

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК: 544.163.2: 530.145

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ *ТРАНС-* *И ГОШ-* ИЗОМЕРОВ АЛЬДЕГИДИДОВ В «РАМКАХ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ»

Е.М. Чернова¹, В.В. Туровцев^{1,3}, Ю.Д. Орлов¹, С.А. Третьяков²

Тверской государственный университет

¹ Кафедра общей физики

² Кафедра прикладной физики

Тверской государственный медицинский университет

³ Кафедра физики, математики и медицинской информатике

Методом DFT B3LYP/6-311++G(3df,3pd) найдено распределение ρ в рамках квантовой теории атомов в молекуле (QТАИМ), проведено исследование строения электронной плотности гош- и транс-конформеров альдегидов.

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

DOI 10.26456/vtchem2019.4.1

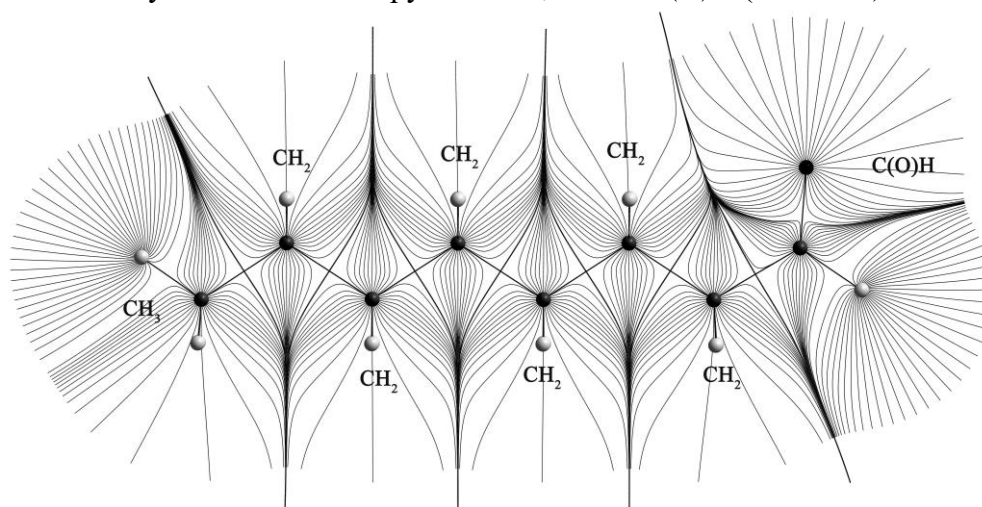
Распределение электронной плотности ($\rho(\mathbf{r})$) – как и волновая функция, несет всю информацию о физико-химических свойствах молекул и веществ. Исследование внутримолекулярных взаимодействий, количественное и качественное описание взаимовлияния функциональных групп наиболее удобно рассматривать в рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (QТАИМ) Р. Бейдера [1]. В QТАИМ полная электронная молекулярная плотность $\rho(\mathbf{r})$ может быть разбита на совокупность $\rho_{\Omega}(\mathbf{r})$ «топологических» атомов (Ω) в реальном трехмерном пространстве. Такое представление позволяет соединить классические атомные представления с основными постулатами квантовой механики, и на основе этого синтеза отнести к Ω физические свойства. Границы атомов Ω определяются из условия равенства нулю потока вектора градиента электронной плотности [1].

Качественное и количественное объяснение взаимного влияния атомов (Ω) и групп атомов (R) в молекуле в рамках классической теории использует такие понятия как индуктивный эффект и электроотрицательность [2, 3]. Электроотрицательность – способность атома или группы атомов притягивать к себе электроны соседних фрагментов, а смещение электронной плотности по молекулярной цепи,

которое обусловлено различиями в электроотрицательностях атомов, есть индуктивный эффект. Однако, на распределение $\rho(\mathbf{r})$ в молекуле также оказывает влияние расположение атомов функциональной группы относительно углеводородного скелета – стерическое взаимодействие [2].

Настоящая работа посвящена исследованию электронного строения *n*-альдегидов при различных положениях карбонильной группы. Молекулы нормальных альдегидов представляют собой смесь следующих конформаций: *гош*⁺, *гош*⁻ и *транс*. В *гош*- конформациях водород карбонильной группы расположен вне плоскости, а для *транс*- конформации в плоскости углеводородной цепи (см. рис 1).

Нами в продолжении работы по изучению в рамках QTAIM электронного строения соединений [4-16] был рассмотрен гомологический ряд нормальных альдегидов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{H}$, где $n = 0 \div 9$, с учетом *гош* и *транс* расположении карбонильной группы. Оптимизация геометрии молекул была проведена с помощью пакета Gaussian 03 [17] методом DFT с гибридным функционалом B3LYP в базе 6-311++G(3df,3pd). Электронные интегральные характеристики атомов (Ω): заряд ($q(\Omega)$), полная энергия ($E(\Omega)$), объем ($V(\Omega)$) и др., были рассчитаны посредством программы AIMALL [18]. Параметры отдельных «топологических» атомов были суммированы в соответствующие атомные группы CH_3 , CH_2 и $\text{C}(\text{O})\text{H}$ (табл. 1-6).



Р и с . 1 . Векторное поле градиента электронной плотности *транс*-октаноля

На рис. 1 представлено векторное поле градиента электронной плотности молекулы $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}(\text{O})\text{H}$ при *транс*- расположении кислорода и водорода в группе $\text{C}(\text{O})\text{H}$. Линии градиента $\rho(\mathbf{r})$,

начинаются в бесконечности и оканчиваются на атомных аттракторах. Обозначены ядра, связывающие пути и поверхности нулевого потока (границы) выбранных фрагментов.

Наиболее информативной характеристикой строения электронной плотности R является его заряд (табл. 1 и 2). Данные таблицы для удобства сравнений электронных параметров R , распределены по столбцам, соответствующим одинаковому удалению от концевых групп.

Таблица 1.

Заряд $q(R)$ групп n -альдегидов в *транс*-конформации, где $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C(O)H}$ (а.е.)

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	C(O)H
0	0,081										-0,081
1	0,056									0,045	-0,101
2	-0,004							0,076	0,031		-0,102
3	-0,003	0,016						0,060	0,030		-0,102
4	-0,011	0,023						0,000	0,059	0,030	-0,102
5	-0,011	0,015					0,008	-0,001	0,060	0,030	-0,102
6	-0,013	0,017				0,000	0,008	0,000	0,060	0,030	-0,103
7	-0,013	0,015			0,003	0,000	0,009	0,000	0,060	0,030	-0,103
8	-0,014	0,016		0,001	0,003	0,001	0,009	0,001	0,059	0,030	-0,103
9	-0,014	0,015	0,001	0,000	0,002	0,000	0,008	0,000	0,059	0,030	-0,103

Таблица 2.

Заряд $q(R)$ групп n -альдегидов в *гош*-конформациях, где $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C(O)H}$ (а.е.)

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	C(O)H
0	0,081										-0,081
1	0,035									0,063	-0,099
2	0,013							0,041	0,047		-0,101
3	-0,000							0,030	0,026	0,046	-0,102
4	-0,006	0,021						0,015	0,025	0,046	-0,102
5	-0,009	0,019					0,006	0,015	0,025	0,046	-0,102
6	-0,011	0,018				0,004	0,006	0,015	0,025	0,046	-0,102
7	-0,012	0,016			0,003	0,003	0,006	0,015	0,025	0,045	-0,102
8	-0,013	0,016		0,002	0,002	0,004	0,006	0,015	0,025	0,046	-0,103
9	-0,014	0,016	0,001	0,001	0,003	0,004	0,006	0,015	0,025	0,046	-0,103

Рассмотрение данных из таблиц 1 и 2 показало, что индуктивное влияние карбонильной группы распространяется в *транс*-конформации на две CH_2 группы, а в *гош* – на три CH_2 . При этом заряд альдегидной группы не зависит от ее конформации ($q(\text{C(O)H}) = -0,103$ а.е.). Отметим, что в *транс*-конформации функциональная группа более сильно воздействует на вторую CH_2 (0,059 а.е против 0,030 а.е.).

Основываясь на значениях групповых зарядов следует полагать, что наиболее электроотрицательными группами в альдегидах являются

концевые группы. Они стягивают на себя электронную плотность с соседних CH_2 групп. Шкала групповых электроотрицательностей имеет вид:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{C(O)H}).$$

Здесь $\chi(\text{CH}_2)$ – электроотрицательность «стандартной» или невозмущенной группы CH_2 . Следует отметить, что значения зарядов стандартных групп CH_3 и CH_2 , найденные в настоящей работе, соответствуют найденным в [4].

В приведенных ниже таблицах 3 и 4 представлены значения полных энергий атомных групп в молекулах альдегидов для *гош*- и *транс*- конформаций.

Таблица 3.

Полная энергия $-E(R)$ атомных групп *n*-альдегидов в *транс*-конформации, где $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C(O)H}$ (а.е.)

<i>n</i>	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	C(O)H
0	39,877										114,019
1	39,872									39,291	114,063
2	39,897							39,265	39,313	114,078	
3	39,902	39,288						39,286	39,316	114,090	
4	39,907	39,290					39,307	39,288	39,319	114,099	
5	39,909	39,294				39,308	39,308	39,290	39,321	114,106	
6	39,912	39,295			39,312	39,309	39,310	39,292	39,323	114,111	
7	39,913	39,298		39,313	39,313	39,311	39,312	39,293	39,325	114,115	
8	39,915	39,299		39,315	39,314	39,314	39,312	39,313	39,295	39,326	114,119
9	39,916	39,300	39,316	39,315	39,314	39,315	39,313	39,314	39,296	39,327	114,122

Таблица 4.

Полная энергия $-E(R)$ атомных групп *n*-альдегидов *гош*-конформациях, где $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C(O)H}$ (а.е.)

<i>n</i>	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	C(O)H	
0	39,877									114,019	
1	39,898								39,290	114,062	
2	39,892							39,269	39,313	114,078	
3	39,901	39,284						39,289	39,316	114,089	
4	39,905	39,290					39,303	39,292	39,319	114,098	
5	39,909	39,293				39,309	39,305	39,294	39,322	114,105	
6	39,911	39,295			39,311	39,310	39,307	39,296	39,323	114,111	
7	39,913	39,297		39,313	39,312	39,311	39,308	39,297	39,325	114,115	
8	39,914	39,299		39,315	39,314	39,313	39,313	39,309	39,298	39,326	114,118
9	39,916	39,300	39,316	39,315	39,314	39,314	39,314	39,311	39,300	39,327	114,122

Полные энергии группы C(O)H в различных конформациях альдегидов практически не зависят от строения молекулы. В *транс*-конформации эта группа также оказывает влияние на две, а в *гош*-

конформации – на три ближайшие CH_2 группы. Отметим, что значения полных энергий ближайших к C(O)H группе CH_2 одинаковы в различных конформациях. Увеличение значения полных энергий стандартных групп при возрастании длины углеводородной цепи можно отнести к процедурной ошибке расчета вириального коэффициента [19].

В таблицах 5 и 6 представлены объёмы электронных бассейнов групп различных конформаций *n*-альдегидов в Å^3 .

Таблица 5.

Объём групп $V(R)$ для *n*-альдегидов в *транс*-конформации, где $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C(O)H}$ (Å^3).

<i>n</i>	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	C(O)H
0	32,6										36,5
1	32,3									23,8	36,2
2	33,0								23,0	23,6	36,2
3	33,0	23,6							22,9	23,6	36,2
4	33,0	23,6						23,5	22,9	23,6	36,2
5	33,0	23,7					23,4	23,5	22,9	23,6	36,2
6	33,1	23,6				23,5	23,4	23,5	22,9	23,6	36,2
7	33,1	23,6			23,5	23,5	23,4	23,5	22,9	23,6	36,2
8	33,1	23,6		23,5	23,5	23,5	23,4	23,5	22,9	23,6	36,2
9	33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	23,5	22,9	23,6	36,2

Таблица 6.

Объём атомных групп $V(R)$ для *n*-альдегидов в *гош*-конформациях, где $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C(O)H}$ (Å^3).

<i>n</i>	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	C(O)H
0	32,6										36,5
1	32,7									23,5	36,4
2	32,8								23,5	23,4	36,4
3	32,9	23,5							23,4	23,4	36,4
4	33,0	23,6						23,4	23,4	23,4	36,4
5	33,0	23,6					23,4	23,4	23,4	23,4	36,4
6	33,0	23,6				23,5	23,4	23,4	23,4	23,4	36,4
7	33,0	23,6			23,5	23,5	23,4	23,4	23,4	23,4	36,4
8	33,1	23,6		23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	23,4	23,4	36,4
9	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	23,4	23,4	36,4

Значения объёма C(O)H группы (таблицы 5 и 6) в различных конформациях совпадают в пределах расчетной погрешности. Воздействие C(O)H сказывается на объёме двух CH_2 в *транс*-конформации, и трех ближайших CH_2 фрагментов в *гош*-конформации.

Отметим, что значения объёмов стандартных групп CH_3 и CH_2 , найденные в настоящей работе, также соответствуют найденным в [4].

Размерности заряда и энергии даны в атомной системе единиц: 1 а.е. заряда = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, 1 а.е. энергии = 2625,4999 кДж/моль.

ВЫВОДЫ:

1. Пространственное строение С(О)Н-группы в молекулах н-альдегидов слабо влияет на электронные характеристики (q , E , V) стандартных атомных групп CH_3 , CH_2 и C(О)Н
2. Значения зарядов и объёмов стандартных групп CH_3 , CH_2 совпадают с аналогичными в алканах [4].
3. Индуктивное влияние С(О)Н группы н-альдегидов на электронное строение углеводородной цепи более сильно проявляется в молекулах *gauche*-конформеров.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 4.6469.2017/8.9.

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. Черкасов А.П., Галкин В.И., Зуева Е.М., Черкасов Р.А. // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 5. С. 423–441.
4. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журнал физической химии, 2009, 83, №2, С. 313–321.
5. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал физической химии, 2010, Т. 84, № 6, С. 1074–1080.
6. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал физической химии, 2010, Т. 84, № 7, С.1296 – 1303.
7. Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Туровцев Р.В., Орлов Ю.Д. // Журнал физической химии, 2012, Т. 86, № 7, С. 1188–1193.
8. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Русакова Н.П. // Вестник ТвГУ. Серия Физика. 2007. № 6(34). С. 210–213.
9. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия Физика. 2010. №36. С. 96–101.
10. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю. Д., // Вестник Тверского государственного университета. Серия: химия. 2011, №25, вып. 11, С. 27–31.
11. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., // Вестник Тверского государственного университета. Серия: химия. 2011, №25, вып. 11, С. 32–35.
12. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., // Вестник Тверского государственного университета. Серия: химия. 2012, № 14, С. 126 – 132.
13. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., // Вестник Тверского государственного университета. Серия: физика. 2012, № 16, С. 73 – 79.
14. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., // Вестник Тверского государственного университета. Серия: химия. 2013, №15, С. 87–94.

15. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., // Вестник Тверского государственного университета. Серия: химия. 2014, №1, С. 75 – 81.
16. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Орлов Ю.Д.,// Вестник Тверского государственного университета. Серия: химия. 2014, №2, С. 63 – 69.
17. Gaussian 03. Revision E.1./M.J.Frisch et.al./, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
18. AIMALL (version 10.05.04), Todd A.Keith 2010 (aim.tkgristmill.com).
19. Mandado M., Vila A., Grana A.M., Mosquera R.A., Cioslowski J. // Chem.Phys.Lett. 2003. V. 371. № 5-6. P. 739–743.

STUDY OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF TRANS AND GAUCHE ISOMERS OF ALDEHYDES IN THE FRAMEWORK OF THE “QUANTUM THEORY OF ATOMS IN THE MOLECULE”

E. M. Chernova¹, V. V. Turovtsev^{1,2}, Yu. D. Orlov¹, S. A. Tretyakov¹

¹Tver state university

²Tver state medical academy

The distribution of the electron density of *gauche* and *trans* conformers of aldehydes by DFT method B3LYP/6-311++G(3df,3pd) found was studied in the framework of the “quantum theory of atoms in molecules” (QTAIM).

Keywords: *quantum theory of atoms in molecule, electron density distribution, conformation, QSPR, aldehydes.*

Об авторах:

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

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – доцент, доктор физико-математических наук доцент кафедры общей физики ТвГУ, e-mail: Turovtsev.VV@tversu.ru

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой общей физики ТвГУ, e-mail: Orlov.YD@tversu.ru.

ТРЕТЬЯКОВ Сергей Андреевич – старший преподаватель кафедры прикладной физики ТвГУ, e-mail: Tretyakov.SA@tversu.ru.

Поступила в редакцию 15 октября 2019 г.