

Квантовохимическое сравнение индуктивного эффекта серосодержащих групп радикалов алкилсульфинатов и радикалов эфиров сульфоксиловой кислоты

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

Актуальность

На скорость химических реакций оказывает влияние не только строение молекул реагирующих веществ, но и внутримолекулярные взаимодействия, такие как индуктивный и стерический эффекты. Информацию о данных эффектах можно получить при исследовании электронной плотности соединений. Реакционная способность свободных радикалов позволяет найти электронные характеристики только с помощью методологии квантовой химии.

Целью работы стало сравнение индуктивного и стерического влияния серо- и кислородсодержащего фрагмента на углеводородную цепь в радикалах нонилового эфира сульфоксиловой кислоты ($n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S-O}'$) и нонилсульфината ($n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S}'(\text{O})$) на основании интегральных групповых характеристик электронного строения (зарядов $q(R)$ и объемов $V(R)$).

Методология

Равновесная геометрия и распределение электронной плотности радикалов были получены с помощью программы GAUSSIAN 03 методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Заряды q и объемы V «топологических» атомов были вычислены в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» QTAIM с использованием программы AIMALL. Интегральные электронные атомные характеристики q и V суммированы в параметры групп $q(R)$ и $V(R)$ и снесены в таблицы 1 и 2. Погрешность расчёта зарядов составила не более 0,001 а.е. (1 а.е. заряда = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), объемов – не более 0,01 Å³.

Анализ интегральных характеристик распределения электронной плотности и внутримолекулярные эффекты

Дальность влияния серосодержащей группы в $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S}'(\text{O})$ и $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S-O}'$ составляет четыре ближайшие группы CH₂, что отмечается в уменьшении их $V(R)$ и увеличении их $q(R)$ (табл. 1,2) по сравнению со стандартными параметрами ($q(\text{CH}_2)_{\text{ст}} = 0,001$ а.е. и $V(\text{CH}_2)_{\text{ст}} = 23,49$ Å³). Данное явление связано с оттоком электронной плотности из атомных бассейнов «возмущенных» CH₂. Сравнение $q(R)$ концевых функциональных фрагментов O-S'(O) и O-S-O' структур показывает различие в их электроотрицательности и в индуктивном эффекте. Сопоставление $q(R)$ изученных радикалов позволило составить для них индивидуальные шкалы групповых электроотрицательностей $\chi(R)$, а затем объединить их в общую:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{-O-S}'(\text{O})) < \chi(\text{-O-S-O}')$$

В $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S}'(\text{O})$ и $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S-O}'$ на четвертой CH₂ от (OSO)' фрагментов отмечен только стерический эффект (OSO)', который проявляется в большей величине $q(\text{CH}_2)$ и меньшей $V(\text{CH}_2)$ по сравнению с аналогичными параметрами третьей CH₂ (табл. 1,2).

Таблица 1.: Заряд групп $q(R)$ в $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S}'(\text{O})$ и $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S-O}'$ в а.е.

CH ₃	CH ₂	-O-S'(O)	-O-	-S'-	=O							
-0,013	0,017	0,002	0,004	0,004	0,014	0,009	0,072	0,483	-0,590	-1,099	1,673	-1,163
CH ₃	CH ₂	-O-S-O'	-O-	-S-	-O'							
-0,014	0,016	0,001	0,003	0,003	0,013	0,007	0,063	0,511	-0,605	-1,124	1,692	-1,173

'-классическое представление места отрыва протона

Таблица 2.: Объем групп $V(R)$ в $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S}'(\text{O})$ и $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S-O}'$ в Å³

CH ₃	CH ₂	-O-S'(O)	-O-	-S'-	=O							
33,11	23,65	23,49	23,46	23,47	23,39	23,42	22,93	22,14	57,67	15,29	22,04	20,35
CH ₃	CH ₂	-O-S-O'	-O-	-S-	-O'							
33,06	23,63	23,50	23,47	23,47	23,38	23,41	22,99	21,48	57,53	15,46	21,84	20,23

'-классическое представление места отрыва протона

