

УДК 544.163.2

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ
ПРОПАРГИЛЬНОГО РАДИКАЛАВ.В. Туровцев¹, Е.М. Чернова¹, В.Н. Ситников¹, В.М. Емельяненко², Ю.Д. Орлов¹¹Тверской государственной университет, Россия

E-mail: turtsma@tversu.ru

²Казанский федеральный университет, Россия

Статья поступила 20 апреля 2015 г.

Методом V3LYP/6-311++G(3df,3pd) получено распределение электронной плотности пропаргильного радикала CH_2CCH . В рамках "Квантовой теории атомов в молекуле" на количественном уровне изучено явление сопряжения и распределение спиновой плотности неспаренного электрона в CH_2CCH . Проведено сравнение характеристик электронного строения CH_2CCH и его "материнских" молекул $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CH}$ и $\text{CH}_2\text{=C=CH}_2$. С использованием модели жесткий ротатор-ангармонический осциллятор рассчитаны термодинамические свойства пропаргильного радикала и энтальпии разрыва связей в пропине и аллене в интервале температур 298—1500 К. Рассмотрена взаимосвязь между электронными и термодинамическими свойствами CH_2CCH и вычислена его энергия сопряжения.

DOI: 10.15372/JSC20160301

Ключевые слова: квантовая теория атомов в молекуле, электронная плотность, сопряжение, пропаргил, энтальпия образования, энтальпия разрыва связи.

ВВЕДЕНИЕ

Электронная плотность ($\rho(r)$) есть функция состояния системы, заключающая в себе всю информацию о ней, и любое изменение в распределении $\rho(r)$ находит отражение в наблюдаемых. Современные квантово-механические методы позволяют с высокой точностью восстановить $\rho(r)$ в приближении Борна—Оппенгеймера [1].

Изучение внутримолекулярных взаимодействий начинается с разбиения $\rho(r)$ на фрагменты с учетом таких классических понятий, как *связность*, *валентность*, *молекулярный граф*, *химическая связь*. Дальнейший количественный анализ требует введения физико-математических соотношений* между наблюдаемыми квантовой теорией и классическими параметрами [2—4]. Здесь в качестве одного из основных инструментов используется "Квантовая теория атомов в молекуле" (QTAИМ) Р. Бейдера [2], которая на квантовом уровне дает обоснование моделям и представлениям классической теории химического строения.

В QTAИМ функция $\rho(r)$ — физически определенное трехмерное скалярное поле — разбивается на отдельные "топологические" атомы (Ω), состоящие из электронного бассейна $\rho_\Omega(r)$ и атомного ядра. Границы бассейнов совпадают с поверхностями нулевого потока вектора градиента электронной плотности. Подобное разбиение позволяет отнести к Ω все физические свойства — заряд $q(\Omega)$, полную энергию $E(\Omega)$, объем $V(\Omega)$ и др., и тем самым ввести количест-

венные меры описания внутримолекулярных явлений. Так, химическая связь (один из основных типов межатомного взаимодействия) характеризуется в QТАИМ параметрами критической точки (ВСП) связывающего пути, соединяющего ядра двух соседних атомов. Таковыми являются: ρ_b — электронная плотность, ε — эллиптичность и $\nabla^2 \rho_b$ — лапласиан. Положение ВСП отвечает минимуму $\rho(r)$ на связывающем пути между ядрами и максимуму $\rho(r)$ в плоскости, перпендикулярной этому пути.

Описание радикалов требует введения дополнительной степени свободы в каждой точке поля — спиновой поляризации и/или спиновой плотности (σ). Предполагается, что число α -электронов (описываемых спин-орбиталями с α -спиновой функцией) больше либо равно числу β -электронов с противоположным спином. Спиновая плотность $\sigma(\Omega)$ равна интегралу разности $\rho_\alpha(r)$ и $\rho_\beta(r)$ по объему $V(\Omega)$, что позволяет ввести меру локализации α - и β -электронов в бассейне Ω . В молекулах с замкнутой оболочкой $\sigma(\Omega) = 0$ для всех Ω , однако радикалы — открытые системы, и в QТАИМ появляется возможность уточнить понятия *радикальный центр* — фрагмент R с $\sigma(R) \neq 0$, несущий избыточную спиновую плотность, а также *свободная валентность* и *неспаренный электрон* [6, 7].

Разбиение полной молекулярной электронной плотности на фрагменты $\rho_\Omega(r)$ и $\rho_R(r)$ (где $R = \sum_{\Omega \in R} \Omega$) отвечает аддитивности полной $\rho(r)$, следствием чего является аддитивность молеку-

лярных свойств. Дополнительным понятием к *аддитивности* является *переносимость*: если распределение электронной плотности атома или группы атомов в двух различных молекулах одинаково, то их вклады в экстенсивное свойство обеих систем одинаковы [2, 8, 9]. Полная и точная переносимость свойств Ω и R невозможна из-за внутримолекулярных взаимодействий, однако область применимости модели определяется суммарной ошибкой, и во многих случаях аддитивные методы дают приемлемую погрешность [10]. Применительно к органическим свободным радикалам указанный подход развит в [10, 11] для алкилов и их кислородсодержащих производных. Настоящая работа посвящена изучению сопряженных радикалов, отличительной чертой которых является α -положение свободной валентности относительно кратной связи.

Моделирование сопряженных радикалов встречает значительные трудности. В подобных соединениях часто происходит *размазывание* электронной плотности неспаренного электрона по значительному объему, что не позволяет однозначно отнести радикальный центр к стандартной функциональной группе и приписать в нем свободную валентность какому-то определенному атому [12]. Изучение проведено на примере пропаргил-радикала CH_2CCH , который может быть представлен двумя структурами: $\text{C}^{\bullet}\text{H}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$ и $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}^{\bullet}\text{H}$. Идентичность структур сомнений не вызывает, однако вопрос о распределении в них спиновой плотности ранее не рассматривался.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ

Оптимизация строения и расчеты колебательных частот пропаргила были проведены с помощью программы Gaussian 09 [13] методами B3LYP, mPWPLYP, B2PLYP и MP2 в базисе 6-311++G(3df,3pd) декартовых функций (6d,10f) как с учетом симметрии, так и без. На первом этапе была найдена геометрия исходных молекул $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CH}$ и $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$. Далее у каждой из них удалили один из атомов водорода, место которого в радикальных структурах (см. выше) помечено символом свободной валентности (\bullet). Полученные радикалы вновь оптимизировались с наложением симметрии и без ее учета. Во всех случаях, в отличие от [14], было получено линейное строение пропаргила* с близкими параметрами.

Функции $\rho(r)$ и интегральные электронные характеристики *топологических* атомов Ω , разнесенные по группам R (табл. 1), были рассчитаны в программе AimAll [15]. Одновременно были определены параметры ВСП (табл. 2). На рисунке изображено поле градиента электрон-

* Следует отметить, что реализация функционала B3LYP в программах GAMESS и GAUSSIAN несколько различается.

Т а б л и ц а 1

Электронные характеристики атомных групп R в $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ и радикале C_3H_3

Параметр	$\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CH}$			$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$			$\text{CH}_2\equiv\text{C}\approx\text{CH}$		
	CH_3	C_t	C_tH	C_dH_2	C_{dd}	C_dH_2	C_sH_2	C_{ds}	C_{ds}H
$q(R)$, ат. ед.	0,219	-0,281	0,062	0,209	-0,419	0,209	0,177	-0,243	0,066
$E(R)$, ат. ед.	-39,806	-38,274	-38,624	-39,157	-38,392	-39,157	-39,168	-38,266	-38,617
$V(R)$, Å^3	32,0	16,9	25,9	28,9	17,1	28,9	29,2	16,6	25,9
$\sigma(R)$	—	—	—	—	—	—	0,65	-0,11	0,46

ной плотности (а) и распределение спиновой плотности CH_2CCH (б); в (а) показаны границы между атомными группами (жирные линии), точками выделены ВСП углеродных связей; в (б) сплошными и пунктирными изолиниями изображены области локализации α - и β -электронов соответственно. Все настройки описаны в [16].

В табл. 1 индексами у С отмечена кратность связи: C_t связан тройной связью с соседним углеродом, C_d — двойной связью, C_{dd} — двумя двойными связями, C_s — одинарной связью с другим С. В исходных молекулах наиболее электроотрицательной группой, стягивающей на себя электронную плотность и несущей наименьший по величине заряд, выступают центральные атомы C_t и C_{dd} , электронные параметры которых несколько различаются — объем $V(\text{C}_{dd})$ на $0,2 \text{ Å}^3$ больше $V(\text{C}_t)$, что приводит к уменьшению как заряда $q(\text{C}_{dd})$ на $0,138$ ат. ед., так и энергии $E(\text{C}_{dd})$ на $309,8$ кДж/моль по сравнению с C_t . Сдвиг электронной плотности к центру молекул отвечает уменьшению объемов и появлению положительных зарядов у концевых групп. Для сравнения объем стандартных (невозмущенных) групп равен $V(\text{CH}_3) = 33,1 \text{ Å}^3$, $V(\text{—CH}_2\text{—}) = 23,5 \text{ Å}^3$, $V(\text{=CH}_2) = 29,8 \text{ Å}^3$ и $V(\equiv\text{CH}) = 25,9 \text{ Å}^3$. Отрыв водорода (H) в молекулах $(\text{H})\text{CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$ и $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}(\text{H})$ приводит к одной и той же структуре (см. табл. 1), что подтверждается геометрическим строением, электронными и спиновыми параметрами радикалов. Учитывая это, оба радикала можно записать в виде одной формулы $\text{CH}_2\equiv\text{C}\approx\text{CH}$.

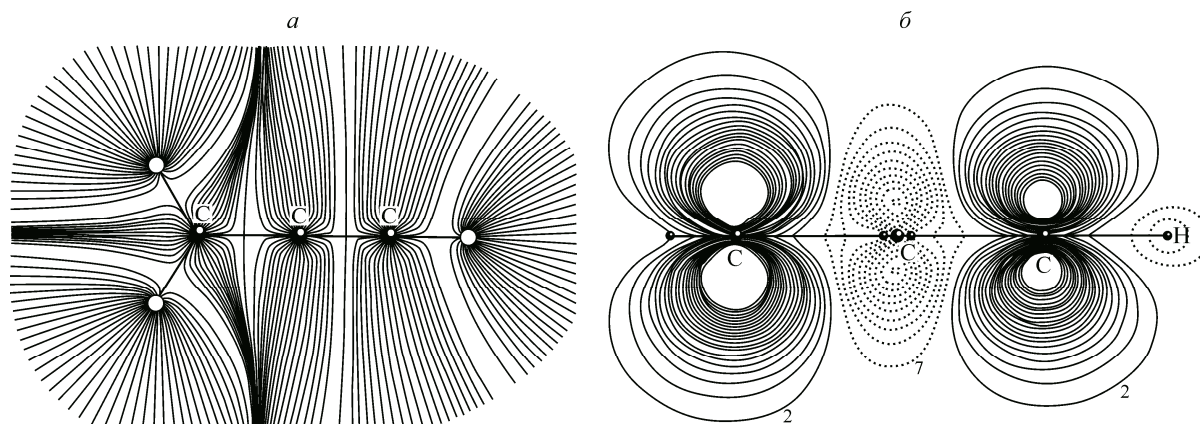
Порядки связей С—С в исходных молекулах в классическом представлении вводятся однозначно и составляют 1, 2 и 3; в табл. 2 приведены их электронные характеристики. В $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CH}$ распределение $\rho(r)$ в плоскостях, перпендикулярных связывающим путям и проходящих через критические точки, симметрично, $\varepsilon = 0$ и сечения изолиний $\rho(r)$ данными плоскостями есть концентрические окружности. В аллене $\varepsilon \neq 0$, и двойные связи поляризованы во взаимно перпендикулярных направлениях. Привязка ρ_b в изомерах к кратности связей позволяет оценить эту величину в сопряженном радикале: величина ρ_b тройной связи примерно в 1,5, у двойной в 1,2 раза больше, чем ρ_b одинарной. Таким образом, формально кратности связей в $\text{CH}_2\equiv\text{C}\approx\text{CH}$ равны 2,7 и 1,2, т.е. происходит накопление $\rho_b(r)$ в ВСП со смещением $\rho(r)$ от центрального атома к концевым группам. Сечения $\rho(r)$ в ВСП для обеих связей близки по форме (эллипсоидальные), но они менее поляризованы, чем двойные связи в аллене.

В квантовой химии явление перераспределения $\rho(r)$ по бассейнам атомов в соединениях с кратными связями описывается термином *сопряжение*. Уход концевой атома H приводит

Т а б л и ц а 2

Электронные характеристики критических точек связей (ВСП) в $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ и радикале C_3H_3 , в ат. ед.

Параметр	$\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CH}$		$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$		$\text{H}_2\text{C}\equiv\text{C}\approx\text{CH}$	
	$\text{CH}_3\text{—C}_t$	$\text{C}_t\text{—C}_t\text{H}$	$\text{C}_d\text{H}_2\text{—C}_{dd}$	$\text{C}_{dd}\text{—C}_d\text{H}_2$	$\text{C}_{ds}\text{—C}_s\text{H}_2$	$\text{C}_{ds}\text{H—C}_{ds}$
ρ_b	0,273	0,423	0,364	0,364	0,410	0,324
$\nabla^2\rho_b$	-0,753	-1,328	-1,191	-1,191	-1,319	-1,009
ε	0,000	0,000	0,348	0,348	0,108	0,164



Изображение $\rho(r)$ в радикале C_3H_3 : векторное поле градиента электронной плотности $\nabla\rho(r)$, границы групп и критические точки связей C—C, AimAll [15] (а), распределение спиновой плотности $\sigma(r)$, вид сбоку по отношению к (а), MolDen [17] (б)

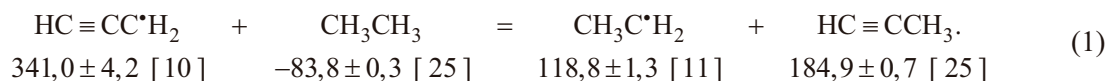
к уменьшению объема центрального атома $V(C)$ и небольшому увеличению $V(CH_2)$. На концевых группах (см. табл. 2 и рисунок) появляется избыточная спиновая плотность $\rho_\alpha(r)$ (а также $\rho_\beta(r)$ на центральном атоме), и фрагмент, содержащий большую долю $\rho_\alpha(r)$, обладает большим зарядом. Заряд и энергия CH повышаются, а CH_2 понижаются относительно родительских молекул. Делокализация электронов (см. $\sigma(R)$ в табл. 2 и $\sigma(r)$ на рисунке) не позволяет однозначно указать положение свободной валентности в C_3H_3 , как может быть сделано при классическом рассмотрении реакции отрыва водорода. Полученная картина соответствует наличию двух (α -избыточных) радикальных центров с неравным распределением спиновой плотности между одинаковыми атомами С. Ранее неравномерное распределение электронной плотности было установлено в [12] для различных атомов О и N. В терминах теории резонанса здесь мы наблюдаем резонанс двух структур (иными словами — квантовую суперпозицию двух радикальных состояний)



ЭНЕРГИЯ СОПРЯЖЕНИЯ

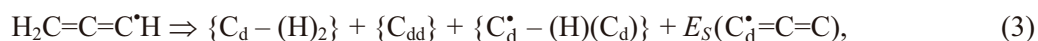
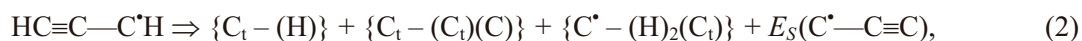
Однозначность разбиения молекул на топологические атомы и состоящие из них группы и связь $\rho_R(r)$ с парциальными свойствами R [2, 6, 8, 9] является теоретическим обоснованием аддитивно-групповой модели и взаимосвязей строение—свойство [6, 10, 18]. Эта феноменологическая модель получила широкое распространение при расчетах термодинамических функций органических соединений, в том числе радикалов [10]. При этом не ослабевает интерес исследователей к поискам новых количественных корреляций в рамках данной модели [6]. Для сопряженных радикалов аддитивно-групповая модель развита в работах [19—24] применительно к расчетам их энтальпий образования. Авторы [10, 19] одновременно предложили две модификации данной модели. Первая (схема А) — являющаяся развитием общего подхода — предусматривает учет энергии сопряжения E_S свободной валентности с π -системой радикала. В этой схеме [10, 19] E_S считается параметром, одинаковым для однотипных радикалов с различными алкильными заместителями; так, для производных пропаргила по значениям $\Delta_f H^0$ самого пропаргила и пяти его метилзамещенных получено $E_S = -52,0$ кДж/моль [10, 19].

По определению E_S равна разности энтальпий образования реального радикала и его гипотетического несопряженного аналога. Энергию сопряжения пропаргила также можно оценить, например, из расчета теплового эффекта изодесмической реакции (1), который дает $E_S(HC\equiv CC^*H_2) = -46,5$ кДж/моль:

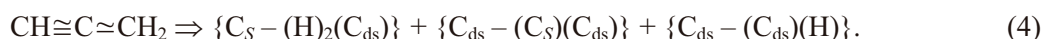


В (1) цифры под символами — энтальпии $\Delta_f H^0$ соответствующих соединений в стандартных условиях. Значение E_S , оцененное по (1), совпадает в пределах погрешностей $\Delta_f H^0$ с указанной выше величиной ($-52,0$ кДж/моль), обоснованной в [10, 19].

Вторая модификация (схема В) наилучшим образом соответствует рассмотренной выше картине, построенной на представлениях QТАИМ. Она основана на собственной фрагментации (дополнительный набор групп) для сопряженных фрагментов радикалов. Рассматриваемый радикал C_3H_3 в аддитивно-групповом формализме в рамках схемы А может быть смоделирован двумя путями:



и согласно схеме В как



Здесь использовали общепринятую систему обозначения групп [18], когда сначала обозначается центральный атом, а затем в скобках соседние мновалентные и одновалентные атомы, составляющие данную группу. Знак s указывает на сопряжение свободной валентности с π -системой радикала. Проведенное выше рассмотрение показало, что реальной ситуации наилучшим образом соответствует вторая модификация (схема В) [10, 19], развитие которой, к сожалению, до сих пор сдерживается недостаточностью реперных данных для определения параметров.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Термодинамические и энергетические свойства в конечном итоге тоже определяются электронным строением соединений. Так, электронная плотность в радикалах более диффузна в сравнении с молекулами с замкнутой оболочкой [6]. Как следствие — понижение барьеров внутреннего вращения и возрастание ангармоничности движений [26, 27], что требует удержания большего числа слагаемых при разложении в ряд потенциальной энергии [28, 29]. В пропаргиле диффузность $\rho(r)$ приводит к явлению сопряжения. Все это нужно учитывать при построении феноменологических моделей.

Энтальпия образования $\Delta_f H^0$, энтропия S^0 , свободная энергия $\Delta_f G^0$ и теплоемкость C_p изученных веществ были вычислены в рамках модели жесткий ротатор-ангармонический осциллятор (ЖРАО) [6, 30] в интервале температур 298—1500 К. Гармонические $\omega_{\text{гарм}}$ и ангармонические $\omega_{\text{ангарм}}$ частоты найдены с помощью колебательной теории возмущений второго порядка в кватерном силовом поле (VPT2 QFF) указанными выше методами дважды — с наложением симметрии и без учета симметрии. Наибольшее согласие между $\omega_{\text{ангарм}}$, вычисленными в VPT2 QFF, и экспериментальными спектрами $\omega_{\text{эксп}}$ получено при использовании метода V3LYP. Сопоставление $\omega_{\text{гарм}}$ и $\omega_{\text{ангарм}}$ с $\omega_{\text{эксп}}$ позволило выбрать из $\omega_{\text{ангарм}}$ и $\omega_{\text{эксп}}$ и составить совокупность рекомендованных частот, опираясь на которую были получены параметры ЖРАО: диагональные элементы матрицы ангармоничности и число колебательных уровней в потенциальных ямах. Теплоемкость газообразного пропина, найденная с использованием метода ЖРАО, хорошо согласуется с экспериментом при $T = 272, 300, 333, 369$ К [31]. Модель ЖРАО, учитывающая неэквидистантность и конечность числа уровней (ангармоничность), позволяет рассчитать термодинамические свойства в интервале 298—1500 К с большей точностью [6], чем модель жесткий ротатор—гармонический осциллятор (ЖРГО).

Экспериментальные энтальпии образования пропина и аллена, рекомендованные (с учетом всех соответствующих данных) в справочном издании [25], представлены в табл. 3. Сравнение полученных нами и экспериментальных $\Delta_f H^0$ аллена и пропина при $T = 298$ К (см. табл. 3) показало, что лучшее согласие с экспериментом дает комбинация колебательного вклада ЖРАО с полной электронной энергией метода mPW2PLYP (см. табл. 3). Расхождение для молекул находится в пределах химической точности. Для радикала рассчитанная этим методом величина также хорошо согласуется со справочными данными [10, 32] (см. табл. 3). Это (а также нали-

Т а б л и ц а 3

Энтальпия $\Delta_f H^0$ изученных веществ, полученная в различных квантово-химических моделях в базисе 6-311++G(3df,3pd) 6d,10f, кДж/моль

Метод	CH ₃ —C≡CH		CH ₂ =C=CH ₂		C ₃ H ₃	
	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f H^0_{298}$	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f H^0_{298}$	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f H^0_{298}$
B3LYP	203,0	195,7	193,4	185,8	345,1	342,4
mPW2PLYP	197,0	189,7	198,2	190,6	349,6	346,8
B2PLYP	208,1	200,8	209,5	201,9	360,3	357,5
MP2	204,8	197,5	222,0	214,4	394,0	391,3
Эксперимент	—	184,9±0,7 [25]	—	190,5±1,1 [25]	356,5 [38]	341,0±4,2 [10], 339,0±4,2 [32]

чие стабилизирующего сопряжения) дает основание считать преждевременным предложение о повышении рекомендуемой величины $\Delta_f H^0$ пропаргила до 351 кДж/моль, сделанное в работе [33] на основании совместного анализа результатов расчетов и экспериментов, как не соответствующее данным новых расчетов. Также не соответствуют реальной ситуации ряд значений $E_S(\text{HC}\equiv\text{CC}^*\text{H}_2) = 17\pm 5$ [34], 63,6 [35], 40 [36] и 25 кДж/моль [37]. Эти величины оказались положительными, что противоречит физическому смыслу E_S (стабилизирующий эффект). Поэтому с учетом результата оценки (1) и [10, 19] следует полагать $E_S(\text{HC}\equiv\text{CC}^*\text{H}_2) = -52,0\pm \pm 6,0$ кДж/моль. Таким образом, рекомендуемое значение $\Delta_f H^0$ пропаргила следует полагать соответствующим [10, 32], увеличив на 2 кДж/моль границы его доверительного интервала, т.е. 341,0±6,0 кДж/моль.

Т а б л и ц а 4

Величины $\Delta_f H^0_T$ * и $\Delta_f G^0_T$ * изученных веществ и энтальпии разрыва связей $D(\text{RC—H})_T$ в пропине и аллене при $T = 0$ К и в интервале $T = 298\div 1500$ К, кДж/моль

T, К	CH ₃ CCH		CH ₂ CCH ₂		CH ₂ CCH		$D(\text{H—CH}_2\text{CCH})^{**}$	$D(\text{CH}_2\text{CCH—H})^{***}$
	$\Delta_f H^0_T$	$\Delta_f G^0_T$	$\Delta_f H^0_T$	$\Delta_f G^0_T$	$\Delta_f H^0_T$	$\Delta_f G^0_T$		
0	192,2		198,1		343,8		367,6	361,7
298,15	184,9	194,4	190,5	199,6	341,0	330,7	374,1	368,5
300	184,8	194,4	190,4	199,6	341,0	330,6	374,2	368,6
400	182,6	198,0	188,0	203,0	340,3	327,3	376,3	370,9
500	180,5	202,1	185,9	207,0	339,5	324,1	378,3	372,9
600	178,6	206,6	184,1	211,4	338,8	321,2	380,1	374,6
700	177,0	211,4	182,6	216,1	338,1	318,3	381,6	376,0
800	175,7	216,4	181,4	221,0	337,5	315,5	382,9	377,2
900	174,6	221,6	180,4	225,9	336,9	312,8	384,0	378,2
1000	173,7	226,8	179,6	231,0	336,3	310,1	384,8	378,9
1100	173,0	232,2	179,0	236,1	335,9	307,5	385,7	379,7
1200	172,4	237,6	178,6	241,4	335,6	304,9	386,5	380,3
1300	172,0	243,0	178,3	246,6	335,3	302,3	387,2	380,9
1400	171,8	248,6	178,2	251,9	335,2	299,9	387,8	381,4
1500	171,7	254,1	178,2	257,2	335,3	297,3	388,4	381,9

* Скорректированные значения $\Delta_f H^0_T(\text{CH}_3\text{CCH})$, $\Delta_f H^0_T(\text{CH}_2\text{CCH}_2)$ и $\Delta_f H^0_T(\text{CH}_2\text{CCH})$ (см. текст).

** Экспериментальное значение 393,1±5 [34], 665,3 [39], 477,0 [39], 343,9 [35], 379±12 [40].

*** Экспериментальное значение 386,4±5 [34], 339,7 [35].

Отклонение расчетных и экспериментальных значений $\Delta_f H_{298}^0$ (см. табл. 3) связано с погрешностью в полной электронной энергии E_{tot} . Данная величина не зависит от температуры, т.е. погрешность E_{tot} одинакова во всем ряду температур. Это позволяет скорректировать (на величину разности E_{tot} экспериментального и теоретического значения) $\Delta_f H_T^0$ на всем температурном интервале (табл. 4) и найти энтальпии разрыва связей С—Н не только при 298 К ($D(\text{C—H})_{298}$), но и их температурные зависимости $D(\text{C—H})_T$ (см. табл. 4). Анализ табл. 4 показывает, что с увеличением температуры энтальпии образования всех веществ уменьшаются, а энтальпия разрыва связей растет. Это связано с ростом энтальпии образования атомарного водорода и меньшим понижением $\Delta_f H_T^0$ пропаргила по сравнению с $\Delta_f H_T^0$ в исходных молекулах. При этом рост энтальпии разрыва связей с температурой примерно равен уменьшению энтальпии образования молекул. Также следует отметить, что зависимости $D(\text{RC—H})_T$ в обоих случаях приближенно описываются соотношением

$$D(\text{RC—H})_T \approx D(\text{RC—H})_{T_0} + \frac{1}{2} R(T - T_0). \quad (5)$$

Таким образом, на основании проведенного исследования получены количественные характеристики электронного строения радикала CH_2CCH , проведено их сравнение с аналогичными для молекул $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CH}$ и $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$; на основании теории QТАИМ изучено сопряжение и установлено неравномерное распределение спиновой плотности между двумя радикальными центрами в CH_2CCH . Рассчитаны энтальпии образования веществ, энергия сопряжения в радикале и энтальпии разрыва связей в родительских молекулах.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-03-97502).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tsirelson V.G., Ozerov R.P.* Electron Density and Bonding in Crystals. – Bristol—Philadelphia: Inst. Phys. Publ., 1996.
2. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М.: Мир, 2001.
3. *Грибов Л.А., Баранов В.И.* Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. – М.: КомКнига, 2006.
4. *Татевский В.М.* Классическая теория строения молекул и квантовая механика. – М.: Химия, 1973.
5. *Мессиа А.* Квантовая механика. Т.1. – М.: Наука, 1979.
6. *Туровцев В.В.* Создание и применение квантовомеханической модели расчета термодинамических свойств веществ в широком интервале температур. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Тверь: ТвГУ, 2014.
7. *Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.* // Хим. физика. – 2014. – **33**, № 7. – С. 29.
8. *Mezey P.G.* // Mol. Phys. – 1999. – **96**. – P. 169.
9. *Mezey P.G.* // Topics in Current Chemistry. – 1999. – **203**. – P. 168.
10. *Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш.* Термохимия органических свободных радикалов. – М.: Наука, 2001.
11. *Орлов М.Ю., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.* // Изв. АН. Сер. хим. – 2014. – № 12. – С. 2620.
12. *Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Петров И.А., Кизин А.Н., Лебедев Ю.А.* // Журн. физ. хим. – 2008. – **82**, № 5. – С. 891.
13. *Frisch M.J. et al.* Gaussian 09, Revision C.01. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
14. *Ouyemi V.B., Keith J.A., Pavone M., Carter E.A.* // J. Phys. Chem. Lett. – 2012. – **3**. – P. 289.
15. *Keith Todd A.* AimAll (version 11.12.19, Professional). URL: <http://aim.tkgristmill.com>
16. *Туровцев В.В., Чернова Е.М., Орлов Ю.Д.* // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 2. – С. 225.
17. *Schaffenaar G., Noordik J.H.* // J. Comput.-Aided Mol. Design. – 2000. – **14**. – P. 123.
18. *Benson S.W.* Thermochemical Kinetics, 2-nd ed. – N. Y.: Wiley, 1976.
19. *Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А.* // Журн. физ. химии. – 1991. – **65**, № 2. – С. 289.
20. *Орлов Ю.Д., Зарипов Р.Х., Лебедев Ю.А.* // Изв. АН. Сер. хим. – 1998. – № 4. – С. 637.

21. Орлов Ю.Д., Зарипов Р.Х., Лебедев Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим. – 1998. – № 4. – С. 643.
22. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – № 2. – С. 286.
23. Орлов Ю.Д., Томилин А.А., Лебедев Ю.А. // Журн. физ. химии. – 2000. – **74**, № 7. – С. 1184.
24. Орлов Ю.Д., Туровцев В.В., Степников И.В., Кизин А.Н., Лебедев Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим. – 2004. – № 8. – С. 1574.
25. Pedley J.B. Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds. Thermodynamic Research Center. – Texas A & M Univ., College Station, TX, 1994.
26. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. общ. химии. – 2011. – **81**, № 9. – С. 1458.
<http://webbook.nist.gov/chemistry/>
27. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. общ. химии. – 2010. – **80**, № 4. – С. 588.
28. Baird M.S., Spencer K., Krasnoshchiokov S.V., Panchenko Yu.N., Stepanov N.F., de Mare G.R. // J. Phys. Chem. A. – 1998. – **102**. – P. 2363.
29. Krasnoshchekov S.V., Isayeva E.V., Stepanov N.F. // J. Phys. Chem. A. – 2012. – **116**. – P. 3691.
30. Емельяненко В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. химии. – 2014. – **88**, № 9. – С. 1307.
31. Kistiakowsky G.B., Rice W.W. // J. Chem. Phys. – 1940. – **8**. – P. 618.
32. Luo J.-R. Comprehensive handbook of chemical bond energies. – L., N. Y.: CRC Press, Boca Raton, 2007.
33. Wheeler S.E., Robertson K.A., Allen W.D. et al. // J. Phys. Chem. A. – 2007. – **111**. – P. 3819.
34. Walsh R. // Trans. Faraday Soc. – 1971. – **67**. – P. 2085.
35. Collin J., Losing F.P. // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – **79**. – P. 5848.
36. Tsang W. // Int. J. Chem. Kinet. – 1970. – **2**. – P. 23.
37. Martin M.M., Sanders E.B. // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – **89**. – P. 3777.
38. Roth W.R., Hopf H., Horn C. // Chem. Ber. – 1994. – **127**. – P. 1781.
39. Davies B. // J. Chem. Soc. B: Physical Organic. – 1966. – P. 910.
40. Robinson M.S., Polak M.L., Bierbaum V.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – **117**. – P. 6766.