

УДК 544.163.2:54.024

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В РАМКАХ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ. АЛКОКСИ-РАДИКАЛЫ

Е.М. Чернова¹, М.Ю. Орлов¹, В.В. Туровцев^{1,2}, Ю.Д. Орлов¹

¹Тверской государственной университет

²Тверская государственная медицинская академия

В рамках теории «атомов в молекуле» методом DFT B3LYP/6-311++G(3df,3pd) проведено исследование распределения электронной плотности в *n*-алкилосильных радикалах.

Ключевые слова: квантовая теория атомов в молекуле, распределение электронной плотности, заряды на атомах, спиновая плотность.

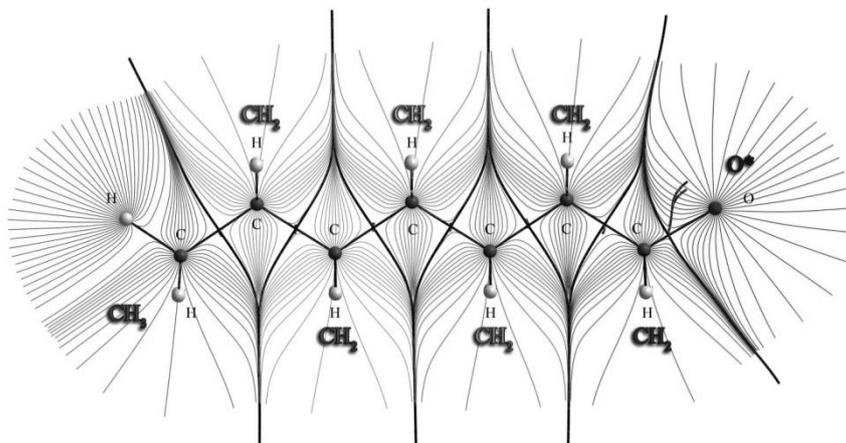
Во многих биохимических процессах важнейшими промежуточными соединениями, определяющими направление протекания и вид продуктов, являются высокоактивные интермедиаты, в частности кислородсодержащие радикалы. Экспериментальное определение большинства характеристик свободных радикалов осложнено их высокой химической активностью, при этом результаты исследований зачастую дают неполную и противоречивую информацию. В последнее время реальной возможностью получения количественных данных по свойствам свободных радикалов становится использование методов расчетного прогнозирования. Наиболее точными и теоретически обоснованными являются неэмпирические квантово-механические методы. Основным недостатком данных методов является высокая ресурсоёмкость при проведении расчетов, погрешность которых соизмерима с экспериментальной, и поэтому их использование для массовых расчетов становится проблематичным. Однако с помощью этих методов можно выявлять закономерности «строение – свойство» и на их основании строить эффективные количественные корреляции.

Для исследования взаимосвязей «строение – свойство» в рамках квантово-механического подхода нами успешно используется [1–9] «квантовая теория атомов в молекуле» Р. Бейдера [10]. Данная теория позволяет разбить электронную плотность $\rho(\mathbf{r})$ молекулы на «топологические» атомы (Ω) в реальном пространстве и, применяя основные законы квантовой механики, вычислить их свойства. Границы атомов в молекулах при этом определяются из условия равенства нулю потока вектора градиента электронной плотности. Подобное выделение

атомов в молекуле позволяет применить к ним некоторые положения, используемые в классической теории химического строения.

Исследуя изменения в характеристиках электронной плотности, основной из которых является заряд атомов и групп атомов, в соединениях с различной длиной углеводородной цепи и разными концевыми группами можно описать влияние этих групп в терминах классической теории строения: индуктивного эффекта и электроотрицательности. Электроотрицательность – способность атома или группы атомов «стягивать» на себя электронную плотность ближайшего окружения. Смещение электронной плотности вдоль цепи молекулы, которое обусловлено различиями в электроотрицательностях атомов и групп [11], определяет индуктивный эффект [12].

В рамках настоящей работы проводилось исследование влияния свободной валентности функциональной группы $-O^{\bullet}$ на изменение электронного строения алкокси-радикалов в сравнении с исходными молекулами простых спиртов. Подвергнут анализу гомологический ряд $CH_3(CH_2)_nO^{\bullet}$, где n изменялось от 0 до 9. Первым этапом расчета была, как обычно, оптимизация геометрии молекул, произведенная с помощью пакета прикладных программ Gaussian'03 [13] методом DFT с гибридным функционалом B3LYP в базе 6-311++G(3df, 3pd). Далее, с использованием указанного метода и программы AIMALL [14], были рассчитаны (для Ω): заряды $q(\Omega)$, заряды неспаренного электрона $q'(\Omega)$, полные энергии $E(\Omega)$ и объемы $V(\Omega)$. Рассчитанные значения представлены в атомных единицах (а.е.): для зарядов $1 \text{ а.е.} = 1 e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, $1 \text{ а.е. энергии} = 2625,4999$ кДж/моль, $1 \text{ а.е. объема} = 0,08926 \text{ см}^3/\text{моль}$. Для атомных групп CH_3- , $-CH_2-$ и O^{\bullet} - значения рассмотренных характеристик были найдены суммированием соответствующих величин для составляющих группу атомов Ω .



Р и с . 1. Векторное поле градиента электронной плотности н-гексанола

Квантовая теория атомов в молекуле позволяет разграничить электронную плотность соединения на фрагменты. На рис. 1 приведено поле градиента электронной плотности свободного радикала $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{O}^\bullet$. Здесь обозначены ядра атомов, связевые пути и линии градиента электронной плотности, а также изображены границы раздела фрагментов. Линии градиента электронной плотности, берущие своё начало в бесконечности и оканчивающиеся на атомных аттракторах, представлены в проекции на плоскость углеводородного скелета.

Наиболее показательной характеристикой электронной плотности, как было сказано выше, является заряд атома или группы атомов (табл. 1 и 2). Заряды групп в таблицах скомпонованы представленным образом (в зависимости от местоположения) для удобства сравнений характеристик фрагментов, расположенных на одинаковом удалении от концевых групп в различных соединениях.

Таблица 1

Заряд $q(\mathbf{R})$ групп в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, (*транс*-), где $\mathbf{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{OH}$ (а.е.)

n	CH_3	CH_2	OH								
0	0.545										-0.545
1	0.043									0.506	-0.550
2	-0.005								0.061	0.494	-0.551
3	-0.005	0.016							0.047	0.490	-0.550
4	-0.013	0.024						0.001	0.048	0.492	-0.550
5	-0.012	0.015					0.009	0.001	0.049	0.492	-0.550
6	-0.014	0.016	0.001				0.008	0.001	0.048	0.492	-0.551
7	-0.015	0.015	0.003			0.000	0.009	0.001	0.047	0.492	-0.551
8	-0.015	0.016	0.000	0.001		0.000	0.008	0.000	0.047	0.492	-0.551
9	-0.015	0.015	0.001	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.047	0.492	-0.551

Таблица 2

Заряд атомных групп $q(\mathbf{R})$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{O}^\bullet$, где $\mathbf{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{O}^\bullet$ (а.е.)

n	CH_3	CH_2	O^\bullet								
0	0.678										-0.678
1	0.029									0.665	-0.694
2	-0.000								0.046	0.651	-0.696
3	0.002	0.014							0.030	0.650	-0.696
4	-0.008	0.026						-0.001	0.030	0.650	-0.697
5	-0.009	0.017					0.011	-0.002	0.030	0.649	-0.697
6	-0.012	0.018	0.002				0.011	-0.001	0.030	0.649	-0.697
7	-0.013	0.016	0.003			0.001	0.011	-0.002	0.030	0.649	-0.697
8	-0.014	0.016	0.001	0.002		0.002	0.011	-0.002	0.030	0.649	-0.697
9	-0.014	0.016	0.001	0.000	0.003	0.000	0.011	-0.002	0.030	0.649	-0.697

Сравнение зарядов атомных групп, представленных в табл. 1 и 2, показало, что появление свободной валентности в концевой функциональной группе не влияет на дальность распространения индуктивного эффекта. Однако оно сказывается на заряде ближайшего

возмущенного ею фрагмента CH_2 . Значения зарядов стандартных групп CH_3 и CH_2 в спиртах и их радикалах не отличаются от значений аналогичных групп в алканах (в рамках расчетной погрешности метода).

Основываясь на том, что наиболее электроотрицательными группами являются группы, имеющие больший отрицательный заряд, можно предложить следующую качественную шкалу электроотрицательностей для спиртов и оксирадикалов:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{OH}) < \chi(\text{O}^\bullet),$$

где $\chi(\text{CH}_2)$ – электроотрицательность «стандартной» или невозмущенной группы CH_2 .

Таблица 3

Спиновая плотность неспаренного электрона $q^\bullet(\mathbf{R})$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{O}^\bullet$,
где $R=\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{O}^\bullet$ (а.е.)

n	CH_3	CH_2	O^\bullet								
0	0.1422										0.8578
1	0.0007	0.1540									0.8453
2	0.0012	0.0002								0.1533	0.8453
3	0.0000	0.0017							0.0000	0.1530	0.8453
4	0.0000	0.0001						0.0018	0.0000	0.1532	0.8451
5	0.0000	0.0001					0.0001	0.0018	0.0000	0.1531	0.8451
6	0.0000	0.0000	0.0000				0.0001	0.0018	0.0000	0.1532	0.8451
7	0.0000	0.0000	0.0000			0.0001	0.0001	0.0018	0.0000	0.1532	0.8450
8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		0.0001	0.0001	0.0018	0.000	0.1532	0.8450
9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0018	0.0000	0.1532	0.8450

Помимо заряда атомов и групп атомов в радикале интересным с точки зрения определения локализации и делокализации свободной валентности является распределение спиновой плотности неспаренного электрона (Табл. 3). Из данных, представленных в табл. 3, можно сделать вывод о локализации свободной валентности в радикале и влиянии её только на своё ближайшее окружение.

Таблица 4

Полная энергия групп, $-E(\mathbf{R})$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, где $R=\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{OH}$ (а.е.)

n	CH_3	CH_2	OH									
0	39.582										76.194	
1	39.891									38.995	76.223	
2	39.896	39.287								39.018	76.236	
3	39.904	39.288								39.308	39.022	76.244
4	39.910	39.292							39.307	39.311	39.025	76.250
5	39.912	39.297					39.310	39.309	39.312	39.027	76.255	
6	39.914	39.298				39.315	39.311	39.310	39.314	39.029	76.258	
7	39.916	39.300			39.316	39.316	39.312	39.312	39.316	39.031	76.260	
8	39.917	39.301	39.317		39.316	39.316	39.313	39.313	39.317	39.031	76.263	
9	39.918	39.302	39.318	39.317	39.317	39.317	39.315	39.314	39.318	39.032	76.263	

В табл. 4 и 5 приводятся значения полных энергий атомных групп в молекулах спиртов и оксирадикалов.

Сравнение полных энергий, представленных в последнем столбце табл. 4 и 5, выявило, что группа OH влияет на одну, а O[•] на две CH₂ группы. Значения энергий групп остального углеводородного хвоста в обоих гомологических рядах отличаются незначительно, в пределах расчетной погрешности. Отметим, что увеличение значения полных энергий стандартных групп при возрастании длины углеводородной цепи можно объяснить процедурной ошибкой расчета вириального коэффициента [15].

Таблица 5

Полная энергия атомных групп $E(R)$ в $CH_3(CH_2)_nO^{\bullet}$, где $R=CH_3, CH_2, O^{\bullet}$ (а.е.)

n	CH ₃ -	CH ₂	-O [•]									
0	39.499										75.603	
1	39.891									38.901	75.645	
2	39.889								39.291	38.924	75.660	
3	39.897	39.283							39.312	39.930	75.670	
4	39.905	39.286						39.303	39.315	38.933	75.677	
5	39.908	39.293						39.305	39.306	39.318	38.936	75.682
6	39.910	39.295					39.311	39.307	39.307	39.321	38.938	75.687
7	39.912	39.297			39.312	39.312	39.308	39.309	39.322	38.940	75.690	
8	39.914	39.298		39.314	39.313	39.313	39.310	39.311	39.324	38.941	75.693	
9	39.915	39.300	39.315	39.315	39.314	39.314	39.311	39.312	39.325	38.943	75.695	

Значения объёмных характеристик атомных групп спиртов и рассмотренных оксирадикалов представлены ниже в таблицах 6 и 7.

Таблица 6

Объём атомных групп $V(R)$ в $CH_3(CH_2)_nO^{\bullet}$, где $R=CH_3, CH_2, OH$ (а.е.)

n	CH ₃ -	CH ₂	-OH								
0	211.2										150.8
1	220.6	152.9									149.8
2	223.0	157.5								151.9	149.8
3	223.0	159.5							156.4	151.9	149.8
4	223.4	159.2						158.7	156.0	151.9	149.7
5	223.4	159.6					158.2	158.6	156.0	151.9	149.7
6	223.5	159.7	158.7				158.2	158.6	156.0	151.8	149.7
7	223.5	159.9	158.7			158.7	158.2	158.6	156.3	151.9	149.7
8	223.6	159.7	158.9		158.7	158.7	158.3	158.7	156.3	151.9	149.7
9	223.6	159.9	158.8	158.8	158.7	158.7	158.3	158.7	156.3	151.9	149.7

Отрыв водорода в гидроксильной группе сказывается на изменении значений объёмов двух ближайших CH₂ фрагментов. Объёмы стандартных групп CH₃ и CH₂, найденные в настоящей работе, соответствуют определенным в [2].

Таблица 7

Объём атомных групп $V(\mathbf{R})$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{O}^\bullet$, где $R=\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{O}^\bullet$ (а.е.)

n	CH_3	CH_2	$-\text{O}^\bullet$								
0	208.2										130.2
1	222.1	148.5									129.7
2	222.6	158.8								147.8	129.6
3	222.5	159.7							158.0	147.8	129.6
4	223.1	159.2						158.9	157.9	147.8	129.5
5	223.2	159.6					158.3	158.8	157.9	147.8	129.5
6	223.4	159.6				158.7	158.2	158.8	157.9	147.8	129.8
7	223.5	159.7			158.8	158.8	158.3	158.9	157.8	147.8	129.5
8	223.5	159.8		158.8	158.6	158.7	158.2	159.0	157.8	147.8	129.5
9	223.6	159.7	158.9	158.8	158.7	159.0	158.3	158.8	157.8	147.8	129.5

ВЫВОДЫ:

1. Отрыв водорода в гидроксильной группе не сказывается на дальности распространения индуктивного эффекта вдоль углеводородной цепи *n*-алкилоксирадикала.
2. Значения зарядов и объёмов стандартных групп CH_3 , CH_2 совпадают с аналогичными в спиртах и алканах.
3. Неспаренный электрон в *n*-алкилоксирадикалах локализован на кислородсоде $-\text{O}^\bullet$ и ближайшей CH_2 -группе.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 г.г.

Список литературы

1. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Русакова Н.П. // Вестн. ТвГУ. Сер. «Физика». 2007. № 3, С. 210–213.
2. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журн. физ. химии, 2009. Т. 83, № 2, С. 313–321.
3. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. химии, 2010. Т. 84, № 6, С. 1074–1080.
4. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. химии, 2010, Т. 84, № 7, С.1296 – 1303.
5. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестн. ТвГУ. Сер. «Физика». 2010, № 36, стр. 96
6. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестн. ТвГУ. Сер. «Химия». 2011. № 11, стр 27–31
7. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестн. ТвГУ. Сер. «Химия». 2011. № 11, стр 32–35
8. Чернова Е.М., Коробейников П.А., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестн. ТвГУ. Сер. «Химия». 2011. № 11, стр 36–40

9. Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Туровцев Р.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86, № 7, С. 1188–1193.
10. Бейдер Р. Атомы в молекуле. Квантовая теория. М.: Мир. 2001, 528 с.
11. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. прикладной химии. 2011. Т. 84, № 9, С. 1578–1580.
12. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект // М.: Наука, 1987. 326 с.
13. Gaussian 03. Revision E.1. /M.J.Frisch et.al, /, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
14. AIMALL (version 10.05.04), Todd A. Keith 2010 (aim.tkgristmill.com).
15. Mandado M., Vila A., Grana A.M., Mosquera R.A., Cioslowski J. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 371, № 5–6, P. 739–743.

STUDY OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF ORGANIC FREE RADICALS WITHIN THE QUANTUM THEORY OF ATOMS IN MOLECULES. ALKOXY RADICALS

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

Tver state university
Tver state medical academy

Within the framework of quantum theory “atoms in molecules” by means of DFT B3LYP/6-311++G(3df,3pd) the investigation of electron density distribution in n-alkoxy radicals was performed.

Keywords: *quantum theory of atoms in molecules, the electron density distribution, atomic charges, the spin density.*

Об авторах:

ЧЕРНОВА Елена Михайловна– кандидат физико-математических наук, ведущий инженер кафедры общей физики.

ОРЛОВ Михаил Юрьевич– научный сотрудник Инноцентра ТвГУ.

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович– кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики ТвГУ

ОРЛОВ Юрий Димитриевич– доктор химических наук, профессор, проректор по информатизации, зав. кафедрой общей физики ТвГУ, e-mail: IT@tversu.ru