

ГОМОЛОГИ ТИОАЦЕТОНА И АЦЕТОНА В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ

Н.П. Русакова, Ю.Д. Орлов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Обменно-корреляционным гибридным функционалом B3LYP оптимизирована геометрия восьми молекул гомологического ряда ацетона и восьми – тиацетона. В рамках «квантовой теории атомов в молекулах» получены интегральные электронные характеристики групп. Проведено сравнение групповых зарядов, объемов и энергий в рассматриваемых классах органических соединений и показано различие в перераспределении электронной плотности молекул, зависящее от типа функциональной группы: тионной или карбонильной. Охарактеризованы индуктивный эффект и стерическое влияние C(S) и C(O) на соседние CH₂ и CH₃; построена общая качественная шкала электроотрицательности групп.

Ключевые слова: «квантовая теория атомов в молекулах», кетоны, тиокетоны, индуктивный эффект, стерический эффект.

Кетоны нашли применение в промышленности качестве растворителей, как промежуточные продукты они выступают в химическом синтезе, отдельными компонентами входят в состав лаков, клеев и эмалей, являются метаболитами тканевого дыхания, служат средством отпугивания насекомых и используются во многих других областях. Самый изученный представитель данной группы соединений – ацетон. [1-3]. Тиокетоны так же известны, как интермедиаты органического синтеза, они входят в состав бактерицидных и биологически активных препаратов, активно исследуются и являются перспективными веществами [4-5].

Наличие некоторых одинаковых типов химических превращений и существующих методик синтеза тиокетонов из кетонов [1, 4, 6] определяется сходностью их молекулярных структур. Тиокарбонильные соединения содержат тионную группу >C=S, кратная связь которой поляризована несколько слабее, а ее поляризуемость выше, чем >C=O [4].

Термохимические и спектральные свойства молекул 2-алканонов и тиацетона хорошо изучены [7, 8]. Экспериментально полученные параметры геометрии молекул и отдельные результаты квантово-химического исследования для ацетона, тиацетона, 2-бутанона и 2-пентанона размещены в свободных источниках, например, в [7]. Зависимость электронных свойств и химической реакционной

способности тиокетонов от длины связи $C=S$ показана в [9]; кетоны рассмотрены шире и для описания механизма реакций с их участием и предсказания продуктов использованы разные квантовые подходы. Например, авторы [10] теорией функционала плотности (DFT) подтвердили предлагаемый механизм рекетонизации разветвленных кетонов карбоновыми кислотами и спрогнозировали выход продуктов.

Описание внутримолекулярных взаимодействий в кетонах требует привлечения дополнительных теорий, таких как анализ орбиталей естественных связей (NBO) [11], квантовая теория атомов в молекулах (QTAIM) [12] и др. Однако, работы с использованием данных подходов, посвященные изучению кетонов и тиокетонов, описывают лишь отдельных представителей данных групп, например, публикации [5, 13]. Так в материалах [13] с помощью NBO и QTAIM показано наличие слабых взаимодействий $CH...HC$ в дизамещенных формальдегида и тиоформальдегида и рассмотрены значения электронной плотности ($\rho(r)$), ее лапласиан, энергия, индекс делокализации и отношение двух собственных значений матрицы Гессе в критических точках (КТ(3;-1)) связевых путей $CH...HC$. При этом важные QTAIM-характеристики атомных бассейнов молекул не отображены. Другие теоретические исследования молекул этих групп веществ с применением QTAIM также ограничены некоторыми параметрами $\rho(r)$ в КТ(3;-1) отдельных взаимодействий; заряды «эффективных» атомов, объемы и энергии, характеризующие распределение $\rho(r)$ в электронных атомных бассейнах не рассматриваются. В связи с этим *целью* данного квантово-химического исследования является электронное строение атомных групп гомологического ряда тиацетона, в рамках которого рассмотрены изменение зарядов, энергий и объемов ($q(R)$, $E(R)$ и $V(R)$) атомных бассейнов CH_2 и CH_3 при увеличении длины одной углеводородной цепи в тиокетонах, проведено их сравнение с аналогичными кетонами и составлена общая качественная шкала электроотрицательности групп.

Объекты и методы квантово-химического исследования

Оптимизация геометрии проведена для молекул двух гомологических рядов: ацетона ($CH_3-(CH_2)_n-C(O)-CH_3$, где $n \leq 7$) и тиацетона ($CH_3-(CH_2)_n-C(S)-CH_3$, с $n \leq 7$); для минимизации стерического эффекта концевых участков на электронные параметры групп в структурах рассмотрены шестнадцать неразветвленных соединений линейного строения. Равновесные состояния $CH_3-(CH_2)_n-C(O)-CH_3$ и $CH_3-(CH_2)_n-C(S)-CH_3$, с $n \leq 7$, получены с использованием функционала B3LYP с базисом 6-311++g(3df,3pd) декартовых функций 10f 6d на сетке ultrafine в программе GAUSSIAN 03 [14]. QTAIM характеристики топологических групп CH_3 , CH_2 , $C(S)$, $C(O)$ суммированы из соответствующих параметров атомов, найденных

численным интегрированием электронной плотности бассейнов атомных ядер с помощью программного пакета AIMALL [15]; погрешность вычисления $q(R)$, $V(R)$ и $E(R)$ составила 0,001 а.е. (1 а.е. $q(R) = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл, 1 а.е. $V(R) = 0,148 \text{ \AA}^3$, 1 а.е. $E(R) = 2625,5 \text{ кДж/моль}$). Относительные (разностные) энергии групп ($\Delta E(R)$) получены вычитанием из полной электронной энергии данной группы ее стандартного значения, прием подробно описан в материалах [16]. Качественная шкала электроотрицательности групп составлена сопоставлением их $q(R)$ - способом подробно описанным в [17, 18] и эффективно используемым в работах научной группы, например, в [16, 19-21].

Результаты и их обсуждение

Различие влияния атомов серы и кислорода на электронные бассейны соседних углеродов, вторых от C(O) и C(S) групп CH₂ и водорода ближайшей CH₃ хорошо отражают межатомные поверхности, полученные в плоскости углеродной цепи для молекул CH₃-(CH₂)_n-C(O)-CH₃ и CH₃-(CH₂)_n-C(S)-CH₃, с $2 \leq n \leq 7$. Так в 2-гексантионе атомный бассейн S занимает больший объем, по сравнению с O в 2-гексаноне (Рис.1), атом S значительно уменьшает объем соседней CH₂ и H метильной группы.

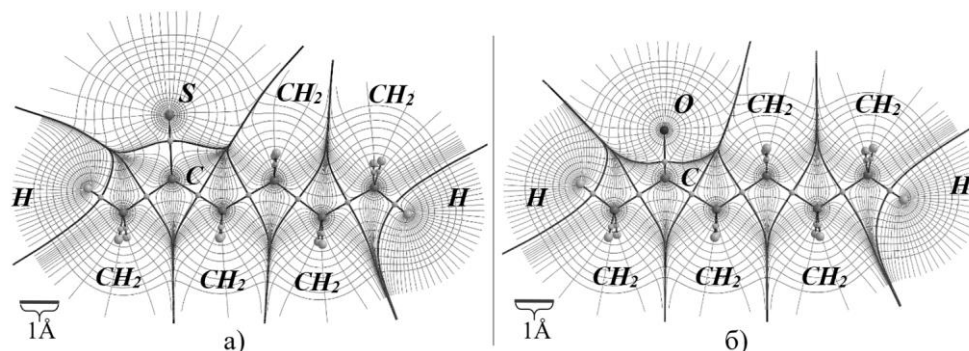


Рис.1. Распределение электронной плотности (замкнутые линии) и поле градиента электронной плотности (линии, начинающиеся вне молекулы и заканчивающиеся на ее ядрах) молекул а) 2-гексантиона и б) 2-гексанона. Показаны: молекулярные графы; ядра атомов, которые соединены связевыми путями, на них малыми сферами обозначены критические точки (КТ(3;-1)); через КТ(3;-1) проходят линии, соответствующие межатомным поверхностям групп CH₂, C, S, O и H в плоскости углеродных атомов.

Критическая точка связевой линии S-O расположена ближе к сере (Рис.1 - а), что позволяет говорить об оттоке электронной плотности от S к C и об электронодонорных свойствах S в исследуемых тиокетонах. Это отражают их атомных зарядов: $q(S) = +0,228$ а.е., $q(C) = -0,428$ а.е. В случае связующего пути C-O у CH₃-C(O)-(CH₂)₄-CH₃ отмечен сдвиг КТ (3;-1) в сторону C (Рис.1 - б), это сопровождается изменением заряда

$q(C) = +1,011$ а.е. и отрицательной величиной $q(O) = -1,145$ а.е., перераспределением доли $\rho(r)$ из атомного бассейна углерода к атому кислорода и электроноакцепторными свойствами О. Межатомная поверхность ($S(r)$), разделяющая S и C в $CH_3-C(S)-(CH_2)_4-CH_3$ отодвинута от углерода дальше, чем $S(r)$ между О и С в 2-гексаноне, чему сопутствует увеличение объема «эффективного» атома С в 2-гексантионе на $4,41 \text{ \AA}^3$.

Разные знаки атомного заряда углеродов в C(O) и C(S) не оказывают влияния на знак $q(R)$ и индуктивного эффекта (I-эффект) этих групп. Величина $q(C(S))$, как и в случае $q(C(O))$, отрицательна (Таблица 1), что позволяет говорить о перетоке электронной плотности с ближайших CH_2 и CH_3 в сторону C(O) и C(S) и их отрицательном I-эффекте. Перераспределение $\rho(r)$ от CH_2 и CH_3 отражено в положительных $q(R)$ соседних CH_2 и CH_3 .

Таблица 1.

Заряды групп $q(R)$ молекул $CH_3-(CH_2)_n-C(S)-CH_3$ и $CH_3-(CH_2)_n-C(O)-CH_3$, где $n \leq 7$, в а.е.

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	$C(S)/C(O)$	CH_3
$CH_3-(CH_2)_n-C(S)-CH_3$, где $n \leq 7$										
0	0,095	—	—	—	—	—	—	—	-0,189	0,095
1	0,042	—	—	—	—	—	—	0,067	-0,198	0,089
2	-0,010	—	—	—	—	—	0,067	0,053	-0,199	0,089
3	-0,004	0,010	—	—	—	—	0,052	0,053	-0,199	0,089
4	-0,013	0,024	—	—	—	-0,004	0,051	0,053	-0,199	0,089
5	-0,012	0,014	—	—	0,009	-0,004	0,051	0,053	-0,200	0,089
6	-0,014	0,017	—	-0,001	0,008	-0,005	0,050	0,053	-0,200	0,089
7	-0,014	0,015	0,003	-0,001	0,009	-0,004	0,051	0,053	-0,200	0,089
$CH_3-(CH_2)_n-C(O)-CH_3$, где $n \leq 7$										
0	0,059	—	—	—	—	—	—	—	-0,118	0,059
1	0,050	—	—	—	—	—	—	0,028	-0,132	0,055
2	-0,010	—	—	—	—	—	0,075	0,014	-0,134	0,054
3	-0,006	0,012	—	—	—	—	0,060	0,014	-0,133	0,054
4	-0,013	0,022	—	—	—	-0,003	0,060	0,014	-0,133	0,054
5	-0,012	0,014	—	—	0,008	-0,003	0,060	0,014	-0,134	0,054
6	-0,015	0,017	—	-0,001	0,007	-0,003	0,059	0,014	-0,134	0,054
7	-0,014	0,014	0,003	-0,001	0,008	-0,003	0,060	0,014	-0,134	0,054

Сравнение $q(R)$ групп CH_2 , CH_3 , C(O) и C(S) (Таблица 1) позволяет собрать их в качественную шкалу электроотрицательности ($\chi(R)$):

$$\chi(CH_2) < \chi(CH_3) < \chi(C(O)) < \chi(C(S)).$$

Параметр $q(C(S))$ в $CH_3-(CH_2)_n-C(S)-CH_3$, где $n \leq 7$, меньше, чем $q(C(O))$ в $CH_3-(CH_2)_n-C(O)-CH_3$ на 0,066 а.е. (Таблица 1), поэтому и

влияние C(S) на значение $q(R)$ соседних CH₂ и CH₃ изменяет их $q(R)$ сильнее, чем C(O). В исследуемых молекулах C(S) и C(O) находятся между фрагментами CH₃(CH₂)_n- и CH₃-, блокируя их возможное воздействие друг на друга. Отток доли $\rho(r)$ от изолированной CH₃- в сторону C(S) больше, чем в сторону C(O), что отражено в значении $q(\text{CH}_3)$, которое в тиокетонах на 0,035 а.е. больше. Перераспределение $\rho(r)$ в алкильной цепи показывает сходство $q(\text{CH}_2)$ третьей и четвертой, но значительно отличается у первой и второй CH₂ от C(S) и C(O). Так в кетонах $q(R)$ первой CH₂ уменьшен на 0,039 а.е., а второй увеличен на 0,008/0,009 а.е. по сравнению с их тиоаналогами. В соединениях с $n = 6, 7$ заряд на пятой и шестой CH₂ незначителен и является стандартным. Таким образом, влияние C(S) и C(O) распространяется на $q(R)$ четырех ближайших CH₂ алкильного фрагмента в одну сторону и в другую - на CH₃.

Т а б л и ц а 2.
Относительные энергии групп $\Delta E(R)$ молекул CH₃-(CH₂)_n-C(S)-CH₃ и CH₃-(CH₂)_n-C(O)-CH₃, где $n \leq 7$, в кДж/моль

n	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	C(S)/C(O)	CH ₃
CH ₃ -(CH ₂) _n -C(S)-CH ₃ , где $n \leq 7$										
0	160	—	—	—	—	—	—	—	1360	160
1	130	—	—	—	—	—	—	150	1050	130
2	80	—	—	—	—	—	140	90	820	110
3	60	100	—	—	—	—	80	70	610	90
4	40	90	—	—	—	40	70	60	440	70
5	30	70	—	—	30	20	60	40	280	60
6	10	60	—	10	20	10	40	30	130	50
7	0	40	0	0	10	0	30	20	0	30
CH ₃ -(CH ₂) _n -C(O)-CH ₃ , где $n \leq 7$										
0	50	—	—	—	—	—	—	—	190	50
1	90	—	—	—	—	—	—	30	100	30
2	30	—	—	—	—	—	120	-20	70	20
3	20	60	—	—	—	—	60	-30	50	10
4	10	60	—	—	—	10	60	-40	40	0
5	10	50	—	—	10	10	60	-40	20	0
6	0	50	—	0	10	10	50	-50	10	-10
7	0	40	0	0	10	0	50	-50	0	-10

Разностные энергии групп (Таблица 2) позволяют говорить о дестабилизирующем влиянии C(S) на соседние CH₂ и CH₃ в тиокетонах, что сопровождается увеличением их полной электронной энергии по сравнению со стандартным значением. В кетонах же наоборот, C(O) стабилизирует ближайшие CH₂ и CH₃, понижая значение их $E(R)$, и

дестабилизирует вторую CH_2 , повышая ее $E(\text{CH}_2)$. В соединениях с $n = 7$ воздействию $\text{C}(\text{S})$ и $\text{C}(\text{O})$ подвержены две расположенные рядом CH_2 , на третьей, четвертой, пятой и шестой каких-либо ощутимых изменений нет, а $E(R)$ седьмой группы дестабилизируется под влиянием CH_3 .

Различие в объемах тионной и карбонильной групп составляет $18,6 \text{ \AA}^3$ (Таблица 3). Атомный бассейн $\text{C}(\text{S})$, занимающий больше $V(R)$ по сравнению с $\text{C}(\text{O})$, оказывает заметный стерический эффект на соседнюю CH_3 , уменьшая значение ее $V(\text{CH}_3)$ на $0,4 \text{ \AA}^3$. Стандартным $V(\text{CH}_3)$ обладает метил алкильной цепи при $n \geq 2$; величина $V(\text{CH}_3)$ в этом случае на 1 \AA^3 больше, чем у соседней с $\text{C}(\text{S})$ и на $0,6 \text{ \AA}^3$ выше, чем у расположенной рядом с $\text{C}(\text{O})$.

Таблица 3.

Объемы групп $V(R)$ молекул $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{S})-\text{CH}_3$ и $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$, где $n \leq 7$, в \AA^3

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	$\text{C}(\text{S})/\text{C}(\text{O})$	CH_3
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{S})-\text{CH}_3$, где $n \leq 7$										
0	32,1	—	—	—	—	—	—	—	46,3	32,1
1	32,3	—	—	—	—	—	—	23,2	45,6	32,1
2	33,0	—	—	—	—	—	23,0	23,0	45,6	32,1
3	33,0	23,7	—	—	—	—	22,8	23,0	45,6	32,1
4	33,1	23,6	—	—	—	23,5	22,8	23,0	45,6	32,1
5	33,1	23,7	—	—	23,4	23,5	22,8	23,0	45,6	32,1
6	33,1	23,7	—	23,5	23,4	23,5	22,9	23,0	45,6	32,1
7	33,1	23,7	23,5	23,5	23,4	23,5	22,8	23,0	45,6	32,1
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$, где $n \leq 7$										
0	32,5	—	—	—	—	—	—	—	27,4	32,5
1	32,3	—	—	—	—	—	—	23,6	27,0	32,5
2	33,1	—	—	—	—	—	22,9	23,5	27,0	32,5
3	33,0	23,7	—	—	—	—	22,8	23,4	27,0	32,5
4	33,1	23,6	—	—	—	23,6	22,8	23,4	27,0	32,5
5	33,1	23,7	—	—	23,4	23,5	22,8	23,4	27,0	32,5
6	33,1	23,6	—	23,5	23,5	23,6	22,8	23,5	27,0	32,5
7	33,1	23,7	23,5	23,5	23,4	23,5	22,8	23,4	27,0	32,5

Аналогично воздействует объем $\text{C}(\text{S})$ на соседнюю CH_2 , он изменяет параметр $V(\text{CH}_2)$ на $0,4 \text{ \AA}^3$ больше, чем у CH_2 под влиянием $\text{C}(\text{O})$ (Таблица 3). В кетонах соседний с $\text{C}(\text{O})$ метилен обладает стандартным значением $V(\text{CH}_2)$, при этом V второй CH_2 деформирован, он меньше стандартного значения на $0,7 \text{ \AA}^3$. Тионная группа в тиокетонах деформирует атомные бассейны обеих соседних CH_2 , уменьшая их объемы по сравнению со стандартными.

Сравнение интегральных электронных характеристик тионной и карбонильной групп выявило C(S) более электроотрицательной и оказывающей больший индуктивный эффект на атомные бассейны соседних CH₂ и CH₃; C(S) оттягивает с них большую долю электронной плотности, чем C(O), и тем самым значительно увеличивая их электронный $q(R)$. Выделено стерическое влияние объема C(S) на $V(R)$ ближайших CH₃ и CH₂, отраженное в их интенсивном уменьшении по сравнению с аналогичными по положению CH₃ и CH₂ в кетонах. Показана стабилизация $E(R)$ атомных бассейнов CH₂ и CH₃, расположенных рядом с C(O), которая совместно с незначительным пространственным воздействием $V(C(O))$ на их $V(R)$ может отражать увеличение химической подвижности атомов водорода этих групп.

Список литературы

1. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии в 2 томах. М., 1969 г. Т.1, 664 с.
2. Джафарова Н., Аббасов М. О способах получения алициклических кетонов. LAP LAMBERT Academic Publishing 2017. 88 с.
3. Temiloluwa T. Adejumo, Nikolaos V. Tzouras, Leandros P. Zorba et al. // Molecules. 2020. Vol. 25. P. 4043; DOI:10.3390/molecules25184043
4. Альфонсов В.А., Беленький Л.И. и др. Получение и свойства органических соединений серы. М.: Химия. 1998. 560 с.
5. Matczak P., Młostoń G., Hamera-Fałdyga R., Görls H. and Weigand W. // Molecules. 2019. Vol. 24. P. 3950; DOI:10.3390/molecules24213950
6. Химическая энциклопедия / гл. ред. Зефирова Н.С., зам. гл. ред. Кулов Н.Н. М.: Научное изд-во «Большая Российская энциклопедия». 1998. Т. 5. 783 с.
7. NIST: National Institute of Standards and Technology. Оф. сайт: <https://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/> (дата обращения 10.08.2023 г).
8. AIST: Spectral Database for Organic Compounds SDBS. Оф. сайт: https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (дата обращения 10.08.2023 г).
9. Semire B. // Elixir Appl. Chem. 2014. Vol. 70. P. 24289-24293.
10. Ignatchenko A.V., DiProspero T.J., Patel H., and LaPenna J.R. // ACS Omega 2019. Vol. 4. P. 11032–11043. DOI: 10.1021/acsomega.9b01188
11. Reed A.E., Curtiss L.A. and Weinhold F. // Chem. Rev. 1988. Vol. 88. Iss. 6. P. 899–926 DOI: 10.1021/cr00088a005
12. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 528 с.
13. Matczak P. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2016. Vol. 89. P. 92–102. doi:10.1246/bcsj.20150229.
14. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. and all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA. 2007.
15. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2010 (<http://aim.tkgristmill.com>)
16. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Феофанова М.А. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72. № 7. С. 1499-1504. (Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. and Feofanova M.A. Electronic

- structure of dimethyl sulfoxide homologues // Russ. Chem. Bull. 2023. Vol. 72. № 7. P. 1499—1504. DOI:10.1007/s11172-023-3927-6)
17. Rusakova N.P. and Orlov Yu.D. // Reviews and Advances in Chemistry. 2023. Vol. 13. № 1. P. 38–45. DOI: 10.1134/S2634827623700149
18. Матус Я.А., Русакова Н.П., Завилейская В.А., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2022. № 1 (47). С. 61-73. DOI: 10.26456/vtchem2022.1.6
19. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии. 2015. Т. 56. №1. С. 29-33. DOI: 10.1134/S0022476615010047
20. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Котомкин А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. Вып. 10. С. 96-102. DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5964
21. 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. 14-23. DOI: 10.26456/vtchem2019.4.2

Об авторах:

РУСАКОВА Наталья Петровна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., 35); e-mail: Rusakova.NP@tversu.ru

ОРЛОВ Юрий Димитриевич - доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: Orlov.YuD@tversu.ru

HOMOLOGUES OF THIOACETONE AND ACETONE IN THE QUANTUM THEORY OF ATOMS IN MOLECULES

N.P. Rusakova, Yu.D. Orlov²

Tver State University, Tver

Eight molecules of the acetone homologous series and eight molecules of the thioacetone series were optimized by the B3LYP exchange-correlation hybrid functional. In the framework of the quantum theory of atoms in molecules, integral electronic characteristics of groups have been obtained. The comparison of group charges, volumes and energies in the considered classes of organic compounds is carried out. A difference is shown in the redistribution of the electron density of molecules, which depends on the type of functional group: thionic or carbonyl. The inductive effect and steric effect of C(S) and C(O) on neighboring CH₂ and CH₃ are characterized; a general qualitative scale of group electronegativity was constructed.

Keywords: *quantum theory of atoms in molecules, ketones, thioketones, inductive effect, steric effect.*

Дата поступления в редакцию: 04.09.2023.

Дата принятия в печать: 8.09.2023.