ QТАИМ. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}\equiv\text{C}^\bullet$

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

Тверской государственной университет

¹Кафедра общей физики

Тверской государственной медицинский университет Росздрава РФ

²Кафедра физики, математики и медицинской информатики

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

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 .

Одним из популярных инструментов исследования электронной плотности ($\rho(r)$) и внутримолекулярных взаимодействий является «квантовая теория атомов в молекулах» Р. Бейдера (QТАИМ) [1]. В QТАИМ электронную плотность $\rho(r)$ можно однозначно разделить в реальном пространстве на отдельные области (электронные бассейны) – «топологические» атомы (Ω). Применяя к Ω основные положения квантовой механики, можно 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 нами в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» влияние свободной валентности в углеводородах и их радикалах исследовалось в [3 – 6].

В данной работе изучено электронное строение гомологического ряда радикалов, производных алкинов, вида $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{C}^\bullet$, где $n = 0 \div 9$, и в рамках QТАИМ рассмотрено влияние свободной валентности на параметры распределения $\rho(r)$.

Оптимизация геометрии всех гомологов была проведена с помощью пакета прикладных программ Gaussian 03 [7] методом ВЗLYP/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 [8]. Величины Ω были отнесены к группам $R = \text{CH}_3$, CH_2 и $\text{C}\equiv\text{C}^\bullet$ (табл. 1 – 3). Для удобства характеристики CH_2 в таблицах скомпонованы в зависимости от их расположения относительно концевых фрагментов.

Наиболее показательным интегральным параметром группы является ее заряд $q(R)$ (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
Заряд групп $q(R)$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}\equiv\text{C}^\bullet$, где $R = \text{CH}_3$, CH_2 , C и C^\bullet 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	C≡C [•]
0	0.264											-0.264
1	0.066	0.218										-0.284
2	0.010	0.074									0.203	-0.287
3	0.006	0.022								0.059	0.202	-0.288
4	-0.004	0.026							0.007	0.058	0.203	-0.289
5	-0.007	0.018						0.011	0.006	0.058	0.203	-0.289
6	-0.010	0.019				0.004	0.011	0.006	0.058	0.203	-0.289	
7	-0.011	0.016			0.004	0.003	0.011	0.006	0.058	0.202	-0.289	
8	-0.013	0.017		0.002	0.003	0.004	0.011	0.006	0.058	0.202	-0.289	
9	-0.013	0.016	0.002	0.001	0.004	0.003	0.011	0.006	0.058	0.202	-0.289	

В алкинах, которые являются материнскими структурами исследуемых радикалов, заряд $q(\text{C}\equiv\text{CH}) = -0.237$ а.е., заряд $q(\text{CH}_2\text{-}[\text{C}\equiv\text{CH}]) = 0.173$ а.е., а $q(\text{CH}_2\text{-}[\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}]) = 0.047$ а.е. [5; 6]. Таким образом, появление свободной валентности во фрагменте $\text{C}\equiv\text{CH}$ приводит к понижению ее заряда и, соответственно, повышению зарядов на возмущенных ею группах CH_2 . Анализ групповых зарядов

показал, что радикальный фрагмент $C\equiv C^\bullet$ влияет на четыре CH_2 группы вдоль углеводородной цепи, но его воздействие на возмущенные метиленовые группы значительно сильнее (табл. 1), чем в $C\equiv CH$. Отметим, что значения $q(R)$ метиленовых фрагментов, не подверженных перекрестному индуктивному влиянию групп CH_3 , $C\equiv CH$ и $C\equiv C^\bullet$, совпадают со стандартной CH_2 .

Спиновая плотность в $CH_3(CH_2)_nC=C^\bullet H$ локализована на группе $\sigma(C\equiv C^\bullet)$ и равна 95%, также частично (5%) распространяется на ближайший метиленовый фрагмент. Это приводит к понижению заряда радикальной группировки и увеличению ее электроотрицательности.

Для *n*-алкинов и их радикалов $CH_3(CH_2)_nC\equiv C^\bullet H$ качественная шкала групповых электроотрицательностей $\chi(R)$ примет вид

$$\chi(CH_2) < \chi(CH_3) < \chi(C\equiv CH) < \chi(C\equiv C^\bullet), \quad (1)$$

где $\chi(CH_2)$ – электроотрицательность «стандартной» или невозмущенной метиленовой группы [3].

Еще одной важной электронной характеристикой, используемой при анализе внутримолекулярных взаимодействий, является полная энергия атомных групп $E(R)$. В табл. 2 представлено распределение $E(R)$ по группам в радикалах алкинов $CH_3(CH_2)_nC\equiv C^\bullet$.

Т а б л и ц а 2

Полная энергия атомных групп $-E(R)$
в $CH_3(CH_2)_nC\equiv C^\bullet$, где $R = CH_3, CH_2, C\equiv C^\bullet$, а.е.

№ п/ п	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	$C\equiv C^\bullet$
0	39.783										76.197
1	39.888	39.194									76.227
2	39.909	39.281								39.213	76.234
3	39.912	39.300							39.300	39.215	76.238
4	39.917	39.300						39.318	39.301	39.216	76.241
5	39.918	39.304					39.317	39.319	39.302	39.218	76.243
6	39.920	39.304				39.321	39.317	39.319	39.303	39.218	76.245
7	39.921	39.306			39.321	39.321	39.318	39.320	39.304	39.219	76.246
8	39.923	39.306		39.323	39.321	39.321	39.319	39.321	39.304	39.220	76.248
9	-39.923	39.307	39.323	39.322	39.321	39.322	39.319	39.321	39.305	39.220	76.248

Концевой фрагмент $C\equiv C^\bullet$, оказывая влияние на углеводородную цепь, приводит к изменениям энергии двух ближайших CH_2 групп, как и в случае с *n*-алкинами [5; 6]. Сравнение энергий возмущенных метиленовых групп в *n*-алкинах и исследуемых радикалах показало

повышение энергии на ближайшей CH_2 при появлении свободной валентности в группе с тройной связью.

Таблица 3

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

N	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	$\text{C}\equiv\text{C}^\bullet$
0	31.6										40.7
1	32.5	22.9									40.6
2	32.8	23.3								22.7	40.6
3	32.9	23.6							23.2	22.7	40.6
4	33.0	23.5						23.4	23.2	22.7	40.6
5	33.0	23.6					23.4	23.4	23.2	22.7	40.6
6	33.0	23.6				23.5	23.4	23.4	23.2	22.7	40.6
7	33.1	23.6			23.5	23.5	23.4	23.4	23.2	22.7	40.6
8	33.1	23.6		23.5	23.5	23.5	23.4	23.4	23.2	22.7	40.6
9	33.1	23.6	23.5	23.5	23.5	23.5	23.4	23.4	23.2	22.7	40.6

Объем фрагмента $\text{C}\equiv\text{C}^\bullet$ понижается в сравнении с объемом $\text{C}\equiv\text{CH}$. Влияние $\text{C}\equiv\text{C}^\bullet$ сказывается на объеме двух метиленовых групп.

Выводы:

- Свободная валентность в радикалах $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{C}^\bullet$ сосредоточена на концевом фрагменте $\text{C}\equiv\text{C}^\bullet$ с $\sigma = 95\%$.
- Радикальный фрагмент $\text{C}\equiv\text{C}^\bullet$ воздействует на ближайшие CH_2 группы, что приводит к изменению их зарядов (индуктивный эффект), полных энергий и объемов.

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., Лебедев Ю.А. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83, № 2. С. 313–312
4. Чернова Е. М., Ситников В. Н., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2014. № 2. С. 70–75.
5. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестн. Казан. технолог. ун-та. 2014. Т. 17. № 24. С. 13–15.
6. Ситников В.Н., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2013. № 15. С. 95–101.
7. Frisch M.J., Trucks G.W. et all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
8. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2010.URL: <http://aim.tkgristmill.com>.

**STUDY OF FREE RADICALS ELECTRONIC STRUCTURE
IN FRAMEWORK QTAIM. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}\equiv\text{C}^\bullet$**

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

Tver state university

¹ Department of general physics

Tver state medical university

² Department of physics, mathematics and information science

Equilibrium structures of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}\equiv\text{C}^\bullet$ 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 Тверского государственного университета, e-mail: VitalySitnikovN@yandex.ru

ЧЕРНОВА Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, ведущий инженер-лаборант Базовой учебной лаборатории общей физики Тверского государственного университета, e-mail: chernova_elena_m@mail.ru

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – доктор физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной медицинской академии, e-mail: tursma@Tversu.ru

ОРЛОВ Юрий Димитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Тверского государственного университета, e-mail: Yurij.Orlov@tversu.ru