

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 530.145

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ НЕРАЗВЕТВЛЕННЫХ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ

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

Тверской государственный университет
кафедра общей физики

Методом DFT B3LYP/6-311 ++G(3df, 3pd) проведено исследование распределения электронной плотности в одноатомных спиртах. В рамках теории «атомов в молекуле» показано, что индуктивный эффект концевой группы –ОН распространяется на две соседние –CH₂ группы, а CH₃- на ближайшую –CH₂. Качественно определены электроотрицательности групп CH₃, CH₂ и OH.

Ключевые слова: атомы в молекуле (QTAIM), переносимость групп, электроотрицательность, индуктивный эффект, аддитивно-групповой подход, квантовые расчеты, B3LYP

Введение. К наиболее важным физико-химическим свойствам веществ можно отнести термодинамические и энергетические свойства. Они определяют термодинамическую устойчивость, реакционную способность и непосредственно связаны со строением молекул вещества и распределением электронной плотности (ρ).

В настоящий момент существует два основных представления модели молекулы: как совокупности атомов и как совокупности электронов и ядер. Классическая теория строения рассматривает молекулу как стабильную наименьшую частицу вещества, определяющую его основные свойства. Эта частица образована из химически связанных друг с другом атомов. В современных представлениях о строении вещества, молекула является квантовой системой, состоящей из атомных ядер и электронов. Однако в такой модели отсутствуют понятия атома и химической связи, которые используются в классической теории для описания и обоснования основных химических законов. Поэтому в рамках квантовой механики потребовалось ввести процедуры, определяющие молекулу как совокупность атомов, между которыми существует связывающее взаимодействие.

Квантово-механическая «теория атомов в молекулах (QTAIM)» Бейдера [1] является одним из наиболее точных и удобных способов количественного описания взаимовлияния функциональных групп в химических соединениях. Границы атомов в молекулах определяются

из равенства нулю потока вектора градиента электронной плотности. Однозначное разбиение электронной плотности на фрагменты (атомы, функциональные и атомные группы) предполагает аддитивность электронных плотностей групп, из чего естественным образом вытекает аддитивность свойств.

В классической теории строения молекул, дополненной электронными теориями, важным инструментом качественного и количественного описания внутримолекулярных взаимодействий, а также определения аддитивности, является индуктивный эффект и связанное с ним понятие электроотрицательности. Электроотрицательность – способность атома или группы атомов удерживать валентные электроны. Она определяется степенью притяжения этих электронов к положительно заряженному ядру. Смещение электронной плотности по молекулярной цепи, которое обусловлено различиями в электроотрицательности атомов выражаются в индуктивном эффекте.

В рамках QТАИМ дается теоретическое обоснование аддитивно-группового подхода и устанавливаются границы его применимости. Эта теория позволяет найти заряд атомов и групп, а также определить изменение их электронных характеристик под действием окружения. Исходя из сказанного, большинство молекулярных свойств может быть найдено суммированием вкладов [2], соотнесенных к определенным фрагментам.

Дополнительным к аддитивности свойств понятием является переносимость вкладов – два одинаковых фрагмента (атомные группы) молекул обладают одинаковыми парциальными свойствами, если они имеют одинаковое распределение электронной плотности и соответственно имеют одинаковый вклад в свойство молекулы. Полная и точная переносимость вкладов невозможна вследствие индуктивного эффекта, однако во многих случаях суммарная погрешность мала, и искомые величины с хорошей точностью воспроизводят экспериментальные результаты.

В данной работе рассматривается влияние кислорода и гидроксильной группы на топологию электронной плотности молекул гомологического ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, где $n = 0 \div 7$.

Метод. Квантово-механическая оптимизация геометрии молекул была проведена с помощью пакета прикладных программ Gaussian'03 [3] методом функционала плотности B3LYP в базисе 6-311++G(3df, 3pd). Характеристики атомов (Ω): заряд ($q(\Omega)$) и объем $V(\Omega)$, были рассчитаны с помощью программы AIMALL [4]. Далее величины отдельных атомов были отнесены к атомным группам CH_3 -, $-\text{CH}_2$ - и OH -.

Полученные результаты распределения заряда и объема по группам для спиртов представлены в таблицах 1 и 3. Для сравнения в таблицах 2 и 4 приведены те же параметры для молекул гомологического ряда алканов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ [5].

Т а б л и ц а 1. Распределение заряда по группам в простых спиртах (в а.е.)

	CH_3^-	$-\text{CH}_2^-$	$-\text{CH}_2^-$	$-\text{CH}_2^-$	$-\text{CH}_2^-$	$-\text{CH}_2^-$	$-\text{CH}_2^-$	$-\text{CH}_2^-$	$-\text{OH}$
CH_3OH	0,545								-0,545
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	0,043	0,506							-0,550
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	-0,005	0,061						0,494	-0,551
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	-0,005	0,016					0,047	0,490	-0,550
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	-0,013	0,024				0,001	0,048	0,492	-0,550
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	-0,012	0,015			0,009	0,001	0,049	0,492	-0,550
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	-0,014	0,016	0,001		0,008	0,001	0,048	0,492	-0,551
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$	-0,015	0,015	0,003	0,000	0,009	0,001	0,047	0,492	-0,551

Т а б л и ц а 2. Распределение заряда по группам в алканах (в а.е.)

Группа	CH_3^-	$-\text{CH}_2^-$	$-\text{CH}_2^-$	$-\text{CH}_2^-$
CH_3CH_3	0,0	-	-	-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-0,012	0,032	-	-
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-0,015	0,019	-	-
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-0,014	0,018	0,003	-
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-0,015	0,019	0,003	-
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-0,012	0,017	0,003	0,002
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	-0,013	0,016	0,002	0,002

Т а б л и ц а 3. Распределение объема по группам в спиртах (в а.е.)

	CH_3^-	$-\text{CH}_2^-$	$-\text{CH}_2^-$	$-\text{CH}_2^-$	$-\text{CH}_2^-$	$-\text{CH}_2^-$	$-\text{CH}_2^-$	$-\text{CH}_2^-$	$-\text{OH}$
CH_3OH	211,20								150,83
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	220,57	152,88							149,76
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	223,01	157,50						151,86	149,81
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	222,97	159,48					156,35	151,90	149,75
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	223,43	159,17				158,71	155,99	151,87	149,71
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	223,39	159,61			158,25	158,64	156,01	151,90	149,72
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	223,50	159,74	158,72		158,16	158,67	156,01	151,82	149,72
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$	223,53	159,85	158,65	158,67	158,22	158,64	156,30	151,86	149,92

Т а б л и ц а 4. Распределение объема по группам в алканах (в а.е.)

Группа	CH_3^-	$-\text{CH}_2^-$	$-\text{CH}_2^-$	$-\text{CH}_2^-$
CH_3CH_3	225,52	-	-	-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	224,18	160,54	-	-
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	224,41	159,53	-	-
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	224,74	159,31	158,53	-
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	224,40	159,53	158,53	-
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	224,06	159,53	158,19	158,19
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	224,18	160,09	158,97	158,97

Размерности параметров в таблицах соответствуют: а.е. (заряда) = $1 e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, а 1 а.е.(объёма) = $0,08926 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Представленные характеристики групп CH_3 -, CH_2 - и OH - в простых спиртах детально иллюстрируют физическую картину влияния (индуктивный эффект) концевых групп CH_3 - и $-\text{OH}$ на CH_2 - группы углеводородной цепи. Наиболее четкое представление об индуктивном эффекте концевых групп дают величины зарядов. Анализ $q(\text{CH}_3)$ -, $q(-\text{CH}_2)$ и $q(-\text{OH})$ показывает, что индуктивный эффект концевой группы CH_3 - распространяется на ближайшую группу $-\text{CH}_2$ -, а влияние OH - распространяется на две ближайшие $-\text{CH}_2$ -.

Как было сказано ранее, индуктивный эффект является отражением взаимодействия атомов и групп с различной электроотрицательностью (χ). Качественно электроотрицательность групп атомов можно сравнить, основываясь на групповых зарядах. Исходя из параметров, представленных в таблице 1, была составлена качественная шкала групповых электроотрицательностей для спиртов:

$$\chi(-\text{CH}_2) < \chi(-\text{CH}_3) < \chi(-\text{OH}).$$

При сравнении характеристик $-\text{CH}_2$ -, которые подвержены влиянию концевых групп CH_3 - и $-\text{OH}$ с «невозмущенными» $-\text{CH}_2$ -, выявлены следующие закономерности:

Для «возмущенной» группы $-\text{CH}_2$ - со стороны CH_3 -, заряд $-\text{CH}_2$ - повышается одновременно с объемом этой группы.

Для «возмущенных» групп $-\text{CH}_2$ - со стороны $-\text{OH}$ -, заряд группы $-\text{CH}_2$ - повышается, а объем этой группы уменьшается.

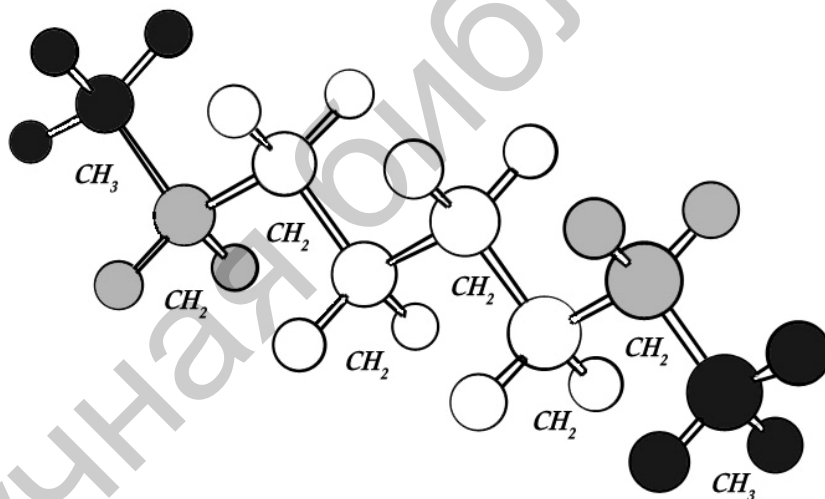


Рис 1. Распространение влияния концевых групп CH_3 - в алканах

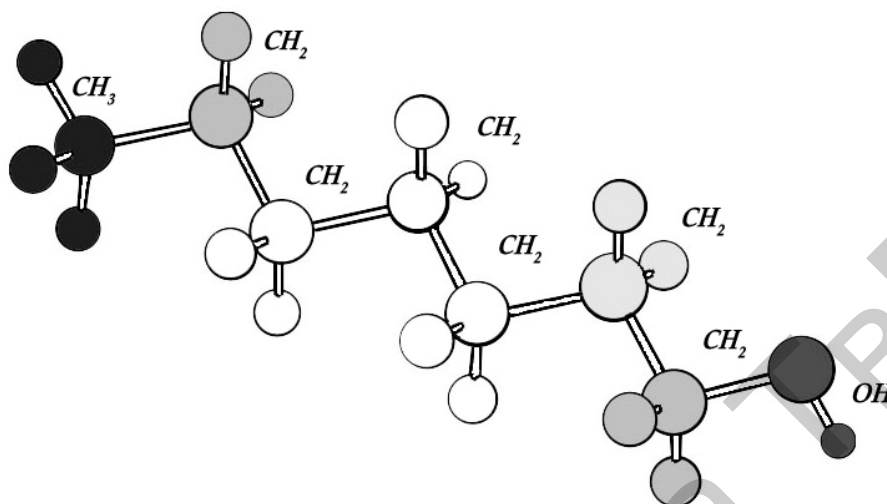


Рис. 2. Распространение влияния концевых групп CH_3 - и OH - в спиртах

На рисунках 1 и 2 представлено распространение влияния концевых групп на углеводородную цепь для молекул двух гомологических рядов (ряда простых спиртов (рис. 2) и *n*-алканов (рис. 1)). На основании характеристик электронной плотности в представленных соединениях оттенком цвета выделено влияние концевых групп на алкильную цепь. Наиболее темным цветом показаны концевые группы атомов, более светлым «возмущенные» группы $-\text{CH}_2-$, самыми светлым «невозмущенные» $-\text{CH}_2-$.

Группы $-\text{CH}_2-$ удаленные на две $\text{C}-\text{C}$ связи от группы $-\text{OH}$ и на одну от $-\text{CH}_3$ практически совпадают по параметрам и электронной плотности с таковыми в алканах, т.е. являются переносимыми. Вклады в свойства концевые группы $-\text{OH}$ и $-\text{CH}_3$ являются переносимыми, если их заряды $q(-\text{OH}) = -0.550$ а.е. и $q(-\text{CH}_3) = -0,014$ а.е.

При строгом рассмотрении, линейность изменения физико-химических свойств простых спиртов имеет место только начиная с $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$, следовательно, для расчетов более длинных спиртов должен использоваться вклад невозмущенной $-\text{CH}_2-$ группы.

Таким образом, сравнение рассчитанных групповых характеристик в простых спиртах позволяет сделать вывод, что влияние гидроксила вдоль углеводородной цепи распространяется на две ближайшие CH_2- группы. Проведенное сравнение позволяет ввести невозмущенную группу CH_2- , характеристики которой не меняются и совпадают как для спиртов, так и для алканов. Найденные параметры атомных групп могут быть использованы при анализе реакционной способности и свойств соединений.

Список литературы

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001. С. 528.
2. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир. 1971. С. 308.
3. Gaussian 03. Revision E.1./M.J.Frisch et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003.
4. AIMALL (version 10.05.04), Todd A. Keith 2010 (aim.tkgristmill.com).
5. Туровцев В. В., Орлов Ю. Д., Лебедев Ю. А. Индуктивный эффект радикального центра и переносимость свойств функциональных групп в н-алкильных радикалах // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. №2. С. 313–321.

QUANTUM-MECHANICAL STUDY OF ELECTRONIC STRUCTURE OF MONOHYDRIC ALCOHOL

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

Tver State University
Chair of General Physics

The distribution of electron density in the monohydric alcohols was studied by the DFT B3LYP/6-311++G (3df, 3pd) method. It is shown that within the framework of the theory of "atoms in a molecule" the inductive effect of the end group –OH extends into two adjacent –CH₂ groups, and that of CH₃- into the nearest –CH₂. The electronegativity of CH₃, CH₂ and OH groups is qualitatively determined.

Keywords: *atoms in a molecule (QTAIM), group transferability, electronegativity, inductive effect, additive-group approach, quantum calculations, B3LYP*

Об авторах:

ЧЕРНОВА Елена Михайловна – аспирант кафедры общей физики ТвГУ;

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры общей физики ТвГУ;

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор кафедры общей физики ТвГУ, *e-mail*: Yuriy.Orlov@tversu.ru.