

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК: 544.163.2

РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ N-НОНАНА С ФТОР-, СЕРА- И КИСЛОРОД- СОДЕРЖАЩИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Н.П. Русакова¹, В.В. Туровцев^{1,2}, Ю.Д. Орлов¹, Е.М Чернова.¹, А.В.
Котомкин¹

¹ Тверской государственный университет, Тверь, Россия

² Тверская государственная медицинская академия, Тверь

Методом DFT B3LYP в базе функций 6-311++G(3df, 3pd) 6d 10f определена равновесная геометрия соединений *n*-нонана с заместителями, содержащими фтор, серу и кислород ($C_9H_{19}-X$, где $X = S^{VI}(O)(O)H$, F, $S^{II}H$, $S^{VI}(O)CH$, $O-S^{II}-OH$, $C=S^{IV}-OH$, $C(S^{II})OH$, $CH=S^{IV}=O$, $C(O)S^{II}H$ и $CH=S^{IV}H_2$). В рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QТАИМ) рассчитаны заряды, энергии и объёмы всех групп. Проведено сравнение полученных величин и аналогичных результатов для $C_9H_{19}-C\equiv S^{VI}H=O$, $C_9H_{19}-CH=S^{IV}=O$, $C_9H_{19}-S^{IV}(O)OH$, $C_9H_{19}-OH$, $C_9H_{19}-C(O)H$ и $C_9H_{19}-C(O)OH$. Обсуждены проявления и свойства невалентных внутримолекулярных взаимодействий. Составлена качественная шкала электроотрицательностей групп.

Ключевые слова: электронная плотность, индуктивный эффект, электроотрицательность, квантовая теория атомов в молекула.

1. Теоретический анализ. В настоящее время для теоретического описания макромолекул используется много разных подходов [1]. В разрабатываемой нами феноменологической аддитивной модели (основанной на введенных в рамках QТАИМ [2] электронных дескрипторах строения) любое прогнозируемое экстенсивное свойство $P(M)$ соединения (M) может быть представлено в виде суммы парциальных свойств или вкладов $P(R)$ групп (R):

$$P(M) = \sum_{R \in M} P(R), \quad (1)$$

где $P(R)$ - одинаковые или «переносимые» вклады, использующиеся при расчетах физико-химических свойств различных соединений. Переносимость R и $P(R)$ равны переносимостям, относящимся к R электронной плотности $\rho_R(r)$ [2]. Полная $\rho(r)$ есть сумма электронных плотностей $\rho_R(r)$ отдельных групп.

Моделирование многоатомных молекул требует учёта дальнедействующих электронных взаимодействий – индуктивного (*I*-эффект) [3-4] и стерического эффектов, изменяющих величину $P(R)$. Распространение *I*-эффекта вдоль алкильной цепи выражается в появлении заряда у групп CH_2 ($q(\text{CH}_2)$). Наряду с *I*-эффектом, объёмы ($V(\text{CH}_2)$) и полные энергии ($E_{total}(\text{CH}_2)$) этих групп могут

дополнительно изменяться в результате стерических воздействий. Частичное или полное пренебрежение внутримолекулярными взаимодействиями является одной из причин погрешностей аддитивных моделей [2].

Изменение величины $P(R)$ при подстановке R в M и перераспределение относящейся к ним $\rho_R(r)$ приводит к появлению в пределах одной молекулы нуклеофильных и электрофильных областей, пространственную локализацию которых можно выявить из сравнения электроотрицательностей ($\chi(R)$) атомных группировок. Поэтому при расчетах свойств макроструктур очень важно знать $\chi(R)$ комбинируемых фрагментов (составных частей M). Качественную оценку (шкалу) электроотрицательностей можно получить из сравнения зарядов групп $q(R)$ в различных реперных M .

2. Постановка задачи. В течение последних лет нашей группой проводится систематическая работа по дополнению и расширению шкалы $\chi(R)$ функциональных групп в гетероатомных органических соединениях [5-25]. Целью данного исследования стало детальное изучение и выявление общих закономерностей электронного строения линейных молекул $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-X}$, где $X = \text{F}$, $\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}$ (в состав заместителя X входит двухвалентная сера S^{II}), $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}$ (входит шестивалентная сера S^{VI}), $\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$ и $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$ (содержит четырехвалентную серу S^{IV}) в модели QTAI, а так же сопоставление с полученными результатами для $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-X}$, где $X = \text{O-S}^{\text{II}}\text{-OH}$ [6], $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}$ [9], $\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}$ и $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$ [12], $\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}$ [14], OH [15], $\text{C}(\text{O})\text{H}$ [16] и $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ [17]. Проведённое исследование позволило определить индуктивное влияние заместителей, построить качественную шкалу электроотрицательностей $\chi(R)$ с включением кислород-, фтор- и серосодержащих групп. Для этой цели подобраны структуры с алкильным заместителем, содержащим «стандартные» CH_2 (цепь из восьми CH_2 групп, в электронных параметрах которых не наблюдается заметного влияния со стороны концевых фрагментов R) и исключаящим взаимовлияние концевых фрагментов.

3. Методика расчёта. Оптимизация геометрий молекул n -C₉H₁₉-X, где X = F, C(S^{II})OH, C(O)S^{II}H, S^{VI}(O)CH, C=S^{IV}-OH, S^{II}H и CH=S^{IV}H₂, проведена в программе GAUSSIAN 03 с помощью метода B3LYP/6-311++g(3df,3pd) 6d 10f [26], также использованного в работах [6, 9, 12 и 14-17]. Применение данного метода к расчёту параметров равновесных состояний соединений обосновано в [13].

Энергия $E(\Omega)$, объёмы $V(\Omega)$ и заряды $q(\Omega)$ «топологических атомов» Ω вычислены численным интегрированием в пределах межатомных поверхностей и изоповерхности электронной плотности 0,001 а.е. с помощью программы AIMALL [27] в рамках QTAIM [2]. Параметры функциональных групп $q(R)$, $E(R)$ и $V(R)$ получены суммированием соответствующих характеристик Ω и представлены в таблицах 1-3. Погрешность расчёта $q(R)$ и $E(R)$ составляла не более 0,001 а.е. и для $q(V)$ не более 0,1 Å³ (1 а.е. заряда = $1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл, 1 а.е. энергии = 2625,5 кДж/моль).

Качественное определение χ групп R в молекулах проводилось посредством сравнения зарядов $q(R)$. Для каждого соединения построена индивидуальная шкала $\chi(R)$. Общая шкала $\chi(R)$ исследованных структур составлена на основе сопоставления $q(R)$ функциональных групп с зарядом невозмущённой CH₂ ($q(\text{CH}_2) = 0$ а.е.).

4. Результаты и их обсуждение. Полученные характеристики распределения групповых зарядов в молекулах: C₉H₁₉C(O)SH, C₉H₁₉C(S)OH, C₉H₁₉S^{VI}(O)CH, C₉H₁₉CS^{IV}OH, C₉H₁₉CHS^{IV}O, C₉H₁₉CS^{VI}HO, C₉H₁₉SH, C₉H₁₉CHS^{IV}H₂, C₉H₁₉O-S^{II}-OH, C₉H₁₉S^{IV}(O)OH, C₉H₁₉S^{VI}(O)(O)H, C₉H₁₉F, C₉H₁₉C(O)H, C₉H₁₉OH и C₉H₁₉C(O)OH [табл. 1] позволили выявить переносимые фрагменты R . Величина заряда группы CH₂ зависит от её положения в алкильной цепи по отношению к другим заместителям. Как видно из табл. 1, за исключением C₉H₁₉-CH=S^{IV}H₂, наблюдается отклонение $q(\text{CH}_2)$ от нуля на первом от CH₃ метиле и на четырёх CH₂, ближайших к фрагментам F, C(S^{II})OH, C(O)S^{II}H, S^{VI}(O)CH, C=S^{IV}-OH, C≡S^{VI}H=O, CH=S^{IV}=O, O-S^{II}-OH, S^{IV}(O)OH, S^{VI}(O)(O)H, S^{II}H, C(O)H и C(O)OH, OH. Такое изменение происходит под индуктивным влиянием групп, обладающих большей электроотрицательностью по сравнению с CH₂. Следовательно, I -эффект концевых заместителей распространяется на четыре, а в C₉H₁₉CH=S^{IV}H₂ на две CH₂. В большинстве молекул (табл. 1) обнаружено увеличение заряда четвёртой CH₂ от X (CH₂) по сравнению с третьей CH₂ (CH₂). Исключения составляют C₉H₁₉S^{VI}(O)CH, C₉H₁₉CHS^{IV}O и C₉H₁₉SH, где наблюдается их равенство.

Таблица 1.

Заряды групп $q(R)$ в $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-X}$, где $X = \text{F, C(S}^{\text{II}}\text{)OH, C(O)S}^{\text{II}}\text{H, S}^{\text{VI}}\text{(O)CH, C=S}^{\text{IV}}\text{-OH, C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O, CH=S}^{\text{IV}}\text{=O, O-S}^{\text{II}}\text{-OH, S}^{\text{IV}}\text{(O)OH, S}^{\text{VI}}\text{(O)(O)H, S}^{\text{II}}\text{H, C(O)H, C(O)OH, OH}$ и $\text{CH=S}^{\text{IV}}\text{H}_2$, в а.е.

Заряды групп $q(R)$ в $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-X}$, где $X = \text{F, C(S}^{\text{II}}\text{)OH, C(O)S}^{\text{II}}\text{H, S}^{\text{VI}}\text{(O)CH, C=S}^{\text{IV}}\text{-OH, C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O, CH=S}^{\text{IV}}\text{=O, O-S}^{\text{II}}\text{-OH, S}^{\text{IV}}\text{(O)OH, S}^{\text{VI}}\text{(O)(O)H, S}^{\text{II}}\text{H, C(O)H, C(O)OH, OH}$ и $\text{CH=S}^{\text{IV}}\text{H}_2$, в а.е.

CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	$q(X)$	X
-0,014	0,016	0,002	0,003	0,003	0,012	0,006	0,051	0,585	-0,663		F
-0,014	0,016	0,000	0,003	0,000	0,012	-0,003	0,069	0,052	-0,137		C(S)OH
-0,014	0,016	0,001	0,003	0,001	0,011	0,001	0,067	0,065	-0,151		C(O)SH
-0,012	0,017	0,002	0,005	0,005	0,016	0,015	0,086	0,027	-0,163		S(O)CH
-0,014	0,016	0,002	0,002	0,003	0,006	0,003	0,012	0,140	-0,168		C=S-OH
-0,012	0,016	0,001	0,003	0,001	0,009	0,004	0,051	0,093	-0,167		C≡SH=O
-0,013	0,017	0,002	0,003	0,003	0,009	0,009	0,030	0,097	-0,155		CH=S=O
-0,014	0,016	0,001	0,002	0,002	0,011	0,004	0,052	0,497	-0,570		O-S-OH
-0,013	0,016	0,002	0,002	0,005	0,008	0,016	0,051	-0,020	-0,067		S(O)OH
-0,012	0,017	0,003	0,004	0,006	0,013	0,019	0,064	-0,012	-0,102		S(O)(O)H
-0,016	0,015	0,000	-0,001	0,000	0,000	-0,002	0,005	0,039	-0,040		CH=SH ₂
-0,014	0,016	0,001	0,002	0,002	0,008	0,008	0,043	-0,006	-0,061		SH
-0,014	0,016	0,001	0,003	0,001	0,009	0,001	0,059	0,030	-0,103		C(O)H
-0,015	0,016	0,000	0,001	0,000	0,008	0,000	0,047	0,492	-0,551		OH
-0,014	0,016	-0,001	0,001	0,000	0,008	0,001	0,063	0,090	-0,168		C(O)OH

В цепях n -алканов такого воздействия на CH_2 не отмечено, поэтому его можно отнести к влиянию X . При этом, это явление нельзя рассматривать, как действие вдоль углеводородной цепи. Таким образом изменение свойств четвертой от X группы CH_2 , по-видимому, есть проявление стерического воздействия X . Но, как отмечено выше, в соединениях $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CH=S}^{\text{IV}}\text{H}_2$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{S}^{\text{IV}}\text{(O)OH}$ и $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{S}^{\text{VI}}\text{(O)(O)H}$ таких изменений не прослеживается.

Несмотря на то, что угасание индуктивного влияния концевых X вдоль алкильной цепи происходит постепенно, в молекулах $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-X}$, где $X = \text{-C(S}^{\text{II}}\text{)OH, -C(O)S}^{\text{II}}\text{H, -S}^{\text{VI}}\text{(O)CH, -S}^{\text{IV}}\text{(O)OH, -S}^{\text{VI}}\text{(O)(O)H, -S}^{\text{II}}\text{H}$ и -C(O)H на первой от X группе CH_2 наблюдается уменьшение значения q по сравнению со второй (табл. 1). Это явление вызвано «перетеканием»

$\rho(r)$ от второй группы CH_2 и/или атома S и увеличением $\rho(r)$ в области кратной связи X.

Найденные в ходе квантово-химических расчётов E_{total} зависят от выбранного базиса и метода. Также значительное влияние на абсолютные значения полной энергии имеет погрешность вириального коэффициента (отклонение от 2), поэтому E_{total} в таблице 2 указаны с тремя цифрами после запятой.

В $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-F}$ и $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-C(O)OH}$ энергия $E(\text{CH}_3)$ составляет -39,906 а.е., а E «невозмущённых» групп CH_2 за вычетом четырех близлежащих к F и C(O)OH (табл.2) равны -39,306 а.е.. В $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C(O)H}$ и $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-OH}$ E групп CH_3 имеет одинаковое значение -39,916 а.е., «стандартные» величины $E(\text{CH}_2) = -39,315$ а.е. В $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-OH}$ отличие $E(\text{CH}_2)$ от «стандартной» характеристики наблюдается только на первой CH_2 от OH фрагмента.

Величина подверженных I-эффекту $E(\text{CH}_2)$ значительно выше, чем E «стандартных» CH_2 . Исключением являются $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{F}$ и $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C(O)H}$, обладающие более низкими по сравнению с "переносимым" значениями E для групп CH_2 , находящихся под влиянием гетероатомного фрагмента. Это явление позволяет определить такие CH_2 в цепи, для которых наиболее вероятны реакции алкилирования.

Энергия $E(R)$ концевых заместителей (последний столбец таблицы 2) зависит от их состава. Величины E у CSON изменяются от -513,020 а.е. для C(O)SH до -512,893 а.е. для S(O)CH; в SO_2H группах полная энергия принимает значения от -550,370 а.е. (O-S-OH) до -550,100 а.е. (S(O)(O)H). Для тиолового заместителя $E(=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2) = -400,206$ а.е., что на 0,524 а.е. ниже значения электронной энергии тиольной группы SH (табл. 2). Таким образом, в зависимости от атомов, составляющих X, соотношение их $E(X)$ выглядит следующим образом: $E(\text{SH}) > E(\text{CSON}) > E(\text{SO}_2\text{H})$. При сравнении E фрагментов C(O)H, C(O)OH, F и OH с энергетическими характеристиками SH, CSON и SO_2H отмечается такая зависимость их энергий: $E(\text{OH}) > E(\text{F}) > E(\text{C(O)H}) > E(\text{C(O)OH}) > E(\text{SH}) > E(\text{CSON}) > E(\text{SO}_2\text{H})$. Следовательно, на значение $E(R)$ заместителя влияет не количественный, а качественный состав атомов. Сравнение $V(R)$ в исследуемых соединениях (табл. 3) показало равенство объёмов групп в заместителе $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_6$, что позволило выделить «переносимые» параметры для CH_3 и CH_2 ($V(\text{CH}_3) = 33,1 \text{ \AA}^3$, $V(\text{CH}_2) = 23,4 \text{ \AA}^3$). При этом наблюдается небольшое увеличение объёма групп CH_2 , подверженных индуктивному влиянию CH_3 . I-эффект гетероатомных фрагментов $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SH}$ и $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$ приводит к незначительным изменениям

объемов соседних метиленов, а в $C_9H_{19}C\equiv S^{IV}-OH$ он заметен только на одной ближайшей группе CH_2 . В остальных случаях влияние концевого заместителя характеризуется понижением объёмов двух ближайших CH_2 (табл. 3).

Таблица 2.

Энергия групп $-E(R)$ в $CH_3-(CH_2)_8-X$, где $X = F, C(S^{II})OH, C(O)S^{II}H, S^{VI}(O)CH, C=S^{IV}-OH, C\equiv S^{VI}H=O, CH=S^{IV}=O, O-S^{II}-OH, S^{IV}(O)OH, S^{VI}(O)(O)H, S^{II}H, C(O)H, C(O)OH, OH$ и $CH=S^{IV}H_2$, в а.е.

CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	$E(X)$	X
39,907	39,291	39,308	39,306	39,307	39,303	39,301	39,310	38,980	100,422	F
39,842	39,227	39,243	39,242	39,242	39,239	39,243	39,225	39,239	513,004	$C(S)OH$
39,842	39,227	39,243	39,242	39,242	39,240	39,241	39,223	39,241	513,020	$C(O)SH$
39,842	39,227	39,243	39,242	39,241	39,238	39,237	39,216	39,235	512,893	$S(O)CH$
39,842	39,227	39,243	39,242	39,242	39,240	39,242	39,247	39,165	512,972	$C=S-OH$
39,842	39,228	39,242	39,243	39,243	39,240	39,242	39,226	39,179	512,924	$C\equiv SH=O$
39,842	39,227	39,244	39,242	39,242	39,240	39,241	39,235	39,195	513,006	$CH=S=O$
39,840	39,225	39,241	39,240	39,240	39,237	39,236	39,243	38,987	550,370	$O-S-OH$
39,840	39,225	39,241	39,240	39,239	39,239	39,235	39,223	39,278	550,110	$S(O)OH$
39,840	39,226	39,242	39,240	39,240	39,238	39,234	39,219	39,280	550,100	$S(O)(O)H$
39,845	39,230	39,246	39,245	39,245	39,245	39,245	39,247	39,204	438,852	$CH=SH_2$
39,840	39,225	39,241	39,240	39,239	39,238	39,237	39,227	39,212	399,682	SH
39,915	39,299	39,315	39,314	39,314	39,312	39,313	39,295	39,326	114,119	$C(O)H$
39,917	39,301	39,317	39,316	39,316	39,313	39,313	39,317	39,031	76,263	OH
39,905	39,289	39,305	39,304	39,304	39,302	39,303	39,286	39,291	189,521	$C(O)OH$

Построение качественной шкалы электроотрицательностей исследуемых молекул на основании сопоставления $q(R)$ происходило в два этапа. На первом: для всех R каждого соединения определялась разница зарядов между $q(CH_2)$, $q(CH_3)$ и $q(X)$, и вводилась реперная группа (R_k). В качестве R_k бралась группа с наименьшим значением $q(R)$ (табл. 1) и, соответственно, наибольшей $\chi(R)$. Таким образом, были получены индивидуальные шкалы $\chi(R)$ для всех $C_9H_{19}X$, выражаемые в виде общего неравенства

$$\chi(CH_2) < \chi(CH_3) < \chi[X]. \quad (2)$$

Для каждого соотношения (2) были высчитаны модули разности зарядов ($|\Delta q|$) между группами; и значение $|\Delta q|$ было принято за расстояние от R_k до R на шкале электроотрицательностей (в

«эффективных» зарядовых единицах). Чем меньше $|\Delta q|$, тем ближе R к R_k и наоборот.

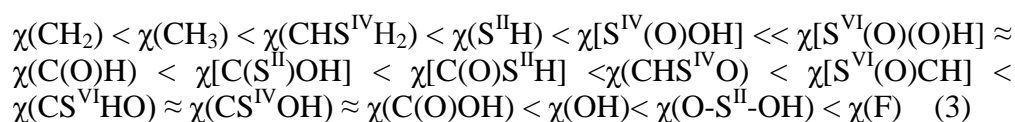
Таблица 3.

Объёмы групп $V(R)$ для $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-X}$, где $X = \text{F}, \text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}, \text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}, \text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}, \text{C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}, \text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}, \text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}, \text{O}-\text{S}^{\text{II}}\text{-OH}, \text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}, \text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}, \text{S}^{\text{II}}\text{H}, \text{C}(\text{O})\text{H}, \text{C}(\text{O})\text{OH}, \text{OH}$ и $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$, в Å^3 .

CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	V(X)	X
33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	23,1	22,0	16,7	F
33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,4	23,5	22,7	23,0	65,3	C(S)OH
33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,4	23,5	22,7	23,0	65,5	C(O)SH
33,1	23,6	23,5	23,4	23,4	23,3	23,4	22,6	23,1	64,5	S(O)CH
33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,3	22,9	65,6	C=S-OH
33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	23,2	23,2	64,2	C≡SH=O
33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	22,9	23,0	63,0	CH=S=O
33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,4	23,5	22,9	21,9	62,6	O-S-OH
33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	22,9	22,9	59,1	S(O)OH
33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	22,8	23,0	57,1	S(O)(O)H
33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,2	23,5	62,4	CH=SH ₂
33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	23,2	23,5	39,5	SH
33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,4	23,5	22,9	23,6	36,2	C(O)H
33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,4	23,5	23,1	22,5	22,2	OH
33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,4	23,5	22,8	23,0	47,1	C(O)OH

На втором этапе объединение индивидуальных $\chi(R)$ в общую шкалу проводилось относительно «невозмущённой» группы CH₂. Положение «стандартной» CH₂ и «переносимой» CH₃ на итоговой $\chi(R)$ считалось одинаковым. Значения $|\Delta q|$ между величиной концевых фрагментов R_k и «невозмущённой» CH₂ [табл. 1] соответствуют месту всех R_k относительно CH₂ на общей $\chi(R)$. Например, для O-S^{II}-OH $|\Delta q| = 0,570$ а.е., а для F $|\Delta q| = 0,663$ а.е., следовательно, на шкале $\chi(R)$ F будет находиться левее O-S^{II}-OH.

Исходя из проведенных сопоставлений $|\Delta q|$ общая шкала $\chi(R)$ исследованных молекул имеет вид:



5. Заключение. Изучено электронное строение и найдены заряд, энергия и объём функциональных групп в $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-X$, где $X = \text{F}$, $\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}$, $\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}$, $\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}-\text{OH}$, $\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}$, $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$, $\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{OH}$, $\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}$, $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}$, $\text{S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{C}(\text{O})\text{H}$, $\text{C}(\text{O})\text{OH}$, OH и $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$, и определены параметры их переносимости. Показано, что индуктивное влияние гетероатомных заместителей в большинстве случаев распространяется на четыре ближайшие группы CH_2 вдоль углеродной цепи. Стерический эффект концевой фрагмента отмечен на четвертой CH_2 от X . Построена качественная шкала $\chi(R)$ для $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{CSOH}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{CSH}_3$ и $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{SO}_2\text{H}$: $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}(\text{O})\text{SH}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}(\text{S})\text{OH}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CS}^{\text{IV}}\text{OH}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CHS}^{\text{IV}}\text{O}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CS}^{\text{VI}}\text{HO}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SH}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CHS}^{\text{IV}}\text{H}_2$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{OH}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{F}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}(\text{O})\text{H}$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$ и $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}(\text{O})\text{OH}$. Сравнения $\chi(R)$ и $q(R)$ выявили группы, обладающие наибольшей электроотрицательностью: OH , $\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{OH}$ и F .

*Работа частично поддержана грантом РФФИ
(проект 14-03-97502)*

Список литературы

1. Хельтье Х.-Д., Зиппль В., Роньян Д., Фолкерс Г., Компьютерное моделирование: теория и практика. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2010. 318 с.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 532 с.
3. Паулинг Л. (Полинг) Природа химической связи, М., Л., 1947. 440 с.
4. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Наука. 1987. 326 с.
5. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. /Сравнение электроотрицательностей групп некоторых органических и неорганических молекул //ЖПХ. 2011. Т. 84(9), С. 1578-1580.
6. Русакова Н.П., Туровцев В.В. и Орлов Ю.Д. /Сравнительный анализ электронного строения и электроотрицательности групп неразветвлённых простых эфиров сульфоксильной кислоты //ЖСХ. 2015. Т. 56, № 1. С. 29-33.
7. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. /Электронное строение *n*-мононитроалкильных радикалов // Химическая Физика, 2014, Т. 33, № 1, С.3–9.

8. Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Туровцев Р.В., Орлов Ю.Д. /Распределение электронной плотности в *n*-мононитроалканах //Журнал Физической Химии, 2012. Т. 86, № 7. С. 1188–1193.
9. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. /Квантово-химическое исследование электронного и конформационного строения моноалкилсульфонов //Вестник Казанского технологического университета . 2014. Т. 17. № 23. С.28-31.
10. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. / Электроотрицательность групп серосодержащих изомеров CSOH_2 и CSOH //Вестник Новгородского государственного университета. Серия «Физико-математические науки». 73/2013. Т. 2, С. 110-113.
11. Русакова Н.П., Котомкин А.В., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. / Квантовомеханическое изучение электронных эффектов в молекулах фторалканов //Вестник Тверского государственного университета. Серия: химия. 2014. № 1. С. 69-74.
12. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. / Изучение электронного строения молекул гомологических рядов тиоальдегидоксида и метилидинсульфонгидрида //Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2013. №16. С.170-179.
13. Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. / Зависимость расчетных значений длин связей от метода расчета и базиса //Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 3 (I). С. 758-760.
14. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. /Анализ электронного строения и электроотрицательность групп сульфоновых кислот //Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2013. №16. С. 180-190.
15. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. / Изучение электронного строения *транс*- и *гош*- изомеров спиртов в рамках квантовой теории атомов в молекуле. //Вестник Тверского государственного университета. Серия: физика. 2012, вып. 16, С. 73 – 79.
16. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю. Д. / Квантово-механическое исследование электронного строения неразветвленных альдегидов //Вестник Тверского государственного университета. Серия: химия. 2011, №25, вып. 11. С. 27-31.
17. Чернова Е.М., Взаимосвязь электронного строения и энтальпийных свойств кислородсодержащих органических радикалов. Дисс. на соискание ученой степени к-та физ.-мат. наук /Тверской государственный университет. Тверь, 2011. 118 с.
18. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. /Сравнение электроотрицательностей групп гомологических рядов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{SOH}$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{SH}$ //Вестник Тверского

Государственного Университета. Серия: химия, Тверь: ТвГУ, 2010, № 13, вып. 10. С. 4-8.

19. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. / Исследование электронных параметров и электроотрицательностей групп радикалов монофтормалканов $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-C}^*\text{HF}$ //Вестник Тверского государственного университета. Серия: химия. 2014. № 2. С. 76-81.

20. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Орлов Ю.Д. / Изучение электронного строения карбоксильных радикалов в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» //Вестник Тверского государственного университета. Серия: химия. 2014. № 2. С. 63-69.

21. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. /Квантово-механическое исследование электронного строения *n*-алкенов в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» //Вестник Тверского государственного университета. Серия: химия. 2014. № 2. С. 70-75.

22. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. /Исследование электронного строения органических свободных радикалов $\text{C}^*\text{H}_2\text{(CH}_2\text{)}_n\text{C(O)H}$ в рамках квантовой теории атомов в молекулах. //Вестник Тверского государственного университета. Серия: химия. 2014. № 1. С. 75-81.

23. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. /Исследование электронного строения органических свободных радикалов в рамках квантовой теории атомов в молекуле. Ацил-радикалы //Вестник Тверского государственного университета. Серия: химия. 2013, № 29, вып. 15. С.87-95.

24. Ситников В.Н., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. /Исследование электронного строения органических соединений в рамках квантовой теории атомов в молекуле. *n*-алкины //Вестник Тверского государственного университета. Серия: химия. 2013, № 29, вып. 15. С. 95-100.

25. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. /Исследование электронного строения органических свободных радикалов в рамках квантовой теории атомов в молекуле. Алкокси-радикалы. //Вестник Тверского государственного университета. Серия: химия. 2012, № 28, вып. 14. С. 126 – 132.

26. Frisch M.J., Trucks G.W. et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.

27. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2010 (<http://aim.tkgristmill.com>).

STUDING OF THE ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION OF *n*-NONANE WITH FLUORO-, SULFUR- AND OXYGEN- CONTAINING SUBSTITUENTS

Rusakova N.P.¹, Turovtsev V.V.², Orlov Yu.D.¹, Chernova E.M.¹, Kotomkin V.A.¹

¹*Tver State University, Tver*

²*Tver State Medical Academy, Tver*

The equilibrium geometry of *n*-nonane containing the fluorine, sulfur and oxygen functional groups ($C_9H_{19}-X$, where $X = S^{VI}(O)(O)H$, F , $S^{II}H$, $S^{VI}(O)CH_3$, $O-S^{II}-OH$, $C=S^{IV}-OH$, $C(S^{II})OH$, $CH=S^{IV}=O$, $C(O)S^{II}H$ and $CH=S^{IV}H_2$) was determined by DFT method B3LYP with a basis set 6-311++G(3df, 3pd) 6d 10f. The charges, energy and volumes of all groups were calculated with the aid of "quantum theory of atoms in molecules" (QTAIM). Comparison of the received data and for $C_9H_{19}-C\equiv S^{VI}H=O$, $C_9H_{19}-CH=S^{IV}=O$, $C_9H_{19}-S^{IV}(O)OH$, $C_9H_{19}-OH$, $C_9H_{19}-C(O)H$ and $C_9H_{19}-C(O)OH$ was carried out. Non-valence intramolecular interactions were discussed. The qualitative scale of the group electronegativities was compiled.

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

Об авторах:

РУСАКОВА Наталья Петровна заведующая базовой учебной лабораторией общей физики Тверского государственного университета.

Rusakova N. P. Tver state university

email: d002186@tversu.ru, a002186@mail.ru

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной медицинской академии Росздрава РФ.

Turovtsev V. V. Tver state medical academy

email: turtsma@tversu.ru

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Тверского госуниверситета.

Orlov. Yu. D. Tver state university

email: Yurij.Orlov@tversu.ru

КОТОМКИН Алексей Викторович ведущий инженер-лаборант кафедры общей физики Тверского государственного университета.

Kotomkin A. V. Tver state university

e-mail: prospectpobedy@mail.ru

ЧЕРНОВА Елена Михайловна, кандидат физико-математических наук, ведущий инженер-лаборант кафедры общей физики Тверского государственного университета. Chernova E. M. Tver state university

e-mail: chernova_elenam@mail.ru