

УДК: 530.145

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ $C^*H_2(CH_2)_nC(O)H$ В РАМКАХ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ

Е.М. Чернова<sup>1</sup>, В.В. Туровцев<sup>1,2</sup>, Ю.Д. Орлов<sup>1</sup>

Тверской государственный университет

<sup>1</sup> Кафедра общей физики

Тверская государственная медицинская академия

<sup>2</sup> Кафедра физики, математики и медицинской информатики

*Методом DFT B3LYP/6-311++G(3df,3pd) найдено равновесное строение и в рамках квантовой теории атомов в молекуле (QTAИМ), изучено распределение электронной плотности свободных радикалов вида  $C^*H_2(CH_2)_nC(O)H$ .*

**Ключевые слова:** квантовая теория атомов в молекуле, распределение электронной плотности, индуктивный эффект, спиновая плотность, соотношения «строение – свойство».

Важную роль в биологических процессах играют кислородсодержащие органические соединения и производные от них свободные радикалы ( $R^*$ ). Радикалы отличаются высокой химической активностью, и изучение их физико-химических свойств стандартными методами, например кинетическими, зачастую дает неполную и противоречивую информацию. Поэтому использование теоретических расчетов остается едва ли не единственным способом определения свойств  $R^*$ .

Квантовые методы расчета могут предоставить количественные данные по свойствам соединений с точностью, близкой к экспериментальной, но на данный момент они могут быть использованы только для небольших молекул, состоящих не более чем из 10 атомов углерода, и 5–7 атомных радикалов. Увеличение количества атомов углерода и/или включение в молекулу элементов других периодов таблицы Менделеева резко снижает их прогностическую способность. В ближайшее время применение подобных расчетов для массовой оценки термодинамических свойств не представляется возможным, но с их помощью можно выявлять закономерности соотношения «строение – свойство», являющиеся основой феноменологических моделей. Популярным инструментом исследования электронной плотности ( $\rho(r)$ ) и внутримолекулярных взаимодействий является квантовая теория атомов в молекулах Р.Бейдера (QTAИМ) [1]. В QTAИМ  $\rho(r)$  можно разбить в реальном пространстве на «топологические» атомы ( $\Omega$ ) и, применяя основные положения квантовой механики, вычислить их физические свойства. Границы  $\Omega$  в молекулах определяются из условия равенства нулю потока вектора градиента электронной плотности [1]. Такое определение  $\Omega$  позволяет применить к ним основные положения классической теории хими-

ческого строения и использовать для качественного и количественного описания взаимовлияния атомов и атомных групп понятия индуктивный эффект и электроотрицательность [2; 3]. Электроотрицательность – способность атома или атомной группы стягивать на себя электронную плотность с соседних фрагментов. Смещение электронной плотности в молекулярной цепи, обусловленное различиями в электроотрицательностях атомов или групп атомов есть индуктивный эффект. Нахождению закономерностей «строения–свойства» в рамках QТАИМ посвящена серия работ [4–14].

В представленном исследовании изучено электронное строение радикалов, производных альдегидов вида  $C^*H_2(CH_2)_nC(O)H$ , где  $n = 0 \div 9$ , и в рамках QТАИМ рассмотрено влияние свободной валентности на параметры распределения  $\rho(r)$  в соединениях.

Оптимизация геометрии соединений была проведена с помощью пакета прикладных программ Gaussian 03 [15] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Характеристики атомов  $\Omega$  – заряд  $q(\Omega)$ , спиновая плотность неспаренного электрона  $\sigma(\Omega)$ , полная энергия  $E(\Omega)$  и объем  $V(\Omega)$  были рассчитаны с помощью программы AIMALL [16]. Величины  $\Omega$  были отнесены к группам  $R = C^*H_2, CH_3, CH_2$  и  $C(O)H$  (табл. 1–7). Для удобства характеристики  $CH_2$  групп скомпонованы в зависимости от их расположения относительно концевых фрагментов.

Наиболее показательной интегральной электронной характеристикой атомной группы является ее заряд  $q(R)$  (табл. 1; 2). Исследуя изменение  $q(R)$  в соединениях с различной длиной углеводородной цепи и разными концевыми заместителями, можно количественно описать взаимодействия этих фрагментов.

Таблица 1  
Заряд атомных групп  $q(R)$  в  $CH_3(CH_2)_nC(O)H$ , где  $R=CH_3, CH_2, C(O)H$ , в а.е.

$\frac{N^o}{n/n}$	$CH_3$	$CH_2$	$C(O)H$								
0	0.081										-0.081
1	0.035	0.063									-0.099
2	0.013	0.041								0.047	-0.101
3	-0.000	0.030							0.026	0.046	-0.102
4	-0.006	0.021						0.015	0.025	0.046	-0.102
5	-0.009	0.019					0.006	0.015	0.025	0.046	-0.102
6	-0.011	0.018				0.004	0.006	0.015	0.025	0.046	-0.102
7	-0.012	0.016			0.003	0.003	0.006	0.015	0.025	0.045	-0.102
8	-0.013	0.016		0.002	0.002	0.004	0.006	0.015	0.025	0.046	-0.103
9	-0.014	0.016	0.001	0.001	0.003	0.004	0.006	0.015	0.025	0.046	-0.103

Таблица 2.

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

$\frac{N^{\circ}}{n/n}$	$\text{C}^*\text{H}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{C}(\text{O})\text{H}$								
0	0.076										-0.075
1	-0.012	0.090									-0.078
2	-0.036	0.072	0.060								-0.096
3	-0.051	0.063	0.039							0.047	-0.098
4	-0.057	0.054	0.028						0.026	0.048	-0.100
5	-0.060	0.052	0.019					0.016	0.024	0.046	-0.101
6	-0.062	0.051	0.017				0.007	0.017	0.026	0.046	-0.102
7	-0.063	0.050	0.016	0.005			0.008	0.016	0.026	0.046	-0.102
8	-0.064	0.049	0.015	0.003	0.006		0.006	0.015	0.025	0.046	-0.102
9	-0.065	0.049	0.014	0.002	0.004	0.004	0.006	0.015	0.025	0.046	-0.102

В табл. 1 и 2 представлены групповые заряды молекул в гомологических рядах  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{H}$  и  $\text{C}^*\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{H}$ , с  $n = 0 \div 9$ . Сравнение  $q(R)$  показало, что индуктивный эффект группы  $\text{C}(\text{O})\text{H}$  распространяется на четыре  $\text{CH}_2$  группы, от  $\text{C}^*\text{H}_2$  – на две, а  $\text{CH}_3$  – на одну  $\text{CH}_2$ . Значения  $q(R)$  конечных фрагментов, не подверженных перекрестному индуктивному влиянию, совпадают с зарядами  $n$ -алкилов [5] и н-альдегидов [9].

По определению, наиболее электроотрицательными являются группы, имеющие наибольший отрицательный заряд. Поэтому, исходя из  $q(R)$  альдегидов и их радикалов, представленных в табл. 1, 2, можно предложить следующую качественную шкалу электроотрицательностей:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{C}^*\text{H}_2) < \chi(\text{C}(\text{O})\text{H}),$$

где  $\chi(\text{CH}_2)$  – электроотрицательность «стандартной» или невозмущенной группы  $\text{CH}_2$  [5].

Таблица 3.

Распределение спиновой плотности неспаренного электрона  $\sigma(R)$  в  $\text{C}^*\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{H}$ , где  $R = \text{C}^*\text{H}_2, \text{CH}_2, \text{C}(\text{O})\text{H}$ 

$\frac{N^{\circ}}{n/n}$	$\text{C}^*\text{H}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{C}(\text{O})\text{H}$								
0	0.7										0.3
1	0.9	0.0									0.1
2	0.9	0.1	0.0								0.0
3	0.9	0.1	0.0	0.0							0.0
4	0.9	0.1	0.0	0.0	0.0						0.0
5	0.9	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0					0.0
6	0.9	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0				0.0
7	0.9	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			0.0
8	0.9	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0
9	0.9	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Распределение  $\rho(r)$  радикала тесно связано с локализацией и делокализацией свободной валентности, мерой чего является распределение спиновой плотности неспаренного электрона  $\sigma(R)$  (в табл. 3  $\sigma(R)$  нормирована на единицу). Из представленных данных можно сделать вывод о связи распределения свободной валентности в  $C^{\bullet}H_2(CH_2)_nC(O)H$  с её влиянием на ближайшее окружение. Причем спиновая плотность делокализована по фрагменту  $C^{\bullet}H_2CH_2$ .

Другой важной электронной характеристикой при анализе внутримолекулярных взаимодействий является полная энергия атомных групп  $E(R)$ . В табл. 4 и 5 представлено распределение  $E(R)$  в альдегидах и их радикалах.

Таблица 4

Полная энергия атомных групп  $-E(R)$   
в  $CH_3(CH_2)_nC(O)H$ , где  $R=CH_3, CH_2, C(O)H$ , в а.е.

№ n/n	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	C(O)H									
0	39.877										114.019	
1	39.898									39.290	114.062	
2	39.892	39.269								39.313	114.078	
3	39.901	39.284								39.289	39.316	114.089
4	39.905	39.290							39.303	39.292	39.319	114.098
5	39.909	39.293						39.309	39.305	39.294	39.322	114.105
6	39.911	39.295				39.311	39.310	39.307	39.296	39.323	114.111	
7	39.913	39.297			39.313	39.312	39.311	39.308	39.297	39.325	114.115	
8	39.914	39.299		39.315	39.314	39.313	39.313	39.309	39.298	39.326	114.118	
9	39.916	39.300	39.316	39.315	39.314	39.314	39.314	39.311	39.300	39.327	114.122	

Таблица 5

Полная энергия атомных групп  $-E(R)$   
в  $C^{\bullet}H_2(CH_2)_nC(O)H$ , где  $R=C^{\bullet}H_2, CH_2, C(O)H$ , в а.е.

№ n/n	C <sup>•</sup> H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	C(O)H								
0	39.262										113.975
1	39.244	39.273									114.035
2	39.265	39.247								39.303	114.064
3	39.274	39.263							39.280	39.313	114.078
4	39.279	39.269						39.295	39.288	39.315	114.089
5	39.283	39.272					39.301	39.302	39.290	39.319	114.097
6	39.886	39.275	39.304				39.307	39.304	39.293	39.321	114.103
7	39.288	39.277	39.306			39.309	39.308	39.306	39.295	39.323	114.108
8	39.289	39.278	39.308		39.311	39.310	39.310	39.307	39.296	39.324	114.113
9	39.291	39.280	39.305	39.313	39.312	39.312	39.312	39.309	39.298	39.326	114.116

Рассмотрение  $E(R)$  показывает, что возмущение группы C(O)H в молекуле и радикале наиболее сильно сказывается на энергиях двух ближайших фрагментов CH<sub>2</sub>. Причем энергии групп, неподверженных влиянию неспаренного электрона, совпадают с энергией аналогичных фрагментов в *n*-альдегидах. Отметим, что значение полной энергии «стандартной» CH<sub>2</sub> группы, введенной в [5], немного отличается от ана-

логичных значений в альдегидах и их радикалах. Это связано с вириальным коэффициентом, который может изменяться в зависимости как от размера, так и от состава соединения [17].

Анализ данных по групповым объемам в гомологических рядах альдегидов и их радикалов показал, что претерпевают изменения только объемы концевых групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{C}^\bullet\text{H}_2$ ,  $V(R)$  остальные группы совпадают с таковыми в изученных обоих гомологических рядах.

Таблица 6

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

$\frac{N_2}{n/n}$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$\text{C}(\text{O})\text{H}$									
0	220.6											246.4
1	220.9	158.8										245.7
2	221.8	158.8									158.1	245.8
3	222.5	158.9								158.0	158.0	245.8
4	222.9	159.3							158.1	158.0	158.0	245.8
5	223.1	159.6						158.4	158.0	157.9	158.0	245.8
6	223.3	159.6					158.6	158.4	158.0	158.0	158.0	245.8
7	223.3	159.7			158.7	158.6	158.4	158.0	158.0	158.0	158.0	245.8
8	223.5	159.7		158.8	158.7	158.6	158.4	158.0	157.9	158.0	158.0	245.8
9	223.5	159.8	158.8	158.8	158.6	158.6	158.4	158.0	157.9	158.0	158.0	245.8

Таблица 7.

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

$\frac{N_2}{n/n}$	$\text{C}^\bullet\text{H}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{C}(\text{O})\text{H}$									
0	195.9											249.2
1	202.2	158.9										245.4
2	204.0	159.1	157.8									245.5
3	204.8	159.0	157.8								157.9	245.6
4	205.3	159.4	157.6							157.8	157.9	245.7
5	205.6	159.6	158.2						157.9	157.8	158.0	245.8
6	205.7	159.7	158.4					158.3	157.9	157.7	158.0	245.8
7	205.9	159.7	158.5			158.5	158.3	157.9	157.9	158.0	158.0	245.8
8	205.9	159.8	158.5		158.6	158.5	158.4	158.0	157.9	158.0	158.0	245.8
9	206.0	159.8	158.6	158.6	158.6	158.5	158.4	158.0	157.9	158.0	158.0	245.8

## ВЫВОДЫ

1. Дальность распространения индуктивного эффекта групп  $\text{C}(\text{O})\text{H}$  составляет три ближайшие  $\text{CH}_2$  группы.
2. Расчет экстенсивных физико-химических свойств радикалов вида  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{H}$ , при  $n > 5$ , методом макроинкрементирования следует проводить на основе параметров молекул  $n$ -альдегидов и фрагмента  $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_2$ .

Все размерности даны в атомной системе единиц: 1 а.е. заряда =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл, 1 а.е. энергии = 2625,4999 кДж/моль, 1 а.е. объёма = 0,08926 см<sup>3</sup>/моль.

### Список литературы

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 528с.
2. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Наука, 1987. 326 с.
3. Черкасов А.П., Галкин В.И., Зуева Е.М., Черкасов Р.А. Концепция электроотрицательности. Современное состояние проблемы // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 5. С. 423–441.
4. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Русакова Н.П. Квантово-механический анализ углеводородных и кислородсодержащих органических соединений // Вестник ТвГУ. Серия: «Физика». 2007. № 6(34). с. 210–213.
5. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. Индуктивный эффект радикального центра и переносимость свойств функциональных групп в n-алкильных радикалах // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 2. с. 313–312
6. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Квантово-механическое изучение индуктивного и стерического эффектов на примере трет-бутилалканов // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 6. с. 1074–1080.
7. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Квантово-механическое изучение индуктивного и стерического эффектов в изоалканах // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 7. с. 1296–1303.
8. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Квантово-механическое исследование электронного строения неразветвленных одноатомных спиртов // Вестник ТвГУ. Серия: «Физика». 2010. №36. с. 96–101.
9. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю. Д., Квантово-механическое исследование электронного строения неразветвленных альдегидов // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2011, вып. 11, №25, с. 27–31.
10. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Влияние карбоксильной группы на электронное строение алкильной цепи // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2011, вып. 11, №25, с. 32–35.
11. Чернова Е.М., Коробейников П.А., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Изучение электронного строения циклических углеводородов // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2011, вып. 11, №25, с. 36–40.
12. В. В. Туровцев, М. Ю. Орлов, Р. В. Туровцев, Ю. Д. Орлов, Распределение электронной плотности в n-моонитроалканах // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86, № 7, с. 1188–1193
13. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Исследование электронного строения органических свободных радикалов в рамках квантовой теории атомов в молекуле. Алкокси-радикалы // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2012, вып. 14, №28. с. 126–132.
14. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Изучение электронного строения *транс*- и *гаиш*- изомеров спиртов в рамках квантовой теории

- атомов в молекуле. // Вестник ТвГУ. Серия: «Физика». 2012, вып. 16, с. 76–82.
15. Gaussian 03. Revision E.01. /M.J.Frisch et.al./, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003
16. Keith Todd A. AIMALL (version 11.12.19, Professional). URL: <http://aim.tkgristmill.com>
17. Mandado M., Vila A., Grana A.M., Mosquera R.A., Cioslowski J. Transferability of energies of atoms in organic molecules // Chem.Phys.Lett. 2003. V. 371. № 5–6. P. 739–743

## STUDY OF ELECTRONIC STRUCTURE OF ORGANIC FREE RADICALS IN FRAMEWORK «QUANTUM THEORY OF ATOMS IN MOLECULE». FORMYL RADICALS

Е.М. Chernova<sup>1</sup>, V.V. Turovtsev<sup>1,2</sup>, Yu.D. Orlov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tver state university

<sup>2</sup>Tver state medical academy

Structures of RC(O) free radicals were found by method B3LYP/6-311++G(3df, 3pd), and their electronic density distributions were studied in framework of «quantum theory of atoms in molecule» (QTAIM). It is shown that free valence is localized at C\*O group and it's the nearest environment. Changes of integral group electron characteristics were under consideration.

**Keywords:** *quantum theory of atoms in molecule, the electron density distribution, inductive effect, charges at atoms, spin density, QSPR, formyl radicals*

Об авторах:

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

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики ТвГУ, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной медицинской академии, *e-mail:* [turtsma@tversu.ru](mailto:turtsma@tversu.ru)

ОРЛОВ Юрий Димитриевич – доктор химических наук, профессор, проректор по информатизации Тверского государственного университета, заведующий кафедрой общей физики Тверского госуниверситета, *e-mail:* [Yurij.Orlov@tversu.ru](mailto:Yurij.Orlov@tversu.ru)