

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.169:544.132
DOI 10.26456/vtchem2020.2.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ АЛКИЛПРОПАРГИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В РАМКАХ QTAIM

Е.М. Чернова, А.А. Репин, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Методом DFT B3LYP/6-311++G(3df,3pd) найдено распределение электронной плотности соединений гомологического ряда пропаргильных радикалов. В рамках квантовой теории атомов в молекуле (QTAIM) проведено исследование их электронного строения, выделен радикальный центр и отмечена делокализация спиновой плотности по значительному объему радикалов, что можно объяснить в рамках классической теории как суперпозицию структур.

Ключевые слова: квантовая теория атомов в молекуле, электронная плотность, спиновая плотность, свободная валентность, резонанс структур, сопряжение, индуктивный эффект, делокализация, пропаргильные радикалы.

Параметры биологических и технологических процессов, химических реакций, в том числе направление, скорость и выход продуктов, зависят от свойств интермедиатов (свободных радикалов, ионов и др.). Экспериментальное изучение свойств свободных радикалов в значительной мере сопряжено с трудностями выделения их из реакционной смеси и малым временем жизни. Ввиду этого наиболее оптимальным способом изучения свойств радикалов является использование методов расчетного прогнозирования, так как многие современные модели квантовой химии не уступают по точности эксперименту. Распределение электронной плотности ($\rho(r)$), полностью описывающее все свойства соединения, может быть получено с высокой точностью путем квантово-механических расчетов [1, 2].

В «квантовой теории атомов в молекуле» (QTAIM) [3] молекула представляется совокупностью «топологических» атомов (Ω) (открытых квантовых систем), к которым могут быть применены все соотношения квантовой механики. Данный подход позволяет разбить полученную $\rho(r)$ на «атомы» и фрагменты с отнесением им электронных параметров. Границы Ω определяются из условия равенства нулю потока градиента электронной плотности. Однозначное определение «атома в молекуле»

в рамках QТАИМ открывает возможность анализа внутримолекулярных взаимодействий с использованием понятий классической теории химического строения – аддитивности, переносимости, индуктивного эффекта и электроотрицательности [4, 5].

Аддитивность – свойство молекулярной системы, позволяющее представить экстенсивные параметры вещества через сумму свойств ее частей (связей, атомов, групп атомов, крупных фрагментов). При этом, если распределение электронной плотности атома или группы атомов в двух различных молекулах одинаково, то их вклады в экстенсивное свойство обеих систем также одинаковы, т.е. фрагменты и их парциальные свойства переносимы [3, 6, 7]. Индуктивный эффект проявляется в изменении электронной плотности вдоль молекулярной цепи, выражаясь в «стягивании» $\rho(r)$ к наиболее электроотрицательной группе [4, 8, 9]. Появление радикального центра и свободной валентности в радикале приводит к дополнительному искажению $\rho(r)$ исходной структуры [2, 10, 11].

Описание электронного строения свободных радикалов дополняется еще одной степенью свободы – спиновой плотностью $\sigma(r)$. В квантово-химических системах, «не ограниченных по спину» (UHF), теория QТАИМ позволяет выделить избыточную спиновую плотность и сопоставить ей распределение электронной плотности неспаренного электрона. Предполагается, что число α - электронов (или спин-орбиталей с α -спиновой функцией) больше либо равно числу β -электронов с противоположным спином. Так как $\sigma(r) = \rho_\alpha(r) - \rho_\beta(r)$, то спиновая плотность $\sigma(\Omega)$ в электронном бассейне «топологического» атома Ω равна интегралу от разности $\rho_\alpha(r)$ и $\rho_\beta(r)$ по объему $V(\Omega)$, что позволяет ввести меру локализации α - и β - электронов. В молекулах с замкнутой оболочкой $\sigma(\Omega) = 0$ для всех Ω . Радикальный центр в соединениях с открытой оболочкой определяется как фрагмент R с, как правило, $\sigma(R) > 0,5$; свободная валентность в радикальном центре приписывается атому Ω с наибольшей долей $\sigma(\Omega)$.

Рассматриваемый гомологический ряд радикалов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CHSSH}$ может быть получен двояко: отрывом атома водорода у группы CH_2 , расположенной рядом с пропаргильным фрагментом ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{HC}\equiv\text{CH}$), или при отрыве атома водорода у CH_2 , входящей в алилильный фрагмент ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{C}=\text{C}^\bullet\text{H}$), т.е. такой радикал может быть представлен суперпозицией двух классических структур (ранее использовался термин «резонанс структур» [5, 12]).

Исследование радикалов, в которых отрыв водорода происходит рядом с кратной связью, осложнен делокализацией электронной плотности неспаренного электрона по значительному объему. Это

усложняет отнесение радикального центра к стандартной функциональной или бенсоновской группе и определение атома (атомов) со свободной валентностью. Однако, введение количественных мер ($\sigma(\Omega)$ и $\sigma(R)$) позволяет изучить и такие структуры [2].

Квантово-химические расчеты

Равновесное строение радикалов гомологического ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CHCC}$, где $n = 0 \div 5$, было получено с помощью Gaussian 03 методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 6d 10f [13]. Далее в программе AIMALL электронная плотность всех соединений была разбита на «топологические» атомы Ω [14] и вычислены интегральные электронные параметры Ω . Заряд $q(R)$, доля электронной плотности неспаренного электрона $\sigma(R)$, полная энергия $E(R)$ и объём $V(R)$ групп R , где $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C}^\bullet\text{H}, -\text{C}\equiv, \equiv\text{CH}$ и $\text{CH} \approx \text{C} \approx \text{CH}$ найдены суммированием соответствующих величин Ω ($\Omega \in R$, Таблицы 1 - 4).

Как отмечено выше, доля неспаренного электрона в бассейнах атомов и групп позволяет указать положение радикального центра и свободной валентности. В рассмотренных радикалах обнаружено отмеченное выше явление делокализации неспаренного электрона по фрагменту CHCC , поэтому весь фрагмент с $\sigma(\text{CHCC}) = 0,94$ необходимо рассматривать в качестве радикального центра (с обозначением $\text{CH} \approx \text{C} \approx \text{CH}$). При этом, $\sigma(R)$ концентрируется в практически равных долях в бассейнах групп $-\text{CH}-$ и $=\text{CH}_2$. Распределение $\sigma(\Omega)$ по бассейнам крайних углеродов в $\text{CH} \approx \text{C} \approx \text{CH}$ примерно в равных количествах требует, согласно определению, введения двух свободных валентностей при отрыве одного атома водорода. Изученные соединения не являются бирадикалами, но такое отнесение согласуется с двумя каноническими структурами, определенными выше. Это позволяет предположить наличие в радикале радикального центра с двумя реакционными центрами. Долей $\sigma(R)$ за пределами радикального центра $\text{CH} \approx \text{C} \approx \text{CH}$ можно пренебречь.

Интеграл от спиновой плотности $\sigma(r)$ по всему объему радикала равен единице – формальному числу неспаренных электронов (используется модель УНФ). Следует отметить знаки $\sigma(R)$ у разных групп и атомов сопряженного фрагмента (Таблица 1). Отрицательное значение $\sigma(-\text{C}\equiv)$ в середине радикального центра указывает, согласно определению, на избыток плотности « β - электронов» или $\rho_\beta(r)$ в бассейнах данных фрагментов. Т.е. при сопряжении $\rho_\alpha(r)$ расходится на края сопряженного фрагмента, создавая реакционные центры и свободные валентности, приводя к избытку $\rho_\beta(r)$ в центральной части.

Таблица 1

Доля неспаренного электрона $\sigma(R)^*$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CHCCN}$

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	$\text{CH} \approx \text{C} \cong \text{CH}$	$\text{CH}-$	$-\text{C}\equiv$	$\equiv\text{CH}$
0	0,06						0,94	0,60	-0,10	0,44
1	0,03	0,03					0,94	0,60	-0,10	0,44
2	0,01	0,03				0,02	0,94	0,60	-0,10	0,44
3	0,00	0,00			0,03	0,02	0,94	0,60	-0,10	0,44
4	0,00	0,00		0,00	0,03	0,03	0,94	0,60	-0,10	0,44
5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,94	0,60	-0,10	0,44

Сравнение зарядов $q(R)$ (Таблица 2) позволяет качественно оценить электроотрицательность R [5]. Электроотрицательная группа стягивает на себя электронную плотность соседей, тем самым понижая свой заряд; следовательно, наиболее электроотрицательной группой соединения будет та, у которой наименьший заряд. Отметим, что сравнивать полученные заряды необходимо с $q(R)$ групп, которые являются «стандартными», то есть находятся в окружении таких же групп либо не подвергаются воздействию другого более электроотрицательного фрагмента.

Таблица 2

Заряд атомных групп $q(R)$ в ряду $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CHCCN}$, (в а.е.)

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	$\text{CH} \approx \text{C} \cong \text{CH}$
0	0,090						-0,090
1	0,015					0,090	-0,105
2	-0,003	0,035				0,075	-0,107
3	-0,007	0,020			0,020	0,074	-0,107
4	-0,011	0,019		0,006	0,019	0,075	-0,108
5	-0,012	0,017	0,004	0,005	0,020	0,074	-0,108

Концевой фрагмент $\text{CH} \approx \text{C} \cong \text{CH}$ влияет на 3 ближайшие метиленовые группы, а CH_3 , как и в алканах, - на одну CH_2 . Таким образом, качественная шкала групповых электроотрицательностей для рассматриваемого гомологического ряда имеет вид:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CH} \approx \text{C} \cong \text{CH}).$$

Полные энергии Ω и R в QTAIM зависят как от используемых метода и базиса, так и от количества и вида атомов в соединении (хотя и в меньшей мере). Поэтому, более целесообразно рассматривать относительные (разностные) энергии ($\Delta E(R)$), по отношению к $E(R)$

«стандартных» групп. В Таблице 3 приведены параметры $\Delta E(R)$ в рассматриваемом гомологическом ряду; данные приведены в кДж/моль с округлением до десятков (по причине отклонения вириального отношения от -2).

Таблица 3

Относительные полные энергии атомных групп $\Delta E(R)$ в ряду $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CHCCN}$, (в кДж/моль)

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	$\text{CH} \approx \text{C} \cong \text{CH}$
0	140						100
1	40	140					20
2	15	70				90	15
3	10	50			20	90	0
4	0	40		0	20	90	0
5	0	40	0	0	20	90	0

Возмущающее влияние радикального центра выражается в возрастании $E(R)$ двух ближайших метиленовых групп относительно $E(R)$ «стандартной» CH_2 на 90 кДж/моль и 20 кДж/моль в порядке удаления от $\text{CH} \approx \text{C} \cong \text{CH}$ соответственно. Влияние концевой группы CH_3 выражается также в изменении $E(R)$ соседней CH_2 , увеличивая ее на 40 кДж/моль. Таким образом, как и в алкильных радикалах [15], отрицательный индуктивный эффект радикального центра сильнее приводит к дестабилизации ближайшего окружения.

Объем атомной группы $V(R)$, наряду с групповым зарядом, является еще одной ключевой интегральной характеристикой. Объем «стандартной» CH_2 в пределах изоповерхности 0.001 а. е. равен 23,5 Å³. Согласно Таблице 4 воздействие CHCCN приводит к «стягиванию» $\rho(r)$ ближайшей возмущенной CH_2 группы на радикальный центр и уменьшению объема CH_2 на 0,2 Å³.

Таблица 4

Объем атомных групп $V(R)$ в ряду $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CHCCN}$, (в Å³)

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	$\text{CH} \approx \text{C} \cong \text{CH}$
0	32,7						62,4
1	32,9	23,5					62,2
2	33,0	23,6				23,4	62,2
3	33,0	23,6			23,5	23,4	62,2
4	33,0	23,6		23,5	23,5	23,3	62,2
5	33,1	23,6	23,5	23,4	23,5	23,3	62,2

Это противоположно воздействию «стандартной» $-\text{C}^\bullet\text{H}-$, приводящему к повышению объема («разбуханию») ближайшего метилена на 0,3 Å³ [15]. При этом, во всех рассмотренных случаях все

возмущенные группы CH_2 теряют электронную плотность и приобретают положительный заряд.

1. Изучено распределение электронной плотности в радикалах пропаргильного ряда, выделен радикальный центр $\text{CH} \approx \text{C} \cong \text{CH}$, определены интегральные электронные параметры σ , q , E , V .
2. Отмечена делокализация электронной плотности неспаренного электрона по всему радикальному центру $\text{CH} \approx \text{C} \cong \text{CH}$, что не позволяет однозначно отнести свободную валентность какому-либо определенному атому центра, и в классических представлениях требует рассматривать каждый пропаргильный радикал как суперпозицию двух структур.
3. Найдено, что индуктивное влияние радикального центра распространяется на три CH_2 группы.
4. Влияние радикального центра приводит к дестабилизации - повышению полной энергии двух соседних CH_2 групп и уменьшению объема ближайшей из них.

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.

Список литературы

1. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. V. 136. P.864.
2. Туровцев В.В., Чернова Е.М., Ситников В.Н., Емельяненко В.М., Орлов Ю.Д. // Журн. структур. химии. 2016. Т. 57, №3. С. 453.
3. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. С. 523
4. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М : Наука, 1987. С. 326.
5. Паулинг Л. Природа химической связи М., Л. : Госхимиздат, 1947. С. 438
6. Riess J., Munch W. // Theor. Chim. Acta (Berl.). 1981, V. 58. P. 295.
7. Bader R.F.W., Popelier P.L.A., Keith T.A. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994. V. 33. P. 620.
8. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.// Журн. физ. химии. – 2010. Т. 84, № 7. С. 1296.
9. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.// Журн. физ. химии. 2010. Т. 84, № 6. С. 1074.
10. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А.// Журн. физ. химии. 2009. Т. 83, №2. С. 313.
11. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59, №6. С. 1315.
12. Сыркин Я.К., Дяткина М.Е. Химическая связь и строение молекул М.,Л.: Госхимиздат., 1946. С. 588.

13. Frisch M. J. et al. Gaussian 09, Revision C.01. - Gaussian, Inc. Wallingford CT. - 2010.
14. Keith Todd A. AimAll (version 11.12.19, Professional) <http://aim.tkgristmill.com>.
15. Туровцев В. В., Орлов Ю.Д. // Журн. Общ. Химии. 2011. Т. 81, №. 9. С. 1458–1464 [Turovtsev V. V., Orlov Yu. D. // Rus. J. Gen. Chem. 2011.V. 81. № 9. P. 1798]

Об авторах:

Чернова Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, ведущий инженер кафедры общей физики Тверского государственного университета, e-mail: Chernova.EM@tversu.ru

Репин Андрей Анатольевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета, e-mail: Repin.AA@tversu.ru

Туровцев Владимир Владимирович – доктор физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета, e-mail: Turovtsev.VV@tversu.ru

Орлов Юрий Димитриевич – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой общей физики Тверского государственного университета, e-mail: Orlov.YD@tversu.ru

A STUDY OF THE ALKYLPROPARGYL RADICAL ELECTRON STRUCTURES IN THE FRAMEWORK OF QTAIM

E.M. Chernova, A.A. Repin, V.V. Turovtsev, Yu.D. Orlov

Tver state university

The electron density of the homologues of the propargyl radical series were found by DFT B3LYP/6-311++G(3df, 3pd) method. Within the “quantum theory of atoms in a molecules” (QTAIM) their electron structures were studied, radical centres were specified and it was shown that the spin density was delocalized over a significant volume of radicals. This phenomenon can be explained in the framework of classical theory as a superposition of structures.

Keywords: *quantum theory of atoms in molecules, electron density, spin density, free valence, structure resonance, conjugation, delocalization, inductive effect, propargyl radicals.*