

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ГИДРОКСИАЛКИЛ РАДИКАЛОВ

Чернова Е.М.¹, Туровцев В.В.^{1,2}, Орлов Ю.Д.¹

¹Тверской государственный университет, кафедра общей физики

²Тверской государственный медицинский университет, кафедра медицинской и биологической физики и информатики

Проведено исследование электронного строения свободных радикалов вида $C^{\bullet}H_2(CH_2)_nOH$ Методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) проведена оптимизация геометрии и в рамках квантовой теории атомов в молекуле (QTAIM), изучено распределение электронной плотности. Представлена качественная шкала групповых электроотрицательностей и приведены интегральные электронные параметры атомных групп конформеров изученных соединений.

Ключевые слова: гидроксильный радикалы, QTAIM, индуктивный эффект, электроотрицательность, распределение электронной плотности.

Кислородсодержащие свободные радикалы играют ведущую роль в биологических процессах, их свойства определяют скорость протекания реакций и продукты этих реакций. Экспериментальное определение большинства характеристик свободных радикалов с использованием даже современных методов зачастую дает неполную и противоречивую информацию.

Исследование электронного строения в рамках QTAIM органических соединений (молекул, радикалов, интермедиатов) позволяют выявить внутримолекулярные взаимодействия и определить закономерности «строение - свойство». Квантовая теория атомов в молекуле Бейдера (QTAIM) [1] позволяет представить электронную плотность $\rho(r)$ молекулы, как систему «топологических» атомов (Ω) в реальном пространстве, что позволяет применить к ним основные законы квантовой механики и 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 все положения классической теории химического строения [2, 3].

При отрыве водорода в концевой группе CH_3 в молекулах n -спиртов образуются гидроксильный радикалы $(C^{\bullet}H_2(CH_2)_nOH)$, где $n = 0 \div 9$. На рисунке 1 изображено в виде изолиний векторное поле градиента электронной плотности $C^{\bullet}H_2(CH_2)_6OH$ и показаны границы атомных групп (жирные линии) $C^{\bullet}H_2$ -, $-CH_2$ -, OH .

Оптимизация геометрического строения гидроксилалкил радикалов проводилась методом B3LYP с базисом 6-311++G(3df,3pd) в Gaussian 03 [4]. Электронные интегральные характеристики атомов (Ω): заряд ($q(\Omega)$), электронная плотность неспаренного электрона ($\sigma(\Omega)$), полная энергия ($E(\Omega)$), объем ($V(\Omega)$) и др., были рассчитаны посредством программы AIMALL [5]. Параметры отдельных «топологических» атомов были суммированы в соответствующие атомные группы $C^{\bullet}H_2$ -, $-CH_2$ -, OH (табл. 1 - 8). В представленной работе учитывалось пространственное строение гидроксильной группы (транс- и гош – расположение водорода относительно углеводородной цепи).

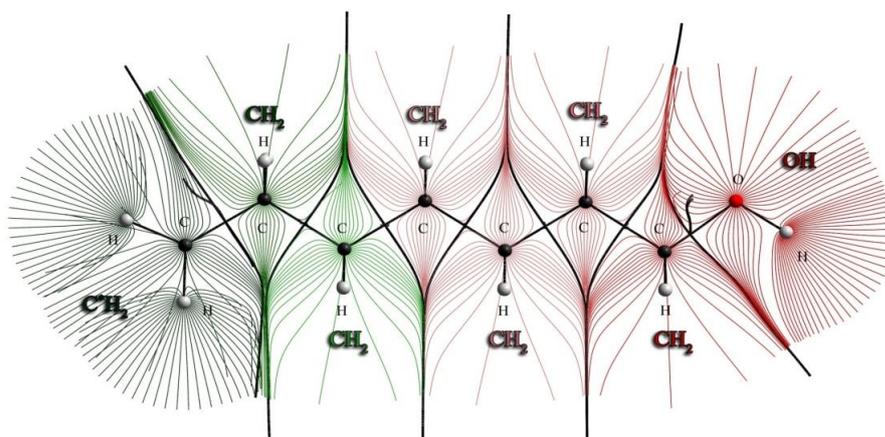


Рисунок 1. Векторное поле градиента электронной плотности $C^{\bullet}H_2(CH_2)_6OH$.

Наиболее чувствительной электронной характеристикой соединений является заряд, распределение которого позволяет не только оценить степень взаимодействия [2, 3] концевых фрагментов друг с другом (см. Таблицы 1 и 2.), но и составить качественную шкалу электроотрицательностей.

Таблица 1.

Заряд атомных групп $q(R)$ в транс-конформерах гидроксилалкил радикалов, где $R = C^{\bullet}H_2, CH_2, OH$, в а.е.

n	$C^{\bullet}H_2$	CH_2	OH								
0	0,529										-0,528
1	-0,003									0,545	-0,541
2	-0,057	0,096								0,511	-0,549
3	-0,056	0,048	0,061							0,496	-0,549
4	-0,064	0,057	0,014						0,048	0,500	-0,550
5	-0,064	0,048	0,022				0,001	0,049	0,494	0,494	-0,550
6	-0,066	0,051	0,013			0,009	0,002	0,048	0,493	0,493	-0,550
7	-0,066	0,048	0,015		0,001	0,010	0,001	0,048	0,493	0,493	-0,550
8	-0,066	0,049	0,013	0,002	0,002	0,009	0,001	0,047	0,493	0,493	-0,550
9	-0,066	0,048	0,014	0,001	0,004	0,001	0,006	0,000	0,047	0,492	-0,550

Заряд атомных групп $q(R)$ в гош-конформерах гидроксилалкил радикалов, где $R = \text{C}^\bullet\text{H}_2, \text{CH}_2, \text{OH}$, в а.е.

n	$\text{C}^\bullet\text{H}_2$	CH_2	$-\text{OH}$								
0	0,529										-0,528
1	-0,034									0,573	-0,539
2	-0,053	0,059								0,545	-0,552
3	-0,055	0,052							0,023	0,532	-0,551
4	-0,061	0,055	0,018						0,011	0,531	-0,552
5	-0,063	0,050	0,021					0,006	0,012	0,529	-0,553
6	-0,064	0,050	0,013				0,005	0,004	0,010	0,528	-0,553
7	-0,065	0,049	0,016			0,004	0,010	0,006	0,011	0,528	-0,553
8	-0,065	0,049	0,014		0,002	0,004	0,007	0,004	0,010	0,528	-0,553
9	-0,066	0,049	0,015	0,002	0,004	0,003	0,008	0,005	0,011	0,528	-0,553

Согласно Таблицам 1 и 2 во всех конформациях концевая группа $\text{C}^\bullet\text{H}_2$ влияет на два метиленовых фрагмента, а OH действует на 4 CH_2 группы. При этом интенсивность индуктивного [3] влияния гидроксогруппы в гош-конформации сильнее, чем в транс-конформации.

Отметим, что заряды «стандартных» групп $\text{C}^\bullet\text{H}_2, \text{CH}_2, \text{OH}$ (их значения не изменяются с увеличением цепи и не подвержены влиянию других групп) совпадают с таковыми в алканах, алкильных радикалах и спиртах [6, 7].

Электроотрицательные группы стягивают на себя электронную плотность соседей, поэтому наиболее электроотрицательной группой в соединении будет та, у которой наименьший заряд. Исходя из полученных $q(R)$, составлена качественная шкала групповых электроотрицательностей для гидроксилалкил радикалов:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{C}^\bullet\text{H}_2) < \chi(\text{OH}).$$

Описание свободных радикалов требует введения дополнительного параметра – спиновой плотностью ($\sigma(r)$). Данный параметр так же может быть отнесен к «топологическому» атому и к атомной группе (см. таблицы 3 и 4). Такое представление позволяет судить о локализации/делокализации свободной валентности.

Радикальный центр в соединениях с открытой оболочкой определяется как фрагмент R , содержащий электронную плотность неспаренного электрона s , как правило, $\sigma(R) > 0,5$, а свободная валентность в радикальном центре приписывается атому Ω с наибольшей долей $\sigma(\Omega)$.

Распределение спиновой плотности $\sigma(R)$ по группам в транс-конформерах гидроксилалкил радикалов, где $R = \text{C}^\bullet\text{H}_2, \text{CH}_2, \text{OH}$, в а.е.

n	$\text{C}^\bullet\text{H}_2$	CH_2	$-\text{OH}$								
0	0,82										0,18

1	0,88	0,09									0,01
2	0,91	0,07	0,02								0,00
3	0,91	0,08	0,01	0,00							0,00
4	0,91	0,07	0,01	0,00	0,00						0,00
5	0,91	0,07	0,01	0,00	0,00	0,00					0,00
6	0,91	0,07	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00				0,00
7	0,91	0,07	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			0,00
8	0,91	0,07	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
9	0,91	0,07	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Таблица 4.

Распределение спиновой плотности $\sigma(R)$ по группам в гош-конформерах гидроксиалкил радикалов, где $R = C^{\bullet}H_2, CH_2, OH$, в а.е.

n	C [•] H ₂ -	CH ₂	-OH								
0	0,82										0,18
1	0,90	0,07									0,03
2	0,91	0,06	0,03								0,01
3	0,91	0,07	0,01	0,00							0,00
4	0,91	0,07	0,01	0,00	0,00						0,00
5	0,91	0,07	0,01	0,00	0,00	0,00					0,00
6	0,91	0,07	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00				0,00
7	0,91	0,07	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			0,00
8	0,91	0,07	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
9	0,91	0,07	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Приведенные данные в таблицах 3 и 4 определяют радикальный центр на группе C[•]H₂ со спиновой плотностью $\sigma(C^{\bullet}H_2) > 0,82$, с некоторой долей на ближайшей группе. Отметим, что конформационная форма гидроксильной группы не влияет на дальность и интенсивность распределение спиновой плотности в гидроксиалкильных радикалах.

Следующим интегральным параметром является полная энергия атомных групп ($E(R)$), данные для гидроксиалкил радикалов в различных конформациях представлены в таблицах 5 - 6. Отметим, что при стягивании электронной плотности на концевые электроотрицательные группы изменяется и энергии метиленовых фрагментов, которые затронуты этим воздействием.

Таблица 5.

Полная энергия атомных групп ($-E(R)$) транс-конформации гидроксиалкил радикалах, где $R=C^{\bullet}H_2, CH_2, OH$, в а.е.

n	C [•] H ₂ -	CH ₂	-OH								
0	38,881										76,233
1	39,260									38,965	76,211
2	39,269	39,265								39,004	76,228
3	39,277	39,266	39,299							39,016	76,237
4	39,283	39,270	39,298						39,307	39,020	76,243
5	39,286	39,276	39,302					39,305	39,309	39,023	76,249
6	39,289	39,277	39,307				39,308	39,307	39,311	39,026	76,253
7	39,290	39,279	39,308			39,313	39,309	39,309	39,313	39,027	76,256

8	39,292	39,281	39,310	39,313		39,313	39,311	39,311	39,315	39,029	76,259
9	39,293	39,282	39,311	39,315	39,314	39,315	39,314	39,312	39,316	39,030	76,261

Таблица 6.

Полная энергия атомных групп ($-E(R)$) гош-конформации гидроксилалкил радикалах, где $R=C^{\bullet}H_2$, CH_2 , OH , в а.е.

n	$C^{\bullet}H_2-$	CH_2	OH								
0	38,881										76,233
1	39,272									38,962	76,203
2	39,268	39,278								38,991	76,229
3	39,276	39,265	39,312							39,004	76,237
4	39,283	39,270	39,298						39,320	39,008	76,244
5	39,286	39,275	39,302					39,304	39,322	39,011	76,249
6	39,288	39,277	39,306				39,308	39,305	39,325	39,013	76,253
7	39,290	39,279	39,308			39,313	39,310	39,308	39,327	39,015	76,257
8	39,292	39,281	39,310	39,313		39,313	39,311	39,309	39,328	39,017	76,259
9	39,293	39,282	39,311	39,315	39,314	39,315	39,313	39,311	39,329	39,018	76,262

Так влияние $C^{\bullet}H_2$ на углеводородную цепь повышает полную энергию ближайшего метиленового фрагмента на 0,32 а.е. (84 кДж/моль). Воздействие OH , распространяясь по CH_2 цепи, приводит к изменениям энергий в транс конформации – ближайшего метилена (энергия увеличивается на 0,284 а.е. (746 кДж/моль)), а в гош-конформации двух CH_2 группы (энергия первой повышается на 0,296 а.е. (777 кДж/моль), второй - понижается на 0,035 а.е. (39 кДж/моль)).

Сравнение полных энергий атомных групп гидроксилалкил радикалов с аналогичными группами в других гомологических рядах молекул и радикалов осложнено зависимостью этой интегральной характеристики от количества и вида атомов в исследуемых соединениях [8]. В данных условиях сопоставление полученных абсолютных значений $E(R)$ невозможно. Одним из подходов может являться использование для гомологических рядов разностных энергий относительно выделенного стандартного значения для группы $E_{ст}(R)$. Для рассматриваемых гидроксилалкилов $E_{ст}(R)$ следующие:

Выделение в QTAIM границ «топологических» атомов в химических соединениях позволяет определить их объемы. Дальнейшее суммирование дает возможной получить объемы атомных групп $V(R)$ (Таблицы 7 и 8).

Таблица 7.

Объём атомных групп $V(R)$, где $R = C^{\bullet}H_2$, CH_2 , OH транс-конформерах гидроксилалкил радикалов, в Å^3

n	$C^{\bullet}H_2-$	CH_2	OH								
0	29,0										21,8
1	30,0	22,7									22,1
2	30,4	23,3								22,5	22,1
3	30,4	23,7							23,1	22,5	22,1
4	30,5	23,6						23,5	23,1	22,5	22,1
5	30,5	23,6					23,4	23,5	23,1	22,5	22,1

6	30,5	23,6			23,5	23,4	23,5	23,1	22,5	22,2
7	30,5	23,7		23,5	23,5	23,4	23,5	23,1	22,5	22,2
8	30,5	23,7	23,5	23,5	23,5	23,4	23,5	23,1	22,5	22,2
9	30,5	23,7	23,5	23,5	23,5	23,4	23,5	23,1	22,5	22,2

Т а б л и ц а 8

Объём атомных групп $V(R)$ в гош-конформации гидроксилалкил радикалах, где $R=C^{\bullet}H_2, CH_2, OH$ в Å^3

n	$C^{\bullet}H_2$	CH_2	$-OH$									
0	29,0											21,8
1	30,2	22,3										22,2
2	30,4	23,6									22,2	22,1
3	30,4	23,6						23,4	22,1	22,2		
4	30,4	23,6					23,4	23,4	22,2	22,2		
5	30,5	23,6				23,4	23,4	23,4	22,2	22,2		
6	30,5	23,6			23,5	23,5	23,5	23,5	22,2	22,2		
7	30,5	23,6		23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	22,2	22,2		
8	30,5	23,6		23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	23,4	22,2	22,2	
9	30,5	23,6	23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	23,4	22,2	22,2	

Объемы «стандартных» групп $C^{\bullet}H_2, CH_2, OH$ ($V(C^{\bullet}H_2) = 30,5 \text{ Å}^3$, $V(CH_2) = 23,5 \text{ Å}^3$, $V(OH) = 22,2 \text{ Å}^3$) одинаковы для обоих конформационных форм гидроксилалкил радикалов, и их значения совпадают с аналогичными группами в гомологических рядах алканов, $C^{\bullet}H_2(CH_2)_nCH_3$ [6], и n -спиртах [7]. Влияние $C^{\bullet}H_2$ приводит к незначительному (в пределах расчетной погрешности) увеличению объема метиленовой группы на $0,1 \text{ Å}^3$, в свою очередь, воздействие OH на углеводородную цепь подвергает метиленовые фрагменты уменьшению объема: для транс конформации – у двух CH_2 на $1,0 \text{ Å}^3$ и $0,4 \text{ Å}^3$, соответственно; для гош конформации – у одной CH_2 на $1,3 \text{ Å}^3$.

ВЫВОДЫ:

1. Перекрестный индуктивный эффект в гидроксилалкил радикалах прекращается с $n=4$, и начиная с $C^{\bullet}H_2(CH_2)_5OH$, воздействие концевых групп можно рассматривать отдельно. Таким образом, экстенсивные свойства следующих членов этого ряда можно находить путем добавления параметров «стандартной» группы CH_2 .
2. Определены параметры «стандартных» атомных групп $C^{\bullet}H_2, CH_2, OH$ для гомологического ряда гидроксилалкил радикалов, совпадающие с аналогичными группами, определенными для других гомологических рядов.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 4.6469.2017/8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001,-528 с.

2. Татевский В. М., Строение молекул. М.: Химия, 1977. 512с.
3. *Верещагин А.Н.* Индуктивный эффект// М : Наука, 1987. 326 с.
4. Gaussian 03. Revision E.1./*M.J.Frisch et.al./*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003
5. AIMALL (version 10.05.04), Todd A.Keith 2010 (aim.tkgristmill.com)
6. *Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А.* Индуктивный эффект радикального центра и переносимость свойств функциональных групп в *n*-алкильных радикалах// Журнал физической химии, 2009, 83, №2 с.313-321
7. *Туровцев В.В., Чернова Е.М., Орлов Ю.Д.,* Изучение индуктивного и стерического эффектов в нормальных спиртах // Журнал структурной химии. 2015. Т. 56. № 2. С. 225-231. [V. V. Turovtsev, E. M. Chernova, Yu. D. Orlov. A study of inductive and steric effects in normal alcohols // Journal of Structural Chemistry. 2015. V. 56, № 2. PP. 209-215.]
8. *Mandado M., Vila A., Grana A.M., Mosquera R.A., Cioslowski J.* Transferability of energies of atoms in organic molecules// Chem.Phys.Lett. 2003. Vol. 371. № 5-6. p. 739-743.

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF THE RADICALS HYDROXYALKYL

Е.М.¹ Chernova, V.V.^{1,2} Turovtsev, Yu.D.¹ Orlov

¹Tver state University, Department of General physics

²Tver state medical University, Department of medical and biological physics and Informatics

The study of the electronic structure of free radicals of the form $C^{\bullet}H_2(CH_2)_N OH$. DFT B3LYP/6-311++G(3df,3pd) method was used to optimize the geometry and, within the framework of the quantum theory of atoms in a molecule (QTAIM), the electron density distribution was studied. Presents high quality scale group electronegativities. The integral parameters of the atomic groups of the compounds studied in two conformer forms are given in tabular form.

Key words: hydroxyalkyl radicals, QTAIM, inductive effect, electronegativity, integral parameters.

Об авторах:

ЧЕРНОВА ЕЛЕНА МИХАЙЛОВНА, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры общей физики Тверского государственного университета e-mail: Chernova.EM@tversu.ru

ТУРОВЦЕВ ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверского государственного медицинского университета Росздрава РФ. e-mail: turtsma@mail.ru

ОРЛОВ ЮРИЙ ДИМИТРИЕВИЧ, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Тверского госуниверситета. e-mail: Orlov.YD@tversu.ru

Поступила в редакцию 21 сентября 2018 г.