

УДК 544.18

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В *n*-АЛКАНАХ, КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

В.В. Туровцев, Н.П. Русакова, Е.М. Жукова

Тверской государственной университет,
кафедра общей физики

С использованием высокоуровневого метода квантовой химии (DFT B3LYP в базисе 6-311++G(3d, 3pd)) определены заряды функциональных групп, распределение электронной плотности в критических точках химических связей, величины эллиптичности и, таким образом, рассчитаны потенциальные функции внутреннего заторможенного вращения и высоты барьеров в *n*-алканах.

Проведенные нами квантово-химические расчеты потенциальных функций внутреннего заторможенного вращения $V(\varphi)$ и высот барьеров в *n*-алканах показали высокую переносимость данных значений внутри гомологического ряда (см. настоящий журнал). Были сделаны выводы о независимости указанных величин от электростатических и стерических взаимодействий. Высказано предположение, что $V(\varphi)$ определяются исключительно распределением и величиной электронной плотности ρ сосредоточенной на взаимодействующих группах алканов. Эта статья посвящена анализу ρ связей C–C в группах CH₃-CH₂- и -CH₂-CH₂- в рамках теории атомов в молекулах (AIM) [1; 2]. Все расчеты проведены с помощью пакета программ GAUSSIAN 98 A 11.4 [3].

Квантово-химические вычисления, начиная с этана до *n*-пентана (табл. 1–3) выполнены методом гибридного функционала плотности (DFT) B3LYP в базисе 6-311++G(3d, 3pd), для *n*-гексана и следующих молекул гомологического ряда расчет в GAUSSIAN невозможен, так как количество точек, моделирующих ρ , выходит за установленные пределы. Свойства ρ *n*-гексана определены B3LYP в базисе 6-311+G(3d,3pd), т.е. без учета диффузных функций на водородах. Особенностью реализации компьютерных кодов AIM в GAUSSIAN является слабая зависимость получаемых данных от величины базиса. Для сравнения в приводимых таблицах указаны значения для *n*-пентана и бутана, также найденные в базисе 6-311+G(3d, 3pd).

Таблица 1. Заряд q группы в а.е. (зарядах электрона e)

Группа	CH ₃ -	(CH ₃)-CH ₂ -	(CH ₃ -CH ₂)-CH ₂ -(CH ₂ -)
Этан	0.0	–	–
Пропан	–0.0141	0.0281	–
Бутан	–0.0143	0.0144	–
Бутан*	–0.0144	0.0144	–
Пентан	–0.0140	0.0138	0.0004
Пентан*	–0.0141	0.0138	0.0005
Гексан*	–0.0143	0.0144	0.0000

* Расчет методом B3LYP/6-311+G(3D, 3PD)

Таблица 2. Значения ρ_k электронной плотности в критических точках химических связей C–C в а.е. ($e/\text{Å}^3$)

Молекула	CH ₃ -CH ₂	(CH ₃ -)CH ₂ -CH ₂	(CH ₃ -CH ₂ -)CH ₂ -CH ₂ -
Этан	0.2379	–	–
Пропан	0.2395	–	–
Бутан	0.2394	0.2408	–
Бутан*	0.2394	0.2408	–
Пентан	0.2392	0.2407	–
Пентан*	0.2392	0.2407	–
Гексан*	0.2392	0.2405	0.2405

*Расчет методом B3LYP/6-311+G(3D, 3PD)

Таблица 3. Эллиптичность λ в критических точках химических связей C–C

Молекула	CH ₃ -CH ₂	(CH ₃ -)CH ₂ -CH ₂	(CH ₃ -CH ₂ -)CH ₂ -CH ₂ -
Этан	0.0	–	–
Пропан	0.0073	–	–
Бутан	0.0050	0.0140	–
Бутан*	0.0050	0.0141	–
Пентан	0.0050	0.0118	–
Пентан*	0.0050	0.0118	–
Гексан*	0.0051	0.0117	0.0094

*Расчет методом B3LYP/6-311+G(3D, 3PD)

Распределение ρ , представленное аналитически или в численном виде на сетке точек, можно преобразовать к обобщенным характеристикам «эффективных атомов» и «химических связей» – так называемым «наблюдаемым». «Наблюдаемыми» называются величины, получаемые при действии на ρ различных операторов. Были определены: заряды на атомах, объединенные в заряды функциональных групп q (в единицах заряда электрона e), значения электронной плотности ρ_k в критических точках химических связей (в $e/\text{Å}^3$), величины эллиптичности λ (мера отклонения распределения ρ от окружности в сечении, перпендикулярном линии химической связи). Эллиптичность определяется как отношение наибольшей и наименьшей кривизны ρ_k минус единица.

Заряды, сосредоточенные на группах CH₃-, а для групп CH₂- начиная с *n*-бутана, крайне малы и практически не меняются в ряду *n*-алканов, что говорит о замкнутости групп и переносимости их свойств (электростатических и термодинамических [4]), определяемых ρ . Значения ρ_k и λ связей также хорошо коррелируют с высотами и кратностями барьеров. Эллиптичности всех связей ($\lambda \leq 0.05$) соответствуют классическим σ -связям.

Анализ табл. 1–3 показывает тесную взаимосвязь между $V(\varphi)$ и высотами барьеров в *n*-алканах и «наблюдаемыми» ρ . Из данного рассмотрения

можно сделать вывод, что значения «наблюдаемых», как и высоты барьеров, являются локальными характеристиками ρ , сосредоточенной на взаимодействующих функциональных группах.

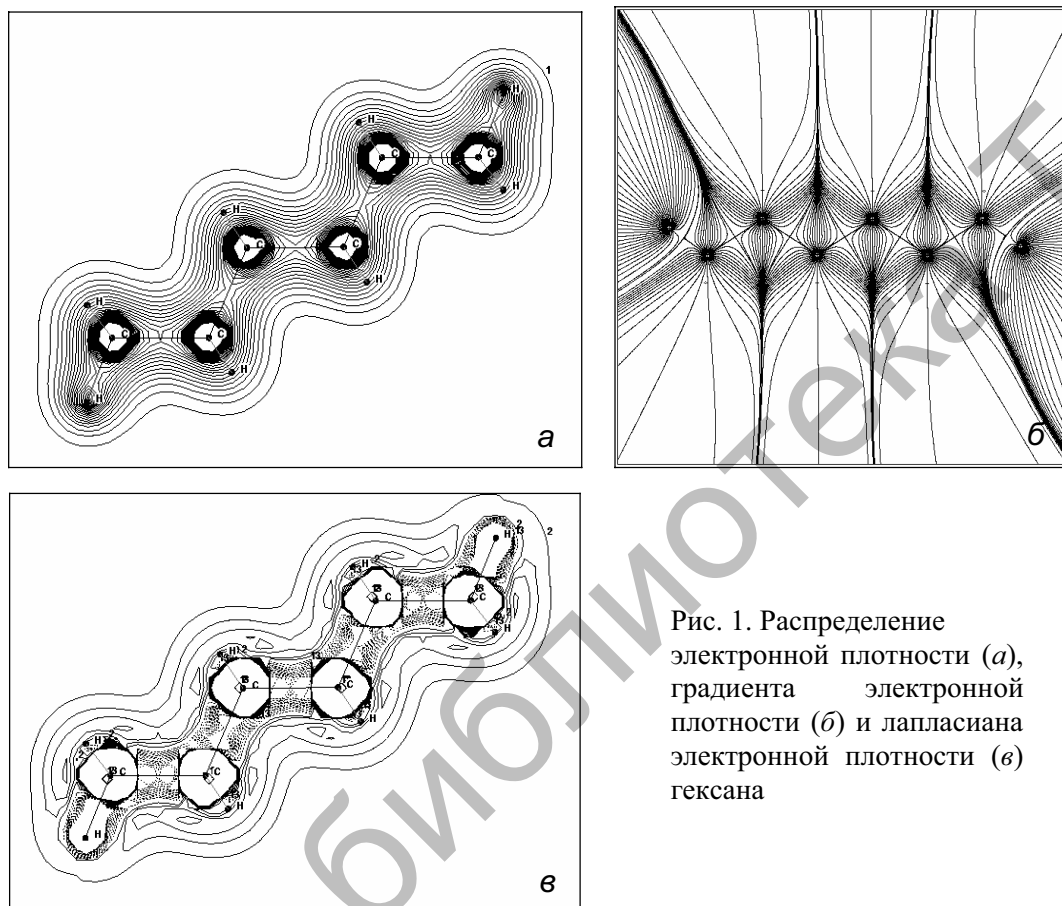


Рис. 1. Распределение электронной плотности (а), градиента электронной плотности (б) и лапласиана электронной плотности (в) гексана

Указанные характеристики крайне слабо зависят от длины алкильных радикалов, присоединенных к рассматриваемым группам. Т.е. вместе с $V(\varphi)$ эти свойства обладают высокой переносимостью и определяются исключительно атомами, валентно соединенными с С–С связью. Следовательно, для больших молекул, содержащих алкильный радикал можно не проводить дорогостоящих расчетов $V(\varphi)$, а ограничиться анализом ρ и при совпадении «наблюдаемых» рассматриваемой молекулы с «наблюдаемыми», указанными в таблице, использовать соответствующие выражения для $V(\varphi)$ (см. статью данного журнала). Кроме того, совпадение «наблюдаемых» должно соответствовать равенству локальных термодинамических характеристик (Бенсоновских вкладов групп [4]) и их переносимости. Это утверждение справедливо для различных молекул с алкильными радикалами, в которых индуктивные эффекты слабы или не затрагивают рассматриваемые части присоединенных радикалов.

Наиболее наглядно распределение электронной плотности (на примере *n*-гексана) можно представить в виде изолиний ρ (рис. 1–4). На рисунках изображено как само распределение ρ в *n*-гексана (рис. 1, *a*), так и изолинии градиента $\nabla\rho$ (рис. 1, *б*) и лапласиана $\Delta\rho$ (рис. 1, *в*). На рис. 1, *б* отчетливо видны линии химических связей и границы эффективных атомов (поверхностей нулевого потока $\nabla\rho$), перпендикулярные линиям связи. Расчет показывает, что отклонения линий связи от прямых, соединяющих ядра, лежат в пределах $\leq 1^\circ$.

На рис. 1, *в* и 4, *в* отрицательное значение $\Delta\rho$ передано пунктирными линиями, положительное значение – сплошными. Хорошо наблюдаются локальные концентрации ρ вокруг химических связей (сгущение пунктирных линий $\Delta\rho$), так называемая связывающая концентрация на рис. 1, *в* и 4, *в*, и локализация электронов остова атомов в виде сферических сегментов на рис. 1, *в*. Неоднородности распределения ρ проявляются в сгущениях и разрежениях линий $\nabla\rho$ (рис. 2 и 3).

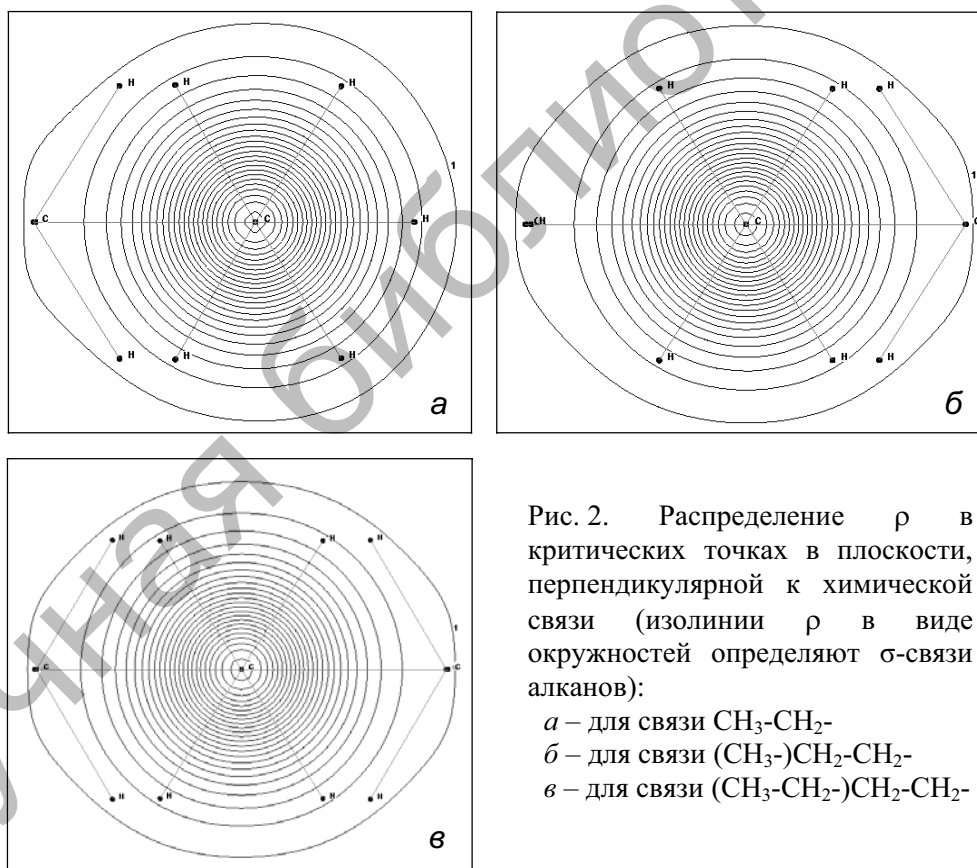


Рис. 2. Распределение ρ в критических точках в плоскости, перпендикулярной к химической связи (изолинии ρ в виде окружностей определяют σ -связи алканов):

- a* – для связи $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$
- б* – для связи $(\text{CH}_3\text{-})\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$
- в* – для связи $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-})\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$

Рис. 2 показывает близкое к цилиндрическим (в сечении окружности) окружение σ -связей С–С. Другая часть ρ , лежащая на значительном удалении от линии связи и не принимающая участия в образовании связей, сплющена в плоскости молекулы. Градиенты ρ (рис. 3) указывают направление потока ρ .

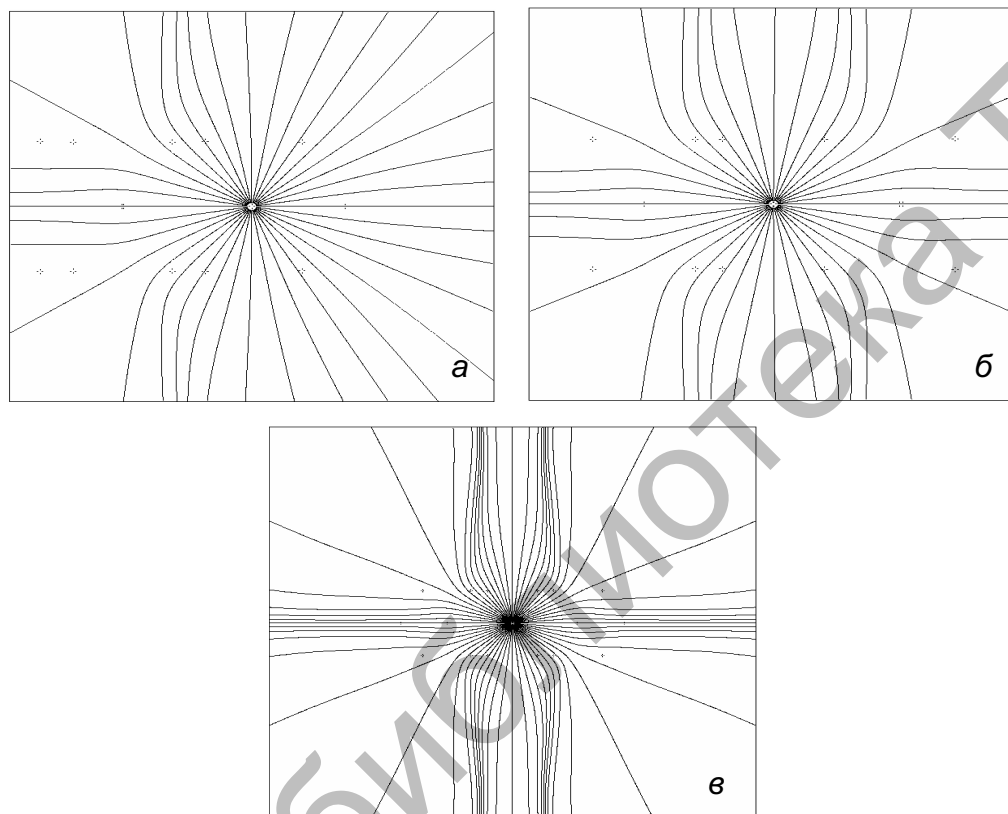


Рис. 3. Распределение $\nabla\rho$ в критических точках связей в плоскости, перпендикулярной к химической связи (отчетливо видна неравномерность распределения ρ вдоль и перпендикулярно плоскости молекулы): а – для связи $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$; б – для связи $(\text{CH}_3\text{-})\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$; в – для связи $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-})\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$

Локальные значения «наблюдаемых» и изображение распределения электронной плотности говорит о замкнутости групп $\text{CH}_3\text{-}$ и $\text{CH}_2\text{-}$ и, следовательно, о постоянстве и переносимости всех свойств групп и вкладов в свойства в n -алканах.

Все сказанное относится к молекулам, имеющим алкильные радикалы, электронная плотность которых совпадает с электронной плотностью n -алканов (с быстрозатухающими или слабыми индуктивными эффектами).

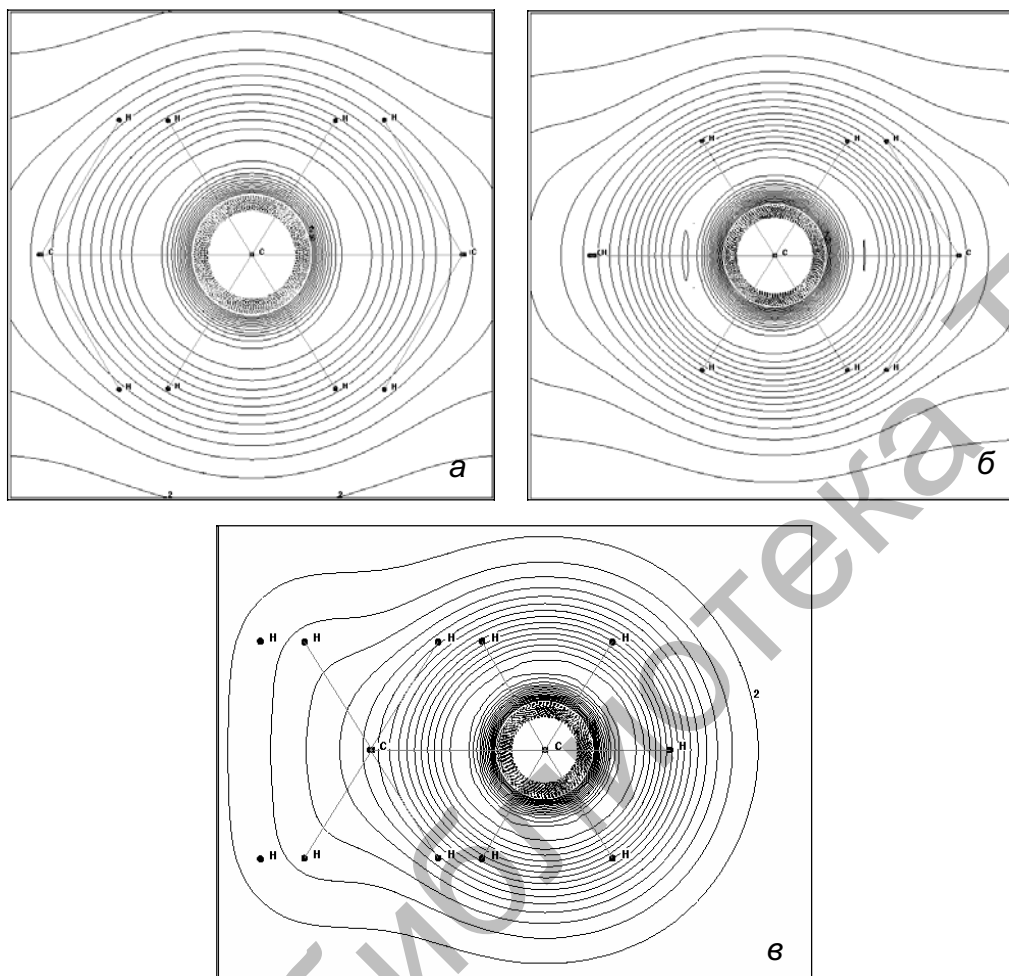


Рис. 4. Распределение $\Delta\rho$ в критических точках в плоскости перпендикулярной к химической связи (хорошо заметна локальная концентрация ρ электронов связи): *a* – для связи $(\text{CH}_3\text{-})\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$; *б* – для связи $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-})\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$; *в* – для связи $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$

Список литературы

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001.
2. Cioslowski J. and Stefanov B.B. Variational Determination of the Zero-Flux Surface of Atoms in Molecules //Mol. Phys. 1995. V. 84. P. 707.
3. Frisch M.J., Pople J.A., et al. Gaussian 98 (Revision A.11). Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 2001.
4. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971.