

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ НАФТАЛИНА И ЕГО РАДИКАЛОВ

Е.М. Чернова¹, Е.А. Мирошниченко², М.А. Рихмайер¹,
М.Ю. Орлов¹, Ю.Д. Орлов¹

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет», г.Тверь

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

Методом DFT B3LYP 6-311++G(3df,3pd) найдено распределение электронной плотности молекулы нафталина свободных радикалов – нафталил-1 и нафталил-2. В рамках квантовой теории атомов в молекуле (QTAIM) проведено исследование внутреннего строения выбранных соединений. Выявлены особенности строения радикалов, относительно места отрыва водорода.

Ключевые слова: квантовая теория атомов в молекуле (QTAIM), электронная плотность, нафталин, нафталил-1, нафталил-2.

Изучение внутреннего строения химических соединений позволяет ответить на вопросы о особенностях их свойств. Волновая функция молекул, и распределение электронной плотности ($\rho(r)$), несут всю информацию о физико-химических свойствах соединений [1]. Свободные радикалы являются высокоактивными интермедиатами, которые образуются, как интермедиаты различных химических процессов. При этом для короткоживущих и нестабильных веществ изучение $\rho(r)$ часто является единственно возможным вариантом получения информации о строении и свойствах. Количественное и качественное описание атомов, групп атомов, атомных фрагментов и функциональных групп в молекулах 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 связанных частей «топологических» атомов (Ω) – $\rho_{\Omega}(r)$ [2]. 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 вводится дополнительная характеристика – доля неспаренного электрона (σ) – описывающая локализацию радикального центра. Помимо этого, в QTAIM рассматривается набор критических точек (КТ): ядра, связевого пути, цикла и клетки [2].

© Чернова Е.М., Мирошниченко Е.А.,
Рихмайер М.А., Орлов М.Ю.,
Орлов Ю.Д., 2022

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. Данное исследование так же актуально для уточнения фрагментации соединений при разработке количественных корреляций «строение-свойство» [3-7].

В продолжение нашей работы по изучению электронного строения углеводородных соединений [8-13] в рамках QTAIM в данной статье рассмотрена молекула нафталина и радикалы: нафталил-1 и нафталил-2.

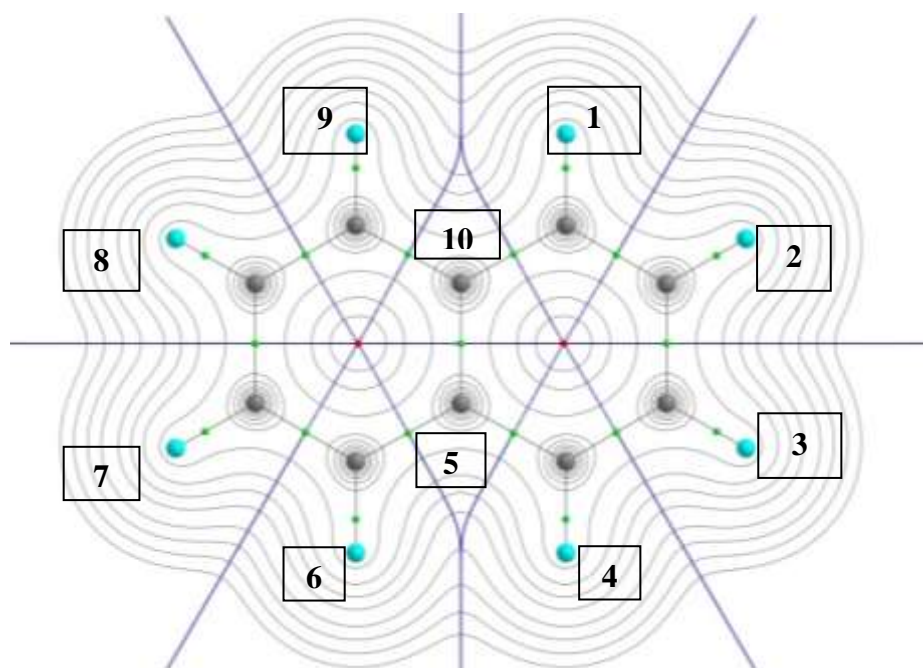


Рис. 1 . Распределение электронной плотности в молекуле нафталина

На рисунке представлено распределение электронной плотности в молекуле нафталина, критические точки (КТ) ядер атомов углерода (серые сферы) и водорода (светло-серые сферы), КТ связи и циклов – малыми сферами. Цифрами на рисунке обозначены группы, на которые разбивается молекула нафталина, эти же группы присутствуют и в таблице. Для радикалов нафталина (нафталил-1 и 2нафталил-2) порядок групп остается таким же, только в группах 1 и 2, соответственно, отсутствует атом водорода (H).

Оптимизация геометрии молекулы нафталина и его свободных радикалов (нафталил-1 и нафталил-2) была проведена с помощью пакета Gaussian 03 [14] методом DFT с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd). Вычисления электронных параметров (заряда ($q(\Omega)$), доли неспаренного электрона ($\sigma(\Omega)$), полной

энергии ($E(\Omega)$), объема ($V(\Omega)$)) атомов производились в программе AIMALL [15] и далее суммировались по группам СН.

Таблица.
Интегральные параметры ($q(R)$, $\sigma(R)$, $E(R)$ и $V(R)$) атомных групп R = -CH-, -C- и -C* - в молекуле нафталина ($C_{10}H_8$) и свободных радикалах (Нафталил-1 и Нафталил-2)

Нафталин										
N- группы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
группа	CH	CH	CH	CH	C	CH	CH	CH	CH	C
Q, а.е.	-0,002	0,002	0,002	-0,002	0,000	-0,002	0,002	0,002	-0,002	0,000
E, а.е.	-38,726	-38,718	-38,718	-38,726	-38,125	-38,726	-38,718	-38,718	-38,726	-38,125
$V, \text{Å}^3$	19,68	19,84	19,84	19,68	10,40	19,68	19,84	19,84	19,68	10,40
Нафталил-1										
N- группы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
группа	C*	CH	CH	CH	C	CH	CH	CH	CH	C
Q, а.е.	-0,119	0,041	0,012	0,007	0,001	0,004	0,007	0,009	0,024	0,014
σ	0,88	0,01	0,06	-0,03	0,04	0,00	0,01	-0,1	0,03	0,02
E, а.е.	-38,143	-38,692	-38,702	-38,714	38,114	-38,721	-38,714	-38,713	-38,710	-38,114
$V, \text{Å}^3$	17,07	19,76	19,80	19,66	10,43	19,65	19,78	19,78	19,64	10,42
Нафталил-2										
N- группы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
группа	CH	C*	CH	CH	C	CH	CH	CH	CH	C
Q, а.е.	0,038	-0,116	0,044	0,011	0,004	0,001	0,005	0,007	0,003	0,004
σ	0,01	0,88	0,03	0,06	-0,02	0,01	-0,01	0,01	-0,01	0,05
E, а.е.	-38,699	-38,137	-38,692	-38,710	-38,115	-38,723	-38,714	-38,714	-38,721	-38,111
$V, \text{Å}^3$	19,60	17,23	19,70	19,57	10,42	19,60	19,80	19,76	19,64	10,40

Исходя из представленных в таблице данных, можно утверждать, что в радикалах вся доля неспаренного электрона локализована на атоме углерода, в котором происходит отрыв водорода, именно эту группу следует считать радикальным центром. При этом эта группа значительно уменьшается в объеме, объем остальных групп не изменяется, либо изменяется незначительно ($0,1 \text{ \AA}^3$). Отрыв водорода приводит к сильному понижению заряда (на $0,117$ а.е.) на группах (1) и (2) (для нафталила-1 и нафталила-2, соответственно), вследствие стягивания электронной плотности с остальных групп радикалов, максимально с ближайших. Данные расчетов так же показывают, что появление свободной валентности в нафталине приводит к изменению электронных параметров в основном «своего» бензольного кольца. При этом заметное возмущающее влияние свободной валентности на общие атомы обоих колец (№№ 5 и 10) отличается только для углерода C10 в нафталиле-1.

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. Орлов Ю.Д., Зарипов Р.Х., Лебедев Ю.А. // Известия Академии наук. Серия химическая. 1998. № 4. С. 637
4. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журнал физической химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 289.
5. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. Журнал физической химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 925.
6. Орлов Ю.Д., Зарипов Р.Х., Лебедев Ю.А. // Известия Академии наук. Серия химическая. 1998. № 4. С. 643.
7. Мирошниченко Е.А., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Конькова Т.С., Орлов Ю.Д., Матюшин Ю.Н. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2022. № 1 (47). С. 74–79.
8. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Химическая физика. 2018. Т. 37. № 11. С. 10–14.
9. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 24. С. 13–15.
10. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Технологического университета. 2020. Т. 23. № 5. С. 27–30.
11. Чернова Е.М., Репин А.А., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2020. № 2 (40). С. 46–52.
12. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии. 2018. Т. 59. № 6. С. 1315–1320.
13. 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.
14. Frisch M. J. et al. Gaussian 09, Revision C.01. – Gaussian, Inc. WallingfordCT. – 2010.

15. Keith Todd A. AimAll (version 11.12.19, Professional)
<http://aim.tkgristmill.com>.

Об авторах:

ЧЕРНОВА Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, заведующая базовой лабораторией общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: Chernova.EM@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 (119991, Москва, ул. Косыгина, 4); e-mail: eamir02@mail.ru

РИХМАЙЕР Мария Андреевна – студентка 4 курса физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); г. Тверь, e-mail: amrihmayer@yandex.ru

ОРЛОВ Михаил Юрьевич – старший преподаватель кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: Orlov.MY@tversu.ru

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: Orlov.YD@tversu.ru

INVESTIGATION OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF THE NAPHTHALENE MOLECULE AND ITS RADICALS

**E.M. Chernova¹, E.A. Miroshnichenko², M.A. Rihmaier¹,
M.Yu. Orlov¹, Yu.D. Orlov¹**

¹Tver State University, Tver

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

The DFT B3LYP 6-311++G(3df,3pd) method has been used to find the electron density distribution of the naphthalene molecule of its free radicals – naphthalyl-1 and naphthalyl-2. Within the framework of the quantum theory of atoms in a molecule (QTAIM), the internal structure of the selected compounds was studied. Geometric features of the structure of radicals relative to the place of hydrogen separation are revealed.

Keywords: *quantum theory of atoms in a molecule (QTAIM), electron density, naphthalene, naphthalene-1, naphthalene-2.*