

Тверской государственный университет

ИНДУКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В МЕТИЛОКТИЛОВОМ ДИСУЛЬФИДЕ

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

Актуальность и методология

Знание электронных свойств молекул позволяет уточнить вклад атомных групп в экстенсивное свойство молекулы.

Цель: получение интегральных групповых характеристик распределения электронной плотности метилоктилового дисульфида ($\text{CH}_3\text{-S-S-C}_8\text{H}_{17}$) и на их основании построение шкалы групповых электроотрицательностей.

Метод определения: Поиск равновесной геометрии $\text{CH}_3\text{-S-S-C}_8\text{H}_{17}$ (рис.) осуществлялся с использованием метода B3LYP/6-311++G(3df,3pd) в программе GAUSSIAN 03. С помощью программного пакета AIMALL проведено вычисление зарядов (q) и объёмов (V) «топологических» атомов. Суммирование атомных параметров в характеристики групп ($q(R)$, $V(R)$) осуществлено в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (табл.).

Свойства распределения электронной плотности в $\text{CH}_3\text{-S-S-C}_8\text{H}_{17}$

В ходе данной работы выявлены группы, проявляющие электроноакцепторные свойства: CH_3 , S-S. Перенос электронной плотности ($\rho(r)$) на S-S с углеродной цепи происходит с деформацией $\rho(r)$ ближайшей CH_2 и увеличением её объема на $0,03 \text{ \AA}^3$ (табл.) от стандартного ($V(\text{CH}_2)_{\text{ст.}} = 23,49 \text{ \AA}^3$) и уменьшением её заряда ($q(\text{CH}_2) = -0,015 \text{ а.е.}$)

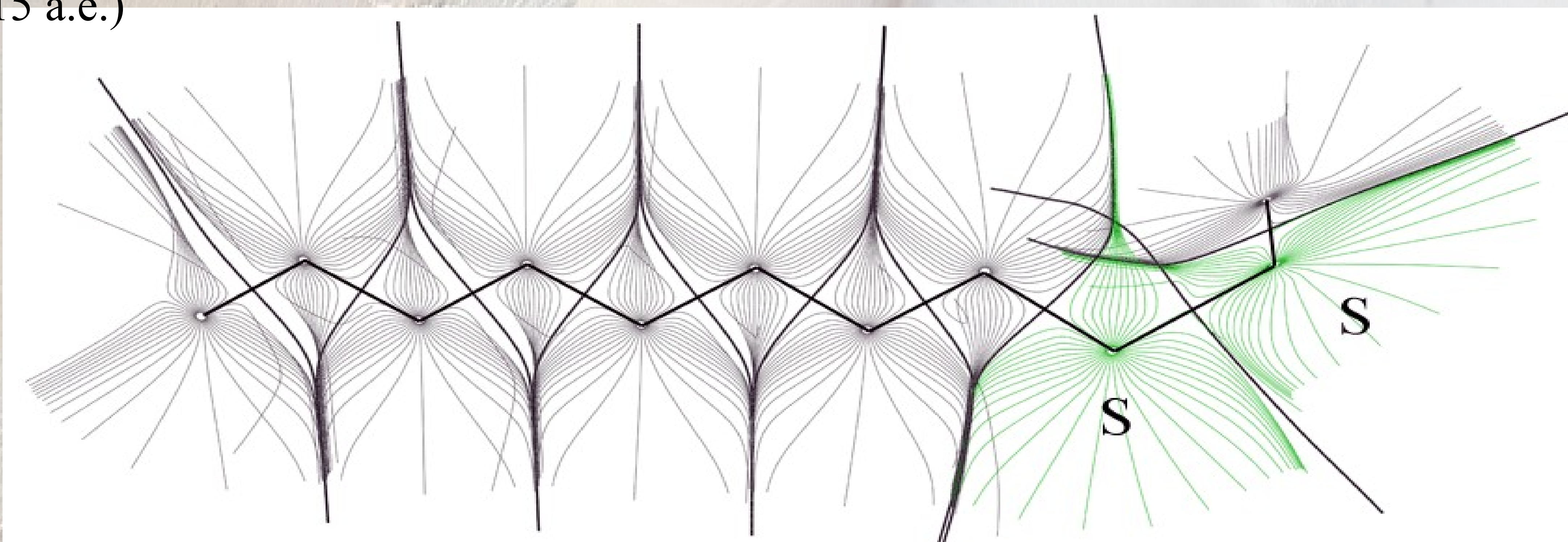


Рисунок: Молекулярный граф, векторное поле градиента электронной плотности $\text{CH}_3\text{-S-S-C}_8\text{H}_{17}$ с обозначением межатомных поверхностей фрагментов: CH_3 , CH_2 , S

Внутримолекулярные невалентные взаимодействия $\text{CH}_3\text{-S-S-C}_8\text{H}_{17}$

Таблица:

Интегральные групповые параметры (заряд $q(R)$, энергия $E(R)$, объем $V(R)$) метилоктилового дисульфида

Группы	CH_3	-S2-	-S1-	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_3
$q(R)$, в а.е.	0,014	-0,019	-0,045	-0,015	0,038	0,012	0,008	0,002	0,003	0,016	-0,013
$E(R)$, кДж/моль	-104455	-104670	-104705	-102927	-102915	-102938	-102945	-102949	-102951	-102910	-104523
$V(R)$, \AA^3	32,75	29,14	29,08	23,53	23,22	23,43	23,44	23,49	23,5	23,67	33,11

На основании сравнения полученных зарядов, индуктивный эффект (I -эффект) группы CH_3 вдоль цепи наблюдается на изменении $q(R)$ одной соседней CH_2 . Данное явление отслеживается и в изменении её объема (табл.) он увеличивается на $0,18 \text{ \AA}^3$.

В рассмотренной молекуле I -эффект проявляют фрагменты S-S и дальняя от него CH_3 .

Ближайшая CH_3 является донором электронной плотности для S-S.

Соотношение зарядов (табл.) позволило составить качественную шкалу групповых электроотрицательностей:

$$\chi(\text{S-S}) > \chi(\text{S}) > \chi(\text{CH}_3) > \chi(\text{CH}_2)$$