

УДК 530.145

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Е.М. Чернова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов, Н.П. Русакова

Тверской государственный университет,
кафедра общей физики

Одним из основополагающих достижений химии XX века стало открытие свободных радикалов (R^\bullet) и установление их ведущей роли во множестве природных и технологических процессов. Однако вследствие нестабильности данных соединений существуют серьезные затруднения в экспериментальном определении их важнейших физико-химических характеристик. Имеющийся фонд численных данных по характеристикам органических радикалов в количественном и качественном аспектах является очень скудным в сравнении с соответствующим фондом данных по органическим молекулам. Современные квантово-химические методы пока не могут являться источником надежных количественных значений характеристик R^\bullet . Развитие же феноменологических методов сдерживается недостатком реперных экспериментальных значений.

Взаимосвязь распределения электронной плотности с физико-химическими свойствами соединений детально рассмотрена на квантовом уровне в рамках теории AIM («атомов в молекулах») [1]. Однако в [1] не исследовались радикалы. Кроме того, осталось не изученным влияние свободной валентности на параметры распределения электронной плотности соединения в целом и характеристики составляющих его функциональных групп (энергию, заряд, объем). Сравнительный анализ фрагментов молекул и радикалов представляется вполне целесообразным. На этой основе могут быть существенно уточнены модельные представления феноменологических методов, в том числе и для наиболее проработанного среди них – аддитивно-группового метода.

В данной работе в рамках теории AIM рассматривается влияние как свободной валентности так и гетероатома (кислорода) на топологию электронной плотности изучаемых соединений и составляющих их функциональных групп, а так же их характеристики. Определены количественные параметры такого влияния (величина индуктивного эффекта). На этой основе открывается возможность оценки индуктивного эффекта и его отнесения к различным группам. Нами были рассчитаны свойства функциональных групп, при этом полная энергия группы оказалась наиболее чувствительной к изменению строения, влиянию свободной валентности и гетероатома.

Все расчеты были проведены с использованием пакета прикладных

программ Gaussian98 [3] методом DFT B3LYP в базе 6-311++G(3df,3pd). Для сравнительного анализа использовались следующие квантово-топологические характеристики: полная энергия группы (E), заряд группы (q), порядок связи (η), лапласиан связи ($\Delta\zeta$), эллиптичность группы (ε). Были рассмотрены следующие молекулы и их радикалы: CH_3CH_3 , $\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, CH_3OH , CH_3O^* , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^*$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$.

Полученные в результате произведенного расчета величины представлены в табл. 1–2.

Таблица 1

Свойства функциональной группы CH_3

Соединение	E (ккал/моль)	q (в e)	η	$\Delta\zeta$ ($e/(\text{бор})^2$)	ε
CH_3CH_3	-24913,39	0,01	1,03	-0,52	0,0011
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-24920,85	-0,02	1,02	-0,52	0,0073
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-24920,23	-0,02	1,01	-0,52	0,0050
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-24919,48	-0,02	1,01	-0,51	0,005
$\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}_2$	-24899,54	0,05	1,15	-0,59	0,0624
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}_2$	-24915,33	0,01	0,99	-0,46	0,0083
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}_2$	-24919,12	-0,01	1,01	-0,51	0,0043
CH_3OH	-24752,29	0,51	0,94	-0,57	0,0073
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-24918,43	0,04	1,00	-0,58	0,0366
CH_3O^*	-24918,43	0,65	0,59	-0,64	0,0245
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^*$	-24861,1	0,1	0,91	-0,44	0,0119
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$	-24918,05	0,07	1,04	-0,61	0,0509
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$	-24903,33	0,15	0,99	-0,61	0,0661

Характеристики функциональных групп представленные в таблице 1, позволили произвести анализ изменения указанных параметров для выбранных групп под влиянием гетероатома (в данном случае кислорода) и/или свободной валентности.

Анализ табл. 1 показал, что энергия функциональной группы CH_3 и эллиптичности связей С-Н в ней для рассмотренных соединений обладают практически одинаковыми значениями. Этим подтверждается предположение, выдвинутое в рамках аддитивно-группового подхода [4], о тождественности CH_3 групп в углеводородах. Вторая строка для η , $\Delta\zeta$ и ε относится к С-С*, С-О и С-О*.

Характеристики функциональной группы CH₂

Соединение	E (ккал/моль)	q (в e)	η	$\Delta\zeta$ ($e/(\text{бор})^2$)	ε
CH ₃ CH ₂ CH ₃	-24527,97	0,02	1,02	-0,52	0,0073
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-24537,13	0,03	1,01	-0,52	0,0050
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-24536,47	0,01	1,01	-0,52	0,0050
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-24546,35	0,00	1,00	-0,52	0,0118
CH ₃ CH ₂ C [*] H ₂	-24520,25	0,06	0,99	-0,46	0,0082
			1,12	-0,60	0,0544
CH ₃ CH ₂ CH ₂ C [*] H ₂	-24532,56	0,05	1,01	-0,52	0,0043
			0,94	-0,46	0,0157
CH ₃ CH ₂ CH ₂ C [*] H ₂	-24529,28	0,05	0,94	-0,46	0,0157
			1,12	-0,60	0,0579
CH ₃ CH ₂ OH	-24376,68	0,03	1,00	-0,58	0,0366
			0,91	-0,56	0,0248
CH ₃ CH ₂ O [*]	-24351,21	0,57	0,91	-0,44	0,0119
			1,04	-0,64	0,0052

Свободная валентность и гетероатомы оказывают гораздо большее влияние на смежные функциональные группы, чем CH₃ группа (табл. 2).

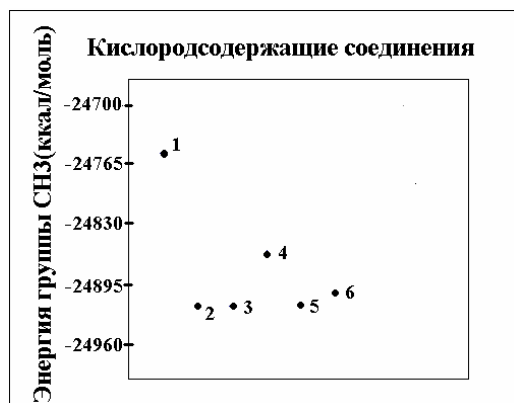
Энергия группы CH₃ для углеводородов и их радикалов представлены на диаграмме №1. На ней хорошо просматривается нелинейная зависимость.



- 1 – CH₃CH₃, 2 – CH₃CH₂CH₃,
 3 – CH₃CH₂CH₂CH₃,
 4 – CH₃CH₂CH₂CH₂CH₃,
 5 – CH₃C^{*}H₂,
 6 – CH₃CH₂C^{*}H₂,
 7 – CH₃CH₂CH₂C^{*}H₂

Диаграмма 1. Энергия группы CH₃ для углеводородов и их радикалов

Энергия группы CH₃ для кислородсодержащих соединений представлена на диаграмме №2.



- 1 – CH₃OH,
- 2 – CH₃CH₂OH,
- 3 – CH₃O[•],
- 4 – CH₃CH₂O[•],
- 5 – CH₃C(O)H,
- 6 – CH₃C(O)OH

Диаграмма 2. Энергия группы СН₃ для кислородсодержащих соединений

Из анализа этих зависимостей можно сделать следующие выводы:

- влияние свободной валентности на функциональную группу становится пренебрежимо малым, когда свободная валентность располагается от выбранной группы более чем на две химические связи.
- зависимость энергии связи функциональной группы от длины углеводородной цепочки (для углеводородных радикалов) является не линейной.
- действие гетероатома в углеводородной цепи сказывается на энергетические характеристики функциональных групп сильнее, чем влияние свободной валентности.

Это означает, что в аддитивно-групповом методе применительно к кислородсодержащим радикалам следует учитывать и различать следующие группы CH₂–(C), CH–(C)₂, C–(C)₃ и CH₂–(X), CH–(X)(C), C–(X)(C)₂, где X=O и CO.

Список литературы

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001.
2. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2001.
3. Gaussian 98W Revision A.11.4 Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998. <http://www.gaussian.com>
4. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971.