

УДК 544.163.2:54.024

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ
РАЗВЕТВЛЕННЫХ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В РАМКАХ
QТАИМ.
ИЗОАЛКИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ**

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

Тверской государственной университет

¹Кафедра общей физики

Тверской государственной медицинский университет Росздрава РФ

²Кафедра 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 изоалкильных радикалов вида $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$. Показано, что свободная валентность локализована на группе C^\bulletH . Обнаружен экранный эффект группы C^\bulletH .

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

Свободные радикалы (R^\bullet) являются высокоактивными соединениями. Они образуются в различных химических процессах, как технологических, так и природных, где играют важную роль. В связи с высокой активностью изучение физико-химических свойств радикалов стандартными методами, например кинетическими, зачастую дает неполную и противоречивую информацию. Поэтому использование теоретических расчетов остается едва ли не единственным способом определения свойств R^\bullet .

Теоретически 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 7–10 атомных молекул 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 методов для массовой оценки термодинамических свойств не представляется возможным, однако с их помощью можно выявлять закономерности «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 (Ω) и, применяя основные положения квантовой механики, вычислить их физические свойства. Границы Ω в молекулах 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 понятия «индуктивный эффект» и «электроотрицательность» [2; 3] для качественного и количественного описания взаимовлияния атомов и атомных групп. 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. Исследование зависимостей электронного строения от наличия неспаренного электрона в структуре проводилось нами ранее [4–12].

В настоящей работе изучено электронное строение радикалов изоалканов вида $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{C}^\bullet\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$. Оптимизация геометрии соединений была проведена с помощью пакета прикладных программ Gaussian 03 [13] 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 с помощью программы AIMALL [14]. Величины Ω были отнесены к группам $R = \text{C}^\bullet\text{H}_2, \text{C}^\bullet\text{H}, \text{CH}_3$ и CH_2 .

В табл. 1–9 приведены характеристики групп гомологических рядов $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ [4], $\text{CH}_3\text{C}^\bullet\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ и симметричных изоалкильных радикалов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$; для всех рассмотренных гомологов $n = 0 \div 5$ в зависимости от расположения свободной валентности в углеводородной цепи.

Наиболее показательной интегральной электронной характеристикой атомной группы является ее заряд $q(R)$ (табл. 1–3).

Т а б л и ц а 1
Заряд атомных групп $q(R)$ в $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, где $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C}^\bullet\text{H}_2$, в а.е. [4]

N° n/n	$\text{C}^\bullet\text{H}_2$ -	$-\text{CH}_2$ -	$-\text{CH}_3$				
0	-0.054						0.054
1	-0.065	0.066					0.004
2	-0.066	0.051	0.032				-0.007
3	-0.065	0.051	0.016			0.018	-0.006
4	-0.066	0.053	0.016		0.004	0.021	-0.008
5	-0.066	0.051	0.018	0.003	0.006	0.018	-0.011

Таблица 2

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

$\begin{matrix} \text{№} \\ n/n \end{matrix}$	CH_3-	$-\text{C}^\bullet\text{H}-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$
0	0.023	-0.045						0.022
1	0.023	-0.058					0.038	-0.002
2	0.022	-0.059	0.023				0.026	-0.013
3	0.022	-0.059	0.023	0.012			0.015	-0.013
4	0.022	-0.059	0.023	0.011	0.001		0.016	-0.015
5	0.022	-0.059	0.023	0.012	0.000	0.002	0.015	-0.015

Таблица 3

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

$\begin{matrix} \text{№} \\ n/n \end{matrix}$	$-\text{C}^\bullet\text{H}-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$
0	-0.045						0.022
1	-0.071	0.037					-0.002
2	-0.073	0.023	0.026				-0.013
3	-0.072	0.023	0.012			0.015	-0.014
4	-0.072	0.023	0.011	0.000		0.016	-0.015
5	-0.072	0.023	0.012	0.000	0.002	0.015	-0.015

Из табл. 1 видно, что влияние группы со свободной валентностью в алкилах распространяется на две соседние CH_2 группы. Из анализа данных табл. 2 и 3 выявлено: воздействие группы со свободной валентностью C^\bulletH в изоалкилах затрагивает две метиленовые группы в обе стороны от радикального центра. Группа C^\bulletH обладает экраным эффектом – изменение длины углеводородной цепи с одной стороны C^\bulletH не сказывается на зарядах групп по другую сторону, т.е. индуктивное влияние блокируется группой C^\bulletH .

Опираясь на стандартные значения зарядов групп $\text{C}^\bullet\text{H}_2, \text{C}^\bullet\text{H}, \text{CH}_3$ и CH_2 , можно составить шкалу групповых электроотрицательностей для алкильных радикалов:

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

где $\text{C}^\bullet\text{H}, \text{CH}_2, \text{CH}_3, \text{C}^\bullet\text{H}_2$ – «стандартные» группы, т.е. значения CH_2, CH_3 совпадают с аналогичными в n -алканах.

Спиновая плотность в изоалкилах локализована на C^\bulletH группе ($\sigma=0,83$) и частично распространяется на ее ближайшее окружение. Отметим, что в гомологическом ряду $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ спиновая плотность также сосредоточена на группе со свободной валентностью $\text{C}^\bullet\text{H}_2$ (92%) [4].

В табл. 4–6 представлены полные энергии атомных групп $\text{C}^\bullet\text{H}_2, \text{C}^\bullet\text{H}, \text{CH}_3$ и CH_2 в изученных соединениях.

Таблица 4

Полная энергия атомных групп $E(R)$ в $\text{C}^*\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, где $R=\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C}^*\text{H}_2$, в а.е. [4]

№ n/n	C^*H_2-	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$
0	-39.296						-39.898
1	-39.310	-39.283					-39.928
2	-39.310	-39.299				-39.312	-39.932
3	-39.308	-39.297	-39.327			-39.315	-39.931
4	-39.308	-39.297	-39.326		-39.311	-39.315	-39.932
5	-39.307	-39.297	-39.326	-39.330	-39.311	-39.315	-39.931

Таблица 5

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

№ n/n	CH_3-	$-\text{C}^*\text{H}-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$
0	-39.911	-38.705						-39.911
1	-39.909	-38.721	-39.297					-39.928
2	-39.908	-38.719	-39.313				-39.311	-39.931
3	-39.908	-38.718	-39.312	-39.327			-39.315	-39.930
4	-39.908	-38.718	-39.311	-39.326	-39.330		-39.314	-39.931
5	-39.908	-38.718	-39.311	-39.325	-39.330	-39.330	-39.314	-39.930

Таблица 6

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

№ п/п	C^*H	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_3
0	-38.705						-39.911
1	-38.736					-39.296	-39.927
2	-38.734	-39.311				-39.310	-39.930
3	-38.733	-39.310	-39.326			-39.314	-39.930
4	-38.733	-39.310	-39.325	-39.330		-39.313	-39.930
5	-38.734	-39.309	-39.325	-39.329	-39.329	-39.314	-39.930

Анализ представленных данных показал, что группа со свободной валентностью оказывает влияние на энергию двух ближайших метиленовых групп по обе стороны от C^*H . Причем значения $E(\text{CH}_2)$, отстоящих через две метиленовые группы от групп C^*H_2 и C^*H , являются «стандартными» со значениями -39.330 ± 0.003 а.е. Так же, энергии второй метиленовой группы, подверженной влиянию C^*H , совпадают в рядах $\text{C}^*\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ и $\text{C}^*\text{H}((\text{CH}_2)_n\text{CH}_3)_2$.

В таблицах 7–9 приведены объемы атомных групп в алкильных радикалах.

Таблица 7
Объем атомных групп $V(R)$ в $C^*H_2(CH_2)_nCH_3$, где $R=CH_3, CH_2, C^*H_2$, в Å^3 . [4]

$\frac{N^0}{n/n}$	C^*H_2-	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_3$
0	30.6						33.1
1	30.4	23.8					33.1
2	30.2	23.6				23.5	33.1
3	30.4	23.6			23.4	23.7	33.0
4	30.4	23.5	23.3		23.3	23.5	33.0
5	30.4	23.6	23.3	23.4	23.3	23.6	33.1

Таблица 8
Объем атомных групп $V(R)$ в $CH_3C^*H(CH_2)_nCH_3$, где $R=CH_3, CH_2, C^*H$, в Å^3

$\frac{N^0}{n/n}$	CH_3-	$-C^*H-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_3$
0	33,2	20,7						33,2
1	33,2	20,6	23,9					33,1
2	33,2	20,6	23,8				23,7	33,1
3	33,2	20,6	23,8	23,5			23,7	33,1
4	33,2	20,6	23,8	23,5	23,5		23,6	33,1
5	33,2	20,6	23,8	23,5	23,5	23,5	23,7	33,1

Таблица 9
Объем атомных групп $V(R)$ в $C^*H((CH_2)_nCH_3)_2$, где $R=CH_3, CH_2, C^*H$, в Å^3

$\frac{N^0}{п/п}$	$-C^*H-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_3$
0	20.7						33.2
1	20.4	23.8					33.1
2	20.4	23.8	23.6				33.1
3	20.4	23.8	23.5	23.7			33.1
4	20.4	23.8	23.5	23.5	23.7		33.1
5	20.4	23.8	23.5	23.5	23.5	23.7	33.1

Исходя из полученных данных (таб. 7–9), группа со свободной валентностью, воздействуя на углеводородную цепь, изменяет только объемы ближайших к радикальной группе метиленовых фрагментов.

Выводы:

- Электроотрицательность групп со свободной валентностью C^*H и C^*H_2 выше электроотрицательности стандартных групп n -алканов;
- при построении феноменологических моделей следует учитывать сильное перекрестное влияние групп CH_3 и C^*H и, при строгом подходе, вводить, наряду со стандартной группой $C^*(C)_2(H)$, группу $C^*(C)(CH_3)(H)$ или $C-(C^*)(H)_3$.

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. 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. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83, № 2. С. 313 – 312.
5. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2012. Вып. 14, № 28. С. 126 – 132.
6. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2013. № 15. С. 87 – 94.
7. Коробейников П.А., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2013. № 15. С. 109 – 116.
8. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2014. № 1. С. 75 – 81.
9. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2014. № 28. С. 63 – 69.
10. Ситников В.Н., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2015. № 1. С. 64 – 71.
11. Ситников В.Н., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2015. № 1. С. 71 – 75.
12. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестн. Казан. технолог. ун-та. 2015. Т.18, № 5. С. 30 – 33.
13. Gaussian 03. Revision E.01. /M.J. Frisch et.al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
14. Keith Todd A. AIMALL (version 11.12.19, Professional). URL: <http://aim.tkgristmill.com>.

STUDY OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF SIMPLE N-ALKYL RADICALS IN THE FRAMEWORK OF QTAIM. ISOALKYL RADICALS

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

Tver state university

¹ Department of general physics

Tver state medical university

² Department of physics, mathematics and information science

Structures of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\cdot\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 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•H group. Revealed screen effect C•H group.

Keywords: *quantum theory of atoms in molecule, the electron density distribution, inductive effect, charges at atoms, spin density, QSPR, iso-alkil radical.*

Об авторах:

ЧЕРНОВА Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, ведущий инженер-лаборант Базовой учебной лаборатории общей физики Тверского государственного университета, *e-mail: chernova_elena_m@mail.ru*

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – доктор физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной медицинской академии, *e-mail: tursma@Tversu.ru*

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Тверского государственного университета, *e-mail: Yurij.Orlov@tversu.ru*