

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МЕТИЛИДИНСУЛЬФОКСИДАЛКАНОВ

Н.П. Русакова¹, Е.М. Чернова¹, В.В. Туровцев^{1,2}, Ю.Д. Орлов¹

¹ Тверской государственный университет, г. Тверь
²Тверской государственный медицинский университет, г. Тверь

В рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QTAIM) определено электронное строение молекул ряда метилидиндисульфоксидалканов n -C_nH_{2n+1}-S(O)CH₃, где $1 \leq n \leq 10$. Составлена качественная шкала электроотрицательностей функциональных групп.

Ключевые слова: электронная плотность, электроотрицательность, индуктивный эффект, «квантовая теория атомов в молекулах»

Теория «атомов в молекулах» Бейдера (QTAIM) [1] базируется на топологическом анализе распределения электронной плотности и определяет границы атома через поток вектора градиента электронной плотности, что позволяет провести разбиение молекулы на фрагменты в реальном пространстве. Постулаты QTAIM связывают «эффективный» («топологический») атом в молекуле с его классическим аналогом «химического» атома молекулярной системы. «Топологический» атом (Ω) – это открытая квантовая подсистема, обменивающаяся электронной плотностью (согласно уравнению непрерывности) и импульсом с окружением через границы, заданные с помощью нулевого потока градиента электронной плотности. Каждый атом либо группа атомов вносят свои собственные, отличающиеся вклады в общее свойство молекулы.

Определение функциональной группы (R) и её влияния на свойства и реакционную способность соединения (M) происходит в терминах свойств R . Положение, лежащее в основе аддитивных моделей, гласит об идентичности вклада R в различные молекулы, если R в этих M имеет одинаковые свойства. Любое экстенсивное свойство $P(M)$ соединения M определяется как сумма вкладов групп $P(R)$, составляющих M :

$$P(M) = \sum_{R \in M} P(R),$$

где $P(R)$ – «переносимые» вклады [2-4], а переносимость R (и их $P(R)$) эквивалентна переносимости относящейся к ним электронной плотности $\rho_R(r)$ [1].

В M взаимодействие различных R проявляется в виде индуктивного эффекта (I -эффекта) – перераспределение электронной плотности между R [5]. Дальнодействующие электронные взаимодействия, такие как I -эффект [6], изменяют величину переносимых парциальных свойств $P(R)$. Изменение $P(R)$ из-за I -эффекта возникает из-за различия электроотрицательностей (χ) ближайших заместителей R в M . Распространение I -эффекта вдоль алкильной цепи выражается в отличии заряда групп ($q(\text{CH}_2)$) от стандартных значений ($q(\text{CH}_2) = 0,000$ а.е. с погрешностью $\pm 0,001$ а.е.).

Сравнение зарядов групп ($q(R)$) позволяет составить качественную шкалу их электроотрицательностей $\chi(R)$. Изменение "эффективного" заряда $q(\Omega)$ атома Ω или группы $q(R)$ при замещении атомных группировок позволяет сравнивать и шкалировать χ замещаемых элементов. Качественное и количественное сравнение χ большого количества заместителей, выполненное на основании расчетов "эффективных" зарядов отражено в работах [7 - 17]. Целью данного исследования является изучение электронного строения в рамках QTAIM соединений гомологического ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-S(O)CH}$, где $n \leq 10$. Значительное внимание уделено построению качественной шкалы электроотрицательностей и расширению $\chi(R)$ с включением кислород и серосодержащих групп.

Методология работы

Поиск равновесных геометрий серосодержащих соединений с брутто-формулой $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-CSOH}$, где $n \leq 10$, осуществлен в программе GAUSSIAN 03 [18] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) (обоснование метода показано в работе [19]). Ранее данный метод был использован для оптимизации отдельных молекул и их гомологов, структурных изомеров [7-17, 20-27]. Согласно расположению в периодической системе химических элементов (третий период, шестая группа) S в соединениях может быть двух-, четырех-, шестивалентной, и образовывать кратные связи [28]. Метилидинсульфоксидный фрагмент S(O)CH в $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-S(O)CH}$ является плоским, расчетная кратность связей $\text{S}-\text{CH}$ и $\text{S}-\text{O}$ больше единицы (рис. 1). Метилидинсульфоксидалканы в свободном виде не выявлены, и существование их в природе с достоверностью не установлено, однако они представляют собой интереснейшие объекты изучения для квантовой химии, как возможные короткоживущие и реакционноактивные интермедиаты.

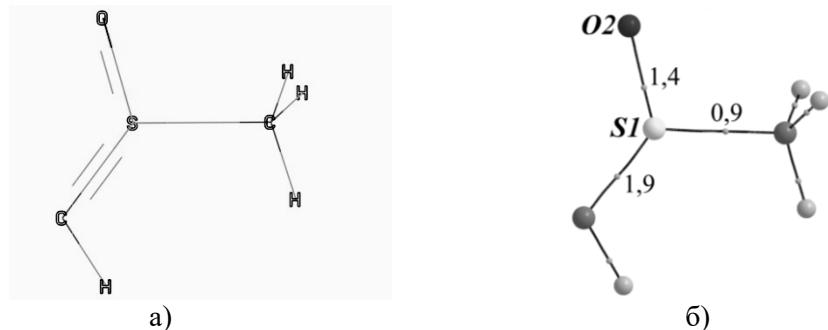


Рис. 1. Молекула метилидинсульфоксидметана ($\text{CH}_3\text{-S}(\text{O})\text{CH}$) с а) моделируемой кратностью связей $\text{S}\equiv\text{CH}$, $\text{S}-\text{CH}_3$ и $\text{S}=\text{O}$ и б) оптимизированной геометрией и кратностью связевых путей $\text{S}-\text{CH}$, $\text{S}-\text{CH}_3$ и $\text{S}-\text{O}$, полученной в QTAIM вычислениях (кратность показана цифрами, малыми сферами критические точки связей, ядра атомов – сферами большего размера)

Заряды q , энергии E и объемы V атомов Ω были получены в рамках QTAIM [1] численным интегрированием в пределах межатомных поверхностей и изоповерхности электронной плотности 0,001 а.е. с помощью программы AIMALL [29]. Все параметры были суммированы в параметры функциональных групп $q(R)$, $E(R)$ и $V(R)$. Погрешность расчета парциальных зарядов $q(R)$ и энергий $E(R)$ составляла не более 0,001 а.е. (1 а.е. заряда = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, 1 а.е. энергии = 2625,4999 кДж/моль), а для $V(R)$ не более 0,1 \AA^3 . Разброс относительных энергий $\Delta E(R)$ составил ± 10 кДж/моль и связан с отклонением вириального отношения от -2 [9], поэтому округление относительной энергии групп ($\Delta E(R)$, которая представляет собой разность между энергиями данной и «стандартной» группы) соединений сделано до десятков кДж/моль.

Результаты и обсуждение

Сравнение полученных величин $q(R)$ гомологов $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-S}(\text{O})\text{CH}$, с $n \leq 10$, позволило определить дальность и интенсивность индуктивного воздействия концевых фрагментов: $\text{S}(\text{O})\text{CH}$ влияет на ближайшие четыре, а CH_3 на одну соседнюю метиленовую группу. Анализ $q(\text{CH}_2)$ выявил значительное увеличение заряда на первой CH_2 группе от $\text{S}(\text{O})\text{CH}$ по сравнению со второй (Таблица 1.). Такая «странные» первой возбуждённой CH_2 вызвана «перетеканием» $\rho(R)$ от соседних CH_2 в функциональную группу $\text{S}(\text{O})\text{CH}$ с увеличением $\rho(R)$ в области критических точек кратных связевых путей $\text{C}-\text{S}$ и $\text{S}-\text{O}$ ($\rho_f(\text{C}-\text{S}) = 0,275$ а.е., $\rho_f(\text{S}-\text{O}) = 0,278$ а.е., тогда как для простой связи $\rho_f(\text{C}-\text{S}) = 0,186$ а.е.). Кислород проявляет отрицательный индуктивный эффект, оттягивая на себя электронную плотность с атома серы и с ближайших четырех CH_2 .

Таблица 1
Заряд групп $q(R)$ в молекулах $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-S(O)CH}$, где $n \leq 10$, в а.е.

n	CH_3	CH_2	S(O)CH								
1	0,117	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-0,117
2	0,111	—	—	—	—	—	—	—	—	0,045	-0,156
3	0,029	—	—	—	—	—	—	—	0,103	0,028	-0,160
4	0,016	0,031	—	—	—	—	—	—	0,087	0,027	-0,161
5	0,001	0,032	—	—	—	—	—	0,016	0,086	0,027	-0,162
6	-0,003	0,020	—	—	—	—	0,017	0,015	0,086	0,027	-0,162
7	-0,008	0,021	—	—	—	0,005	0,016	0,015	0,086	0,027	-0,163
8	-0,010	0,017	—	—	0,006	0,005	0,017	0,015	0,086	0,027	-0,163
9	-0,012	0,017	—	0,002	0,005	0,005	0,016	0,015	0,086	0,027	-0,163
10	-0,012	0,016	0,002	0,001	0,005	0,005	0,016	0,015	0,086	0,027	-0,163

Исходя из соотношения зарядов функциональных групп CH_2 , CH_3 и S(O)CH , можно составить качественную шкалу электроотрицательностей для каждого гомолога метилидинсульфоксидалканов, которая будет отражать степень индукционного влияния групп. Для молекул с $n \geq 7$ возможно составление шкалы $\chi(R)$ путём выделения в качестве реперной точки группы CH_2 , которая присутствует в молекулах также и в невозмущённом состоянии ($q(-\text{CH}_2-) = 0,000$ а.е.):

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{S(O)CH}) \quad (1)$$

Увеличение количества CH_2 в структуре органических соединений серы приводит к изменению величин некоторых $q(\text{CH}_2)$, что связано с перекрыванием индуктивных влияний концевых групп (таблица 1). Однако различия в $q(\text{CH}_2)$ не может влиять на расположении CH_2 и остальных R на шкале $\chi(R)$ соответствующего ряда. Таким образом, для разных рядов при наличии в структуре "стандартных" CH_2 , не подверженных I -эффекту ближних групп, возможно составление общих $\chi(R)$ на основе сопоставления $q(R)$ всех молекул со «стандартным» $q(\text{CH}_2)$. Составленная таким образом для некоторых гомологических рядов [8-9, 11-17] и включающая неравенство (1) общая шкала $\chi(R)$ представляет соотношение:

$$\begin{aligned} \chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CHS}^{\text{IV}}\text{H}_2) < \chi(\text{S}^{\text{II}}\text{H}) < \chi[\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}] < \chi[\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}] < \\ & < \chi[\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}] < \\ & < \chi[\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}] < \chi(\text{CHS}^{\text{IV}}\text{O}) < \chi[\text{S(O)CH}] < \chi[\text{CS(O)H}] < \chi(\text{CS}^{\text{IV}}\text{OH}) < \chi(\text{O-} \\ & \quad \text{S}^{\text{II}}\text{-OH}) \end{aligned} \quad (2)$$

где $\chi(\text{CH}_2)$ – электроотрицательность «стандартной» или невозмущенной группы CH_2 [3].

Таблица 2
Относительная энергия групп $\Delta E(R)$ в молекулах $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-S(O)CH}$, где $n \leq 10$, в кДж/моль.

n	CH_3	CH_2	S(O)CH								
1	250	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1880
2	220	–	–	–	–	–	–	–	–	170	1520
3	130	–	–	–	–	–	–	–	210	110	1220
4	100	130	–	–	–	–	–	–	150	90	990
5	70	110	–	–	–	–	–	70	130	80	780
6	60	90	–	–	–	–	60	60	120	70	590
7	40	80	–	–	–	30	40	50	110	50	420
8	30	60	–	–	20	20	30	40	90	40	270
9	10	50	–	10	10	20	20	30	80	30	130
10	0	40	0	0	0	10	10	20	70	20	0

Серосодержащая группа S(O)CH , воздействуя на углеводородную цепь, изменяет относительную энергию трех соседних метиленовых фрагментов (Таблица 2), при этом увеличение энергии CH_2 , ближайшей к S(O)CH такое же, как у третьей, и меньше, чем у второй. Возможно, данное явление связано с перераспределением электронной плотности внутри S(O)CH .

Разница полных электронных энергий между соседними гомологами (δE) показывает, на какое количество атомных единиц (кДж/моль) уменьшается E_{total} соединения при увеличении длины алкильной цепи на одну CH_2 . В гомологическом ряду $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-S(O)CH}$ для ближайших гомологов δE составляет 103260 кДж/моль, которое и определяет вклад добавляемой CH_2 в E_{total} всей молекулы.

Влияние фрагмента S(O)CH на углеводородную цепь приводит к значительному уменьшению объемов двух ближайших метиленовых групп (Таблица 3), при этом ее объем не меняется $V(\text{S(O)CH}) = 64,5 \text{ \AA}^3$ даже в начальных гомологах. Наибольшее изменение претерпевает величина $V(\text{CH}_2)$ второго от S(O)CH метиlena; уменьшение $V(\text{CH}_2)$ для третьей и четвертой групп незначительно. Величина $V(\text{CH}_2)$,

соответствующая «стандартному» значению группы $V(\text{CH}_2)_{cm} = 23,5 \text{ \AA}^3$ появляется в молекулах с $4 \leq n \leq 10$.

Таблица 3
Объем групп $V(R)$ в молекулах $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-S(O)CH}$, где $n \leq 10$, в \AA^3

n	CH_3	CH_2	S(O)CH								
1	31,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	64,6
2	31,8	—	—	—	—	—	—	—	—	23,3	64,5
3	32,7	—	—	—	—	—	—	22,8	23,1	64,5	
4	32,8	23,5	—	—	—	—	—	22,6	23,1	64,5	
5	32,9	23,5	—	—	—	—	23,4	22,6	23,1	64,5	
6	33,0	23,6	—	—	—	23,3	23,4	22,6	23,1	64,5	
7	33,0	23,6	—	—	23,5	23,3	23,4	22,6	23,1	64,5	
8	33,0	23,6	—	23,5	23,5	23,3	23,4	22,6	23,1	64,5	
9	33,1	23,6	—	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	22,6	23,1	64,6
10	33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	22,6	23,1	64,6

Таким образом, в представленной работе рассмотрены заряды, энергии и объемы групп первых десяти молекул ряда метилидинсульфоксидалканов. На основании сопоставления зарядов построена общая шкала групповых электроотрицательностей: $\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{S(O)CH})$ и проведено объединение с $\chi(R)$ других гомологических рядов: $\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CHS}^{\text{IV}}\text{H}_2) < \chi(\text{S}^{\text{II}}\text{H}) < \chi[\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}] < \chi[\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}] < \chi[\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}] < \chi[\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}] < \chi(\text{CHS}^{\text{IV}}\text{O}) < \chi[\text{S(O)CH}] < \chi[\text{CS(O)H}] < \chi(\text{CS}^{\text{IV}}\text{OH}) < \chi(\text{O-S}^{\text{II}}\text{-OH})$. Показано, что дальность влияния S(O)CH распространяется на заряды четырех, энергии – трех и объемы двух ближайших CH_2 . Отмечено аномальное изменение $q(\text{CH}_2)$, $E(\text{CH}_2)$ и $V(\text{CH}_2)$ первой от S(O)CH .

Список литературы

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория, М.: Мир. 2001. 528 с.
2. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир. 1971. 306 с.
3. Татевский В.М. Квантовая механика и теория строения молекул. М.: МГУ. 1965. 164 с.
4. Флайгер У. Строение и динамика молекулы. Т. 1, 2. М.: Мир. 1982.
5. Сайфуллин Р.С., Сайфуллин А.Р. /Универсальный лексикон: химия, физика и технология (на русском и английском языках)/ Справочник. М.: Логос. 2001. 448 с. (Saifullin R.S., Saifullin A.R. Universal concise dictionary chemistry, physics and technology (English and Russian)).
6. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Наука. 1987. 326 с.
7. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов. Ю.Д. // Журнал прикладной химии. - 2011. - Т. 84, вып. 9. - С. 1578-1580.

8. Русакова Н.П., Туровцев В.В. и Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии. 2015. Т. 56. № 1. С. 29-33.
9. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2010. № 10. С. 4-8.
10. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Новгородского гос. ун-та. Серия «Физико-математические науки». 73/2013. Т-2. С 110-113.
11. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2013. №16. с.170-179.
12. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Казанского технолог. ун-та. 2014. Т. 17. № 23. С. 28-31.
13. Русакова Н.П., Котомкин А.В., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2014. № 3. с.79-88.
14. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2015. № 3. С. 55-61.
15. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Казанского технолог. ун-та. 2014. Т.17. №24. С.13-15.
16. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Котомкин А.В., Чернова Е.М. // Вестник ТвГУ. Серия: Физика. 2014. № 3. С. 3-13.
17. Туровцев В.В., Чернова Е.М., Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии. 2015. Т. 56. № 2. С. 225-231.
18. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. and all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA. 2007.
19. Орлов М. Ю., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д. // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 3 (I). С. 758-760.
20. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Русакова Н.П. // Вестник ТвГУ. Серия: Физика. 2007. № 6 (34). С. 204 – 209.
21. Русакова Н.П., Завьялова А.Г., Туровцев В.В., Третьяков С.А., Федина Ю.А., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2019. № 4 (38). С. 14-25.
22. Русакова Н.П., Курочкин Г.А., Софронова Ю.И., Туровцев В.В. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2020. № 2 (40). С. 53-61.
23. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Котомкин А.В. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. № 10. С. 96-102.
24. Русакова Н.П., Базулов А.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2019. № 2 (36). С. 46-55.
25. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь: ТвГУ. 2019. Вып. 11. С. 478-486.
26. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. № 1. С. 31-37.
27. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2018. № 10. С. 368-373.

28. Альфонсов В.А., Беленький Л.И. и др. Получение и свойства органических соединений серы. М.: Химия. 1998. 560 с.
29. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2010 (<http://aim.tkgristmill.com>).

Об авторах:

РУСАКОВА Наталья Петровна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, *e-mail:* Rusakova.NP@tversu.ru, a002186@mail.ru

ЧЕРНОВА Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, ведущий инженер-лаборант Базовой учебной лаборатории общей физики Тверского государственного университета, *e-mail:* Chernova.EM@tversu.ru, chernova_elena_m@mail.ru

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверского государственного медицинского университета Росздрава РФ.; научный сотрудник кафедры общей физики Тверского государственного университета, *e-mail:* turtsma@tversu.ru

ОРЛОВ Юрий Димитриевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Тверского госуниверситета, *e-mail:* Orlov.YuD@tversu.ru

ELECTRONIC STRUCTURE OF METHYLLIDINESULFOXIDALCANES

N.P. Rusakova¹, E.M. Chernova¹, V.V. Turovtsev^{1,2}, Yu.D. Orlov¹

¹*Tver State University, Tver*

²*Tver State Medical University, Tver*

Within the framework of the "quantum theory of atoms in molecules" (QTAIM), the electronic structure of the molecules of a series of methylidinesulfoxidealkanes $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-S(O)CH}$, where $1 \leq n \leq 10$, was determined. A qualitative scale of electronegativities of functional groups was compiled.

Keywords: *electron density, electronegativity, inductive effect, "quantum theory of atoms in molecules"*