

ВЛИЯНИЕ СВОБОДНОЙ ВАЛЕНТНОСТИ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ РАДИКАЛОВ Н-СПИРТОВ

В.В. Туровцев¹, Е.М. Чернова², Е.А. Мирошниченко³, Ю.Д. Орлов²

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет»

Минздрава России

170100, Россия, Тверь, ул. Советская, 4

²ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33

³ФГБУН «Федеральный исследовательский центр химической физики

им. Н.Н. Семенова РАН»

119334, Россия, Москва, ул. Косыгина, 4

Chernova.EM@tversu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.1049

Аннотация: В работе представлены результаты исследования влияния свободной валентности (при отрыве атома водорода) на электронное строение радикалов н-спиртов на примере радикалов производных н-гептанола ($C^{\bullet}H_2-(CH_2)_6OH$, $CH_3-C^{\bullet}H-(CH_2)_5OH$, $C_2H_5-C^{\bullet}H-(CH_2)_4OH$, $C_3H_7-C^{\bullet}H-(CH_2)_3OH$, $C_4H_9-C^{\bullet}H-(CH_2)_2OH$, $C_5H_{11}-C^{\bullet}H-CH_2OH$, $C_6H_{13}-C^{\bullet}H-OH$, $C_7H_{15}-O^{\bullet}$). Оптимизация геометрии и нахождение распределения электронной плотности в указанных соединениях получено методом функционала плотности B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 6d 10f. Электронное строение выбранных молекул и радикалов исследовано в рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (QTAIM): вычислены электронные параметры атомов и атомных групп, изучено распределение спиновой плотности, количественно охарактеризованы понятия «радикальный центр» и «свободная валентность». Рассмотрены индуктивный эффект и переносимость атомных групп, составлена качественная шкала групповых электроотрицательностей. Проведено сравнение возмущающего действия различных атомных групп, в том числе содержащих свободную валентность, на углеводородную цепь, посредством сравнения интегральных параметров групп, входящих в состав исследуемых соединений, с параметрами «стандартных» групп.

Ключевые слова: квантовая теория атомов в молекуле, электронная плотность, электроотрицательность, индуктивный эффект, спиновая плотность, свободная валентность, радикальный центр.

1. Введение

Развитие технологий синтеза веществ с заданными свойствами опирается на знание физико-химических характеристик участвующих в реакциях молекул и радикалов. Возникающие в ходе химических реакций свободные радикалы R^{\bullet} являются высокорекреационными частицами с малыми временами жизни, что резко ограничивает возможности экспериментальных методов.

Согласно теореме Хоэнберга-Кона [1] свойства соединений являются функционалом распределения электронной плотности $\rho(r)$. Современные квантовые методы способны вычислить молекулярную $\rho(r)$ с высокой точностью, разделить $\rho(r)$ с помощью процедур «квантовой теории атомов

в молекуле» (QTAIM [2, 3]) на электронные бассейны $\rho_{\Omega}(r)$ – «топологические» атомы Ω – и сопоставить каждому Ω физические характеристики. Атомы Ω в QTAIM являются открытыми квантовыми системами, ограниченными поверхностями нулевого потока градиента электронной плотности. Введение электронных параметров Ω и атомных групп R (где $R = \sum \Omega$) позволяет связать классические и квантовые построения, т.е. в рамках квантового подхода описать свойства молекул и веществ, межмолекулярные и внутримолекулярные взаимодействия через понятия классической теории – аддитивность, переносимость, индуктивный и стерический эффекты, электроотрицательность, радикальный и реакционный центры, свободная валентность, сопряжение [4-7].

Процедуры QTAIM, представляющие молекулярную электронную плотность $\rho(r)$ в виде совокупности $\rho_{\Omega}(r)$ или $\rho_R(r)$, дают строгое теоретическое обоснование такому явлению, как аддитивность [8, 9]. Аддитивность – понятие, выражающее представление экстенсивного свойства системы в виде суммы свойств частей ее составляющих. «Аддитивность» тесно связано с явлением «переносимости». Переносимость означает, что если распределения электронной плотности у двух фрагментов в ряду изучаемых соединений совпадают, то парциальные свойства этих фрагментов одинаковы.

Индуктивный эффект [4] проявляется в изменении электронной плотности фрагментов вдоль молекулярной цепи, как «стягивание» $\rho(r)$ в бассейны наиболее электроотрицательных групп. При описании R^{\bullet} появляется еще одна степень свободы – «спиновая плотность» $\sigma(r)$ – разность распределения плотностей α и β электронов $\sigma(r) = \rho_{\alpha}(r) - \rho_{\beta}(r)$. Величина $\sigma(r)$ определяет радикальный центр и количественно характеризует такое свойство R^{\bullet} и Ω^{\bullet} как «свободная валентность» [7]. Присутствие свободной валентности в радикале приводит к дополнительному возмущению электронной плотности по сравнению с исходной молекулой. Группа, в бассейне которой сосредоточена подавляющая часть электронной плотности неспаренного электрона, называется радикальным центром, а свободную валентность, как правило, изображаемую символом «•», относят к Ω радикального центра, бассейн которого включает основную часть спиновой плотности. При «размазывании» спиновой плотности по нескольким фрагментам R^{\bullet} возникает явление «сопряжения свободной валентности», что особенно характерно для R^{\bullet} , где есть двойные связи [6].

В настоящей работе проведено исследование электронного строения радикалов *n*-спиртов на примере молекулы *n*-гептанола и ее производных

радикалов, оценено влияние свободной валентности на распределения электронной плотности. Выбор радикалов н-гептанола обусловлен тем, что соответствующая длина углеводородной цепи позволяет разделить эффекты влияния *ОН*-группы и свободной валентности и непротиворечиво определить электронные параметры стандартных и возмущенных групп и оценить действие источников возмущения.

2. Расчеты

Оптимизация строения н-гептанола и его радикалов ($C^{\bullet}H_2-(CH_2)_6OH$, $CH_3-C^{\bullet}H-(CH_2)_5OH$, $C_2H_5-C^{\bullet}H-(CH_2)_4OH$, $C_3H_7-C^{\bullet}H-(CH_2)_3OH$, $C_4H_9-C^{\bullet}H-(CH_2)_2OH$, $C_5H_{11}-C^{\bullet}H-CH_2OH$, $C_6H_{13}-C^{\bullet}H-OH$, $C_7H_{15}-O^{\bullet}$) была проведена в Gaussian 03 [10] методом V3LYP/6-311++G(3df,3pd) 6d 10f. Электронные интегральные характеристики Ω : заряд $q(\Omega)$, доля электронной плотности неспаренного электрона в бассейне $\Omega - \sigma(\Omega)$, объем $V(\Omega)$ и др., были рассчитаны посредством AIMALL [3, 11]. Параметры Ω были суммированы в параметры $\rho_R(r)$ атомных групп $R=CH_3$, $-CH_2-$, OH , $C^{\bullet}H_2$, $-C^{\bullet}H-$ и скомпилированы в Таблицы 1-3. В первом столбце всех таблиц представлены химические формулы н-гептанола и его радикалов. Первые две строчки показывают набор возможных групп в исследуемых соединениях. Группы со свободной валентностью ($C^{\bullet}H_2$, $-C^{\bullet}H-$, O^{\bullet}) вынесены на отдельную строку, ячейки которой выкрашены серым, и выделены, как и соответствующие им численные значения параметров этой группы, жирным шрифтом.

Таблица 1. Распределение заряда $q(R)$ по группам в молекуле н-гептанола и его свободных радикалах (а.е.).

Соединение	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	OH
	$C^{\bullet}H_2$	$C^{\bullet}H_2$	$C^{\bullet}H_2$	$C^{\bullet}H_2$	$C^{\bullet}H_2$	$C^{\bullet}H_2$	$C^{\bullet}H_2$	O^{\bullet}
$C_7H_{15}-OH$	-0,014	0,016	0,001	0,008	0,001	0,048	0,492	-0,551
$C^{\bullet}H_2-(CH_2)_6OH$	-0,066	0,050	0,013	0,009	0,002	0,048	0,493	-0,550
$CH_3-C^{\bullet}H-(CH_2)_5OH$	0,023	-0,057	0,023	0,020	0,001	0,048	0,493	-0,550
$C_2H_5-C^{\bullet}H-(CH_2)_4OH$	-0,002	0,039	-0,072	0,031	0,012	0,047	0,494	-0,550
$C_3H_7-C^{\bullet}H-(CH_2)_3OH$	-0,013	0,028	0,024	-0,065	0,023	0,058	0,494	-0,550
$C_4H_9-C^{\bullet}H-(CH_2)_2OH$	-0,012	0,016	0,012	0,031	-0,073	0,071	0,506	-0,550
$C_5H_{11}-C^{\bullet}H-CH_2OH$	-0,014	0,018	0,000	0,019	0,029	-0,025	0,517	-0,544
$C_6H_{13}-C^{\bullet}H-OH$	-0,015	0,016	0,001	0,005	0,014	0,060	0,459	-0,541
$C_7H_{15}-O^{\bullet}$	-0,012	0,018	0,002	0,011	0,001	0,031	0,648	-0,697

В Таблице 1 приведены данные по зарядовым параметрам исследуемых соединений, в Таблице 2 – доля неспаренного электрона, в

Таблице 3 – объем атомных групп, составляющих исследуемые соединения. В изученных соединениях дальность распространения индуктивного эффекта, количественные меры воздействия радикального центра и свободной валентности на $\rho_R(r)$ найдены путем сопоставления электронных групповых характеристик $q(R)$, $\sigma(R)$, $V(R)$ со стандартными.

Таблица 2. Распределение доли неспаренного электрона $\sigma(R)$ по группам в молекуле *n*-гептанола и его свободных радикалах.

Соединение	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	OH
	C^*H_2	C^*H_2	C^*H_2	C^*H_2	C^*H_2	C^*H_2	C^*H_2	O^*
$C_7H_{15}-OH$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$C^*H_2-(CH_2)_6OH$	0,91	0,07	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$CH_3-C^*H-(CH_2)_5OH$	0,08	0,83	0,07	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
$C_2H_5-C^*H-(CH_2)_4OH$	0,01	0,07	0,83	0,07	0,01	0,00	0,00	0,00
$C_3H_7-C^*H-(CH_2)_3OH$	0,00	0,01	0,07	0,83	0,07	0,01	0,00	0,00
$C_4H_9-C^*H-(CH_2)_2OH$	0,00	0,00	0,01	0,07	0,83	0,07	0,01	0,00
$C_5H_{11}-C^*H-CH_2OH$	0,00	0,00	0,00	0,01	0,07	0,83	0,08	0,01
$C_6H_{13}-C^*H-OH$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,07	0,76	0,16
$C_7H_{15}-O^*$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,85

Таблица 3. Распределение объема $V(R)$ по группам в молекуле *n*-гептанола и его свободных радикалах (в Å^3).

Соединение	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	OH	Σ
	C^*H_2	C^*H_2	C^*H_2	C^*H_2	C^*H_2	C^*H_2	C^*H_2	O^*	
$C_7H_{15}-OH$	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,2	22,5	22,2	195
$C^*H_2-(CH_2)_6OH$	30,5	23,7	23,5	23,4	23,5	23,2	22,5	22,2	192
$CH_3-C^*H-(CH_2)_5OH$	33,3	20,6	23,8	23,4	23,5	23,1	22,5	22,2	192
$C_2H_5-C^*H-(CH_2)_4OH$	33,1	23,9	20,4	23,7	23,5	23,1	22,5	22,2	192
$C_3H_7-C^*H-(CH_2)_3OH$	33,1	23,7	23,8	20,4	23,8	23,1	22,5	22,2	193
$C_4H_9-C^*H-(CH_2)_2OH$	33,1	23,7	23,5	23,7	20,5	23,4	22,5	22,2	193
$C_5H_{11}-C^*H-CH_2OH$	33,1	23,7	23,5	23,5	23,7	20,0	22,8	22,2	192,5
$C_6H_{13}-C^*H-OH$	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,5	19,6	21,9	192
$C_7H_{15}-O^*$	33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,4	21,9	19,2	192

Данные для *n*-октана [7] и *n*-гептанола [5] были получены нами ранее.

3. Обсуждение результатов

Согласно «голографической теореме» [8, 12], абсолютно точной переносимости групп не существует [13], однако при введении некоторых обоснованных допущений можно обнаружить ряд закономерностей. Все фрагменты молекул по данным Таблицы 1 можно разделить на «переносимые» и «частично переносимые»: группы, не подверженные

возмущающему влиянию, называются «стандартными» или «переносимыми» [2], а CH_2 подверженные индуктивному воздействию – «возмущенные» или «частично переносимые». «Частично переносимые» фрагменты становятся «переносимыми» при объединении их с возмущающими группами.

Значения электронных характеристик невозмущенных групп CH_2 в $C_7H_{15}OH$, $C^*H_2-(CH_2)_6OH$, $C_4H_9-C^*H-(CH_2)_2OH$, $C_5H_{11}-C^*H-CH_2OH$, и $C_6H_{13}-C^*H-OH$, совпадают с таковыми в нормальных углеводородах [6], в том числе C_8H_{18} (см. Таблицу 1). Наиболее информативным параметром, характеризующим распределение электронной плотности, является заряд $q(R)$, т.к. эта характеристика определяет дальность распространения индуктивного эффекта. Так, в рассмотренных соединениях, группа CH_3 влияет на все характеристики одного ближайшего метилена; при отрыве атома водорода от CH_3 образуется C^*H_2 , воздействие которой распространяется уже на два метиленовых фрагмента; отрыв атома водорода в $-CH_2-$ создает группу $-C^*H_2-$, что приводит к искажению электронной плотности четырех CH_2 (по две CH_2 с каждой стороны от $-C^*H-$); влияние OH и O^* ограничено двумя CH_2 . Такая дальность распространения индуктивного эффекта приводит к перекрыванию (наложению) действия возмущающих центров как OH и C^*H в $C_4H_9-C^*H-(CH_2)_2OH$, $C_5H_{11}-C^*H-CH_2OH$ и $C_6H_{13}-C^*H-OH$, что проявляется в существенной «дестабилизации» OH , C^*H , так и метиленов, расположенных между ними. Электроотрицательности атомных групп в молекулах ($\chi(R)$) можно ввести и упорядочить в виде качественной шкалы $\chi(R)$, сравнивая соответствующие групповые заряды $q(R)$: чем выше электроотрицательность группы, тем больше по модулю будет ее отрицательный заряд (т.е. в R_1-R_2 при $q(R_1) < q(R_2) \rightarrow \chi(R_1) > \chi(R_2)$). Шкала групповых электроотрицательностей, составленная на основе Таблицы 1, имеет вид:

$$\chi(-CH_2-) < \chi(CH_3) < \chi(C^*H_2) < \chi(-C^*H-) < \chi(OH) < \chi(O^*). \quad (1)$$

Удлинение цепей (включение метиленов между более электроотрицательными группами) приводит к исчезновению перекрестного взаимовлияния (разделению индуктивных эффектов и появлению стандартных групп). При дальнейшем добавлении метиленов в цепь параметры групп, а также макрофрагментов, составленных из нескольких групп, перестают изменяться. Это позволяет разбить $\rho(r)$ и классическую структуру (граф) на нейтральные участки и цепи из стандартных CH_2 и фрагменты, включающие в себя электроотрицательные

группы со своим возмущенным окружением, отнести каждому фрагменту электронные параметры и сопоставить переносимым фрагментам парциальные свойства. Указанное положение является основой различных аддитивных схем [14]. Присутствие радикального центра с $\sigma(R^\bullet) \approx 1$ укрупняет молекулярные фрагменты схем, что требует перехода от адитивно-групповой модели [15, 16] к методу макроинкрементирования [17].

Согласно $\sigma(R)$ (см. Таблицу 2), радикальный центр для неконцевого положения состоит из трех групп $CH_2C^\bullet HCH_2$ и $CH_2C^\bullet HOH$, и из двух $C^\bullet H_2CH_2$ и CH_2O^\bullet для концевого. Степень локализации спиновой плотности с $\sigma(\Omega) \geq 0,50$ позволяет однозначно отнести свободную валентность атомам C^\bullet и O^\bullet , что и отмечено соответствующим символом. Составляющая $\sigma(R)$ избыточная плотность $\rho_\alpha(r)$ сосредоточена в бассейнах Ω^\bullet со свободной валентностью, а избыточная $\rho_\beta(r)$ в бассейнах атомов радикального центра, смежных с Ω^\bullet .

Индуктивный эффект, заключающийся в «перетекании» $\rho(r)$ вдоль молекулярной цепи, приводит к изменению объемов фрагментов (см. Таблицы 3). Объемы CH_2 групп вблизи наиболее электроотрицательных OH и O^\bullet заметно уменьшаются. Это связано со значительным смещением $\rho(r)$ на возмущающие центры, приводящим к увеличению зарядов соседних CH_2 . Объем CH_2 рядом с O^\bullet уменьшается сильнее в первую очередь из-за появления свободной валентности. Для CH_2 , смежных с CH_3 , $C^\bullet H_2$ и $C^\bullet H$, объемы, наоборот, немного увеличиваются с увеличением заряда; т.е., несмотря на убыль у них электронной плотности, в этих бассейнах $\rho(r)$ несколько разбухает и диффузна. Перекрывание индуктивных эффектов $C^\bullet H$ и OH в $C_5H_{11}-C^\bullet H-CH_2OH$ уменьшает $V(C^\bullet H)$, увеличивает $V(CH_2)$, но никак не влияет на $V(OH)$, за исключением $C_6H_{13}-C^\bullet H-OH$, где приводит к уменьшению объемов $C^\bullet H$ и OH – сжатию групп.

Общий объем радикалов (см. столбец Σ в Таблице 3) изменяется незначительно и слабо зависит от положения свободной валентности. Он меньше всего там, где больше «электронная дестабилизация». Ранее отмечалось [7, 18], что наибольшее увеличение $V(R)$ происходит в разветвленных углеводородах у групп, ближайших к узлам разветвления. Т.е. деформация электронных бассейнов Ω и R в месте разветвления приводит к перераспределению («выдавливанию») $\rho(r)$ на соседние метилены. Изменение параметров R^\bullet вне индуктивного влияния описывается таким понятием классической теории молекулярного

строения как «стерический эффект». Схожее явление наблюдается в $C_7H_{15}OH$, $C^{\bullet}H_2-(CH_2)_6OH$, $C_6H_{13}-C^{\bullet}H-OH$ и $C_7H_{15}-O^{\bullet}$ у четвертых CH_2 от возмущающих центров. Но здесь обоснование стерического воздействия требует дополнительного изучения.

В Таблицу 4 отдельно вынесено сравнение возмущающего действия различных групп (первый столбец) на алкильную цепь.

Таблица 4. Возмущения в электронных интегральных параметрах CH_2 групп в зависимости от их положения при различных возмущающих центрах $R = CH_3$, $C^{\bullet}H_2$, $C^{\bullet}H$, OH , O^{\bullet} .

Характеристики CH_2 групп	Возмущающий центр	1*	2*	3*	4*
$q(R)$, а.е.	CH_3	0,015	0,000	0,000	0,000
	$C^{\bullet}H_2$	0,050	0,013	0,000	0,000
	$C^{\bullet}H$	0,027	0,016	0,000	0,000
	OH	0,493	0,048	0,000	0,000
	O^{\bullet}	0,648	0,031	0,000	0,000
$\Delta V(R)$, Å ³	CH_3	23,7	23,5	23,5	23,5
	$C^{\bullet}H_2$	23,7	23,5	23,5	23,5
	$C^{\bullet}H$	23,7	23,5	23,5	23,5
	OH	22,5	23,2	23,5	23,5
	O^{\bullet}	21,9	23,4	23,5	23,5
$\sigma(R)$	$C^{\bullet}H_2$	0,07	0,01	0,00	0,00
	$C^{\bullet}H$	0,07	0,01	0,00	0,00
	O^{\bullet}	0,15	0,00	0,00	0,00

* положение группы CH_2 относительно R .

Проведенный анализ $\rho(r)$ и $\rho_R(r)$ показывает, что экстенсивное свойство $P(M)$ молекул M нормальных спиртов в рамках аддитивных моделей может быть оценено по парциальным свойствам $P(R)$ с наименьшей погрешностью по соотношению:

$$P(M) = P(C_2H_5) + n \times P(CH_2) + P((CH_2)_2 OH) \quad (2)$$

В радикалах с возникновением радикального центра потребуется учитывать положение свободной валентности, а в малых молекулах – перекрывание индуктивных эффектов.

4. Заключение

Появление свободной валентности на кислороде значительно (примерно в 1,5 раза) усиливает его воздействие в оксирадикалах. При этом дальность распространения индуктивного эффекта на два ближайших

метиленовых фрагмента остается такой же, как и OH в молекулах исходных n -спиртов. Перекрытие влияния C^*H и OH в $C_6H_{13}-C^*H-OH$ (и отчасти в $C_5H_{11}-C^*H-CH_2OH$) приводит к взаимному возмущению C^*H и OH , что выражается в одновременном уменьшении $V(C^*H)$ и $V(OH)$ – молекула немного сокращается в размерах. Индуктивное влияние атома кислорода (и группы OH) в $C_6H_{13}-C^*H-OH$ количественно на порядок превосходит влияние концевой группы CH_3 и свободной валентности углерода. В радикалах RO^* отмеченное действие проявляется еще значительнее. Это показывают отклонения всех трех рассмотренных характеристик CH_2 от «стандартных», хотя оно практически не проявляется уже на третьем метиле от атома O , но, следует отметить некоторое увеличение $q(CH_2)$ в середине цепей $C_7H_{15}OH$, $C^*H_2-(CH_2)_6OH$, $C_6H_{13}-C^*H-OH$ и $C_7H_{15}-O^*$ (четвертая CH_2 от OH или O^*). Группы CH_3 , C^*H_2 , C^*H , OH и O^* оказывают отрицательный индуктивный эффект, что выражается в стягивании на них $\rho(r)$ с углеводородной цепи и приобретении ими отрицательного заряда. При этом действие CH_3 , C^*H_2 , C^*H отличаются от такового OH и O^* . Первые три группы своим влиянием увеличивают объемы смежных метиленов, их $\rho(CH_2)$ становится более диффузной, в свою очередь, воздействие OH и O^* уменьшают соседние $V(CH_2)$. Введение электронных интегральных параметров позволяет количественно охарактеризовать такое явление как переносимость групп и использовать его в аддитивных схемах расчета экстенсивных свойств.

Библиографический список

1. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical Review. – 1964. – V. 136. – I. 3B. – P. B864-B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
2. Бейдер, Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
3. The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design / ed. by C.F. Matta, R.J. Boyd. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2007. – 567 p. DOI: 10.1002/9783527610709.
4. Верещагин, А.Н. Индуктивный эффект / А.Н. Верещагин. – М.: Наука. 1987. – 326 с.
5. Туровцев, В.В. Изучение индуктивного и стерического эффектов в нормальных спиртах / В.В. Туровцев, Е.М. Чернова, Ю.Д. Орлов // Журнал структурной химии. – 2015. – Т. 56. – № 2. – С. 225-231.
6. Туровцев, В.В. Изучение электронного строения и свойств пропаргильного радикала / В.В. Туровцев, Е.М. Чернова, В.Н. Ситников и др. // Журнал структурной химии. – 2016. – Т. 57. – № 3. – С.453-460. DOI: 10.15372/JSC20160301.
7. Туровцев, В.В. Изучение взаимосвязи электронного строения с термодинамическими свойствами индивидуальных соединений / В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Химическая физика. – 2014. – Т. 33. – № 7. – С. 29-31. DOI: 10.7868/S0207401X14070140.
8. Mezey, P.G. Holographic electron density shape theorem and its role in drug design and toxicological risk assessment / P.G. Mezey // Journal of Chemical Information and Computer Sciences. – 1999. – V. 39. – I. 2. – P. 224-230. DOI: 10.1021/ci980072y.
9. Bader, R.F.W. Theoretical definition of a functional group and the molecular orbital paradigm /

- R.F.W. Bader, P.L.A. Popelier, T.A. Keith // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1994. – V. 33. – I. 6. – P. 620-631. DOI: 10.1002/anie.199406201.
10. **Frisch, M.J.** Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP) / M.J. Frisch, G.W. Canceucks, H.B. Schlegel et al. – Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2007.
11. **Keith, T.A.** AIMAll (Version 11.09.18, Professional). – Режим доступа: [www.url: http://aim.tkgristmill.com](http://aim.tkgristmill.com). – 1.08.2020.
12. **Riess, J.** The theorem of hohenberg and kohn for subdomains of a quantum system / J. Riess, W. Münch // *Theoretica chimica acta*. – 1981. – V. 58. – I. 4. – P. 295-300. DOI: 10.1007/BF02426905.
13. **Bader, R.F.W.** Transferability of atomic properties and the theorem of Hohenberg and Kohn / R.F.W. Bader, P. Becke// *Chemical Physics Letters*. – 1988. – V. 148. – I. 5. – P. 452-458. DOI: 10.1016/0009-2614(88)87203-8.
14. **Орлов, Ю.Д.** Взаимосвязь феноменологических методов расчета энтальпий образования свободных радикалов / Ю.Д. Орлов, Ю.А. Лебедев // *Журнал физической химии*. – 1993. – Т. 67. – № 5. – С. 925-932.
15. **Benson, S.W.** Thermochemical kinetics / **S.W. Benson**. – 2nd ed. – New York, Willey, 1976. – XI, 320 p.
16. **Cohen, N.** Revised group additivity values for enthalpies of formation (at 298k) of carbon-hydrogen and carbon-hydrogen- oxygen compounds / N. Cohen // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1996. – V. 25. – I. 6. – P. 1411-1481. DOI: 10.1063/1.555988.
17. **Орлов, Ю.Д.** Определение энтальпий образования органических свободных радикалов по энергиям диссоциации связей. Сообщение 1. Углеводородные радикалы / Ю.Д. Орлов, Р.Х. Зарипов, Ю.А. Лебедев // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 1998. – № 4. – С. 637-642.
18. **Чернова, Е.М.** Исследование электронного строения разветвленных углеводородов в рамках квантовой теории атомов в молекуле. Изо- и трет- алканы / Е.М. Чернова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // *Химическая физика*. – 2018. – Т. 37. – № 11. – С. 10-14. DOI: 10.1134/S0207401X18110043.

References:

1. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas, *Physical Review*, 1964, vol. 136, issue 3B, pp. B864-B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
2. Bader R.F.W. *Atoms in molecules: a quantum theory*, *International series of monographs on chemistry*, Oxford, Clarendon Press, 1990, vol. 22, 438 p.
3. *The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design*, ed. by C.F. Matta, R.J. Boyd, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2007, 567 p. DOI: 10.1002/9783527610709.
4. Vereshchagin A.N. *Induktivnyj effekt [Inductive effect]*, Moscow, Nauka Publ., 1987, 326 p. (In Russian).
5. Turovtsev V.V., Chernova E.M., Orlov Yu.D. A study of inductive and steric effects in normal alcohols, *Journal of Structural Chemistry*, 2015, vol. 56, issue 2, pp. 209-215. DOI: 10.1134/S002247661502002X .
6. Turovtsev V.V., Chernova E.M., Sitnikov V.N. et al. A study of the electronic structure and properties of the propargyl radical, *Journal of Structural Chemistry*, 2016, vol. 57, issue 3, p. 423-430. DOI: 10.1134/S002247661603001X.
7. Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. A study of the relationship between the electronic structure and the thermodynamic properties of individual compounds, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2014, vol. 8, issue 4, pp. 464-466. DOI: 10.1134/S1990793114040149.
8. Mezey P.G. Holographic electron density shape theorem and its role in drug design and toxicological risk assessment, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 1999, vol. 39, issue 2, pp. 224-230. DOI: 10.1021/ci980072y.
9. Bader R.F.W., Popelier P.L.A., Keith T.A. Theoretical definition of a functional group and the molecular orbital paradigm, *Angewandte Chemie International Edition*, 1994, vol. 33, issue 6, pp. 620-631. DOI: 10.1002/anie.199406201.
10. Frisch M.J., Canceucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP), Pittsburgh PA, Gaussian Inc., 2007.
11. Keith T.A. AIMAll (Version 11.09.18, Professional). Available at: [www.url: http://aim.tkgristmill.com](http://aim.tkgristmill.com). (accessed 1.08.2020).
12. Riess J., Münch W. The theorem of hohenberg and kohn for subdomains of a quantum system, *Theoretica chimica acta*, 1981, vol. 58, issue 4, pp. 295-300. DOI: 10.1007/BF02426905.
13. Bader R.F.W., Becke P. Transferability of atomic properties and the theorem of Hohenberg and Kohn, *Chemical Physics Letters*, 1988, V. 148, issue 5, pp. 452-458. DOI: 10.1016/0009-2614(88)87203-8.
14. Orlov Yu. D., Lebedev Yu. A. *Vzaimosvyaz' fenomenologicheskikh metodov rascheta ental'pij obrazovaniya svobodnykh radikalov* [Interrelation of phenomenological methods for calculating enthalpies of formation of free radicals], *Zhurnal fizicheskoy khimii [Russian Journal of Physical Chemistry A]*, 1993, vol. 67, no. 5, pp.

925-932. (In Russian)

15. Benson S.W. *Thermochemical kinetics*, 2nd ed., New York, Wiley, 1976, XI, 320 p.

16. Cohen N. Revised group additivity values for enthalpies of formation (at 298k) of carbon-hydrogen and carbon-hydrogen- oxygen compounds, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1996, vol. 25, issue 6, pp. 1411-1481. DOI: 10.1063/1.555988.

17. Orlov Yu.D., Zaripov R.Kh., Lebedev Yu.A. Determination of enthalpies of formation of organic free radicals from bond dissociation energies 1. Hydrocarbon radicals, *Russian Chemical Bulletin*, 1998, vol. 47, issue 4, pp. 615-620. DOI: 10.1007/BF02495964.

18. Chernova E.M., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. Electronic structure of branched hydrocarbons in the framework of quantum theory of atom in molecules: iso- and tert-alkanes, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2018, vol. 2, issue 6, pp. 965-969. DOI: 10.1134/S1990793118060040.

Original paper

EFFECT OF FREE VALENCE ON THE ELECTRONIC STRUCTURE OF N-ALCOHOL RADICALS

V.V. Turovtsev¹, E.M. Chernova², E.A. Miroshnichenko³, Yu.D. Orlov²

¹*Tver State Medical Academy, Tver, Russia*

²*Tver State University, Tver, Russia*

³*Semenov Research Center of Chemical Physics, Moscow, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.1049

Abstract: The paper presents the results of a study of the effect of free valence (when a hydrogen atom is separated) on the electronic structure of n-alcohol radicals by the example of radicals of n-heptanol derivatives ($C^{\bullet}H_2-(CH_2)_6OH$, $CH_3-C^{\bullet}H-(CH_2)_5OH$, $C_2H_5-C^{\bullet}H-(CH_2)_4OH$, $C_3H_7-C^{\bullet}H-(CH_2)_3OH$, $C_4H_9-C^{\bullet}H-(CH_2)_2OH$, $C_5H_{11}-C^{\bullet}H-CH_2OH$, $C_6H_{13}-C^{\bullet}H-OH$, $C_7H_{15}-O^{\bullet}$). Geometry optimization and the electron density distribution in these compounds was obtained by the density functional method B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 6d 10f. The electronic structure of the selected molecules and radicals was investigated within the framework of the «quantum theory of atoms in a molecule» (QTAIM): the electronic parameters of atoms and atomic groups were calculated, the spin density distribution was studied, the concepts of «radical center» and «free valence» were quantitatively characterized. The inductive effect and the tolerability of atomic groups are considered, and a qualitative scale of group electronegatives is compiled. The disturbing effect of various atomic groups, including those containing free valence, on the hydrocarbon chain is compared by comparing the integral parameters of the groups included in the compounds under study with the parameters of the «standard» groups.

Keywords: quantum theory of atoms in molecules, electron density, electronegativity, inductive effect, free valence, radical center.

Туровцев Владимир Владимирович – заведующий кафедрой медицинской биофизики ФГБОУ ВО «Тверской государственной медицинской академии» Минздрава России

Чернова Елена Михайловна – заведующая базовой учебной лабораторией общей физики при кафедре общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственной академии»

Мирошнichenко Евгений Александрович – главный научный сотрудник отдела горения и взрыва ФГБВН «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН»

Орлов Юрий Димитриевич – заведующий кафедрой общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственной академии»

Vladimir V. Turovtsev – Head of Medical Biophysics Department, Tver State Medical University

Elena M. Chernova – Head of the Basic Educational Laboratory, General Physics Department, Tver State University

Evgeny A. Miroshnichenko – Chief Researcher, Burning and Explosion Department, Semenov Research Center of Chemical Physics

Yuri D. Orlov – Head of the General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 06.09.2023; после рецензирования/revised: 14.10.2023; принята/accepted: 17.10.2023.