

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 530.145

ИЗУЧЕНИЕ ИЗОМЕРИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов, Н.П. Русакова

Тверской государственный университет,
кафедра общей физики

Используя метод DFT B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd) [6] определили геометрию, колебательные частоты, полную энергию H_2SO_2 , CSH_4 , CSOH_2 . Показано существование структурных изомеров и радикалов, данных соединений.

Серосодержащие молекулы и радикалы являются важным классом органических веществ, используемых в промышленности, фармации, сельском хозяйстве. Так меркаптаны (RCSH) используют в качестве катализаторов при вулканизации и пластикации каучуков, в синтезе инсектицидов и лекарственных препаратов (метионина, сульфонала). Благодаря своему неприятному запаху, в очень маленьких количествах RCSH используются как добавка к различным не имеющим запаха газам. В природе RCSH находятся в продуктах гниения белков. RCSH обладают слабыми кислотными свойствами и легко окисляются до дисульфидов (RSSR) и сульфоновых кислот (RSO_3H). Валентность серы в метантиоловой (HC(O)SH) и метантионовой (HC(S)OH) кислотах равна II, а в сульфиновой кислоте (H_2SO_2) сера приобретает валентность VI. Серосодержащие соединения с брутто-формулами H_2SO_2 , CSH_4 , CSOH_2 (рис. 1–3), а так же их радикалы, могут иметь несколько структурных изомеров.

Целью данной работы является:

1. Нахождение всех возможных конформеров H_2SO_2 , CSH_4 , CSOH_2 .
2. Определение их геометрических параметров и колебательных спектров.

Все расчеты проведены с помощью пакета программ GAUSSIAN 98 [6] методом гибридного функционала плотности B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd). Были найдены равновесные геометрии соединений CSH_4 , H_2SO_2 и CSOH_2 , (табл. 1–3), частоты колебаний и полные энергии молекул и радикалов (табл. 4–6). Расчет, выполненный для молекулы $\text{CH}_3\text{-SH}$ [2; 5] и её радикала $\text{CH}_3\text{-S}^\bullet$ [5], а так же для HOSO^\bullet [4; 7], CH(S)OH [1–3] показал практически полное совпадение с экспериментальными данными.

Для каждого соединения было проведено два типа расчетов. Первый – без учета симметрии, второй с учетом соответствующих ограничений. Полученные значения полной энергии и колебательных частот показали, что не все рассматриваемые соединения обладают

симметрией, следующей из общих соображений (геометрии $\text{CH}^*=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{SH}_2$ относятся к точечной группе C_2 и C_s). Эти данные (табл. 1) показывают, что не каждая эмпирическая формула имеет право на существование.

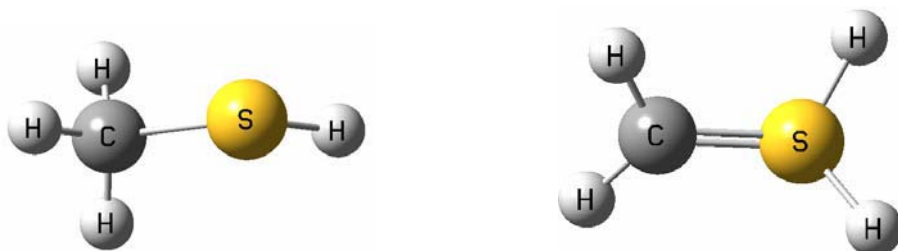


Рис. 1. Соединения CSH_4

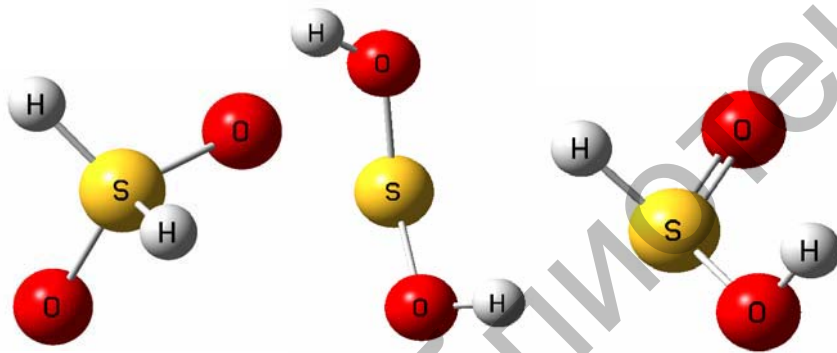


Рис. 2: Соединения H_2SO_2

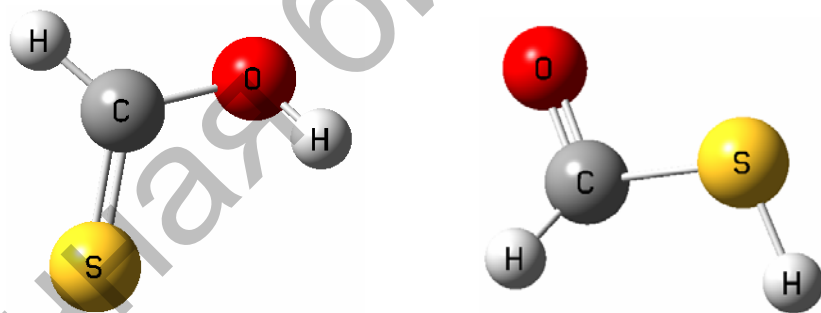


Рис. 3. Соединения CSOH

В нашем исследовании изначально различные по структуре изомеры радикалов ($\text{CH}_2^{\bullet}\text{-SH}$, $\text{CH}_2=\text{SH}^{\bullet}$) при оптимизации оказались одинаковыми по строению. Что подтверждается равенством полной энергии и частотами колебаний, приводя к одному единственному соединению $\text{CH}_2^{\bullet}\text{-SH}$ с валентностью серы II. Наложение симметрии приводило к мнимым частотам, что указывает на переходные состояния от данных изомеров к единственному минимуму. Исходя из полученных параметров (в том числе и распределения спиновой плотности), можно сделать вывод, что соединения $\text{CH}_2^{\bullet}\text{-SH}$, $\text{CH}_2=\text{SH}^{\bullet}$ имеют одинаковое строения со степенью окисления серы II, т.е. реализуется первое соединение.

В табл. 2 приведены рассчитанные нами геометрические параметры серосодержащих соединений H_2SO_2 и их радикалов с валентностью серы II, IV и VI. Представленные расчёты позволяют говорить о реализации изомеров сульфоксидов HOSO_2 , HOS(O)H , H(O)S(O)H , и невозможности существования изомеров $\text{H(O)S(O)}^{\bullet}$ и HS(O)O^{\bullet} .

Таблица 1
Геометрия молекул CSH_4 и их радикалов*. Длины связей в Å, валентные углы и двугранные углы в градусах

	$\text{CH}_3\text{-SH}$	$\text{CH}_3\text{-S}^{\bullet}$	$\text{CH}_2^{\bullet}\text{-SH}$	$\text{CH}_2=\text{SH}_2$	$\text{CH}_2=\text{SH}^{\bullet}$	$\text{CH}^{\bullet}=\text{CH}_2$
$r(\text{C-H1})$	1.09	1.09	1.08	1.08	1.08	1.1
$r(\text{C-H2})$	1.09	1.09	1.08	1.08	1.08	
$r(\text{C-H3})$	1.07	1.09				
$r(\text{C-S4})$	1.82	1.8	1.7	1.65	1.7	1.7
$r(\text{S4-H5})$	1.34		1.34	1.39	1.34	1.39
$r(\text{S4-H6})$				1.36		1.5
$\varphi(\text{H2-C-H1})$	108.8	107.9	121.2	120.9	121.2	
$\varphi(\text{H3-C-H1})$	108.8	107.9			121.9	
$\varphi(\text{S4-C-H1})$	106.1	106.4	116.9	122.18		106.1
$\varphi(\text{H5-S4-C})$	97.3		98.4	116	98.4	102.6
$\varphi(\text{H6-S4-C})$				109		119.7
$\varphi(\text{H3-C-H1-H2})$	-120.3	-120.02				
$\varphi(\text{S4-C-H1-H2})$	119.8	119.99	180.0	-155.5	180.0	
$\varphi(\text{H5-S4-C-H1})$	180.00		180.0	43.	0.0	161.3
$\varphi(\text{H6-S4-C-H1})$				-55.7		62.6

* B3LYP в базе 6-311++G(3df,3pd)

Таблица 2

Геометрия изомеров H_2SO_2 и их радикалов*. Длины связей в Å, валентные и двугранные углы в градусах

	HOSOH	HOSO*	HS(O)OH	HS(O)O*	H(O)S(O)H	H(O)S(O)*
r(O-H2)	0.97	0.97	0.97			
r(S-O1)	1.65	1.47	1.65	1.45	1.43	1.45
r(O1-H4)	0.97					
r(S-H1)			1.38	1.38	1.36	1.38
r(S-H4)					1.36	
$\varphi(H2-O-S)$	109.1	109.6	110.5			
$\varphi(O1-S-O)$	103.6	109.	110.4	123.17	123	123.17
$\varphi(H4-O1-S)$	109.1					
$\varphi(O-S-H1)$			104.47	105.3	108	105.3
$\varphi(O-S-H2)$					108	
$\varphi(O1-S-O-H2)$	84.3	24.4	100.3	120.5	126.7	120.5
$\varphi(H4-O1-S-O)$	84.3		44.9		126.7	

* B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd)

Таблица 3

Геометрия изомеров $CSOH_2$ и их радикалов*. Длины связей в Å, валентные углы в градусах, двугранные углы в градусах

	HC(O)SH	HC(O)S*	CH(S)OH	CH(S)O*
r(C-H1)	1.1	1.1	1.09	1.1
r(C-S)	1.78	1.76	1.61	1.76
r(C-O)	1.19	1.2	1.34	1.2
r(O-H4)			0.97	
r(S-H4)	1.34			
$\varphi(S-C-H1)$	95.5	114.1	122.5	114.1
$\varphi(O-C-S)$	122.8	121.9	123.8	121.9
$\varphi(H4-O-C)$			110.4	
$\varphi(H2-C-O)$	123.6			
$\varphi(O3-C-S2-H1)$	180.00	180.00	180.00	180.00
$\varphi(H4-O3-C-S2)$	180.00		180.00	

* B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd)

Рассчитанные частоты, геометрия и полная энергия показывают, что в последнем случае реализуется соединение O_2S^*H . Спиновая плотность не спаренного электрона почти равномерно распределена по атомам -S, -O, -O1 с чуть большим преобладанием на сере.

Все вышесказанное относится и к радикалам HC(O)S^\bullet и CH(S)O^\bullet . Исходными молекулами для которых являются HC(O)SH и CH(S)OH кислоты. Расчеты показывают, что HC(O)S^\bullet и CH(S)O^\bullet является одним соединением HC(O)S^\bullet (табл. 3).

Как следует из табл. 4–6 в геометрических изомерах $\text{CH}_3\text{-SH}$ и $\text{CH}_2=\text{SH}_2$ для неэквивалентных длин связей C-S сохраняется характеристичность валентного колебания C-S 974 см^{-1} и 975 см^{-1} соответственно. Подобная закономерность проявляется для связей S-H в $\text{CH}_3\text{-SH}$ 2681 см^{-1} и HC(O)SH 2680 см^{-1} , а также крутильных колебаний в молекулах CH(S)OH 521 см^{-1} и HOSOH 522 см^{-1} , что позволяет судить о характеристичности данных частот.

Таблица 4
Частоты (см^{-1}) и полная энергия молекул CSH_4 и их радикалов * в а.е.

E	$\text{CH}_3\text{-SH}$		$\text{CH}_3\text{-S}^\bullet$		$\text{CH}_2^\bullet\text{-SH}$		$\text{CH}_2=\text{SH}_2$		$\text{CH}_2\text{-SH}^\bullet$		$\text{CH}^\bullet=\text{CH}_2$	
		-438.7536229		-438.108473		-438.0924656		-438.6537228		-438.0924656		-437.9781616
	A''	239.5	A''	573	A''	132	A	218	A'	132	A	443
	A'	699	A'	713	A''	351	A	262	A''	351	A	599
	A'	780	A'	861	A'	783	A	811	A'	783	A	679
	A''	974	A'	1335	A'	847	A	909	A'	847	A	804
	A'	1098	A''	1367	A'	1075	A	975	A'	1075	A	1088
	A'	1361	A'	1472	A'	1408	A	1034	A'	1408	A	1249
	A''	1476	A'	3013	A'	2684	A	1374	A'	2684	A	2194
	A'	1490	A'	3083	A'	3180	A	1412	A'	3180	A	2600
	A'	2681	A''	3106	A'	3308	A	2176	A'	3308	A	3028
	A'	3053					A	2444				
	A''	3136					A	3171				
	A'	3137					A	3290				

*B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd)

Таблица 5
Частоты (см^{-1}) и полная энергия (в а.е.) молекул H_2SO_2 и их радикалов *

	HOSOH		HS(O)OH		H(O)S(O)H		HOSO^\bullet		HS(O)O^\bullet		H(O)S(O)^\bullet	
-E	549.9051502		549.8949732		549.8797978		549.2979947		549.2608421		549.2608421	
	A	343	A	307	A'	492	A	94	A	460	A	460
	A	505	A	445	A''	884	A	393	A	805	A	805
	B	522	A	734	A''	998	A	759	A	979	A	979
	B	768.5	A	985	A'	1159	A	1064	A	1079	A	1079
	A	784	A	1088	A'	1181	A	1179	A	1286	A	1286
	B	1181	A	1136	A'	1312	A	3738	A	2294	A	2294
	A	1181	A	1204	A'	1391						
	B	3756	A	2331	A''	2484						
	A	3759	A	3732	A'	2499						

*B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd)

Таблица 6

Частоты (см^{-1}) и полная энергия молекул H_2CSO и их радикалов *. в а.е.

	HC(O)SH		HC(O)S^\bullet		CH(S)OH		CH(S)O^\bullet	
E	-512.793190		-512.1400579		-512.78291		-512.1400579	
	A''	380	A'	223	A'	475	A'	223
	A'	415	A'	693	A''	521	A'	693
	A'	710	A''	931	A''	921	A''	931
	A''	931	A'	1341	A'	961	A'	1341
	A'	962	A'	1701	A'	1227	A'	1701
	A'	1365	A'	2940	A'	1270	A'	2940
	A'	1782			A'	1467		
	A'	2680			A'	3075		
	A'	2957			A'	3765		

*B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd)

Итак, в проведённом исследовании рассмотрены семь соединений серы ($\text{CH}_3\text{-SH}$, $\text{CH}_2=\text{SH}_2$, HO-S-OH , HO-SH(O) , H(O)S(O) , HC(O)SH и CH(S)OH) с различной валентностью, а так же девять радикалов соответствующих данным соединениям. Показано, что три пары радикалов а) H(O)S(O)^\bullet и HS(O)O^\bullet , б) $\text{CH}_2^\bullet\text{-SH}$ и $\text{CH}_2=\text{SH}^\bullet$, в) HC(O)S^\bullet и CH(S)O^\bullet имеют одинаковое строение вследствие перераспределения спиновой плотности свободного электрона. В трёх других радикалах спиновая плотность локализована у соответствующего атома ($\text{CH}_3\text{-S}^\bullet$, $\text{CH}^\bullet=\text{SH}_2$, HO-S-O^\bullet).

Список литературы

1. Thanh H., Nguyen T.L., Lahem D., Flammang R. and Tho N.M. Potential energy surfaces related to thioxy-hydroxy-carbene (HS-C-OH) and its radical cation //Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V.1. P.755–760.
2. Stella M. Resende and Wagner B. De Almeida. Thermodynamical analysis of the atmospheric fate of the radical $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}_2$ //Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V.1. P.2953–2959.
3. Kieninger M. and Ventura O.N. Computational determination of the enthalpy of formation of alkylthial S-oxides and alkylthione S-oxides: a study of (Z)-propanethial-S-oxide, the lachrymatory factor of the onion (*Allium cepa*). //Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V.4. P.4328–4333.
4. Qi J.-X., Deng W.-Q., Han K.-L. and He G.-Z. Potential-energy surface of HSO_2 //J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V.1. P.93.
5. Bernardi F., Csizmadia I.I.G., Mangini A., Schlegel H.B., Whangbo M.-H. and Wolfe S. The Irrelevance of d-Orbital Conjugation. I. The α -Thiocarbanion. A Comparative Quantum Chemical Study of the Static and Dynamic Properties and Proton Affinities of Carbanions Adjacent to Oxygen and to Sulfur //Journal of the American Chemical Society. 1975. April 16. P.97–98.
6. Frisch M.J., Pople J.A., et al. Gaussian Gaussian 98 (Revision A.11). Inc. Pittsburgh PA, 2001.
7. Izoneimi E., Khriachtchev L., Lundell J. and Markku R. HSO_2 isomers in rare-gas solids //Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. P.1549–1554.