

УДК 544.169:544.132

## ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ ГРУПП ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛОВ И МЕТИЛОВОГО КРАСНОГО

Н.П. Русакова<sup>1</sup>, А.Г. Завьялова<sup>1</sup>, В.В. Туровцев<sup>4</sup>, С.А. Третьяков<sup>3</sup>,  
Ю.А. Федина<sup>5</sup>, Ю.Д. Орлов<sup>2</sup>

Тверской государственный университет

<sup>1</sup> Кафедра физической химии

<sup>2</sup> Кафедра общей физики

<sup>3</sup> Кафедра прикладной физики

Тверской государственный медицинский университет

<sup>4</sup> Кафедра физики, математики и медицинской информатики

<sup>5</sup> Elizabeth Andrews High School Dekalb County School District

Получено распределение электронной плотности в бензоле, некоторых его *орто*-, *пара*- и монозамещенных и метиловом красном. Методами «квантовой теории атомов в молекулах» Р.Бейдера были вычислены групповые заряды  $q(R)$ . Получены индивидуальные шкалы электроотрицательностей групп  $\chi(R)$  для каждой рассматриваемой структуры и построена общая  $\chi(R)$ . Отмечено наличие слабых внутримолекулярных взаимодействий в N,N-диметиланилине, 4-метил-N,N-диметиланилине, 4-[(Диметиламино)фенил]дiazене, 2-(карбоксофенил)метилдiazене, 2-(карбоксофенил)дiazене и 2-[4-[(Диметиламино)фенил]дiazенил]-бензойной кислоте (метиловом красном).

**Ключевые слова:** квантовая теория атомов в молекулах, электронная плотность, внутримолекулярные слабые взаимодействия, заряд группы, электроотрицательность групп, шкала электроотрицательностей групп, монозамещенные бензола, паразамещенные бензола, ортозамещенные бензола, метиловый красный.

DOI 10.26456/vtchem2019.4.2

Свойства и реакционная способность соединений зависят от их электронного строения, невалентных внутримолекулярных взаимодействий, индуктивных и стерических эффектов [1 - 3]. Выделение воздействия заместителей из суммарного эффекта сопряжено с рядом затруднений, среди которых отсутствие строгих определений и количественных мер для индуктивного и стерического эффектов, приводящее к введению огромного количества всевозможных шкал [4]. Обзор стерических шкал представлен в [4].

Определение индуктивного эффекта непосредственно связано с понятием электроотрицательности элемента, группы, заместителя [5]  $\chi(R)$ . Концепция  $\chi(R)$  использует различные методики определения  $\chi(R)$ ,

следствием которых является широкое многообразие шкал. При этом основные классические шкалы постоянно дополняются и уточняются [6, 7]. Многообразие химических соединений требует расширения шкалы электроотрицательностей групп, построенной на сравнении зарядов «топологических» атомов и фрагментов [8-13].

Квантово-механический анализ пространственного распределения электронной плотности ( $\rho(r)$ ), используемый в представленной работе, основан на методах «квантовой теории атомов в молекулах» (QТАИМ) Р. Бейдера [14]. Выделение «топологического» атома в QТАИМ происходит одинаково с помощью векторного поля градиента электронной плотности -  $\nabla\rho(r)$ . Линии градиента  $\rho(r)$ , начинающиеся в критической точке (КТ) на межатомной поверхности  $S(r)$  между соседними атомными бассейнами и заканчивающиеся на соответствующих ядрах, называются связевыми путями [14]. Параметры  $\rho(r)$  в КТ характеризуют связевой путь.

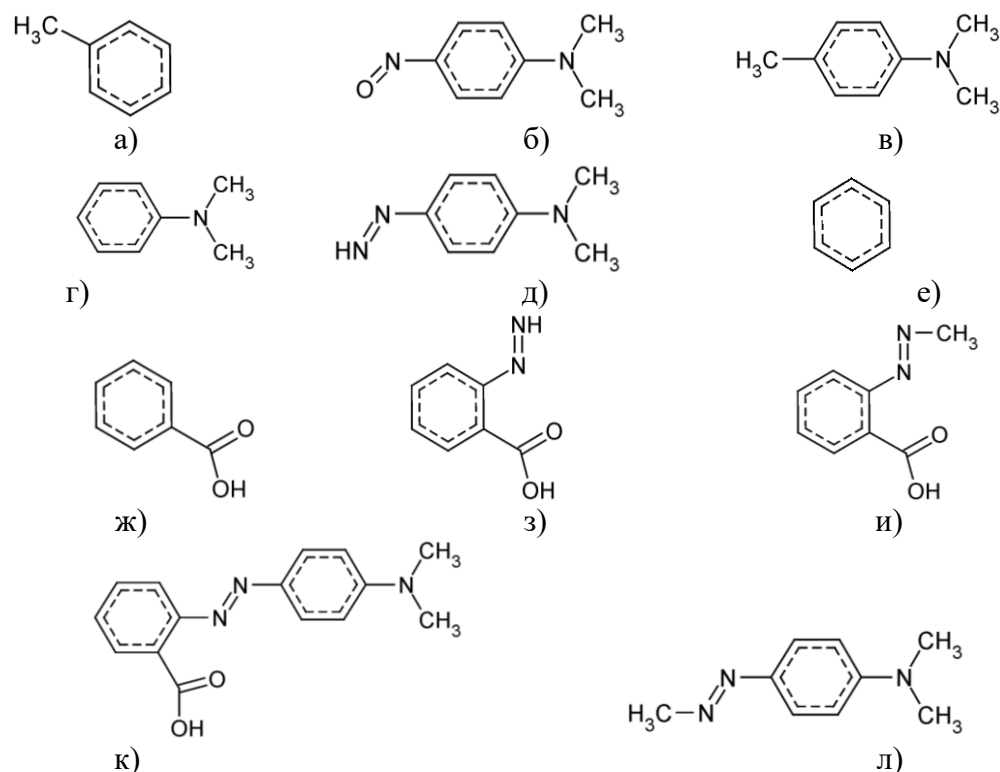


Рис. 1. Молекулы: а) метилбензол, б) 4-нитрозил-N,N-диметиланилин, в) 4-метил-N,N-диметиланилин, г) N,N-диметиланилин, д) 4-[(Диметиламино)фенил]дiazен, е) бензол, ж) бензойная кислота, з) 2-(карбоксофенил)дiazен, и) 2-(карбоксофенил)метилдiazен, к) 2-[4-[(Диметиламино)фенил]дiazенил]бензойная кислота, л) 4-[(Диметиламино)фенил]метилдiazен

Совокупность линий градиента  $\rho(r)$ , начинающихся в бесконечности и заканчивающихся на ядрах образуют их электронные атомные бассейны, разделенные  $S(r)$ , во всех точках  $S(r) \nabla\rho(r) = 0$  [14]. Это дает возможность соотнести каждому атому  $\Omega$  электронные интегральные характеристики распределения  $\rho(r)$ , в том числе заряд  $q(\Omega)$ . Значение  $q(\Omega)$  (положительный или отрицательный) является мерой накопления электронной плотности в бассейне  $\Omega$  и позволяет судить об электроотрицательности атома

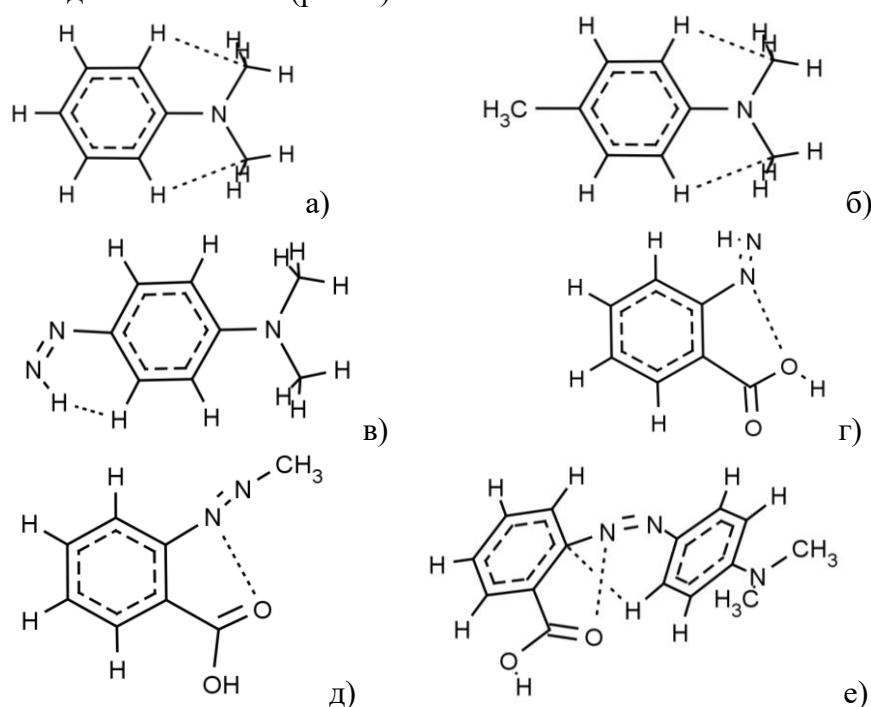
Ранее [8-13] были рассмотрены соотношения между групповыми электроотрицательностями в нециклических структурах. Построение качественной шкалы  $\chi(R)$  групп для бензола, некоторых его моно-, орто- и пара-замещенных и метилового красного позволяет расширить и уточнить шкалу  $\chi(R)$ .

Молекулу бензола ( $C_6H_6$ ), N,N-диметиланилина ( $C_6H_5-N(CH_3)_2$ ), 4-нитрозил-N,N-диметиланилина ( $O=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$ ), бензойной кислоты ( $C_6H_5-C(O)OH$ ), 4-[(Диметиламино)фенил]метилдiazена ( $(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-CH_3$ ), метилбензола ( $C_6H_5-CH_3$ ), 4-метил-N,N-диметиланилина ( $CH_3-C_6H_4-N(CH_3)_2$ ), 4-[(Диметиламино)фенил]diazена ( $(CH_3)_2N-C_6H_4-N=NH$ ), 2-(карбоксифенил)метилdiazена ( $CH_3-N=N-C_6H_4-C(O)OH$ ) и 2-(карбоксифенил)diazена ( $HN=N-C_6H_4-C(O)OH$ ) удобно рассматривать как элементы структуры метилового красного ( $C(O)OH-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$ ). Сопоставление групповых зарядов позволяет описать изменение их электроакцепторных свойств. Для рассматриваемых молекул (рис. 1) в данной публикации используются следующие сокращения и химические формулы:  $C(O)OH-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$  – methyl red,  $C_6H_5-N(CH_3)_2$  – DMA,  $O=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$  – NDMA,  $CH_3-C_6H_4-N(CH_3)_2$  –  $C_9H_{13}N(I)$ ,  $(CH_3)_2N-C_6H_4-N=NH$  –  $C_8H_{11}N_3(II)$ ,  $(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-CH_3$  –  $C_9H_{13}N_3(III)$ ,  $CH_3-N=N-C_6H_4-C(O)OH$  –  $C_8H_8O_2N_2(IV)$  и  $HN=N-C_6H_4-C(O)OH$  –  $C_7H_6O_2N_2(V)$ .

Оптимизация геометрии рассматриваемых соединений проводилась с использованием метода функционала плотности B3LYP в пакете программ GAUSSIAN 03 [15]. Включение в расчетный базис 6-311++g(3df,3pd) диффузных функций на тяжелые и легкие атомы позволило описать электронную плотность при большем удалении от ядра и показать наличие слабых внутримолекулярных взаимодействий [16] по типу водородных связей (ВМВС). Вычисление зарядов атомов проводилось в рамках QТАИМ [14] с помощью программы AIMALL [17]. Значения зарядов групп  $q(R)$  получены суммированием соответствующих параметров составляющих атомов. Погрешность вычисления  $q(R)$  составила 0,001 а.е. (1 а.е. заряда =  $1.6 \cdot 10^{-19}$  Кл).

Проведенные в рамках QТАИМ расчеты показали наличие ВМВС в DMA (рис. 2 – а),  $C_9H_{13}N(I)$  (рис. 2 – б),  $C_8H_{11}N_3(II)$  (рис. 2 – в),

$C_7H_6O_2N_2$  (рис. 2 – г),  $C_8H_8O_2N_2$ (IV) (рис. 2 – д), methyl red (рис. 2 – е). Связевой путь  $O^{\cdots}N$  в молекулах  $C_7H_6O_2N_2$ (V),  $C_8H_8O_2N_2$ (IV) и methyl red формирует цикл из пяти атомов (рис. 2 – г, д, е), связь  $H^{\cdots}H$  в  $C_8H_{11}N_3$ (II) замыкает цикл на шести атомах (рис. 2 – в),  $C^{\cdots}H$  в  $C_9H_{13}N$ (I) и DMA создает пятиатомную, а в methyl red - шестиатомную циклическую конфигурацию(рис. 2 – а, б, е). Во всех рассмотренных молекулах с ВМВС (за исключением метилового красного и  $C_8H_{11}N_3$ (II)) бензольный фрагмент и цикл, образованный  $O^{\cdots}N$  и  $C^{\cdots}H$ , лежат в одной плоскости (рис. 2).



Р и с . 2. Молекулы со слабыми внутримолекулярными взаимодействиями (пунктирная линия)  $C^{\cdots}H$  а) DMA, б)  $C_9H_{13}N$ (I), е) Methyl red; с  $H^{\cdots}H$  в)  $C_8H_{11}N_3$ (II) с  $O^{\cdots}N$  г)  $C_7H_6O_2N_2$ (V), д)  $C_8H_8O_2N_2$ (IV) е) Methyl red

Разделение молекул бензола, бензойной кислоты, метилбензола, methyl red, DMA, NDMA,  $C_9H_{13}N$ (I),  $C_8H_{11}N_3$ (II),  $C_9H_{13}N_3$ (III),  $C_8H_8O_2N_2$ (IV) и  $C_7H_6O_2N_2$ (V) на фрагменты дало ряд групп, которые были использованы для построения качественной шкалы групповых электроотрицательностей: водород в *para* положении (*p*-H) по отношению к заместителю в монозамещенных бензолах,  $C_6H_5$ ,  $N(CH_3)_2$ ,  $N=O$ ,  $C_6H_4$ ,  $N=NH$ ,  $CH_3$ ,  $C_6H_4-C(O)OH$ ,  $C(O)OH$ ,  $N=N-CH_3$ ,  $N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$ ,  $N=N$ ,  $-N<$ ,  $C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$ ,  $C_6H_4-N=N-C_6H_4-C(O)OH$  и  $C_6H_4-N(CH_3)_2$ . Построение шкалы  $\chi(R)$  для каждой молекулы

проводилось сравнением электроотрицательностей  $R$  на основе их зарядов  $q(R)$  (табл.).

Таблица:

Заряды групп ( $q(R)$ ) бензола, его замещенных и метилового красного, в а.е.

	$C_6H_5-$	$p-H$	$-C_6H_4-N(CH_3)_2$	$-N(CH_3)_2$	$-N=O$
$C_6H_6$	0,004	-0,004	–	–	–
$C_6H_5CH_3$	-0,042	-0,006	–	–	–
$C_6H_5C(O)OH$	0,158	0,006	–	–	–
<b>DMA</b>	0,321	-0,012	0,012	-0,321	–
$C_9H_{13}N(I)$	–	–	-0,027	-0,325	–
<b>NDMA</b>	–	–	0,566	-0,284	-0,566
$C_8H_{11}N_3(II)$	–	–	0,469	-0,300	–
$C_9H_{13}N_3(III)$	–	–	0,492	-0,306	–
<b>Methyl red</b>	–	0,002	0,502	-0,301	–
	$C_6H_4-$	$-N=NH$	$-C_6H_4-C(O)OH$	$-C(O)OH$	$-CH_3$
$C_6H_5CH_3$	-0,036	–	–	–	0,042
$C_6H_5C(O)OH$	–	–	-0,006	-0,158	–
<b>DMA</b>	–	–	–	–	0,396
$C_9H_{13}N(I)$	0,297	–	–	–	0,391/0,026
$C_7H_6O_2N_2(V)$	0,464	-0,361	0,361	-0,102	–
$C_8H_8O_2N_2(IV)$	0,425	–	0,280	-0,145	0,390
<b>NDMA</b>	0,850	–	–	–	0,429
$C_8H_{11}N_3(II)$	0,769	-0,470	–	–	0,416
$C_9H_{13}N_3(III)$	0,798	–	–	–	0,378/0,412
<b>Methyl red</b>	0,430/0,802	–	0,280	-0,149	0,415
	$-N=N-CH_3$	$-N<$	$-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$	$-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$	$-N=N-$
<b>DMA</b>	–	-1,113	–	–	–
$C_9H_{13}N(I)$	–	-1,107	–	–	–
$C_7H_6O_2N_2(V)$	–	–	–	–	-0,636
$C_8H_8O_2N_2(IV)$	-0,279	–	–	–	-0,670
<b>NDMA</b>	–	-1,142	–	–	$N=(-0,068)$
$C_8H_{11}N_3(II)$	-0,492	-1,132	–	-0,258	-0,728
$C_9H_{13}N_3(III)$	-0,491	-1,130	–	-0,377	-0,869
<b>Methyl red</b>	–	-1,129	0,150 / 0,302	-0,278	-0,780

Разбиение монозамещенных  $C_6H_5-CH_3$ ,  $C_6H_5-C(O)OH$ ,  $C_6H_5-N(CH_3)_2$  и бензола на фрагменты  $R-R'$  и последующее сравнение  $q(R)$  с  $q(R')$  дало следующее соотношение:  $\chi(CH_3) < \chi(C_6H_5)$ ,  $\chi(C_6H_5) < \chi(p-H)$ ,  $\chi(C_6H_5) < \chi(C(O)OH)$ ,  $\chi(C_6H_5) < \chi(N(CH_3)_2)$ , из которого следует, что донором электронной плотности являются  $CH_3$  и  $C_6H_5$ , однако в толуоле  $C_6H_5$  проявляет акцепторные свойства. С учетом сопоставления  $q(C(O)OH)$ ,  $q(N(CH_3)_2)$  и  $q(p-H)$  (в  $C_6H_5-C(O)OH$ ,  $C_6H_5-N(CH_3)_2$  и

$C_6H_6$ ), проведена сборка общей шкалы электроотрицательностей для  $C_6H_5-CH_3$ ,  $C_6H_5-C(O)OH$ ,  $C_6H_5-N(CH_3)_2$  и  $C_6H_6$ :

$$\chi(CH_3) < \chi(C_6H_5) < \chi(p-H) < \chi(C(O)OH) < \chi(N(CH_3)_2) \quad (1)$$

Наименьшей величиной  $q(R)$  обладает замещенный атом азота аминогруппы – все полученные  $q(-N<)$  меньше -1,107 а.е. (табл. 1). Он стягивает на себя электронную плотность как с бензольного фрагмента, так и с метильных заместителей, проявляя сильный индуктивный эффект. Группы  $CH_3$  и  $C_6H_5$  являясь донорами  $\rho(r)$ , в свою очередь, приобретают положительный заряд. И с учетом того, что  $\chi(N(CH_3)_2) < \chi(-N<)$ , шкала  $\chi(R)$  (1) расширяется в (2):

$$\chi(CH_3) < \chi(C_6H_5) < \chi(p-H) < \chi(C(O)OH) < \chi(N(CH_3)_2) < \chi(-N<) \quad (2)$$

Дизамещенные бензола включают две молекулы с заместителями в *орто* – *о*- ( $C_8H_8O_2N_2(IV)$ ,  $C_7H_6O_2N_2(V)$ ) и четыре – в *пара* положениях – *p*- ( $C_9H_{13}N(I)$ , NDMA,  $C_8H_{11}N_3(II)$  и  $C_9H_{13}N_3(III)$ ). В каждом случае структура вначале разбивается на  $R-R'$  и, исходя из значений зарядов (табл.), рассматривается соотношение их электроотрицательностей. Следующим шагом анализируются  $\chi(R)$  и  $\chi(R')$  по отношению к  $C_6H_4$  для *p*- структур, а для этого все молекулы (за исключением  $C_9H_{13}N(III)$ ) фрагментируются на  $R-C_6H_4-R'$ . Данная фрагментация хорошо работает, когда и  $R$  и  $R'$  являются сильными акцепторами электронной плотности по отношению к  $C_6H_4$ . Сам фрагмент  $C_6H_4$  в этих случаях не только отдает  $R$  и  $R'$  часть своей  $\rho(r)$ , но и пространственно изолирует их  $\rho(r)$  друг от друга. Для *о*- замещенных представление  $R-C_6H_4-R'$  не вполне корректно, поскольку близкое расположение двух электроотрицательных групп в  $C_8H_8O_2N_2(IV)$  и  $C_7H_6O_2N_2(V)$  приводит к возникновению дополнительных внутримолекулярных взаимодействий (рис. 2 – г, д) и ослаблению их суммарного индуктивного эффекта на бензольный фрагмент. Тем не менее, на качественном уровне соотношение электроотрицательностей  $R$  и  $R'$  остается неизменным.

Группы  $CH_3$ ,  $N=O$ ,  $C_6H_4-N(CH_3)_2$ ,  $C_6H_4$ ,  $N=NH$ ,  $N=N-CH_3$ ,  $C_6H_4-CH_3$ ,  $N=N$ ,  $C_6H_4-N=N-CH_3$ ,  $C_6H_4-N=NH$ ,  $C_6H_4-N=NO$ ,  $N(CH_3)_2$ , выделяемые в  $C_9H_{13}N(I)$ , NDMA,  $C_8H_{11}N_3(II)$  и  $C_9H_{13}N_3(III)$  были разбиты на три части. В первой рассматривались соотношения  $\chi(R)$  для *p*- молекул, получаемые при разбиении на  $R$  и  $C_6H_4-N(CH_3)_2$ :

$$\begin{aligned} \chi(C_6H_4-N(CH_3)_2) < \chi(N=NH), & \quad \chi(C_6H_4-N(CH_3)_2) < \chi(N=O), \\ \chi(C_6H_4-N(CH_3)_2) < \chi(N=N-CH_3), & \quad \chi(CH_3) < \chi(C_6H_4-N(CH_3)_2). \end{aligned}$$

По отношению к  $C_6H_4-N(CH_3)_2$  проводилась сборка общей шкалы  $\chi(R)$ . Из соотношений видно, что на шкале  $\chi(R)$  левее  $C_6H_4-N(CH_3)_2$  будет только  $CH_3$ , остальные будут находиться правее. Дальность их

расположения от  $C_6H_4-N(CH_3)_2$  будет определяться величиной их  $q(R)$  (чем она меньше, тем дальше вправо ставится группа на шкалу  $\chi(R)$ ):

$$\chi(CH_3) < \chi(C_6H_4-N(CH_3)_2) < \chi(N=NH) < \chi(N=N-CH_3) < \chi(N=O) \quad (3)$$

Вторая часть соотношений  $\chi(R)$  получена при фрагментации молекул  $C_9H_{13}N(I)$ , NDMA,  $C_8H_{11}N_3(II)$  и  $C_9H_{13}N_3(III)$  на  $R$  и  $N(CH_3)_2$ :

$$\begin{aligned} \chi(C_6H_4-N=NH) < \chi(-N(CH_3)_2), & \quad \chi(C_6H_4-N=O) < \chi(-N(CH_3)_2), \\ \chi(C_6H_4-N=N-CH_3) < \chi(-N(CH_3)_2), & \quad \chi(C_6H_4-CH_3) < \chi(-N(CH_3)_2). \end{aligned}$$

Общая качественная шкала  $\chi(R)$  получена для них так же, как и в предыдущем случае:

$$\begin{aligned} \chi(C_6H_4-CH_3) < \chi(C_6H_4-N=N-CH_3) < \chi(C_6H_4-N=NH) < \\ < \chi(C_6H_4-N=O) < \chi(N(CH_3)_2) \end{aligned} \quad (4)$$

Соотношения  $\chi(R)$  в третьей части (получаемых при разбиении  $C_9H_{13}N(I)$ , NDMA,  $C_8H_{11}N_3(II)$  и  $C_9H_{13}N_3(III)$  на  $R$ ,  $-C_6H_4$  и  $-N(CH_3)_2$ ) имеют вид:

$$\chi(N(CH_3)_2) < \chi(N=O), \chi(N(CH_3)_2) < \chi(N=NH), \chi(N(CH_3)_2) < \chi(N=N-CH_3).$$

Поскольку  $q(C_6H_4)$  больше, чем  $N(CH_3)_2$ ,  $N=O$ ,  $N=NH$  и  $N=N-CH_3$ , то она, являясь донором электронной плотности для этих групп будет находиться на общей шкале  $\chi(R)$  левее всех, далее  $N(CH_3)_2$ . Остальные группы выстраиваются правее  $N(CH_3)_2$  в зависимости от величины модуля  $|q(R) - q(N(CH_3)_2)|$  (чем больше его значение, тем дальше от  $N(CH_3)_2$  находится  $R$ ):

$$\chi(C_6H_4) < \chi(N(CH_3)_2) < \chi(N=NH) < \chi(N=N-CH_3) < \chi(N=O) \quad (5)$$

Благодаря наличию в (3), (4) и (5) идентичных  $R$  была осуществлена сборка качественной шкалы  $\chi(R)$  (6):

$$\begin{aligned} \chi(CH_3) < \chi(C_6H_4-CH_3) < \chi(C_6H_4) < \chi(C_6H_4-N(CH_3)_2) < \chi(C_6H_4-N=N-CH_3) \\ < \chi(C_6H_4-N=NH) < \chi(C_6H_4-N=O) < \chi(N(CH_3)_2) < \chi(N=NH) < \\ < \chi(N=N-CH_3) < \chi(N=O) \end{aligned} \quad (6)$$

Добавление групп  $N=N$  и  $-N<$  в (6) требует более детального исследования паразамещенных  $C_8H_{11}N_3(II)$  и  $C_9H_{13}N_3(III)$ . Диазогруппа  $N=N$  в обоих случаях ведёт себя так же, как  $-N<$ : она обладает отрицательной величиной  $q(N=N)$  (табл.), показывает высокую электроотрицательность, оказывает сильный индуктивный эффект на ближайшее окружение, в том числе и на фрагмент  $C_6H_4$ . Разница в  $q(C_6H_4)$  обеих молекул (табл.) возникает вследствие разной пространственной позиции  $N=N$  по отношению к  $C_6H_4$ . В  $C_9H_{13}N_3(III)$  элемент  $N=N-CH_3$  располагается в плоскости  $C_6H_4-N(CH_3)_2$ , тогда как  $N=NH$  (в  $C_8H_{11}N_3(II)$ ) отклоняется на  $20^\circ$  от плоскости  $C_6H_4-N(CH_3)_2$  и в

соединении отмечено образование водородной связи (рис. 2 - в). Такое расположение молекулы  $C_8H_{11}N_3(II)$  приводит к тому, что отток  $\rho(r)$  в ней с  $C_6H_4$  в сторону  $N=N$  ослаблен, следствием чего является уменьшение  $q(C_6H_4)$  на 0,030 а.е. по сравнению с  $C_9H_{13}N_3(III)$ . Если бы положение в пространстве  $N=N$  по отношению к  $C_6H_4$  не влияло бы на распределение электронной плотности в молекуле, то в результате был бы иной. Разница между  $C_8H_{11}N_3(II)$  и  $C_9H_{13}N_3(III)$  состояла бы в замене более электроотрицательного Н на донор электронной плотности  $CH_3$  и это приводило бы к увеличению не только заряда  $N=N$  в  $C_8H_{11}N_3(II)$  (как в данном случае, табл.), но и  $q(C_6H_4)$ . В то время, как полученные расчетные данные говорят об обратном (табл.). Изменения в  $q(-N(CH_3)_2)$  обеих структур малозначимы.

Учет ближайшего окружения, а так же расположение  $N=N$  и  $-N<$  в одной плоскости с фрагментом  $-C_6H_4-N(CH_3)_2$  в  $C_9H_{13}N_3(III)$  позволяет говорить о почти равном влиянии на них  $CH_3$  с одной стороны и  $C_6H_4$  с другой. Это дает возможность на качественном уровне сравнить между собой заряды  $N=N$  и  $-N<$ :  $q(N=N) > q(-N<)$ . Сопоставление их с  $q(N=O)$  (табл.) дает соотношение:

$\chi(N=O) < \chi(N=N) < \chi(-N<)$ , которым можно дополнить в шкалу (6):

$$\begin{aligned} \chi(CH_3) < \chi(C_6H_4-CH_3) < \chi(C_6H_4) < \chi(C_6H_4-N(CH_3)_2) < \chi(C_6H_4-N=N-CH_3) \\ < \chi(C_6H_4-N=NH) < \chi(C_6H_4-N=O) < \chi(N(CH_3)_2) < \chi(N=NH) < \\ < \chi(N=N-CH_3) < \chi(N=O) < \chi(N=N) < \chi(-N<) \end{aligned} \quad (6)$$

Подобным образом собрана общая шкала групповых электроотрицательностей для о-замещенных  $C_8H_8O_2N_2(IV)$  и  $C_7H_6O_2N_2(V)$ :

$$\begin{aligned} \chi(CH_3) < \chi(C_6H_4) < \chi(C_6H_4-C(O)OH) < \chi(C_6H_4-N=N-CH_3) < \\ < \chi(C_6H_4-N=NH) < \chi(C(O)OH) < \chi(N=N-CH_3) < \chi(N=NH) < \chi(N=N) \end{aligned} \quad (7)$$

Наличие идентичных групп позволяет объединить шкалы (2), (6') и (7) в единую для составляющих их групп шкалу (8). Фрагменты  $N=NH$  и  $N=N-CH_3$  из (8) удалены, поскольку наличие ВМВС в  $C_8H_8O_2N_2(IV)$  и  $C_7H_6O_2N_2(V)$  между атомами азота и кислорода (рис. 2 - г, д) делает неоднозначным их положение на (6) и (7).

$$\begin{aligned} \chi(CH_3) < \chi(C_6H_4-CH_3) < \chi(C_6H_4) < \chi(C_6H_5) < \chi(C_6H_4-N(CH_3)_2) < \\ < \chi(C_6H_4-C(O)OH) < \chi(C_6H_4-N=N-CH_3) < \chi(C_6H_4-N=NH) < \chi(C_6H_4-N=O) \\ < \chi(p-H) < \chi(C(O)OH) < \chi(N(CH_3)_2) < \chi(N=O) < \chi(N=N) < \chi(-N<) \end{aligned} \quad (8)$$

Представление метилового красного в виде  $R-R'$  дает четыре пары фрагментов:  $C_6H_4-N(CH_3)_2$  и  $N=N-C_6H_4-C(O)OH$ ,  $C_6H_4-C(O)OH$ , и  $N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$ ,  $N(CH_3)_2$  и  $C_6H_4-N=N-C_6H_4-C(O)OH$ ,  $C(O)OH$  и



$C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$ . Обладающая небольшим зарядом (табл.) и высокой электроотрицательностью группа  $N=N$ , находясь между электронодонорными бензольными участками молекулы, изолирует воздействие  $N(CH_3)_2$  на  $C_6H_4$  соседний с  $C(O)OH$  и наоборот. Это позволяет выделить в methyl red ещё три элемента структуры:  $N=N$ ,  $C_6H_4-N(CH_3)_2$  и  $C_6H_4-C(O)OH$ . В результате сопоставления их  $q(R)$  получены соотношения:

$$\begin{aligned} \chi(C_6H_4-N(CH_3)_2) &< \chi(N=N-C_6H_4-C(O)OH), \\ \chi(C_6H_4-C(O)OH) &< \chi(N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2), \\ \chi(C_6H_4-N=N-C_6H_4-C(O)OH) &< \chi(N(CH_3)_2), \\ \chi(C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2) &< \chi(C(O)OH), \\ \chi(C_6H_4-N(CH_3)_2) &< \chi(C_6H_4-C(O)OH) < \chi(N=N), \end{aligned}$$

сведением которых в одно получена индивидуальная шкала  $\chi(R)$  для methyl red:

$$\begin{aligned} \chi(C_6H_4-N(CH_3)_2) &< \chi(C_6H_4-N=N-C_6H_4-C(O)OH) < \chi(C_6H_4-C(O)OH) < \\ \chi(C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2) &< \chi(C(O)OH) < \chi(N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2) < \\ &< \chi(N(CH_3)_2) < \chi(N=N-C_6H_4-C(O)OH) < \chi(N=N) \end{aligned} \quad (9)$$

Последующая сборка общей качественной шкалы  $\chi(R)$  групп для рассматриваемых структур (10) проводилась добавлением в неравенство (8) элементов из (9):

$$\begin{aligned} \chi(CH_3) &< \chi(C_6H_4-CH_3) < \chi(C_6H_5) < \chi(C_6H_4-N(CH_3)_2) < \\ &< \chi(C_6H_4-N=N-C_6H_4-C(O)OH) < \chi(C_6H_4-C(O)OH) < \\ &< \chi(C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2) < \chi(C_6H_4-N=N-CH_3) < \chi(C_6H_4-N=NH) < \\ &< \chi(C_6H_4-N=O) < \chi(p-H) < \chi(C(O)OH) < \chi(N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2) < \\ &< \chi(N(CH_3)_2) < \chi(N=N-C_6H_4-C(O)OH) < \chi(N=O) < \chi(N=N) < \chi(-N<) \end{aligned} \quad (10)$$

Элемент  $C_6H_4$  при построении (10) можно расположить сразу в двух точках шкалы  $\chi(R)$ . Это связано с наличием в methyl red двух  $C_6H_4$ . Пространственная конфигурация молекулы, наличие стерических эффектов между этими фрагментами и образование между ними ВМВС приводят к отсутствию однозначности в положении  $C_6H_4$  на (10).

Таким образом, в представленной работе рассмотрено распределение электронной плотности метилового красного и десяти молекул, опознаваемых в его структуре в качестве элементов: бензол, три его монозамещенных, шесть – дизамещенных, из которых две молекулы с заместителями в *орто*- и четыре – в *пара*положениях. Отмечено образование внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) в 4-метил-N,N-диметиланилине, 4-[(Диметиламино)фенил]диазене, 2-(карбоксифенил)метилдиазене, 2-(карбоксифенил)диазене и N,N-диметиланилине. Показаны ВМВС между атомами  $C^{\cdots}H$ ,  $H^{\cdots}H$  и

$O^{\text{III}}N$  и формирование ими шести ( $H^{\text{III}}H$ ) и пяти ( $C^{\text{III}}H$  и  $O^{\text{III}}N$ ) атомных циклов внутри рассматриваемых соединений. В оптимизированной геометрии метилового красного обнаружены сразу две ВМВС:  $C^{\text{III}}H$  с созданием ею циклического элемента из шести атомов, а так же  $O^{\text{III}}N$ , замыкающая цикл пяти атомов.

Рассчитаны групповые заряды для рассматриваемых структур и построены соотношения электроотрицательностей групп для исследуемых молекул. Сборка общей шкалы электроотрицательности  $\chi(R)$  из индивидуальных шкал  $\chi(R)$  проведена с опорой на одинаковые группы. Разобрано влияние ВМВС, стерического эффекта и типа расположения заместителей (*o*- или *p*-) у бензольного кольца на положение фрагментов  $N=NH$  и  $N=N-CH_3$  в шкале  $\chi(R)$  для дизамещенных соединений и  $C_6H_4$  у метилового красного. Исходя из полученной неопределенности в месте этих групп на общей шкале  $\chi(R)$ ,  $N=NH$ ,  $N=N-CH_3$  и  $C_6H_4$  были исключены из нее (общая шкала  $\chi(R)$  построена для восемнадцати групп). Выявлены наиболее электроотрицательные группы  $N=O$ ,  $N=N$  и  $-N<$ , а так же  $C_6H_4$  и  $CH_3$ , являющиеся донорами электронной плотности в рассматриваемых соединениях.

*Работа выполнена в рамках государственного задания № 4.6469.2017/8.9.*

#### Список литературы:

1. Самуилов Я.Д., Черезова Е.Н. Реакционная способность органических соединений. Казань: КНИТУ, 2010. 430 с.
2. Ежовский Ю.К. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 2. С. 208–218.
3. Днепроvский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии: Строение, реакционная способность и механизмы реакций органических соединений. Изд.: Л.: Химия. 1979. 520 с.
4. Галкин В.И., Саяхов Р.Д., Черкасов Р.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 8. С. 1617–1644.
5. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Наука, 1987. 326 с.
6. Бацанов С.С. // Журнал неорганической химии. 2011. Т.56. № 6. С. 962–968.
7. Павлова А.М., Сироткин О.С., Сироткин Р.О. // Вестник технологического университета. 2017. Т.20. № 3. С. 17–24.
8. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии. 2015. Т. 56. № 1. С. 29–33.
9. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. № 9. С. 1578–1580.
10. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Новгородского государственного университета. Серия: «Физико-математические науки». 73/2013. Т. 2. С. 110–113.