

УДК 544.163.2

DOI 10.26456/vtchem2022.3.14

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ В МОЛЕКУЛАХ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$

Е.М. Чернова, М.Ю. Орлов, Ю.Д. Орлов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

В рамках квантовой теории атомов в молекуле (QTAIM) рассчитаны характеристики электронной плотности в молекулах гомологического ряда  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ . Установлено, что влияние группы  $\text{C}\equiv\text{C}$  распространяется на две ближайшие метиленовые группы.

**Ключевые слова:** квантовая теория атомов в молекуле (QTAIM), электронная плотность, электроотрицательность, алкины.

Волновая функция и распределение электронной плотности ( $\rho(r)$ ) несет информацию о физико-химических свойствах молекул [1]. Внутримолекулярные взаимодействия, количественное и качественное описание взаимовлияния функциональных групп наиболее удобно рассматривать в рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (QTAIM) Р. Бейдера [2]. В QTAIM полная электронная молекулярная плотность  $\rho(r)$  может быть разбита на совокупность  $\rho_\Omega(r)$  «топологических» атомов ( $\Omega$ ) в реальном трехмерном пространстве. Границы атомов  $\Omega$  определяются из условия равенства нулю потока вектора градиента электронной плотности [2].

Такое представление позволяет соединить классические атомные представления с основными постулатами квантовой механики, и на основе этого синтеза отнести к  $\Omega$  физические свойства. Данное исследование также актуально для уточнения фрагментации соединений при разработке количественных корреляций «Строение свойство» [3-6].

Качественное и количественное объяснение взаимного влияния атомов ( $\Omega$ ) и групп атомов (R) в молекуле в рамках классической теории использует такие понятия как индуктивный эффект и электроотрицательность [7, 8].

Нами в продолжении работы по изучению в рамках QTAIM электронного строения углеводородных соединений с кратными связями [9-11] был рассмотрен гомологический ряд  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ , где  $n = 0 \div 5$ . Оптимизация геометрии молекул была проведена с помощью пакета Gaussian 03 [12] методом DFT с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd).

Электронные интегральные характеристики атомов ( $\Omega$ ): заряд ( $q(\Omega)$ ), относительная энергия ( $E(\Omega)$ ), объем ( $V(\Omega)$ ) и др., были рассчитаны посредством программы AIMALL [13]. Параметры отдельных «топологических» атомов были суммированы в соответствующие атомные группы  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $-\text{C}\equiv$  (табл. 1-3).

Наиболее информативной характеристикой строения электронной плотности  $R$  является его заряд (табл. 1). Данные в таблицах для удобства сравнений электронных параметров  $R$ , распределены по столбцам, соответствующим одинаковому удалению от концевых групп. Строение этих молекул является симметричным, поэтому таблица включает параметры атомных групп с одной стороны от  $\text{C}\equiv\text{C}$ .

Таблица 1

Заряд атомных групп  $q(R)$  в соединениях гомологического ряда  
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $R=\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C}\equiv$  (a.e.)

n	$\text{CH}_3$ -	$-\text{CH}_2$ -	$-\text{CH}_2$ -	$-\text{CH}_2$ -	$-\text{CH}_2$ -	$-\text{CH}_2$ -	$-\text{C}\equiv$
0	0.195						-0.195
1	0.033					0.175	-0.208
2	-0.007				0.056	0.160	-0.209
3	-0.007			0.016	0.041	0.159	-0.208
4	-0.012	0.020		0.002	0.040	0.159	-0.209
5	-0.013	0.016	0.005	0.001	0.040	0.159	-0.209

Данные таблицы 1 показывают, что индуктивное влияние группы  $-\text{C}\equiv$  распространяется на 2 ближайшие  $\text{CH}_2$  и изменяет их на 0,159 и 0,040 a.e., соответственно. Воздействие группы  $\text{CH}_3$ - распространяется на ближайшую к ней метиленовую группу, как и в алканах [14].

Наиболее электроотрицательными группами в исследованном гомологическом ряду являются концевые группы  $\text{CH}_3$ - и группа  $-\text{C}\equiv$ , они стягивают на себя электронную плотность с соседних  $\text{CH}_2$  групп. Шкала групповых электроотрицательностей для гомологических рядов алкинов примет вид:

$$\chi(-\text{CH}_2-) < \chi(-\text{CH}_3) < \chi(-\text{C}\equiv) < \chi(-\text{C}\equiv\text{CH})$$

Здесь  $\chi(\text{CH}_2)$  – электроотрицательность «стандартной» или невозмущенной группы  $\text{CH}_2$ . Следует отметить, что значения зарядов стандартных групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ , найденные в настоящей работе, соответствуют [14], а параметры  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  заимствованы из [9].

В таблице 2 представлены относительные энергии атомных групп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $-\text{C}\equiv$  в гомологическом ряду  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ .

Таблица 2

Относительная энергия атомных групп  $\Delta E(R)$  в соединениях гомологического ряда  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $R=\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $-\text{C}\equiv$  (кДж/моль)

n	$\text{CH}_3-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{C}\equiv$
0	290						60
1	50					290	10
2	0				80	240	10
3	0			40	40	240	0
4	0		40	0	40	240	0
5	0	40	0	0	40	240	0

Относительные энергии определяются выражением  $\Delta E = E_{\text{ст}} - E$ , где  $E_{\text{ст}}$  – полная энергия стандартной группы в этом гомологическом ряду. В данной работе «стандартное» значение энергии группы  $\text{CH}_2$  равно -39,326 а.е., группы  $\text{CH}_3$  – -39,926, а группы  $-\text{C}\equiv$  – -38,229.

Необходимость рассмотрения относительных энергий вызвана сильной зависимостью полной энергии от вириального коэффициента в квантовых расчетах, который в свою очередь сильно зависит от количества атомов в исследуемой молекуле [15].

Анализ относительных энергий атомных групп показал, что влияние концевых групп  $\text{CH}_3$  сказывается на энергии ближайшей  $\text{CH}_2$ , увеличивая ее энергию на 40 кДж/моль. Воздействие серединной группы  $-\text{C}\equiv$  приводит к увеличению энергии двух  $\text{CH}_2$  групп на 240 и 40 кДж/моль.

Таблица 3

Объем атомных групп  $V(R)$  в соединениях гомологического ряда  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $R=\text{CH}_3, \text{CH}_2$ ,  $\text{C}\equiv$  ( $\text{\AA}^3$ )

n	$\text{CH}_3-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{C}\equiv$
0	32.2						16.7
1	32.9					23.2	16.5
2	33.0				23.5	23.1	16.5
3	33.0			23.6	23.4	23.1	16.5
4	33.1		23.6	23.5	23.4	23.1	16.5
5	33.1	23.7	23.5	23.5	23.4	23.1	16.5

Значения объёмов групп «стандартных»  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  соответствуют найденным ранее для n-алканов [14]. Влияние  $\text{CH}_3$  приводит к изменению объема ближайшей  $\text{CH}_2$  на  $0,2 \text{ \AA}^3$ . Влияние  $-\text{C}\equiv$  группы сказывается на объеме двух  $\text{CH}_2$  на 0,4 и  $0,1 \text{ \AA}^3$ .

Для сравнения различия индуктивных эффектов распространяющихся с одной или с двух сторон от группы  $\text{C}\equiv\text{C}$  нами были рассмотрены данные по молекуле  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{CH}$ , соответствующие параметры атомных групп приведены в таблице 4

Таблица 4

Параметры электронного строения  $\text{CH}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 

	$\text{CH}\equiv\text{C}$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$
$q$ , а.е.	-0.237	0.173	0.048	0.004	0.008	0.017	-0.011
$\Delta E$ , кДж/моль	0	240	4	0	0	40	0
$V$ , $\text{\AA}^3$	42.5	23.0	23.3	23.4	23.4	23.6	33.0

Полученные результаты показывают различие в индуктивном влиянии групп  $\text{C}\equiv\text{C}$  на атомы углеводородной цепи  $\text{R}$  для  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  и  $\text{RC}\equiv\text{CR}$ . По видимому это связано с трансформацией электронного строения самой группы  $\text{C}\equiv\text{C}$  при переходе от  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  к  $\text{RC}\equiv\text{CR}$ .

### Список литературы

1. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys.Rev.B. 1964. V. 136. P. 864.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 528 с.
3. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журнал физической химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 289.
4. Orlov Yu.D., Lebedev Yu.A. // Russian Chemical Bulletin. 1999. Т. 48. № 2. С. 286–288.
5. Орлов Ю.Д., Зарипов Р.Х., Лебедев Ю.А. // Известия Академии наук. Серия химическая. 1998. № 4. С. 637.
6. Орлов М.Ю., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. № 12. С. 2620.
7. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Наука, 1987. 326 с.
8. Паулинг Л. Природа химической связи. — М.; Л.: Госхимиздат, 1947. 440 с. [Pauling L. Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press. 1960]
9. Ситников В.Н., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2013. № 15. С. 95–100.
10. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2014. № 2. С. 70–75.
11. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 24. С. 13–15.
12. Frisch M. J. et al. Gaussian 09, Revision C.01. – Gaussian, Inc. WallingfordCT. – 2010.
13. Keith Todd A. AimAll (version 11.12.19, Professional) <http://aim.tkgristmill.com>.
14. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журн. физич. химии. 2009. Т. 83, № 2. С. 313–321.
15. Mandado M., Vila A., Grana A.M., Mosquera R.A., Cioslowski J. // Chem.Phys.Lett. 2003. V. 371. № 5-6. P. 739–743.

Об авторах:

ЧЕРНОВА Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, заведующая базовой лабораторией общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: [Chernova.EM@tversu.ru](mailto:Chernova.EM@tversu.ru)

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

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

**STUDY OF THE ELECTRONIC STRUCTURE  
OF B MOLECULES OF THE HOMOLOGOUS SERIES  
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{NCH}_3$**

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

Tver State University, Tver

In the framework of the quantum theory of atoms in a molecule (QTAIM), the parameters of the electron density in molecules of the homologous series  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  are compute. It was found that the influence of group  $\text{C}\equiv\text{C}$  extends to the two nearest methylene groups.

**Keywords:** *quantum theory of atoms in a molecule (QTAIM), electron density, electronegativity, alkynes.*