

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 530.145

### СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ГРУПП ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДОВ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH}$ И $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{SH}$

Н.П. Русакова<sup>1</sup>, В.В. Туровцев<sup>2</sup>, Ю.Д. Орлов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Кафедра общей физики ТвГУ

<sup>2</sup> Кафедра медицинской и биологической физики ТГМА

*В рамках QTAIM проведено сравнение электроотрицательностей атомных групп  $\chi(R)$  в молекулах  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH}$  и  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{SH}$ , где  $n \leq 6$ , и построена качественная шкала  $\chi(R)$ .*

Уникальные свойства этих соединений делают их ценными объектами теоретических исследований и придают им большую практическую значимость. Они перспективны в синтезе лекарственных веществ и витаминов, производстве пролекарств и могут применяться как ацилирующие средства. При разработке новых перспективных препаратов с заданными свойствами и исследований на молекулярном уровне живых систем, основное внимание уделяется межмолекулярным взаимодействиям.

Проявлением электростатических внутримолекулярных взаимодействий является индуктивный эффект ( $I$  - эффект) [1] и связанное с ним понятие электроотрицательности [1 – 4] ( $\text{ЭО}$ ) как качественной характеристики, описывающей свойство и способность атомов или групп в молекуле оттягивать на себя электронную плотность валентно связанных заместителей. Количественной мерой  $\text{ЭО}$  ( $\chi$ ) может служить изменение заряда атома или группы под влиянием соседних структурных элементов.

Атомные заряды используются как дескрипторы в моделях QSAR и QSPR, в задачах «drug design» и в количественных корреляциях «структура-свойство», например, биологической активности [5]. Для характеристики распределения зарядов в молекулах используется эффективный заряд атома в молекуле (суммарная электронная плотность, вычисленная в бассейне «эффективного» атома).

Нами было проанализировано электронное строение молекул гомологического ряда  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{SH}$  [табл. 1] и  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH}$  [табл. 2], где  $n \leq 6$ , и получена качественная шкала электроотрицательностей групп. Молекулы, в которых проводилось сравнение  $\chi$ , представлены в виде совокупности функциональных групп. Группа ( $R$ ), обла-

дающая большей электроотрицательностью, будет иметь более отрицательный заряд  $q(R)$ , и наоборот. Таким образом, для составления ряда электроотрицательностей групп должны быть рассчитаны их парциальные заряды.

Заряд ( $q$ ) вычислялся в рамках (QТАИМ) [6] численным интегрированием в пределах межатомных поверхностей и изоповерхности 0.001 а.е. с помощью программ AIMALL [7]. Погрешность расчёта заряда составляла не более 0.002 а.е. (1 а.е. =  $1.6 \times 10^{-19}$  Кл). Величины, полученные для отдельных атомов, были отнесены к функциональным группам. Качественное сравнение ЭО было проведено из сопоставления зарядов групп. Равновесное строение молекул рассчитано с использованием программы GAUSSIAN 03 [8] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd).

Исходя из равновесной структуры соединений были найдены  $q(R)$  для 16 молекул двух гомологических рядов [табл. 1, 2], где R – атомные группы  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{SH}$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{SH}$ ,  $=\text{O}$ ,  $-\text{C}\equiv$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{S}-$ ,  $\equiv\text{S}-\text{OH}$ ,  $\equiv\text{S}-$ .

Для каждой молекулы было проведено сравнение  $q(R)$  групп (табл. 1, 2). Чем больше  $q(R)$ , тем левее располагается группа R на индивидуальной шкале неравенств  $\chi$ . Например, в молекуле  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH}$  (табл. 2) групповые заряды равны:  $q(-\text{CH}_2-)=0.155$  а.е.,  $q(\equiv\text{S}-)=1.197$  а.е.,  $q(-\text{CH}_3)=0.008$  а.е.,  $q(-\text{C}\equiv)=-0.811$  а.е.,  $q(-\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH})=-0.165$  а.е.,  $q(-\text{OH})=-0.552$  а.е.,  $q(-\text{C}\equiv\text{S}-)=0.386$  а.е. и  $q(\equiv\text{S}-\text{OH})=0.645$  а.е., следовательно  $\chi(-\text{C}\equiv) > \chi(-\text{OH}) > \chi(-\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH}) > \chi(-\text{CH}_3) > \chi(-\text{CH}_2-) > \chi(-\text{C}\equiv\text{S}-) > \chi(\equiv\text{S}-\text{OH}) > \chi(\equiv\text{S}-)$ . А в молекуле  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})\text{SH}$  (табл. 1):  $q(-\text{CH}_2-)=0.083$  а.е.,  $q(-\text{CH}_2-)=0.065$  а.е.,  $q(-\text{CH}_3)=0.002$  а.е.,  $q(-\text{C}(\text{O})-)= -0.177$  а.е.,  $q(-\text{C}(\text{O})\text{SH})=-0.150$  а.е.,  $q(-\text{SH})=0.027$  а.е.,  $q(=\text{O})=-1.134$  а.е. и, таким образом,  $\chi(=\text{O}) > \chi(-\text{C}(\text{O})-) > \chi(-\text{C}(\text{O})\text{SH}) > \chi(-\text{CH}_3) > \chi(-\text{SH}) > \chi(-\text{CH}_2-)$ .

Далее были составлены шкалы  $\chi$  для каждого гомологического ряда. В ряду  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH}$ , где  $n \leq 6$ ,  $-\text{C}\equiv$  и  $-\text{OH}$  несут наибольший по модулю отрицательный заряд. Так,  $q(-\text{C}\equiv)$  изменяется от  $-0.817$  а.е. до  $-0.721$  а.е., а у группы  $-\text{OH}$  изменяется заряд от  $-0.537$  а.е. до  $-0.554$  а.е. (табл. 2), следовательно,  $-\text{C}\equiv$  занимает крайнее левое положение, а  $-\text{OH}$  находится немного правее. Таким образом, в изученных соединениях они всегда проявляют электроноакцепторные свойства ( $-I$ ).

Таблица 1: Заряды групп  $q(R)$  в ряду  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{SH}$  (где  $X = -\text{C}(\text{O})\text{SH}$ ) в а.е.

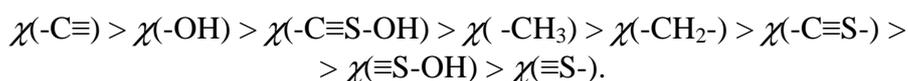
|                                   | $\text{CH}_3-$ | $-\text{CH}_2-$ | $-\text{CH}_2-$ | $-\text{CH}_2-$ | $-\text{CH}_2-$ | $-\text{CH}_2-$ | $-\text{CH}_2-$ | $-\text{C}(\text{O})-$ | $-\text{C}(\text{O})\text{SH}$ | $-\text{SH}$ | $=\text{O}$ |
|-----------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------|--------------------------------|--------------|-------------|
| HX                                |                |                 |                 |                 |                 |                 |                 | -0.100                 |                                | 0.076        | -1.135      |
| $\text{CH}_3\text{X}$             | 0.126          |                 |                 |                 |                 |                 |                 | -0.163                 | -0.127                         | 0.036        | -1.131      |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$    | 0.068          | 0.079           |                 |                 |                 |                 |                 | -0.177                 | -0.147                         | 0.030        | -1.134      |
| $\text{C}_3\text{H}_7\text{X}$    | 0.002          | 0.083           |                 |                 |                 |                 | 0.065           | -0.177                 | -0.150                         | 0.027        | -1.134      |
| $\text{C}_4\text{H}_9\text{X}$    | 0.001          | 0.016           |                 |                 |                 | 0.067           | 0.065           | -0.176                 | -0.150                         | 0.026        | -1.134      |
| $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{X}$ | -0.009         | 0.026           | 0.002           |                 |                 | 0.066           | 0.065           | -0.176                 | -0.151                         | 0.025        | -1.134      |
| $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{X}$ | -0.008         | 0.016           | 0.002           |                 | 0.011           | 0.067           | 0.065           | -0.169                 | -0.150                         | 0.020        | -1.157      |
| $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{X}$ | -0.011         | 0.018           | 0.002           | 0.001           | 0.010           | 0.067           | 0.066           | -0.17                  | -0.151                         | 0.019        | -1.157      |

Таблица 2: Заряды групп  $q(R)$  в ряду  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH}$  (где  $X = -\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH}$ ) в а.е.

|                                   | $-\text{CH}_3-$ | $-\text{CH}_2-$ | $-\text{CH}_2-$ | $-\text{CH}_2-$ | $-\text{CH}_2-$ | $-\text{CH}_2-$ | $-\text{CH}_2-$ | $-\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH}$ | $-\text{OH}$ | $-\text{C}\equiv\text{S}-$ | $\equiv\text{SOH}$ | $\equiv\text{S}-$ | $-\text{C}\equiv$ |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|--------------|----------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| HX                                |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                                     | -0.554       | 0.484                      | 0.667              | 1.221             | -0.736            |
| $\text{CH}_3\text{X}$             | 0.134           |                 |                 |                 |                 |                 |                 | -0.133                              | -0.553       | 0.420                      | 0.630              | 1.184             | -0.764            |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$    | 0.008           |                 |                 |                 |                 |                 | 0.155           | -0.165                              | -0.552       | 0.386                      | 0.645              | 1.197             | -0.811            |
| $\text{C}_3\text{H}_7\text{X}$    | -0.001          | 0.027           |                 |                 |                 |                 | 0.140           | -0.167                              | -0.552       | 0.385                      | 0.651              | 1.203             | -0.817            |
| $\text{C}_4\text{H}_9\text{X}$    | -0.002          | 0.017           |                 |                 |                 | 0.012           | 0.134           | -0.162                              | -0.537       | 0.375                      | 0.560              | 1.097             | -0.722            |
| $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{X}$ | -0.008          | 0.021           | 0.003           |                 |                 | 0.012           | 0.134           | -0.162                              | -0.537       | 0.375                      | 0.560              | 1.097             | -0.721            |
| $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{X}$ | -0.010          | 0.016           | 0.002           |                 | 0.006           | 0.012           | 0.135           | -0.162                              | -0.537       | 0.375                      | 0.561              | 1.098             | -0.724            |
| $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{X}$ | -0.012          | 0.016           | 0.002           | 0.002           | 0.005           | 0.012           | 0.135           | -0.163                              | -0.538       | 0.375                      | 0.561              | 1.098             | -0.724            |

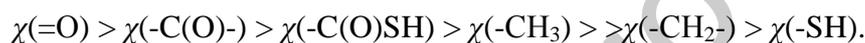
Для получения опорных шкал заряд группы  $-C\equiv$  был условно принят за ноль, и по отношению к этой точке отсчета пересчитаны «эффективные» заряды остальных групп, составляющих молекулы. Далее, для каждой из тех шкал сравнивались положения групп. Определялось, где находится группа (правее или левее) и на сколько условных зарядовых единиц.

В ходе исследования ряда была получена качественная шкала электроотрицательности, представленная в виде неравенства:

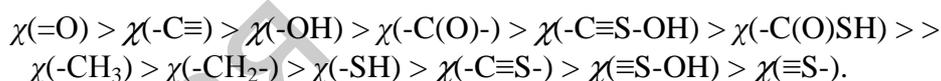


В ряду  $CH_3-(CH_2)_n-C(O)SH$ , где  $n \leq 6$ ,  $=O$  и  $-C(O)-$  несут наибольший по модулю отрицательный заряд. Так,  $q(=O)$  изменяется от -1.157 а.е. до -1.131 а.е., а у группы  $-C(O)-$  изменяется заряд от -0.177 а.е. до -0.100 а.е. (табл. 1), следовательно,  $=O$  занимает крайнее левое положение, а  $-C(O)-$  находится немного правее. Таким образом, в изученных соединениях они всегда проявляют  $-I$ -эффект.

В ходе исследования этого ряда была получена качественная шкала электроотрицательности, представленная в виде неравенства:



Для получения общей шкалы за ноль был условно принят заряд группы  $=O$  как наименьший, и по отношению к нему пересчитаны «эффективные» заряды остальных групп, составляющих оба гомологических ряда. Затем, сравнивались положения групп относительно друг друга (правее или левее) и на сколько условных зарядовых единиц.  $CH_3-$  и  $-CH_2-$  входят сразу в несколько наборов, это позволило соединить индивидуальные шкалы в единую шкалу электроотрицательностей для всех изученных соединений:



### ВЫВОДЫ

Построена качественная шкала  $\chi(R)$  для молекул гомологических рядов  $CH_3-(CH_2)_n-C(O)SH$  и  $CH_3-(CH_2)_n-C\equiv S-OH$ , где  $n \leq 6$ . Максимальной электроноакцепторностью ( $I$  - эффект) обладают группы  $=O$  и  $-C\equiv$ . При этом наименьшее изменение заряда происходило на группе  $=O$  (наименее подвержена индуктивному эффекту). Индуктивный эффект  $-C\equiv S-OH$  и  $-C(O)SH$  распространяется на две атомные группы  $-CH_2$  вдоль углеродной цепи, а  $-CH_3$  – на одну соседнюю группу  $-CH_2$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Урусов В.С. // Журн. структурн. химии. 1994. Т. 35, № 1. С. 111 – 127.
2. Паулинг Л. (Полинг) Природа химической связи. М.; Л., 1947. [Pauling L., The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals, 3 ed., N. Y., Ithaca, 1960.]
3. Черкасов А.Р., Галкин В.И., Зуева Е.М., Черкасов Р.А. // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 5. С. 423 – 441.
4. Сироткин О.С., Трубачева А.М., Иванова С.Н. // Уточнённая шкала электроотрицательностей и её цикличность // Материалы VII Международ. конф. Ставрополь, 2005, Т. 2.
5. Baskin I.I., Keshtova S.V., Palyulin V.A., Zefirov N.S. // Combining Molecular Modelling with the Use of Artificial Neural Networks as an Approach to Predict Substituent Constants and Bioactivity. // Molecular Modeling and Prediction of Bioactivity // K. Gundertofte; F.S. Jorgensen, Eds.; Klummer Academic/Plenum Publishers: New York; Boston; Dordrecht; London; Moscow, 1999. P. 468 – 469.
6. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М., 2001.
7. AIMAll (Version 10.03.25), Todd A. Keith, 2010 (aim.tkgristmill.com).
8. Gaussian 03, M.J. Frisch, J.A. Pople, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

### COMPARISON OF ELECTRONEGATIVITY OF GROUPS OF HYDROCARBONS

#### $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-C}\equiv\text{S-OH}$ AND $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-C(O)SH}$

N.P. Rusakova, V.V. Turovtsev, Yu. D. Orlov.

*Within the framework of theory comparison of electronegativity nuclear groups  $\chi(R)$  in molecules  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-C}\equiv\text{S-OH}$  and  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-C(O)SH}$ , where  $n \leq 6$  is investigated, also the qualitative scale  $\chi(R)$  is constructed.*