

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК: 544.163.2:54.024

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ РАДИКАЛОВ ТАУТОМЕРОВ ТИОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

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

¹Тверской государственной университет

Кафедра общей физики

²Тверская государственная медицинская академия

Кафедра физики, математики и медицинской информатики

В рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QTAIM) изучено электронное строение радикалов гомологического ряда таутомеров тиокарбонных кислот $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}^\bullet\text{COSH})$, где $0 \leq n \leq 7$. Определены параметры переносимости групп. Выявлено индуктивное влияние $\text{CH}^\bullet\text{COSH}$ фрагмента. Построена качественная шкала электроотрицательности групп $(\chi(R))$ для $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}^\bullet\text{COSH}$ и проведено сравнение со шкалой $\chi(R)$ молекул *Alk-COSH*.

Ключевые слова: *электронные свойства, электроотрицательность, тиокарбонные кислоты, индуктивный эффект, радикальный центр.*

Различные типы атомных зарядов используются как дескрипторы в моделях QSAR и QSPR, в задачах «drug design» и в количественных корреляциях «структура–свойство», например, при оценке биологической активности [1]. В «квантовой теории атомов в молекулах» (QTAIM) «эффективный» заряд атома в соединении (*M*) есть сумма заряда электронной плотности, взятой в бассейне «эффективного» атома, плюс заряд ядра [2].

Изменение заряда атома $q(\Omega)$ или группы $q(R)$ под влиянием соседних структурных элементов служит количественной мерой электроотрицательности (χ) – способности Ω или R в соединениях оттягивать на себя электронную плотность валентно связанных заместителей [3]. Таким образом, из сравнения $q(R)$ в различных *M* можно получить качественную оценку (шкалу) электроотрицательностей $\chi(R)$. С понятием χ связано понятие индуктивного эффекта (*I*-эффекта), являющегося проявлением электростатических внутримолекулярных взаимодействий [3–6].

Исследование радикалов методами классической химии довольно дорогостоящий и сложный технически процесс. Причина этого – их высокая реакционная способность и, как следствие, короткое

время существования. Целью данного исследования является детальное изучение электронного строения соединений гомологических рядов таутомеров тиокарбоновых кислот $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{HC}(\text{S})\text{OH}$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{HC}(\text{O})\text{SH}$, где $0 \leq n \leq 7$) в рамках QTAIM [2], анализ индуктивного влияния группы со свободной валентностью C^\bulletH на алкильную цепь и определение радикального центра в M .

Оптимизация геометрий $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{HC}(\text{S})\text{OH}$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{HC}(\text{O})\text{SH}$, где $0 \leq n \leq 7$, была проведена в программе GAUSSIAN 03 с помощью метода B3LYP /6-311++g(3df,3pd) 6d 10f [7]. Применение данного метода к расчёту параметров равновесных состояний соединений обосновано в [8]. Заряды $q(\Omega)$ и спиновая плотность $\sigma(\Omega)$ «топологических атомов» Ω вычислены численным интегрированием в пределах межатомных поверхностей и изоповерхности электронной плотности 0.001 а.е. с помощью программы AIMALL [9]. Параметры функциональных групп $q(R)$ и $\sigma(R)$ были суммированы из характеристик Ω . Погрешность расчёта $q(R)$ составила не более 0.001 а.е., а $\sigma(R)$ не более 0.01 (1 а.е. заряда = $1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл). Качественное определение χ групп R в радикалах проводилось посредством сравнения зарядов $q(R)$. Для каждого соединения была построена индивидуальная шкала $\chi(R)$. Общая шкала $\chi(R)$ исследованных структур, составленная на основе сопоставления $q(R)$ всех функциональных групп, описана в [10].

Результаты проведенного исследования зарядов q и спиновой плотности σ функциональных групп ($q(R)$ и $\sigma(R)$) радикалов гомологических рядов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{HC}(\text{S})\text{OH}$ (тионная форма) и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{HC}(\text{O})\text{SH}$ (тиольная форма), где $0 \leq n \leq 7$, отображены в табл. 1 – 4. Величины $\sigma(R)$ указаны в табл. 2 и 4 только для первых трех гомологов из каждого ряда, поскольку в остальных случаях ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{HCOSH}$, при $2 \leq n \leq 7$) распределение σ аналогично $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^\bullet\text{HCOSH}$.

Расчет $q(R)$ для $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{HC}(\text{O})\text{SH}$ (табл. 1) показал уменьшение значений $q(\text{C}(\text{O})\text{SH})$ в изученном ряду радикалов, по сравнению с исходными молекулами $\text{Alk-C}(\text{O})\text{SH}$ [10] на 0.020 а.е. Величина заряда группы C^\bulletH при $n \geq 2$ становится неизменной. Совместное индуктивное влияние групп C^\bulletH и $\text{C}(\text{O})\text{SH}$ распространяется вдоль углеводородной цепи на ближайшие четыре группы CH_2 . Проявления стерического воздействия группы $\text{C}(\text{O})\text{SH}$ в ряду радикалов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{HC}(\text{O})\text{SH}$, по сравнению с $\text{Alk-C}(\text{O})\text{SH}$ [10], не наблюдается.

Таблица 1.

Распределение заряда по группам $q(R)$ в радикалах $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{HC(O)SH}$,
где $0 \leq n \leq 7$, в а.е.

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	C^\bulletH	C(O)SH
0	0.139	–	–	–	–	–	–	–	0.024	-0.163
1	0.032	–	–	–	–	–	–	0.123	0.012	-0.168
2	-0.002	0.058	–	–	–	–	–	0.104	0.011	-0.171
3	-0.001	0.030	–	–	–	–	0.028	0.103	0.011	-0.172
4	-0.006	0.021	–	–	–	0.015	0.028	0.103	0.011	-0.173
5	-0.010	0.019	–	–	0.006	0.014	0.029	0.102	0.011	-0.173
6	-0.011	0.017	–	0.004	0.005	0.015	0.027	0.104	0.011	-0.173
7	-0.013	0.017	0.002	0.004	0.006	0.015	0.028	0.103	0.011	-0.173

Построение качественной шкалы $\chi(R)$ для гомологического ряда радикалов основано на сопоставлении парциальных зарядов функциональных групп. Так в радикале тиопропионовой кислоты $\text{CH}_3\text{C}^\bullet\text{HC(O)SH}$ (табл. 1.) сравнение $q(R)$ представлено соотношением

$$q(\text{CH}_3) > q(\text{C}^\bullet\text{H}) > q(\text{C(O)SH}).$$

Соответственно индивидуальная шкала $\chi(R)$ выглядит следующим образом:

$$\chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{C}^\bullet\text{H}) < \chi(\text{C(O)SH}),$$

а общая шкала $\chi(R)$ для всего ряда имеет вид

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{C}^\bullet\text{H}) < \chi(\text{C(O)SH}). \quad (1)$$

При сравнении данного соотношения со шкалой $\chi(R)$ ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C(O)SH}$ [11] была отмечена идентичность расположения на шкале неравенств групп CH_2 , CH_3 и C(O)SH .

Анализ величин $\sigma(R)$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{HC(O)SH}$ (табл. 2.) позволяет определить фрагмент C^\bulletH как радикальный центр. Небольшая часть избыточной α – плотности ($\rho_\alpha(r)$) наблюдается в бассейне группы C(O)SH , конденсируясь на атоме O ($\sigma(\text{O}) = 0.18$). Таким образом, свободную валентность (отмечена знаком \bullet) можно отнести к атому углерода группы C^\bulletH .

Таблица 2

Распределение спиновой плотности $\sigma(R)$ в радикалах $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{HC(O)SH}$,
где $n \leq 2$

n	Группы				
	CH_3	CH_2	CH_2	C^\bulletH	C(O)SH
0	0.07	–	–	0.69	0.24
1	0.04	0.04	–	0.68	0.24
2	0.01	0.04	0.03	0.68	0.24

В табл. 3. представлены величины $q(R)$ гомологического ряда радикалов тионной формы таутомеров тиокарбонных кислот $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{HC(S)OH}$, где $0 \leq n \leq 7$. Данные по $q(R)$ демонстрируют меньшее значение $q(\text{C(S)OH})$ в радикалах по сравнению с исходными молекулами [12] на 0,012 а.е. В $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{HC(S)OH}$, при $n > 0$, величина $q(R)$ на группе C^\bulletH варьирует в пределах расчётной погрешности.

Индуктивный эффект фрагмента $\text{C}^\bullet\text{HC(S)OH}$ распространяется вдоль углеводородной цепи на ближайшие четыре CH_2 . Отмечено отсутствие стерического эффекта от функциональной группы C(S)OH в ряду радикалов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{HC(S)OH}$ по сравнению с гомологами исходного ряда Alk-C(S)OH [табл. 2].

Таблица 3

Распределение заряда по группам $q(R)$ в радикалах
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}^\bullet\text{C(S)OH}$, где $0 \leq n \leq 7$, в а.е.

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	C^\bulletH	C(S)O
0	0.129	–	–	–	–	–	–	–	0.011	-0.140
1	0.027	–	–	–	–	–	–	0.118	-0.001	-0.144
2	0.009	0.038	–	–	–	–	–	0.101	-0.001	-0.146
3	-0.003	0.028	–	–	–	–	0.023	0.100	-0.001	-0.148
4	-0.007	0.020	–	–	–	0.013	0.023	0.100	-0.001	-0.148
5	-0.010	0.019	–	–	0.006	0.013	0.023	0.100	-0.001	-0.148
6	-0.012	0.017	–	0.004	0.005	0.013	0.023	0.100	-0.001	-0.149
7	-0.013	0.016	0.002	0.003	0.006	0.013	0.024	0.099	-0.001	-0.149

Из сопоставления $q(R)$ функциональных групп была составлена качественная шкала $\chi(R)$ (аналогично $\chi(R)$ для $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}^\bullet\text{C(O)SH}$, где $0 \leq n \leq 7$) для гомологического ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}^\bullet\text{C(S)OH}$, где $0 \leq n \leq 7$:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{C}^\bullet\text{H}) < \chi(\text{C(S)OH}) \quad (2)$$

Сравнение $q(\text{C}(\text{S})\text{OH})$ и $q(\text{C}(\text{O})\text{SH})$ (табл. 1 и 3) со значением заряда «невозмущённой» CH_2 дало следующее соотношение:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{C}^\bullet\text{H}) < \chi(\text{C}(\text{S})\text{OH}) < \chi(\text{C}(\text{O})\text{SH}) \quad (3)$$

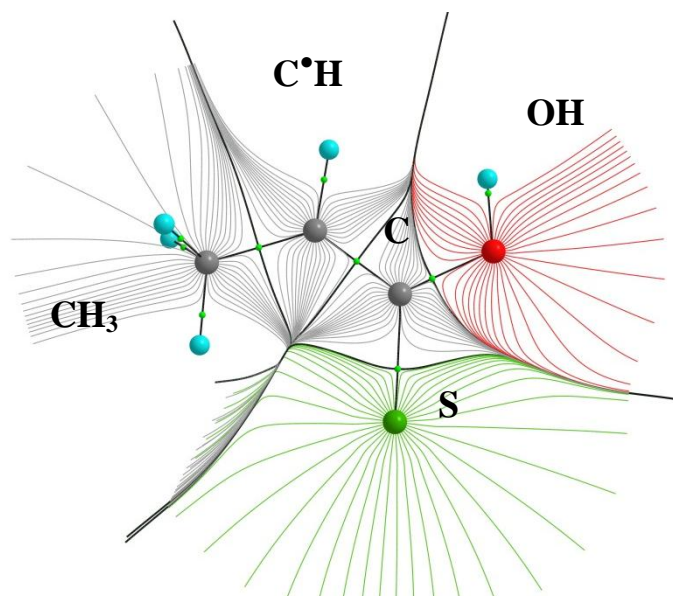
Полученное неравенство для изомеров радикалов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}^\bullet\text{COSH}$ (3), где $0 \leq n \leq 7$, хорошо согласуется со шкалой $\chi(R)$ для молекул тиокарбоновых кислот из [11 и 12].

Изучение табл. 4 показывает невозможность однозначно выделить радикальный центр структуры, так как спиновая плотность распределилась между двумя группами CH^\bullet и $\text{C}(\text{S})\text{OH}$ ($\sigma(\text{CH}^\bullet) = \sigma(\text{S}^\bullet) = 0,50$). То есть в радикалах тионной формы тиокарбоновых кислот ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}^\bullet\text{C}(\text{S})\text{OH}$, начиная с $\text{CH}_3\text{CH}^\bullet\text{C}(\text{S})\text{OH}$ (см. рисунок), наблюдается делокализация избыточной α -плотности между этими группами с небольшим увеличением плотности β -электронов на расположенном между ними атоме углерода.

Таблица 4
Распределение спиновой плотности $\sigma(R)$ в радикалах $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}^\bullet\text{C}(\text{S})\text{OH}$, где $n \leq 2$

n	Группы					Топологические группы и атомы		
	CH_3	CH_2	CH_2	C^\bulletH	$\text{C}(\text{S})\text{OH}$	C	OH	S
0	0.05	—	—	0.51	0.44	-0.05	0.00	0.50
1	0.03	—	0.02	0.50	0.45	-0.05	0.00	0.50
2	0.01	0.03	0.02	0.50	0.44	-0.05	0.00	0.50

В работе изучено электронное строение радикалов таутомеров тиокарбоновых кислот $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}^\bullet\text{COSH}$, где $0 \leq n \leq 7$, найдено распределение плотности неспаренного электрона, заряды групп, определены параметры переносимости. Показано, что индуктивное влияние фрагмента $\text{CH}^\bullet\text{COSH}$ распространяется на четыре ближайшие группы CH_2 вдоль углеродной цепи. Построена качественная шкала $\chi(R)$ для $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}^\bullet\text{COSH}$ и проведено сравнение со шкалой $\chi(R)$ исходных молекул. Отмечено идентичное расположение групп CH_2 , CH_3 , $\text{C}(\text{S})\text{OH}$ и $\text{C}(\text{O})\text{SH}$ на молекулярной и радикальной итоговых шкалах $\chi(R)$. Положение группы со свободной валентностью C^\bulletH определено как $\chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{C}^\bullet\text{H}) < \chi(\text{COSH})$.



Молекулярный граф и векторное поле градиента электронной плотности $\text{CH}_3\text{CH}^\bullet\text{C}(\text{S})\text{OH}$ радикала этил-тиокарбоновой кислоты с указанием положения критических точек связывающих путей и проходящих через эти точки поверхностей нулевого потока градиента электронной плотности (межатомных поверхностей) для групп CH_3 , CH^\bullet , C , S и OH .

Работа поддержана грантом РФФИ(проект 14-03-97502).

Список литературы

1. 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. In 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.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
3. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Наука. 1987. 326 с.
4. Паулинг Л. (Полинг) Природа химической связи, М., Л., 1947, 440 с.
5. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. //Журн. структур. химии. 2015. Т. 56, № 1. С. 29–33.
6. Русакова Н. П., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д.. //Журн. приклад. химии. 2011. Т. 84, вып. 9. С. 1578–1580.
7. Frisch M.J., Trucks G.W. at all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
8. Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. //Вестн. Башкир. ун-та. 2008. Т. 13, № 3 (I). С. 758–760.

9. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2010. URL: (<http://aim.tkgristmill.com>)
10. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Физико-математическое моделирование систем: материалы XII Междунар. семинара, Воронеж: ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет» (Воронеж, 27-28 июня 2014), 2014. Ч. 1, стр.118–124.
11. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер.: Химия. 2010. № 10, С. 4–8.
12. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер.: Химия. 2013. №16, с.170–179.

ELECTRON STRUCTURE OF RADICAL TAUTOMERS OF THIOCARBOXYLIC ACIDS

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

¹Tver State University

² Tver State Medical University

In the framework of "quantum theory of atoms in molecules» (QTAIM) the electron structure of radical tautomers of a homologous series of thiocarboxylic acid $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}^\bullet\text{COSH})$, where $0 \leq n \leq 7$) was studied. Parameters of transferable groups were determined. The inductive influence of $\text{CH}^\bullet\text{COSH}$ fragment was revealed. A qualitative scale of groups electronegativity ($\chi(\text{R})$) for the $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}^\bullet\text{COSH}$ was constructed and compared with the scale of $\chi(\text{R})$ in molecules Alk-COSH.

Keywords: *electron properties, electronegativity, thiocarboxylic acids, inductive effect, radical center*

Об авторах:

РУСАКОВА Наталья Петровна – заведующая базовой учебной лабораторией общей физики Тверского государственного университета, *e-mail:* d002186@tversu.ru, a002186@mail.ru

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

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

