

ВЛИЯНИЕ СВОБОДНОЙ ВАЛЕНТНОСТИ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ

Е.М.Чернова¹, Н.П.Русакова¹, Е.А.Мирошниченко², Ю.Д.Орлов¹

¹Тверской государственный университет, г. Тверь

²Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

Аннотация: Методом DFT B3LYP 6-311++G(3df,3pd) найдено распределение электронной плотности бензола и фенил-радикала. В рамках квантовой теории атомов в молекуле (QTAIM) проведено исследование влияния свободной валентности на структуру бензольного кольца.

Ключевые слова: квантовая теория атомов в молекуле (QTAIM), электронная плотность, бензол, фенил-радикал.

Распределение электронной плотности ($\rho(r)$) молекул, как и волновая функция несет всю информацию о физико-химических свойствах соединений [1]. Для короткоживущих и нестабильных веществ изучение $\rho(r)$ часто является единственным возможным вариантом получения информации о строении и свойствах. Количественное и качественное описание атомов, групп атомов, атомных фрагментов и функциональных групп наиболее удобно рассматривать в рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (QTAIM) Р. Бейдера [2].

В QTAIM электронная плотность $\rho(r)$ соединения может быть разбита на совокупность электронной плотности «топологических» атомов (Ω) - $\rho_{\Omega}(r)$. Границы атомов Ω определяются из условия равенства нулю потока вектора градиента электронной плотности [2]. Таким образом, атом в QTAIM определяется в реальном 3-х мерном пространстве для которого могут быть получены основные свойства: заряд (q), полная энергия (E), объем (V) и др. Для свободных радикалов требуется ведение дополнительной характеристики - доля неспаренного электрона (σ).

Помимо этого в QTAIM рассматривается набор критических точек (КТ): ядра, связевого пути, цикла и клетки, которые являются основным свойством электронной плотности соединений.

Данное описание атома в молекуле позволяет соединить классическое атомное представление с основными постулатами квантовой механики, что в свою очередь дает возможность отнести к Ω физические свойства.

В продолжение нашей работы по изучению электронного строения углеводородных соединений: молекул [3, 4] и свободных радикалов [5 - 8] в рамках QТАИМ в данной статье рассмотрены бензол и его свободный радикал – фенил-радикал.

Бензол является простейшим ароматическим углеводородом обладающий высокой симметрией. Фенил-радикал образован путем отрыва одного атома водорода в бензоле.

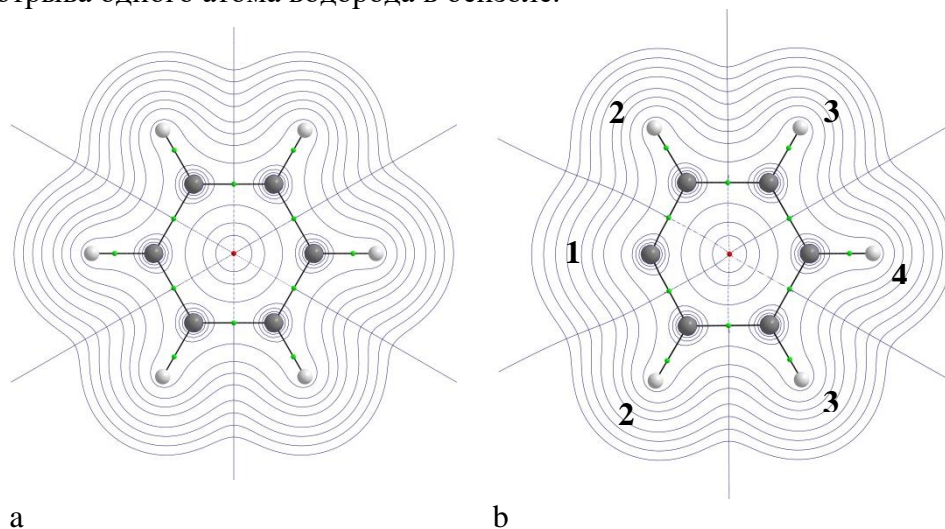


Рисунок. Распределение электронной плотности в бензоле (а) и фенил-радикале(б)

На рисунке представлено распределение электронной плотности для молекулы бензола и радикала фенила. Показаны КТ ядер атомов углерода (серые сферы) и водорода (светло-серые сферы), КТ связи (малые сферы на связевых путях, соединяющих КТ ядер), КТ цикла – малая сфера, находящаяся внутри цикла, линии разделения атомных групп проходят через КТ цикла и КТ связей. Одинаковыми цифрами в фенил-радикале обозначены группы, имеющие в связи с симметрией одинаковое электронное строение.

Оптимизация геометрии выбранных соединений была проведена с помощью пакета Gaussian 03 [9] методом DFT с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd). Электронные интегральные характеристики атомов (Ω): заряд ($q(\Omega)$), полная энергия ($E(\Omega)$), объем ($V(\Omega)$) и $\sigma(\Omega)$, были рассчитаны посредством программы AIMALL [10]. Параметры отдельных «топологических» атомов были суммированы в соответствующие атомные группы СН и C^\bullet (табл. 1). Характеристики связевых путей: длина (L) и критических точек связи: электронная плотность (ρ_B), лапласиан ($\nabla^2\rho_B$), эллиптичность (ϵ).

Таблица 1.

Интегральные параметры атомных групп -СН- и -С•- в молекуле бензола (C₆H₆) и фенил-радикале (C[•]₆H₅)

P _{QТАИМ}	C ₆ H ₆		C ₆ H ₅			
	-СН-	1-(-С•-)	2(-СН-)	3(-СН-)	4-(-СН-)	
q(R), а.е.	0,000	-0,115	0,041	0,012	0,010	
σ(R)	0,00	0,87	0,02	0,06	-0,03	
-E(R) а.е.	38,722	38,137	38,695	38,704	38,709	
V(R), Å ³	19,9	17,2	19,7	19,8	19,8	

Заряды атомных групп СН в бензоле равны 0,000 а.е.. В фенил-радикале наиболее электроотрицательной группой является -С•- вследствие наличия свободной валентности. В таблице 1 явно прослеживается индуктивный эффект возмущающего центра -С•- по изменению зарядов групп СН окружающих этот центр. Максимальная доля неспаренного электрона сосредоточена на группе -С•-, незначительно затрагивая остальные группы -СН- в фенил-радикале.

Полная энергия групп СН в фенил-радикале зависит от расположения этой группы относительно -С•-, чем -СН- ближе, тем выше полная энергия.

Объемы групп -СН- так же подвержены изменению, относительно аналогичной группы бензола, из-за появления свободной валентности. Наиболее ощутимо изменяется объем ближайших групп к возмущающему центру, он меньше на 0,2 Å³.

Таблица 2.

Параметры КТ связей и связевых путей в бензоле и фенил-радикале

	C ₆ H ₆		C ₆ H ₅			
	С-С	С-Н	(С•)1-(СН)2	(СН)2-(СН)3	(СН)3-(СН)4	С-Н
L _B , Å	1,391	1,064	1,371	1,399	1,392	1,064
ρ _B , а.е.	0,318	0,291	0,326	0,308	0,318	0,291
∇ ² ρ	-0,942	-1,077	-0,979	-0,884	-0,937	-1,078
ε	0,196	0,010	0,173	0,197	0,202	0,012

Длина связей С-Н в фенил-радикале такая же, как и в бензоле.

Сравнение длин связей С-С в фенил-радикале и бензоле показал, что: связи (С•)1-(СН)2 укорачивается на 0,020 Å, (СН)2-(СН)3 растягиваются на 0,008 Å, а связи (СН)3-(СН)4 имеют такую же длину, что и в бензоле. Отметим, что полученные с помощью расчета длины связей С-С бензола соответствуют найденным экспериментально (0,140 нм = 1,40 Å).

Электронная плотность в критических точках связей С-С в фениле так же зависят от взаимоположения этой связи и свободной валентности. Связи (С•)1-(СН)2 стягивали дополнительную электронную плотность (выше на 0,006 а.е. в сравнении со связью в бензоле) с (СН)2-(СН)3 связей

(ниже 0,010 а.е. в сравнении со связью в бензоле). Лапласиан связей (C[•])₁-(CH)₂ ниже на 0,037 а.е., у связей (CH)₂-(CH)₃ лапласиан выше на 0,058 а.е. и (CH)₃-(CH)₄ на 0,005 а.е. в сравнении с лапласианом связи C-C бензола.

Параметры критических точек цикла бензола и фенила показали, что электронная плотность в этой точке в молекуле и радикале близки (0,023 а.е. и 0,024, соответственно), дополнительно лапласиан в радикале выше на 0,004 а.е. (0,160 а.е. и 0,164 а.е., соответственно)

Список литературы

1. Hohenberg P., Kohn W. // Phys.Rev.B. 1964. V. 136. P. 864.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.:Мир, 2001. С.523
3. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.//Химическая физика. 2018. Т. 37. № 11. С. 10–14.
4. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.//Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 24. С. 13–15.
5. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.//Вестник Технологического университета. 2020. Т. 23. № 5. С. 27–30.
6. Чернова Е.М., Репин А.А., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.//Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2020. № 2 (40). С. 46–52.
7. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.//Журнал структурной химии. 2018. Т. 59. № 6. С. 1315–1320.
8. Туровцев В.В., Чернова Е.М., Ситников В.Н., Емельяненко В.Н., Орлов Ю.Д.//Журнал структурной химии. 2016. Т. 57. № 3. С. 453-460.
9. Frisch M. J. et al. Gaussian 09, Revision C.01. - Gaussian, Inc. WallingfordCT. - 2010.
10. Keith Todd A. AimAll (version 11.12.19, Professional) <http://aim.tkgristmill.com>.

Об авторах:

ЧЕРНОВА Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, ведущий инженер базовой лаборатории общей физики, Тверской государственной университет, e-mail: Chernova.EM@tversu.ru

РУСАКОВА Наталья Петровна – кандидат химических наук, доцент кафедры физическая химия, Тверской государственной университет, e-mail: Rusakova.NP@tversu.ru

МИРОШНИЧЕНКО Евгений Александрович – доктор химических наук, главный научный сотрудник отдела Горения и взрыва, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, e-mail: eamir02@mail.ru

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики, Тверской государственной университет, e-mail: Orlov.YD@tversu.ru

EFFECT OF FREE VALENCE ON THE ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION IN A BENZENE RING

E.M.Chernova¹, N.P.Rusakova¹, E.A.Miroshnichenko², Yu.D.Orlov¹

¹Tver State University, Tver

²N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow

Abstract: The electron density of benzene and phenyl-radical were found by DFT B3LYP 6-311++G(3df,3pd) method. Within the framework of the quantum theory of atoms in a molecule (QTAIM), the effect of free valence on the structure of a benzene ring has been studied.

Keywords: quantum theory of atoms in a molecule (QTAIM), electron density, benzene, phenyl-radical.