

УДК: 544.169:544.135  
DOI 10.26456/vtchem2021.1.12

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В 15-КРАУН-5 И ЕГО ТИОАНАЛОГАХ

А.В. Зиганшин<sup>1</sup>, Н.П. Русакова<sup>1</sup>, В.В. Туровцев<sup>1,2</sup>, Ю.Д. Орлов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Тверской государственный университет, Тверь

<sup>2</sup> Тверской государственный медицинский университет, Тверь

Методом V3LYP получено распределение электронной плотности  $\rho(r)$  15-краун-5 и его серосодержащих аналогов: 1-тио-15-краун-5, 1,4-дитио-15-краун-5, 1,4,7-тритио-15-краун-5, 1,4,7,10-тетратио-15-краун-5, 1,4,7,10,13-пентатио-15-краун-5. Вычислены групповые интегральные характеристики распределения  $\rho(r)$  соединений в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» QTAИМ. Рассмотрены внутримолекулярные слабые взаимодействия в 1,4-дитио-15-краун-5, 1,4,7-тритио-15-краун-5, 1,4,7,10-тетратио-15-краун-5, 1,4,7,10,13-пентатио-15-краун-5 и отмечено образование клеточной структуры в 1,4,7-тритио-15-краун-5.

**Ключевые слова:** квантовая теория атомов в молекулах, краун-эффиры, электронная плотность, внутримолекулярные слабые взаимодействия.

Краун-эффиры представляют собой макрогетероциклические соединения, циклы которых образованы минимум 12-ю атомами, и четыре и более гетероатомов цикла связаны между собой этиленовыми мостиками [1]. Эти вещества имеют широкую область применения при добыче, очистке и переработке металлов, их можно использовать в медицине в качестве лекарственных препаратов [2]. С помощью краун-эфиров проводят экстракцию и разделение ионов щелочных и щелочноземельных металлов, образующих прочные комплексы в соотношении 1:1. Прочность таких образований определяется электростатическим взаимодействием между атомами кислорода и катионом металла, попавшим во внутреннюю полость цикла [3].

Одной из актуальнейших задач современной химии является переработка радиоактивных отходов [4]. Создание данной технологии сопряжено с рядом трудностей, одной из которых является сильная токсичность радиоактивных соединений, а другой - высокая растворимость получаемых радионуклеотидных комплексов в воде [1]. Тем не менее, уже существуют методы, позволяющие извлекать изотопы с высокой активностью (стронций-90, цезий-137). Среди них наиболее перспективные используют серосодержащие аналоги краун-эфиров, поскольку это вещества обладают повышенной радиационной стойкостью [1].

Некоторые физико-химические свойства краун-эфиров и их тиоаналогов указаны в [5, 6], их уточнение в [7-15]. Распределение электронной плотности, как правило, изучают с использованием компьютерных программ [18, 20]. Наиболее удобным подходом является «квантовая теория атомов в молекулах» (QTAИМ), разработанная Р. Бейдером [16]. Процедуры QTAИМ позволяют связать выделяемый в молекулярной  $\rho(r)$  «эффективный» («топологический») атом с аналогичным классическим «химическим» атомом. Вклад атома в экстенсивные свойства молекулы определяется распределением электронной плотности в атомном бассейне. Бассейны соседних атомных ядер разграничиваются межатомной поверхностью, заданной с помощью нулевого потока градиента электронной плотности.

Ранее исследования краун-эфиров методами квантовой химии проводились в работах [7, 10-15]. В [14, 15] даны геометрические параметры комплексов краун-эфиров с щелочными металлами [7, 10-12, 14, 15], однако электронное строение исходных молекул в данных работах не приводилось. Целью настоящей работы стало изучение электронного строения 15-краун-5 и его тиоаналогов.

### Методы исследования

Объектами исследования интегральных характеристик распределения электронной плотности были выбраны: 15-краун-5 (I), 1-тио-15-краун-5 (II), 1,4-дитио-15-краун-5 (III), 1,4,7-тритио-15-краун-5 (IV), 1,4,7,10-тетратио-15-краун-5 (V), 1,4,7,10,13-пентатио-15-краун-5 (VI) (Рис. 1). Поиск равновесных геометрий молекул I - VI (Рис. 1) выполнен в программе GAUSSIAN 03 [18] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) (обоснование возможности использования метода приведено в работе [19]). Заряды  $q$ , энергии  $E$  и объемы  $V$  "топологических" атомов были получены численным интегрированием по изоповерхности 0,001 с использованием пакета AIMALL [20]. Параметры атомов суммированы в параметры групп  $R$  – заряды  $q(R)$ , энергии  $E(R)$  и объемы  $V(R)$ . Погрешность расчета парциальных зарядов  $q(R)$  и энергий  $E(R)$  составляла не более 0,001 а.е. (1 а.е. заряда =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл, 1 а.е. энергии = 2625,5 кДж/моль), а для  $V(R)$  не более 0,1 Å<sup>3</sup>.

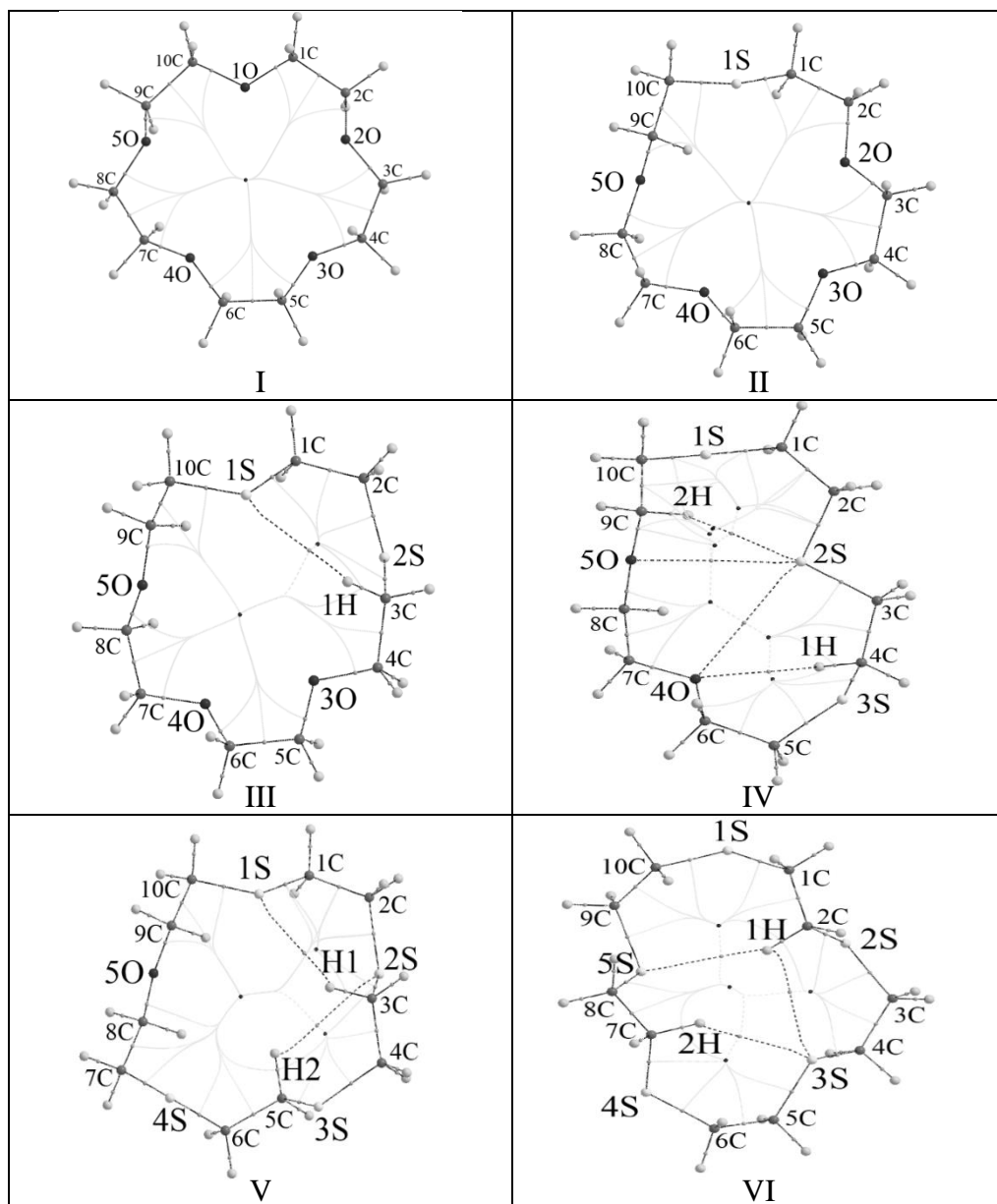


Рис. 1. Равновесная структура молекул: I (15-краун-5), II (1-тио-15-краун-5), III (1,4-дитио-15-краун-5), IV (1,4,7-тритио-15-краун-5), V (1,4,7,10-тетратиио-15-краун-5), VI (1,4,7,10,13-пентатиио-15-краун-5). Сферами показаны ядра атомов серы, кислорода, углерода и водорода, соединяющие их сплошные линии – связевые пути, пунктирные линии – внутримолекулярные слабые взаимодействия (ВМСВ), сферы на пунктирных линиях – критические точки (КТ) связевых путей, сферы на тонких сплошных линиях КТ циклов и клеток, связевые пути и межатомные поверхности даны в плоскости циклов

Округление полных электронных энергий групп  $E(R)$  проводилось до десятков кДж/моль и связано с отклонением

вириального отношения от -2 [16]. Поскольку величины  $E(R)$  очень чувствительны к выбранному методу и базису, в таблице 2 представлены относительные энергии групп  $\Delta E(R)$ . Для получения  $\Delta E(R)$  из текущей величины -  $E(R_i)$  вычиталось значение стандартной группы  $E(R)_{cm}$ , в качестве которого использовалась наименьшая  $E$  группы соединений I и VI (обладающих гетероатомами одного типа):  $\Delta E(R) = E(R_i) - E(R)_{cm}$

Ранее данный метод был использован для изучения 12-кран-4 и 1-тио-12-краун-4 [21], а также циклических структур на основе бензола [22-24] и гомологических рядов дифторалканов, метилидинсульфоксид-алканов, простых эфиров сульфоксильной кислоты, их радикалов и радикалов алкилсульфинатов [25-29].

### Результаты и обсуждение

Наличие в молекулах III-VI внутримолекулярных слабых взаимодействий (ВМСВ) определено сигнатурой критической точки (3;-1) на связевых путях:  $2S \cdots 1H$  (III),  $2S \cdots 1H$ ,  $2S \cdots 1O$ ,  $2S \cdots 2O$  и  $2O \cdots 2H$  (IV),  $3S \cdots 1H$ ,  $4S \cdots 2H$  и  $3S \cdots 1H$  (V),  $5S \cdots 1H$ ,  $3S \cdots 1H$  и  $5S \cdots 2H$  (VI). Кроме КТ (3; -1) в структурах III-VI выделено несколько КТ с другим признаком. Вид КТ III-VI определён расчетом гессиана электронной плотности в КТ с сигнатурой (3;+1) – КТ цикла (Рис.1), кроме того в молекуле IV найдена КТ с сигнатурой (3; +3) – КТ клетки. Присутствие внутри III-VI слабых взаимодействий и КТ с сигнатурами (3;-1) позволяет выделить несколько циклических образований с разным количеством атомных ядер (Рис.1, Таблица 1). Пространственная клеточная структура в IV сформирована тремя циклами (Таблица 1).

Равновесные структуры молекул I – VI не обладают элементами симметрии, поэтому симметрия в распределении электронных интегральных характеристик  $q(R)$ ,  $E(R)$  и  $V(R)$  отсутствует (Таблица 2). Появление в соединении II атома серы и увеличение их количества в III, IV, V до пяти в VI, приводит к сильным деформациям структуры (Рис. 1).

Кислород и сера в рассматриваемых соединениях проявляют электроноакцепторные свойства. Гетероатомы стягивают на себя электронную плотность с соседних метиленов, повышая их  $q(CH_2)$  и одновременно понижая свои заряды (Табл. 2). Соседство  $CH_2$  с S приводит к незначительному увеличению  $q(CH_2)$  до 0,024 а.е. (IV), тогда как воздействие атома O повышает заряд соседней  $CH_2$  на  $0,523 \div 0,570$  а.е. (I).

Таблица. 1

Типы критических точек в III, IV, V, VI

Молекула	ВМСВ	КТ (3; -1)	КТ (3; +1)	КТ (3; +3)
III	S...H	1S...1H	...1S - 10C - 9C - 5O - 8C - 7C - 4O - 6C - 5C - 3O - 4C - 3C - 1H...	-
			...1S - 1C - 2C - 2S - 3C - 1H...	
IV	S...H	2S...2H	-9C - 2H ... 2S - 2C - 1C - 1S - 10C -	(10C, 1H, 9C, 8C, 7C, 10, 1S, 2S)
			-9C - 2H ... 2S ... 5O -	
	S...O	2S...5O	-10C - 9C - 1S - 1C - 2C - 2S ... 5O -	
			-9C - 2H ... 2S ... 5O -	
			...5O - 8C - 7C - 4O ... 2S...	
V	O...H	4O...1H	...4O - 1H ... 4C - 3C - 2S...	-
			...5O - 8C - 7C - 4O ... 2S...	
	S...H	2S...2H	-5C - 6C - 4O ... 1H - 4C - 3S -	
			...4O - 1H ... 4C - 3C - 2S...	
			-3C - 1H ... 1S - 1C - 2C - 2S -	
VI	S...H	3S...1H	-5C - 2H ... 2S - 3C - 4C - 3S -	-
			-5C - 2H ... 2S - 2C - 1C - 1S - 10C - 9C - 5O - 8C - 7C - 4S - 6C -	
	S...H	5S...1H	-3C - 4C - 3S ... 1H - 2C - 1S -	
			-7C - 2H ... 3S ... 1H ... 5S - 8C -	
			-2C - 1H ... 5S - 9C - 10C - 1S - 1C -	
	S...H	3S...2H	-7C - 2H ... 3S ... 1H ... 5S - 8C -	
			-5C - 6C - 4S - 7C - 2H ... 3S -	
			-7C - 2H ... 3S ... 1H ... 5S - 8C -	

Таблица 2

Заряды ( $q(R)$ ), относительные энергии ( $\Delta E(R)$ ) и объемы групп ( $V(R)$ ) молекул I, II, III, IV, V, VI \*

	1R	1CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub>	2R	3CH <sub>2</sub>	4CH <sub>2</sub>	3R	5CH <sub>2</sub>	6CH <sub>2</sub>	4R	7CH <sub>2</sub>	8CH <sub>2</sub>	5R	9CH <sub>2</sub>	10CH <sub>2</sub>
$q(R)$															
I	-1,087	0,539	0,549	-1,094	0,546	0,549	-1,095	0,548	0,547	-1,097	0,548	0,545	-1,093	0,523	0,570
II	0,005	-0,003	0,546	-1,097	0,546	0,549	-1,094	0,548	0,548	-1,096	0,546	0,548	-1,097	0,540	0,010
III	0,001	-0,016	0,013	-0,025	0,023	0,547	-1,094	0,546	0,551	-1,095	0,552	0,544	-1,098	0,540	0,013
IV	-0,004	-0,004	-0,025	0,033	-0,019	0,024	-0,023	0,014	0,539	-1,099	0,546	0,546	-1,095	0,537	0,014
V	0,000	-0,017	0,015	-0,038	0,022	0,011	-0,014	0,006	0,002	0,012	0,012	0,530	-1,101	0,535	0,023
VI	-0,018	0,017	0,009	-0,012	0,012	0,005	-0,036	0,004	0,017	-0,018	0,015	-0,010	0,014	0,007	-0,006
$\Delta E(R)$															
I	0	470	470	0	470	460	20	450	490	50	450	470	10	470	470
VI	80	50	0	90	60	10	0	20	70	70	10	20	90	30	20
$V(R)$															
I	14,8	22,1	22,2	14,8	22,2	22,1	14,8	22,1	21,9	14,9	22,2	22,1	14,8	22,2	22,1
II	28,9	23,3	22,1	14,8	22,2	22,1	14,8	22,1	22,2	14,8	22,2	22,0	14,9	22,1	23,3
III	28,7	23,3	23,2	29,2	22,9	22,2	14,9	22,3	22,1	14,8	22,1	22,1	14,9	22,0	23,2
IV	28,4	23,2	23,5	27,3	23,5	22,7	29,1	23,2	22,2	14,6	22,0	22,1	14,6	21,8	23,2
V	28,6	23,3	23,2	29,0	22,8	23,1	29,1	23,5	23,0	28,9	23,1	22,0	15,0	22,0	23,1
VI	29,0	23,1	22,5	29,3	23,2	23,3	27,9	23,3	23,2	28,8	22,6	23,2	28,1	23,2	23,2

\*В затененных ячейках находятся параметры серосодержащих групп

Реперные величины  $q(R)$  и  $V(R)$  атома кислорода взяты из соединения I, а атома серы из молекулы VI, поскольку в I и VI совместное индуктивное влияние гетероатомов на  $\text{CH}_2$  группы отсутствует. Для атома O величины составляют  $q(4\text{O}) = -1,097$  а.е. и  $V(4\text{O}) = 14,8 \text{ \AA}^3$ , для атома серы  $q(1\text{S}) = -0,018$  а.е. и  $V(1\text{S}) = 29,0 \text{ \AA}^3$  (Рис.1, Таблица 2). Стандартные параметры метилена  $q(\text{CH}_2)$  и  $V(\text{CH}_2)$  взяты из [25-29] ( $q(\text{CH}_2) = 0,000$  а.е. и  $V(\text{CH}_2) = 23,5 \text{ \AA}^3$ ).

Максимальное изменение  $q(\text{O})$  в молекуле I составило 0,010 а.е. (Таблица 2),  $V(\text{O}) - 0,1 \text{ \AA}^3$  и  $E(\text{O}) - 50$  кДж/моль. Различие  $q(\text{S})$  в соединении VI между максимальным и минимальным значениями составляет 0,050 а.е., для  $V(\text{S}) - 1,4 \text{ \AA}^3$ ,  $E(\text{S}) - 90$  кДж/моль. «Эффективный» атом серы в VI, участвующий в образовании двух слабых взаимодействий  $3\text{S} \cdots 1\text{H}$  и  $3\text{S} \cdots 2\text{H}$  (Рис.1, Таблица 1, 2) и стягивающий в свой атомный бассейн электронную плотность с водородов двух метиленовых групп, обладает самой низкой величиной  $q(3\text{S})$  и имеет наименьшие значения  $E(3\text{S})$  и  $V(3\text{S})$ . Это свидетельствует о высокой подвижности электронной плотности атома S.

Заряд  $q(\text{CH}_2)$  метилена в I изменяется на 0,047 а.е.,  $E(\text{CH}_2)$  на 50 кДж/моль и  $V(\text{CH}_2)$  на  $0,3 \text{ \AA}^3$ , тогда как изменение соответствующих параметров в VI составило  $q(\text{CH}_2)$  на 0,027 а.е.,  $E(\text{CH}_2)$  на 70 кДж/моль,  $V(\text{CH}_2)$  на  $0,8 \text{ \AA}^3$ . Таким образом, атом S больше влияет на параметры  $E(\text{CH}_2)$  и  $V(\text{CH}_2)$  по сравнению с атомом O (Таблица 2).

### Выводы

Квантовохимическое исследование распределения электронной плотности 15-краун-5 и его тиоаналогов – II, III, IV, V и VI с помощью QТАИМ выявило внутримолекулярные слабые взаимодействия 3-х типов, отличающиеся составом атомов: ( $\text{S} \cdots \text{H}$ ,  $\text{O} \cdots \text{H}$ ,  $\text{S} \cdots \text{O}$ ) в молекулах III, IV, V и VI;  $\text{S} \cdots \text{H}$  в соединениях III, V и VI, обих типов в IV.

Найдены заряды, объемы и электронные энергии метиленов и гетероатомов рассмотренных краун-эфиров. Определены акцепторы (гетероатомы S и O) электронной плотности для групп  $\text{CH}_2$ . Показано сильное деформационное воздействие S на  $E(\text{CH}_2)$  и  $V(\text{CH}_2)$  соседних метиленов по сравнению с O. Выявлено более сильное влияние O на заряды  $\text{CH}_2$  групп по сравнению с S. Установлено, что электронная плотность O менее подвижна, чем электронная плотность S.

### Список литературы

1. Сид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Т. 1. М.: ИКЦ «Академкнига». 2007. 480 с.
2. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения. М.: Мир. 1986. 363 с.
3. Абрамов А.А. // Вестник московского университета. Серия 2. Химия. 2000. Т. 41. №1. С. 3–15.

4. Жизнин С.З., Тимохов В.М. // Вестник МГИМО. 2016 Т. 50. №5. С. 145–157.
5. More M.B., Ray D., Armentrout P.B. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. Iss. 2. P. 417.
6. Rodgers M.T., Armentrout P.B., // Mass Spectrom. Rev. 2000. V. 19. Iss. 4. P 215.
7. Ali L.I., Halim S.A., Sanad S.G. // Int. J. Nano Dimens. 2017. V. 8 Iss. 2. P. 142–158.
8. Bukhzam A., Bader N. // International Peer Reviewed Journal. 2014. V. 3. Iss. 1. P. 237–244.
9. Fiolka C., Richter M., Pantenburg I., Anja-Verena M., Meyer G. // Crystals 2011. V. 1. P. 220–228.
10. Stephenson G.R., Anson C.E., Creaser C.S., Daul C.A. // European Journal of Inorganic Chemistry. 2011. P. 2086– 2097.
11. Shu-Xian H., Gibson J.K., Wan-Lu L., Van Stipdonk M.J., Martens J., Berden G., Redlich B., Oomens J., Li J. // Chem Commun (Camb) 2016. V. 52. Iss. 86. P.12761–12764.
12. Царькова М.С., Зайцев С.Ю., Зайцев И.С., Крутиков А.А., Штырлин В.Г. // Макрогетероциклы. 2014. Т. 7 №4. С. 380–385.
13. Хомидов И.И., Мамажонов Ж.Ш., Чалабаева З.М. // Universum: Химия и биология. 2019 Т. 66. №12. С.23-25.
14. Yahmin Y., Pranowo H. D., Armunanto R. // Indo. J. Chem., 2012, V. 12. Iss. 2. P. 135–140.
15. Hui H., Xingye Z., Xiaoping L. // Journal of Molecular Modeling 2008 V. 15. Iss. 2. P. 105–111.
16. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 528 с.
17. Цирельсон В.Г. Квантовая химия: молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: Бином, 2010. 496 с.
18. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. and all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA. 2007.
19. Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. №3. (I). С. 758–760.
20. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2010 (<http://aim.tkgristmill.com>).
21. Зиганшин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В. // XXVI Каргинские чтения. Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии» (26-27 марта 2020 г., г.Тверь). Тезисы докладов. Тверь: ТвГУ. 2020. С. 51.
22. Русакова Н.П., Курочкин Г.А., Сафронова Ю.И., Туровцев В.В. // Вестник тверского государственного университета. Серия: Химия 2020. Т. 40. №2. С. 53–61.
23. Русакова Н.П., Орлов Ю.Д., Туровцев В.В. // Журнал структурной химии 2020. Т. 61. №12. С. 1951–1957.
24. Русакова Н.П., Завьялова А.Г., Туровцев В.В., Третьяков С.А., Федина Ю.А., Орлов Ю.Д. // Вестник тверского государственного университета. Серия: Химия 2019. Т. 38. №4. С. 14–23.



25. Русакова Н.П., Базулев А.Н., Орлов Ю.Д., Тузовцев В.В. // Вестник тверского государственного университета. Серия: Химия Т. 36. №2. 2019. С. 46–55.
26. Русакова Н.П., Орлов Ю.Д., Тузовцев В.В., Котомкин А.В. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. №10. С. 96–102.
27. Русакова Н.П., Чернова Е.М., Орлов Ю.Д., Тузовцев В.В. // Вестник тверского государственного университета. Серия: Химия 2020. Т. 42. №4. С. 106–113.
28. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Тузовцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. №13. С. 23–25.
29. Русакова Н.П., Тузовцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал структурной химии. 2015. Т. 56. №1. С. 29–33.

*Об авторах:*

ЗИГАНШИН Александр Витальевич – студент 5 курса кафедры физической химии Тверского государственного университета, *e-mail:* [sashazv1998@mail.ru](mailto:sashazv1998@mail.ru)

РУСАКОВА Наталья Петровна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, *e-mail:* [Rusakova.NP@tversu.ru](mailto:Rusakova.NP@tversu.ru), [a002186@mail.ru](mailto:a002186@mail.ru)

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверского государственного медицинского университета Росздрава РФ.; научный сотрудник кафедры общей физики Тверского государственного университета, *e-mail:* [turtsma@tversu.ru](mailto:turtsma@tversu.ru)

ОРЛОВ Юрий Димитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Тверского госуниверситета, *e-mail:* [Orlov.YuD@tversu.ru](mailto:Orlov.YuD@tversu.ru)

## ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION IN 15-CROWN-5 AND ITS THIOANALOGS

A.V. Ziganshin<sup>1</sup>, N.P. Rusakova<sup>1</sup>, V.V. Turovtsev<sup>1,2</sup>, Yu.D. Orlov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Tver State University, Tver

<sup>2</sup> Tver State Medical University, Tver

Electron density distribution of 15-crown-5 and its sulfur-containing analogs: 1-thio-15-crown-5, 1,4-dithio-15-crown-5, 1,4,7-threetio-15-crown-5, 1,4,7,10-tetratio-15-crown-5, 1,4,7,10,13-pentatio-15-crown-5 by the B3LYP method was obtained. The charges, volumes and electronic energies of the compounds are calculated in the postulates of the "quantum theory of atoms in

molecules" (QTAIM). Intramolecular weak interactions are found in the 1,4-dithio-15-crown-5, 1,4,7-threetio-15-crown-5, 1,4,7,10-tetratio-15-crown-5, 1,4,7,10,13-pentatio-15-crown-5. The cell structure is formed in 1,4,7-threetio-15-crown-5.

**Key words:** *"quantum theory of atoms in molecules", crown ethers, electron density, critical point of the cell, critical point of the cycle, intramolecular weak interactions.*