

СЕРСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ НА ОСНОВЕ БЕНЗОЛА И ГЕКСАНА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ

Н.П. Русакова, Г.А. Курочкин, Ю.И. Софронова, В.В. Туровцев

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Изучено распределение электронной плотности 14 циклических соединений и одного нециклического. Проведен анализ зарядов и объемов групп, найдены группы доноры и акцепторы электронной плотности. Рассмотрено изменение электронной плотности серосодержащих групп под влиянием окружения.

Ключевые слова: *квантовая теория атомов в молекулах, электронная плотность, внутримолекулярные слабые взаимодействия, заряд групп, объем групп, бензол, циклогексан, гетероциклы.*

Высокая химическая активность таких известных структур, как тиофен, тиофан, бензол, циклогексан и гетероциклов на их основе, определила широту использования этих веществ в химической промышленности и при производстве лекарственного сырья. Бензол и циклогексан применяются уже несколько сотен лет, тогда как тиофен и тиофан взяты на вооружение химиками с середины прошлого века. Их термодинамические и реакционные свойства входят в различные химические базы данных [1], и на современном этапе изучение свойств этих веществ носит уточняющий характер [2-5]. Самым последним из серосодержащих гетероциклов на основе циклогексана был открыт 1,2,3,4-тетратиан, его идентичность была подтверждена уже в этом тысячелетии в работе [6].

Несмотря на достаточную изученность и указания на связь свойств этих веществ с распределением электронной плотности [7-9], данные по электронному строению в публикациях не приводятся, а само существование некоторых гетероциклов находится под вопросом и носит чисто теоретический характер. Авторы работы [10] отмечают существование иленовой структуры соединения серы с углеродом $>S=C<$; известен стабильный ароматический катион тиопирилий (C_5SH_5); есть предположения, что серосодержащие гетероциклы C_5SH_6 , $C_4S_2H_6$, $C_3S_3H_6$, C_5SH_{12} , и $C_4S_2H_{12}$ могут являться короткоживущими интермедиатами.

В представленной работе изучение электронного строения в рамках квантовой теории атомов в молекулах [11] проведено для бензола (C_6H_6), гексана (C_6H_{12}) и гетероциклов, содержащих атомы серы C_5SH_6 , $C_4S_2H_6$, $C_3S_3H_6$, C_5SH_{12} , $C_4S_2H_{12}$, в том числе тиофена C_4SH_4 , 1,2,3,4-тетратиана $C_2S_4H_4$ и тиофана C_4SH_8 (Рис. 1, 2). Равновесные конформации изучаемых структур (Рис. 1, 2), групповые заряды и объемы были найдены согласно методикам, зарекомендовавшим себя в работах [9, 12-27] с помощью программ Gaussian 03 [28] и AIMALL[29].

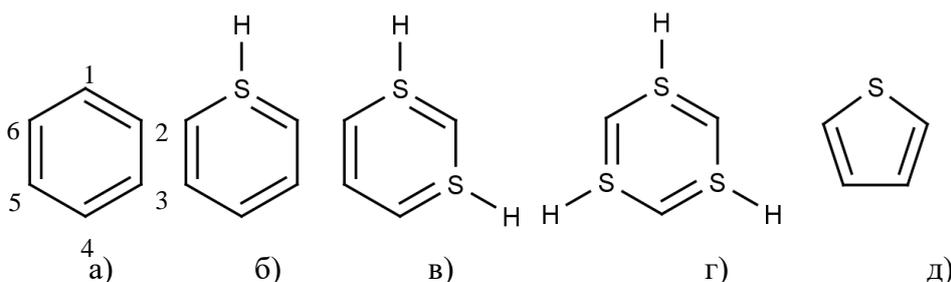


Рис. 1. Молекулы а) бензола (C_6H_6), шестичленные гетероциклы с атомами серы б) C_5SH_6 , в) $C_4S_2H_6$, г) $C_3S_3H_6$ и д) тиофен (C_4SH_4); цифрами на структуре бензола показано положение SH и SH групп

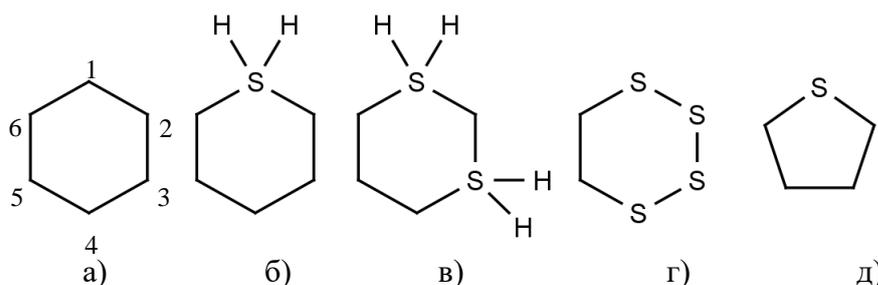


Рис. 2. Молекулы а) гексана (C_6H_{12}), шестичленные гетероциклы с атомами серы б) C_5SH_{12} , в) $C_4S_2H_{12}$, г) 1,2,3,4-тетратиан ($C_2S_4H_4$) и д) тиофан (C_4SH_8); цифрами на структуре гексана показано положение CH_2 SH_2 и S групп

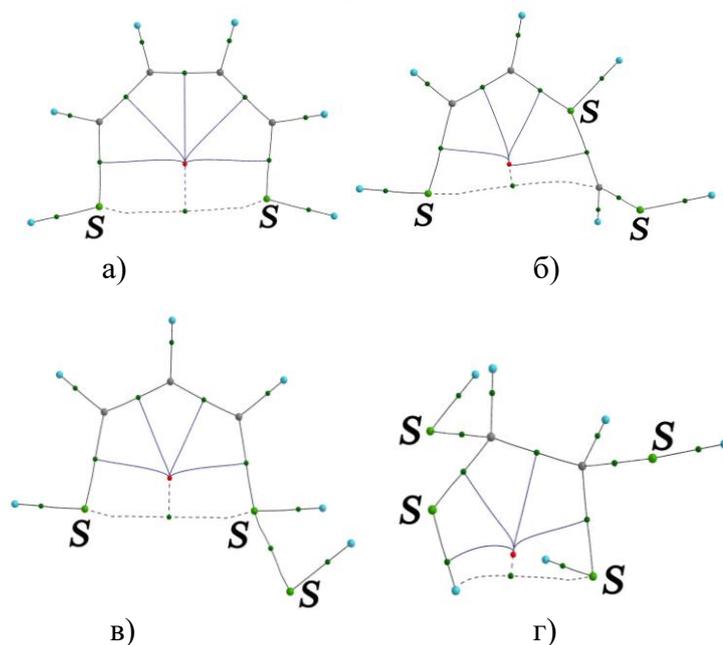
В рамках конформационного анализа на основе бензола было сгенерировано 11 серосодержащих гетероциклов (с SH) и столько же на основе циклогексана (с SH_2):

- 1 структура – с одной SH;
- 1 структура – с одной SH_2 ;
- 3 молекулы - с двумя SH в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях;
- 3 молекулы - с SH_2 в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях;
- 3 соединения - с тремя SH, расположенными как рядом- 1, 2, 3, так и в позициях: 1, 3, 5 и 1, 3, 4 (и столько же с SH_2);

→ 3 гетероцикла – с четырьмя SH, в положении 1, 3, 4, 5, две напротив двух -1,2,4,5, и друг за другом 1, 2, 3, 4 (и столько же с SH₂).

→ 1 кольцо с пятью SH (и столько же с SH₂).

Последовавший квантово-химический расчет указал на возможность существования в виде циклов пяти молекул: C₅SH₆, C₄S₂H₆, C₃S₃H₆, C₅SH₁₂ и C₄S₂H₁₂ (Рис. 1, 2). В четырех случаях оптимизация привела к сильному изменению геометрии исходных структур, разрыву ароматического кольца и формированию внутримолекулярных слабых взаимодействий (ВМСВ). Так ВМСВ типа S...S наблюдается в C₄S₂H₆ (моделировалось *орто*-положение групп SH) и C₃S₃H₆ (группы SH в модели располагались последовательно) (Рис. 3 а, в), S...C в C₃S₃H₆, с гетероатомами в положениях 1, 3, 4 (Рис. 3 б) и S...H в C₂S₄H₆ 4 (Рис. 3 г), где четыре SH группы находились в парных позициях по отношению друг к другу 1, 2, 4, 5.



Р и с . 3 . Формирование разных типов внутримолекулярных слабых взаимодействий показано пунктиром в а) S...S в орто-C₄S₂H₆, б) S...C в 1, 3, 4 - C₃S₃H₆, в) S...S в 1, 2, 3 - C₃S₃H₆ и г) S...H в 1, 2, 4, 5 - C₂S₄H₆

Поиск равновесного строения молекулы 1, 2 - C₂S₄H₁₂ привел к нециклической структуре с концевым положением серосодержащих групп SH₃ и SH (Рис. 4). Для остальных гипотетических структур оптимизация не дала единого молекулярного графа.

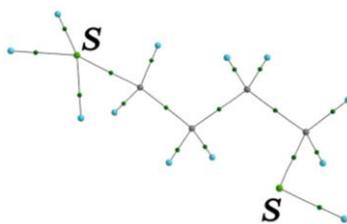


Рис. 4. Оптимизированная геометрия 1, 2 - C₂S₄H₁₂

Рассмотрение электронного строения бензола позволяет выделить электронные параметры стандартных или «невозмущенных» групп CH ($q(\text{CH}) = 0,000$ а.е. и $V(\text{CH}) = 19,87 \text{ \AA}^3$). Сравнение зарядов групп CH и SH в C₅SH₆, C₄S₂H₆ и C₃S₃H₆, а также CH и S в C₄SH₄ (Табл. 1) показывает, что SH и S являются донорами электронной плотности - увеличение $q(\text{SH})$ и $q(\text{S})$ по отношению к $q(\text{CH})$ говорит об оттоке электронной плотности с SH и S в сторону CH. Анализ $q(\text{SH})$ в C₅SH₆, C₄S₂H₆ и C₃S₃H₆ (Табл. 1) показывает отток $\rho(r)$ с группы SH, и наибольшая деформация $\rho(r)$ наблюдается в C₃S₃H₆, где находятся сразу три SH в положениях 1,3,5. В C₄S₂H₆ две SH находятся в позициях 1,3 кольца и, в силу симметрии молекулы, обладают одинаковым распределением $\rho(r)$. В C₃S₃H₆ электронные параметры двух SH равны, а у третьей SH сильно отличается: её $q(R)$ больше на 0,055 а.е. а объем меньше на 0,66 \AA^3 (Табл. 1 и 2).

Таблица 1
Заряды групп $q(R)$ бензола, гетероциклов с серой на его основе и тиафена, в а.е.

	C ₆ H ₆	C ₅ SH ₆	C ₄ S ₂ H ₆	C ₃ S ₃ H ₆	C ₄ SH ₄
Группа	–	SH	SH	SH	S
1CH	0,000	0,355	0,392	0,456	0,246
2CH	0,000	-0,187	-0,364	-0,444	-0,161
3CH	0,000	0,032	0,392	0,401	0,038
4CH	0,000	-0,044	-0,234	-0,369	0,038
5CH	0,000	0,032	0,047	0,401	-0,161
6CH	0,000	-0,187	-0,234	-0,445	–

Серым цветом выделены параметры серосодержащих групп

Распределение $\rho(r)$ нашло отражение в геометрии структур C₅SH₆, C₄S₂H₆ и C₃S₃H₆. Атом серы в C₅SH₆ приподнимается над плоскостью кольца на 36°, образуя двугранный угол HSCC 102,8°. В C₄S₂H₆ оба атома S находятся в плоскости цикла, над которым поднимается C, находящийся между двумя S. Структуры C₅SH₆ и C₄S₂H₆ обладают плоскостью симметрии. Молекула C₃S₃H₆ находится в конформации «ванна».

Электронные параметры СН существенно зависят от числа атомов серы (Табл. 2). Так, при значительном заряде $q(\text{CH}) = -0,161$ а.е. (в C_4SH_4 , Табл. 1) у нее меньше $V(\text{CH})$ по сравнению с похожими характеристиками СН в C_5SH_6 ($q(\text{CH}) = -0,044$ а.е., $V(\text{CH}) = 20,99 \text{ \AA}^3$, табл. 1, 2). Увеличение $V(\text{CH})$ по отношению к СН бензола связано с увеличением электронной плотности в бассейнах СН в C_5SH_6 , $\text{C}_4\text{S}_2\text{H}_6$, $\text{C}_3\text{S}_3\text{H}_6$, вследствие её оттока с SH, и наоборот, уменьшение $V(\text{CH})$ обусловлено перераспределением $\rho(r)$ на СН (табл. 2).

Таблица 2

Объемы групп $V(R)$ бензола, гетероциклов с серой на его основе и тиафена, в Å^3

	C_6H_6	C_5SH_6	$\text{C}_4\text{S}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{S}_3\text{H}_6$	C_4SH_4
Группа	–	SH	SH	SH	S
1СН	19,87	30,18	29,14	28,19	27,75
2СН	19,87	21,27	22,91	23,63	20,62
3СН	19,87	19,19	29,14	28,85	19,98
4СН	19,87	20,99	21,96	22,97	19,98
5СН	19,87	19,19	18,76	28,85	20,62
6СН	19,87	21,27	21,96	23,62	–

Серым цветом выделены параметры серосодержащих групп

Циклогексан так же, как и бензол, служит реперным соединением при изучении электронного строения групп в C_5SH_{12} , $\text{C}_4\text{S}_2\text{H}_{12}$, $\text{C}_2\text{S}_4\text{H}_4$ и C_4SH_8 . Параметры стандартной (невозмущенной) группы CH_2 в циклогексане есть $q(\text{CH}_2) = 0,000$ а.е. и $V(\text{CH}_2) = 23,68 \text{ \AA}^3$ (Табл. 3). Присутствие SH_2 в соединениях C_5SH_{12} , $\text{C}_4\text{S}_2\text{H}_{12}$ приводит к перераспределению $\rho(r)$ во всех CH_2 . В C_5SH_{12} группа SH_2 является донором $\rho(r)$ для ближайших CH_2 (Табл. 3). В $\text{C}_4\text{S}_2\text{H}_{12}$ ситуация аналогичная, но две группы SH_2 больше влияют на $\rho(r)$, чем одна в C_5SH_{12} , поэтому изменения зарядов на двух SH_2 и ближайших к ним CH_2 существеннее (Табл. 3).

Таблица 3

Заряды групп $q(R)$ циклогексана, его гетероциклов с серой, тетраиана и тиафена, в а.е.

	C_6H_{12}	C_5SH_{12}	$\text{C}_4\text{S}_2\text{H}_{12}$	$\text{C}_2\text{S}_4\text{H}_4$	C_4SH_8
Группы	–	SH_2	SH_2	S	S
1 CH_2	0,000	0,121	0,228	0,022	-0,064
2 CH_2	0,000	-0,074	-0,348	-0,070	-0,016
3 CH_2	0,000	0,026	0,137	-0,058	0,048
4 CH_2	0,000	0,013	-0,093	0,040	0,048
5 CH_2	0,000	0,019	0,054	0,022	-0,016
6 CH_2	0,000	-0,105	0,021	0,044	–

Серым цветом выделены параметры серосодержащих групп

Атомы S проявляют акцепторные свойства в тиофане и тетратиане. В C_4SH_8 атом S стягивает $\rho(r)$ с удаленных групп CH_2 , повышая их заряды на 0,048 а.е. по сравнению со стандартным значением (Табл. 3). Электронная плотность частично аккумулируется в бассейнах ближайших к S групп CH_2 , понижая их заряд. В тетратиане последовательность из четырех атомов серы приводит перекрыванию их воздействий. Обладая относительно большими по размеру бассейнами, атомы S, ближайшие к CH_2 , оказываются «зажатыми» с одной стороны группами CH_2 , с другой двумя другими атомами S. В результате их объем меньше, чем у соседних атомов серы (Табл. 4). Уменьшение объемов ближайших к CH_2 атомов S приводит к истощению $\rho(r)$ в их бассейнах, и, соответственно, к увеличению заряда (Табл. 3).

Таблица 4
Объемы групп $V(R)$ циклогексана, его гетероциклов с серой, тетратиана и тиофана, в Å^3

–	C_6H_{12}	C_5SH_{12}	$C_4S_2H_{12}$	$C_2S_4H_4$	C_4SH_8
Группы	–	SH ₂	SH ₂	S	S
1CH ₂	23,68	38,91	38,18	27,66	30,39
2CH ₂	23,68	23,86	26,42	29,56	23,80
3CH ₂	23,68	23,21	38,82	29,08	23,57
4CH ₂	23,68	23,65	23,70	27,40	23,57
5CH ₂	23,68	23,33	23,39	23,42	23,80
6CH ₂	23,69	24,20	22,61	22,92	–

Серым цветом выделены параметры серосодержащих групп

Объемы ближайших к SH₂ групп CH₂ (в C_5SH_{12} , $C_4S_2H_{12}$) увеличиваются за счет оттока $\rho(r)$ с серосодержащих фрагментов (Табл. 4). Незначительное изменение $V(4CH_2)$ в C_5SH_{12} и $V(4CH_2)$ в $C_4S_2H_{12}$ (Табл. 4) не может объяснить величину изменения их заряда (табл. 3). Соответственно в первом случае (C_5SH_{12}) можно говорить о разрежении $\rho(r)$ в бассейне группы, а во втором ($C_4S_2H_{12}$) о увеличении концентрации $\rho(r)$ в бассейне 4CH₂.

В данной работе изучено электронное строение бензола, циклогексана, их серосодержащих аналогов: C_5SH_6 , $C_4S_2H_6$, $C_3S_3H_6$, C_5SH_{12} , $C_4S_2H_{12}$, $C_2S_4H_4$, тиофана и тиофена. Группы SH и SH₂ в C_5SH_6 , $C_4S_2H_6$, $C_3S_3H_6$, C_5SH_{12} , $C_4S_2H_{12}$ являются донорами $\rho(r)$ для углеродных фрагментов. Деформация $\rho(r)$ атома S в $C_2S_4H_4$, тиофане и тиофене зависит от строения цикла, в тиофене S является донором электронной плотности, тогда как в тиофане и тетратиане S выступает акцептором $\rho(r)$.

Список литературы:

1. NIST: National Institute of Standards and Technology. Оф. сайт: <https://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/> (дата обращения 20.04.2020г).
2. Wang Y., Liu J., Li N., Shi G., Jiang G., Ma W. // *Microchem. J.*, 2005. V. 81, Issue 2. P.184-190.
3. Engel E., Ratel J. // *J. Chromatography A*. 2007. V. 1154. Issue 1-2, P. 331-341.
4. Miller K.E., Bruno T.J. // *J. Chromatography A*. 2003. V. 1007, Issue 1-2. P. 117-125.
5. DePuy C.H., Kass S.R., Bean G.P. // *J. Org. Chem.* 1988. V. 53, Issue 19. P. 4427.
6. Rochat S., de Saint Laumer J.Y., Chaintreau A. // *J. Chromatography A*. 2007. V. 1147, Issue 1. P. 85-94.
7. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И., Васильев Е.В. // *ЖСХ*. Т.48, №4. 2007. С. 650.
8. Беленький Л.И., Чувылкин Н.Д. // *Химия гетероциклических соединений*. 2011. № 1. С. 7 - 26.
9. 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.
10. Лакеев С.Н., Майданова И.О., Галин Ф.З., Толстиков Г.А. // *Успехи химии*. 2001. Т. 70, № 8. С. 744-762.
11. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 528 с.
12. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *ЖСХ*. 2015. Т. 56. № 1. С. 29-33.
13. 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.
14. 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.
15. Русакова Н.П., Базулев А.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*. 2019. № 2 (36). С. 46-55.
16. 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.
17. Русакова Н.П., Котомкин А.В., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*. 2014. № 1. С. 69-74.
18. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*. 2013. № 16. С. 170-179.
19. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*. 2013. № 16. С. 180-190.

20. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2010. № 10. С. 4-8.
21. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестн. Казанск. технолог. ун-та. 2014. Т. 17. № 24. С. 26-28.
22. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестн. Казанск. технолог. ун-та. 2015. Т. 18. № 13. С. 23-25.
23. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестн. Казанск. технолог. ун-та. 2014. Т. 17. № 23. С. 28-31.
24. Русакова Н.П., Орлов Ю.Д., Туровцев В.В. // Вестн. НовГУ им. Ярослава Мудрого. 2013. № 73-2. С. 110-113.
25. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2015. № 3. С. 55-61.
26. 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.
27. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестн. НовГУ им. Ярослава Мудрого. 2015. № 6 (89). С. 53-57.
28. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Pople et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1, SMP). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2007.
29. Todd A. Keith. AIMAll (Version 11.09.18, Professional). 2011. (<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

Курочкин Георгий Александрович – студент четвертого курса ТвГУ кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: garinchik@yandex.ru

Софронова Юлия Ивановна – аспирант второго года ТвГУ кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: djulia.sofronova@yandex.ru

Туровцев Владимир Владимирович – доктор физико-математических наук, доцент, научный сотрудник кафедры общей физики Тверского государственного университета, e-mail: turtsma@mail.ru

**SULFUR-CONTAINING HETEROCYCLES OF BENZENE AND HEXANE
IN THE QUANTUM THEORY OF ATOMS IN MOLECULES**

N.P. Rusakova, G.A. Kurochkin, Yu.I. Sofronova, V.V. Turovtsev

Tver State University

The electron density distribution of 14 cyclic compounds and one non-cyclic compound was studied. The group charges and group volumes were analyzed, and the electron density donor and acceptor groups were found. Changes in the electronic density of sulfur-containing groups under the influence of the environment are considered.

Keywords: *quantum theory of atoms in molecules, electron density, intramolecular weak interactions, group charge, group volume, benzene, cyclohexane, heterocycles*