

УДК 777

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В РАМКАХ QТАИМ. 1-АЛКЕН-2-ИЛЫ

В.Н. Ситников¹, Е.М. Чернова¹, В.В. Туровцев^{1,2}, Ю.Д. Орлов¹

¹Тверской государственный университет
Кафедра общей физики

²Тверская государственная медицинская академия
Кафедрой физики, математики и медицинской информатики

Методом DFT B3LYP/6-311++G(3df,3pd) найдено равновесное строение и в рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (QТАИМ) изучено распределение электронной плотности свободных радикалов вида $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet=\text{CH}_2$.

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

Изучение строения и свойств свободных радикалов (R^\bullet) является актуальной задачей, на фоне важнейшей роли этих интермедиатов во многих химических, биологических и технологических процессах. Исследование свойств радикалов стандартными методами осложнено их высокой химической активностью. В этих условиях на первый план выходят теоретические исследования и расчеты.

Квантово-механическая «теория атомов в молекулах» (QТАИМ) Р. Бейдера [1] является наиболее обоснованным, в достаточной мере точным и удобным инструментом количественного описания взаимовлияния функциональных групп в химических соединениях. В QТАИМ всю электронную плотность $\rho(\mathbf{r})$ можно однозначно разбить в реальном пространстве на отдельные области (электронные бассейны) – «топологические» атомы (Ω), и далее вычислить их свойства. При этом, границы Ω определяются из условия равенства нулю потока вектора градиента электронной плотности [1]. Такое определение Ω позволяет применить к ним основные положения классической теории химического строения и использовать для качественного и количественного описания взаимовлияния атомов и атомных групп понятия «индуктивный эффект» и «электроотрицательность» [2]. Электроотрицательность – способность атома или атомной группы стягивать на себя электронную плотность с соседних фрагментов. Индуктивный эффект – смещение электронной плотности вдоль

молекулярной цепи, обусловленное различиями в электроотрицательностях атомов или групп атомов.

В данной работе, которая является продолжением цикла исследований [3–29], изучено электронное строение гомологического ряда радикалов, производных алкенов вида $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet=\text{CH}_2$, где $n = 0 \div 9$, и в рамках QТАИМ рассмотрено влияние свободной валентности на параметры распределения $\rho(r)$. Аналогичное исследование проведено нами ранее [30] для 1-алкен-1-илов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{C}^\bullet\text{H}$.

Расчеты геометрического строения всех радикалов были произведены с помощью пакета прикладных программ Gaussian 03 [31] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Характеристики атомов Ω : заряд $q(\Omega)$, спиновая плотность $\sigma(\Omega)$, полная энергия $E(\Omega)$ и объем $V(\Omega)$ – были рассчитаны по программе AIMALL [32]. По соответствующим суммам величин для Ω были рассчитаны q , σ , E , и V групп $R = \text{CH}_3$, CH_2 и $\text{C}^\bullet=\text{CH}_2$. Они представлены в табл. 1–3. В этих таблицах характеристики групп CH_2 расположены в соответствии с их местоположением относительно концевых фрагментов молекулы.

Наиболее показательным интегральным параметром электронной плотности группы является ее заряд $q(R)$ (табл. 1). Распределение $q(R)$ в соединениях с различной длиной углеводородной цепи и разными концевыми заместителями позволяет количественно описать взаимодействия этих фрагментов.

Таблица 1
Заряд групп $q(R)$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet=\text{CH}_2$, где $R = \text{CH}_3$, CH_2 , $\text{C}^\bullet=\text{CH}_2$ в а.е.

n	CH3	CH2	C [•] =CH ₂									
0	0.133											-0.133
1	0.032										0.114	-0.146
2	-0.003								0.052	0.100		-0.148
3	-0.006							0.018	0.037	0.099		-0.149
4	-0.011						0.021	0.003	0.036	0.100		-0.149
5	-0.012					0.016	0.006	0.003	0.037	0.100		-0.149
6	-0.014				0.017	0.002	0.005	0.003	0.037	0.100		-0.149
7	-0.014			0.015	0.002	0.001	0.006	0.003	0.036	0.100		-0.149
8	-0.015		0.016	0.001	0.001	0.002	0.005	0.003	0.036	0.100		-0.149
9	-0.015	0.015	0.001	0.000	0.002	0.001	0.005	0.003	0.036	0.100		-0.149

Для сравнения укажем, что в n-алкенах заряд $q(\text{CH}_2=\text{CH}) = -0.061$ а.е., $q(\text{CH}_2-[\text{CH}_2=\text{CH}]) = 0.039$ а.е., а заряд $q(\text{CH}_2-[\text{CH}_2-\text{CH}_2=\text{CH}]) = 0.014$ а.е. [25], а в радикалах 1-алкен-1-илах $q(\text{CH}=\text{C}^\bullet\text{H}) = -0.085$ а.е.,

$q(\text{CH}_2\text{-}[\text{CH}_2=\text{CH}]) = 0.053$ а.е., а заряд $q(\text{CH}_2\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}_2=\text{CH}]) = 0.020$ а.е. [30]. Анализ групповых зарядов показал, что радикальный фрагмент $\text{C}^\bullet=\text{CH}_2$ влияет на две CH_2 группы вдоль углеводородной цепи, как и в алкенах [25], но его воздействие на возмущенные метиленовые группы значительно сильнее (табл. 1). Появление свободной валентности в концевой группе с двойной связью привело к понижению ее заряда ($q(\text{C}^\bullet=\text{CH}_2) = -0.149$ а.е.). Отметим, что значения $q(\text{R})$ фрагментов, не подверженных взаимному перекрестному индуктивному влиянию, совпадают с зарядами n -алкенов [25].

Для n -алкенов и их радикалов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet=\text{CH}_2$ качественная шкала групповых электроотрицательностей $\chi(\text{R})$ примет вид:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CH}=\text{CH}_2) < \chi(\text{C}^\bullet=\text{CH}_2), \quad (1)$$

где $\chi(\text{CH}_2)$ – электроотрицательность «стандартной» или невозмущенной группы CH_2 [4].

Спиновая плотность σ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet=\text{CH}_2$ локализована в основном на группе $\text{C}^\bullet=\text{CH}$ (90%), и частично (9%) на ближайшей метиленовой группе. Внутри $\text{C}^\bullet=\text{CH}$ спиновая плотность распределена следующим образом: 85% на $\text{C}^\bullet=$, и 5% на $=\text{CH}$.

Другой важной электронной характеристикой, используемой при анализе внутримолекулярных взаимодействий, является полная энергия атомных групп $E(\text{R})$. В табл. 2 представлено распределение $E(\text{R})$ по группам в радикалах алкенов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet=\text{CH}_2$.

Таблица 2
 Полные энергии атомных групп $-E(\text{R})$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet=\text{CH}_2$,
 где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2$ и $\text{C}^\bullet=\text{CH}_2$ в а.е.

n	CH3	CH2	C [•] =CH ₂									
0	39.852											77.424
1	39.906										39.252	77.446
2	39.921									39.294	39.270	77.448
3	39.922								39.308	39.311	39.270	77.449
4	39.924							39.307	39.325	39.311	39.270	77.451
5	39.925					39.309	39.324	39.325	39.311	39.271		77.452
6	39.926				39.309	39.326	39.324	39.325	39.312	39.271		77.452
7	39.926			39.310	39.326	39.325	39.323	39.325	39.312	39.272		77.453
8	39.927		39.310	39.326	39.325	39.325	39.324	39.325	39.312	39.272		77.453
9	39.927	39.311	39.327	39.326	39.325	39.325	39.324	39.325	39.312	39.272		77.454

Концевой фрагмент $C^{\bullet}=CH_2$ оказывает влияние на энергию двух ближайших CH_2 групп, как и случае с алкенами [25], где энергия $E(CH_2=CH) = -78.065$ а.е., $E(CH_2-[CH_2=CH]) = 39.313$ а.е., а энергия $E(CH_2-[CH_2-CH_2=CH]) = 39.322$ а.е. При этом энергия возмущенных CH_2 групп повышается.

Таблица 3
Объемы атомных групп $V(R)$ в $CH_3(CH_2)_nC^{\bullet}=CH_2$,
где $R = CH_3, CH_2, C^{\bullet}=CH_2$ в Å^3

n	CH ₃	CH ₂	C [•] =CH									
0	32.6											47.2
1	32.9										23.6	47.1
2	33.0									23.6	23.5	47.1
3	33.0								23.6	23.4	23.4	47.1
4	33.0						23.6	23.5	23.4	23.4		47.1
5	33.1					23.6	23.5	23.5	23.4	23.4		47.1
6	33.1				23.6	23.5	23.5	23.5	23.4	23.4		47.1
7	33.1			23.6	23.5	23.5	23.5	23.5	23.4	23.4		47.1
8	33.1		23.6	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.4	23.4		47.1
9	33.1	23.7	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.4	23.4		47.1

Анализ табл. 3 показывает, что объем фрагмента $C^{\bullet}=CH_2$ не изменяется начиная со второго члена рассматриваемого гомологического ряда, т.е. фрагмент $C^{\bullet}=CH_2$ не оказывает воздействия на объем ближайших CH_2 -групп.

Значения электронных параметров стандартных (невозмущенных) групп CH_3 и CH_2 ($q(CH_2) = -0.000$ а.е., $V(CH_2) = 23.5 \text{ Å}^3$, $E(CH_2) = -39.328$ а.е., $q(CH_3) = -0.015$ а.е., $V(CH_3) = 33.1 \text{ Å}^3$, $E(CH_3) = -39.929$ а.е.) совпадают со значениями аналогичных групп в n-алканах (в пределах расчетной погрешности ± 0.003 а.е.). Стандартные величины для $C^{\bullet}=CH_2$ есть $q = -0.149$ а.е., $V = 47.1 \text{ Å}^3$ и $E = 77.454$ а.е.

Таким образом можно сделать следующие выводы:

- Свободная валентность в радикалах $CH_3(CH_2)_nC^{\bullet}=CH_2$ распределена между группой $C^{\bullet}=CH_2$ (90%) и ближайшей CH_2 (9%)
- Радикальный фрагмент $C^{\bullet}=CH_2$ оказывает индуктивное влияние на две ближайшие CH_2 -группы, что приводит к изменению их зарядов и полных энергий. При этом, объемы указанных групп практически не изменяются.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект 14-03-97502)

Список литературы

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 528 с.
2. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М: Наука, 1987. 326 с.
3. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Петров И.А., Кизин А.Н., Лебедев Ю.А. // Журнал физической химии. 2008. Т. 82, № 5. С. 891–895.
4. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83, № 2. с. 313–312.
5. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84, №7. С. 1296–1303.
6. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84, №6. С. 1074–1080.
7. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. С. 1578–1580.
8. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2011. № 11. С. 27–31.
9. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2011. № 11. С. 32–35.
10. Чернова Е.М., Коробейников П.А., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2011. № 11. №11. С. 36–40.
11. Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Туровцев Р.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 7. С. 1188–1193.
12. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». 2012. №16. С. 73–79.
13. Русакова Н.П., Орлов Ю.Д., Туровцев В.В. // Вестник Новгородского гос. ун-та им. Ярослава Мудрого. 2013. №73–2. С. 110–113.
14. Коробейников П.А., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2013. № 15 С. 109–116.
15. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2013. № 16 С. 170–179.
16. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2013. № 16. С. 180–190.
17. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2013. № 15. С. 87–94.
18. Ситников В.Н., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2013. №15. С. 95–100.
19. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Химическая физика. 2014. Т. 33, № 7. С. 29–31.
20. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Химическая физика. 2014. Т. 33. №1. С. 3–9.
21. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 23. С. 28–31.
22. Русакова Н.П., Котомкин А.В., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2014. № 1. С. 69–74.

23. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2014. № 1. С. 75–81.
24. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2014. № 2. С. 76–81.
25. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2014. № 2. С. 70–75.
26. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Орлов М.Ю. // Вестник ТвГУ: Серия Химия. 2014. № 2. С. 63–69.
27. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Вестн. Казан. Технолог. ун-та. 2014. Т. 17. № 24. С. 13–15.
28. Туровцев В.В., Чернова Е.М., Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии, 2015, Т. 56, № 2. С. 225–231.
29. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии, 2015, Т. 56, № 1. С. 29–33.
30. Ситников В.Н., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Вестник ТвГУ: Серия «Химия». 2015. № 1. С. 63–68.
31. Gaussian 03. Revision E.01. /M.J. Frisch et.al, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
32. Keith Todd A. AIMALL (version 11.12.19, Professional). URL: <http://aim.tkgristmill.com>

STUDY OF FREE RADICALS ELECTRONIC STRUCTURE IN FRAMEWORK QTAIM. 1-ALKEN-2-ILS

V.N. Sitnikov¹, E. M. Chernova¹, V. V. Turovtsev^{1,2}, Yu. D. Orlov¹

¹Tver state university

²Tver state medical academy

Equilibrium structures of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet=\text{CH}_2$ 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).

Keywords: *quantum theory of atoms in molecule, electron density distribution, inductive effect, charges at atoms, spin density, relation «structure - property».*

Об авторах:

СИТНИКОВ Виталий Николаевич – аспирант кафедры общей физики ТвГУ

ЧЕРНОВА Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, ведущий инженер кафедры общей физики ТвГУ, *e-mail: Chernova_elenam@mail.ru*

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: tursma@Tversu.ru*

ОРЛОВ Юрий Димитриевич – доктор химических наук, профессор, проректор

Вестник ТвГУ. Серия "Химия". 2015. № 1.

по информатизации ТвГУ, заведующий кафедрой общей физики ТвГУ, *e-mail:*
Yurij.Orlov@tversu.ru