

УДК 544.163.2: 530.145
DOI: 10.26456/vtchem2024.2.8

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ 1-НИТРОЗОАЛКАНОВ

М.Ю. Орлов, Е.М. Чернова, Ю.Д. Орлов

ФГБОУ «Тверской государственный университет», г. Тверь

Электронное строение молекул 1-нитрозоалканов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}$ изучено в рамках квантовой теории атомов в молекулах. Представлены значения зарядов и объемов атомных групп. Проведено сравнение влияния на углеводородную цепь функциональных азотосодержащих групп NO , NO_2 , NH_2 . Изучено внутреннее электронное строение азотосодержащих групп.

Ключевые слова: электронная плотность, QТАИМ, 1-нитрозоалканы, индуктивный эффект, шкала электроотрицательностей.

Органические нитрозосоединения широко применяются в производстве полупродуктов органического синтеза, красителей, лекарственных веществ, компонентов ракетных топлив. При этом, особенности их электронной структуры на микроуровне остаются малоизученными.

Одним из современных методов исследования внутреннего строения молекулы является квантовая теория атомов в молекулах (QТАИМ) [1]. В данной теории электронная плотность $\rho(r)$ молекулы может быть разбита на совокупность электронной плотности «топологических» атомов (Ω) - $\rho_\Omega(r)$, границы которых определяются из условия равенства нулю потока вектора градиента электронной плотности [1]. Взаимодействующие топологические атомы соединяются линиями атомного взаимодействия (связевыми путями), проходящими от ядра одного атома до ядра второго атома через так называемую критическую точку связи [1]. Вдоль связевого пути электронная плотность максимальна, по сравнению с другими линиями, а минимум на этой линии есть критическая точка связи (ВСП). Таким образом, атом в QТАИМ определяется в реальном 3-х мерном пространстве для которого могут быть получены основные свойства: заряд (q), объем (V), и др. Химическая связь в QТАИМ описывается параметрами критической точки связи (электронная плотность - ρ , лапласиан - $\nabla^2\rho$, эллиптичность - ϵ) и длиной связевого пути L [1].

Данное описание химических соединений позволяет соединить понятия классической теории строения и квантовой механики молекул/ Это, в свою очередь, конкретизируя понятие «атом в молекуле» дает

возможность отнести к Ω значения различных физическо-химических свойств.

В продолжение ряда исследований по изучению электронного строения органических соединений в рамках QТАИМ [2-6] в данной статье рассмотрен гомологический ряд 1-нитрозоалканов.

Оптимизация геометрии выбранных гомологов была проведена с помощью пакета Gaussian 03 [7] методом DFT с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd). Электронные интегральные характеристики атомов (Ω): заряд ($q(\Omega)$), объем ($V(\Omega)$), были рассчитаны посредством программы AIMALL [8]. Данные параметры отдельных «топологических» атомов были суммированы в соответствующие атомные группы CH_3 , CH_2 и NO и представлены в таблицах 1, 2 для каждого из соединений $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}$ ($n = 0 \div 9$)

Таблица 1.

Заряд групп $q(R)$ в молекулах $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}$, $n=0 \div 9$, а.е.

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	NO
0	0,370											-0,370
1	0,070										0,311	-0,381
2	0,021									0,068	0,299	-0,388
3	0,006	0,033								0,053	0,298	-0,389
4	-0,004	0,026							0,018	0,052	0,298	-0,389
5	-0,007	0,019						0,011	0,017	0,052	0,298	-0,390
6	-0,010	0,019	0,004					0,010	0,017	0,052	0,298	-0,390
7	-0,012	0,017	0,004	0,004				0,011	0,017	0,052	0,298	-0,390
8	-0,013	0,016	0,002	0,003	0,004			0,010	0,017	0,052	0,298	-0,390
9	-0,013	0,015	0,002	0,001	0,004	0,004	0,010	0,017	0,052	0,298	0,298	-0,390

Дальность индуктивного влияния нитрогруппы распространяется на 4 ближайших метиленовых фрагмента. Вторым возмущающим центром является группа CH_3 , которая, как и в n-алканах, оказывает влияние на одну ближайшую группу.

Соединения рассмотренного гомологического ряда, начиная с $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NO}$ должны менять свои физико-химические свойства линейно, так как они уже не подвержены перекрестному взаимодействию возмущающих центров.

Таблица 2.

Объем групп $V(R)$ в молекулах $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}$, $n=0 \div 9$, Å^3

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	NO
0	31,4											32,4
1	32,5											22,7
2	32,8									23,3	22,6	32,3
3	32,9	23,5								23,2	22,6	32,3

4	33,0	23,5						23,4	23,2	22,6	32,3
5	33,0	23,6					23,4	23,4	23,2	22,6	32,3
6	33,0	23,6	23,5				23,4	23,4	23,2	22,6	32,3
7	33,1	23,6	23,5	23,5			23,4	23,4	23,2	22,6	32,3
8	33,1	23,6	23,5	23,5	23,5		23,4	23,4	23,2	22,6	32,3
9	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	23,2	22,6	32,3

Исходя из представленных данных, можно сказать, что группа NO, влияя на углеводородную цепь, вызывает изменение объема двух ближайших групп, а CH₃ – изменение объема одной группы.

Представляет интерес сравнение индуктивного влияния на алкильную цепь различных азотосодержащих групп. Такое сравнение проведено в таблицах 3 для соединений вида CH₃(CH₂)₈X, где X=NO, NO₂ и NH₂. Выбор длины цепи связан с необходимостью исключения перекрестного влияния концевых групп R и CH₃.

Таблица 3.

Заряды и объемы атомных групп q(R) и V(R) в соединениях CH₃(CH₂)₈X, X=NO, NO₂ и NH₂

	q(R), а.е.									
	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	X
X=NO ¹	-0,013	0,015	0,002	0,001	0,004	0,010	0,017	0,052	0,298	-0,390
X=NH ₂ ²	-0,015	0,015	0,001	0,001	0,002	0,003	0,001	-0,015	0,363	-0,354
X=NO ₂ ³	-0,012	0,017	0,002	0,005	0,005	0,016	0,015	0,080	0,380	-0,512
	V(R), Å ³									
	X=NO ¹	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	23,2	22,6
X=NH ₂ ²	33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,7	22,5	28,0
X=NO ₂ ³	33,1	23,7	23,5	23,5	23,4	23,4	22,8	23,4	22,8	21,6

¹ - настоящая работа, ² – см [6], ³ – см. [3]

Наибольшее индуктивное влияние по дальности распространения оказывают группы NO₂ и NO. При этом по величине влияния наиболее «сильной» является группа NO₂. Влияние NH₂ немного слабее, но распространяется лишь на 2 ближайших CH₂.

Электроотрицательность это свойство атома или группы атомов «стягивать» на себя электронную плотность с других атомов или групп атомов, что приводит к понижению заряда группы. Основываясь на этом, была составлена шкала групповых электрототрицательностей, с использованием зарядовых параметров «переносимых» («стандартных») групп:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{NH}_2) < \chi(\text{NO}) < \chi(\text{NO}_2)$$

Объемы групп в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{X}$, где $\text{X}=\text{NO}$, NO_2 и NH_2 отличаются от «переносимых» («стандартных») для двух ближайших CH_2 , кроме $\text{X}=\text{NO}_2$ где так же меняется объем и на 3-й CH_2 .

QТАИМ характеристики ($q(\Omega)$ и $V(\Omega)$) для отдельных атомов (Ω) в фрагменте $\text{CH}_2\text{-X}$ представлены в таблице 4, а QТАИМ характеристики связей (электронная плотность, лапласиан, эллиптичность), а так же их длины представлены в таблице 5.

Таблица 4.

Параметры атомов входящих в состав фрагмента CH_2X , в гомологических рядах $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{X}$, где $\text{X}=\text{NO}$, NH_2 , NO_2

	CH_2			$\text{X}=\text{NO}$		
	C	H	H	N	O	
$q(\Omega)$	0,289	0,005	0,003	0.069	-0.459	
$V(\Omega)$	8,3	7,3	7,3	14.2	18.0	
	CH_2			$\text{X}=\text{Nh}_2$		
	C	H	H	N	H	H
$q(\Omega)$	0.428	-0.032	-0.032	-0.968	0.307	0.307
$V(\Omega)$	7.5	7.5	7.5	17.5	5.2	5.2
	CH_2			$\text{X}=\text{NO}_2$		
	C	H	H	N	O	O
$q(\Omega)$	0.321	0.030	0.030	0.457	-0.485	-0.485
$V(\Omega)$	7.9	6.8	6.8	7.0	18.3	18.3

Данные из таблицы 4 показывают смещение электронной плотности к наиболее электроотрицательным атомам в группе.

Таблица 4.

QТАИМ параметры критических точек связи и связевого пути

	связь	ρ , а.е.	$\nabla^2 \rho$, а.е.	ϵ , а.е.	L , Å
R=NO	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	0.242	-0.561	0.016	1.531
	$\text{CH}_2\text{-NO}$	0.269	-0.697	0.043	1.485
	N=O	0.532	-1.500	0.079	1.201
R=NH ₂	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	0.247	-0.580	0.039	1.529
	$\text{CH}_2\text{-NH}_2$	0.266	-0.714	0.025	1.464
	N-H	0.347	-1.619	0.048	0.992
R=NO ₂	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	0.245	-0.578	0.073	1.506
	$\text{CH}_2\text{-NO}_2$	0.244	-0.604	0.073	1.506
	N-O	0.514	-1.153	0.120	1.219

Полученные результаты могут служить основой для разработки феноменологических моделей [9], описывающих взаимосвязь «строение-свойство» с фрагментацией по группам или связям.

Список литературы

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория, М.; Мир, 2001, 528 с.
2. Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Туровцев Р.В., Орлов Ю.Д. / Распределение электронной плотности в н-мононитроалканах/ Журнал физической химии. 2012. Т. 86. № 7. С. 1188.
3. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. / Изучение электронного строения молекул гомологических рядов тиоальдегидоксида и метилидинсульфонгидрида / Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2013. № 16. С. 170-179.
4. 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.
5. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. / Квантово-химическое исследование индуктивного влияния групп с кратными связями в углеводородах / Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т.17. №24. С.13-15.
6. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Русакова Н.П., Орлов Ю.Д. / Электронное строение гомологических рядов первичных аминов и аминильных радикалов/ Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2023. № 2 (52). С. 57-63.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Knox X.Li, Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Daniels A.D., Farkas O., Rabuck A.D., Raghavachari K. and Ortiz J.V. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007
8. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2010 (<http://aim.tkgristmill.com>).
9. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. / Взаимосвязь феноменологических методов расчета энтальпий образования свободных радикалов. // Журнал физической химии, 1993, Т. 67, № 5, С. 925-932.

Об авторах:

ОРЛОВ Михаил Юрьевич – старший преподаватель кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: Orlov.MY@tversu.ru

ЧЕРНОВА Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, ведущий инженер базовой лаборатории общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской

государственный университет» (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33);
e-mail: Chernova.EM@tversu.ru

ОРЛОВ Юрий Димитриевич – доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской
государственный университет» (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33);
e-mail: Orlov.YD@tversu.ru

CHARACTERISTICS OF THE ELECTRONIC STRUCTURE 1-NITROZOALKANES

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

Tver State University, Tver

The electronic structure of the molecules of 1-nitrozoalkanes $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}$ has been studied within the framework of the quantum theory of atoms in molecules. The values of charges and volumes of atomic groups are presented. The effect of functional nitrogen-containing groups NO, NO_2 , NH_2 on the hydrocarbon chain was compared, and the internal electronic structure of nitrogen-containing groups was studied.

Keywords: *electron density, QTAIM, 1-nitrozoalkanes, inductive effect, electronegativity scale.*

Дата поступления в редакцию: 20.03.2024.

Дата принятия в печать: 27.03.2024.