

Тверской государственной университет
Тверской государственной медицинский университет
**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ
ПАРАМЕТРОВ
2,2-ДИМЕТИЛГЕКСАНТИОЛА И 2,2-ДИМЕТИЛГЕПТАНА**

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

Цель работы: получение интегральных характеристик распределения электронной плотности ($\rho(r)$) 2,2,-диметилгексантиола и 2,2-диметилгептана $((\text{CH}_3)_3\text{-C-(CH}_2)_4\text{-R}$, где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{SH}$).

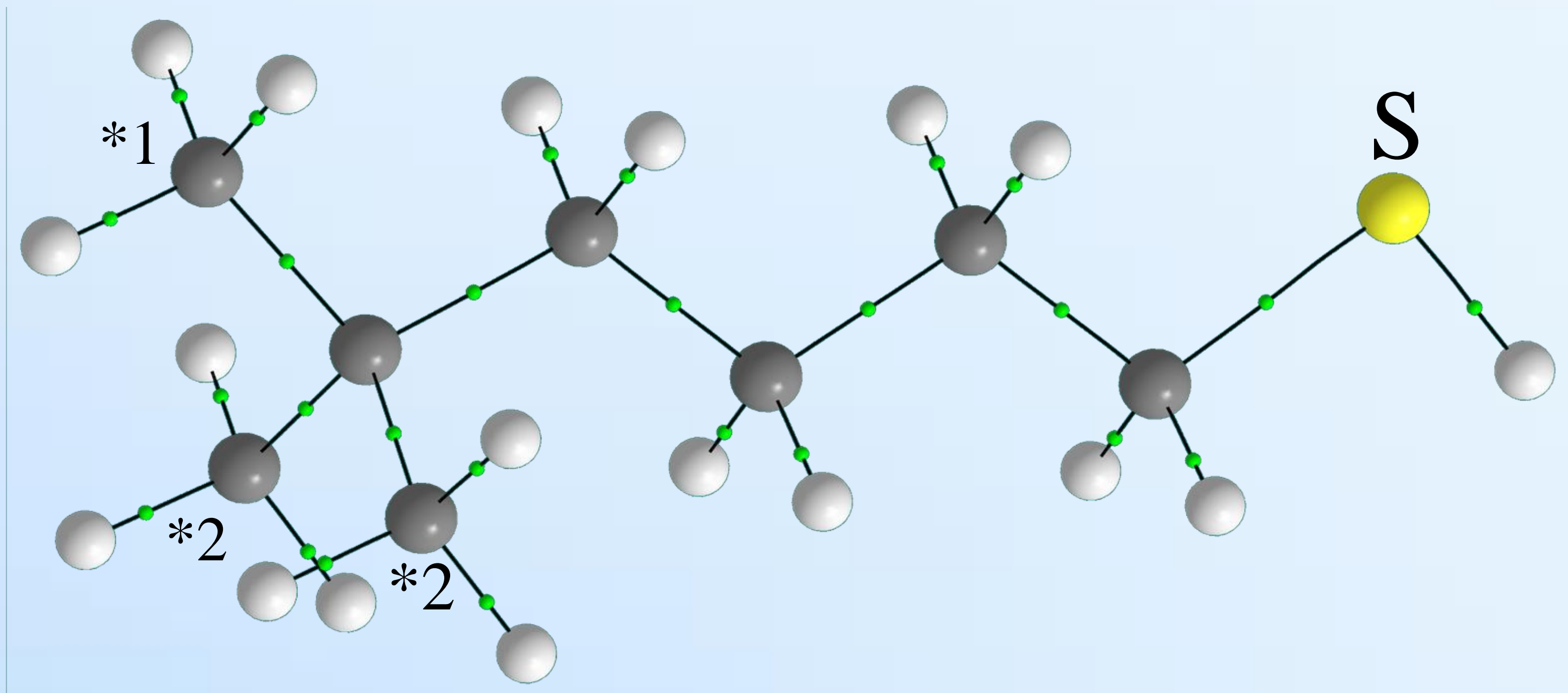


Рис.1. 2,2-диметилгексантиол

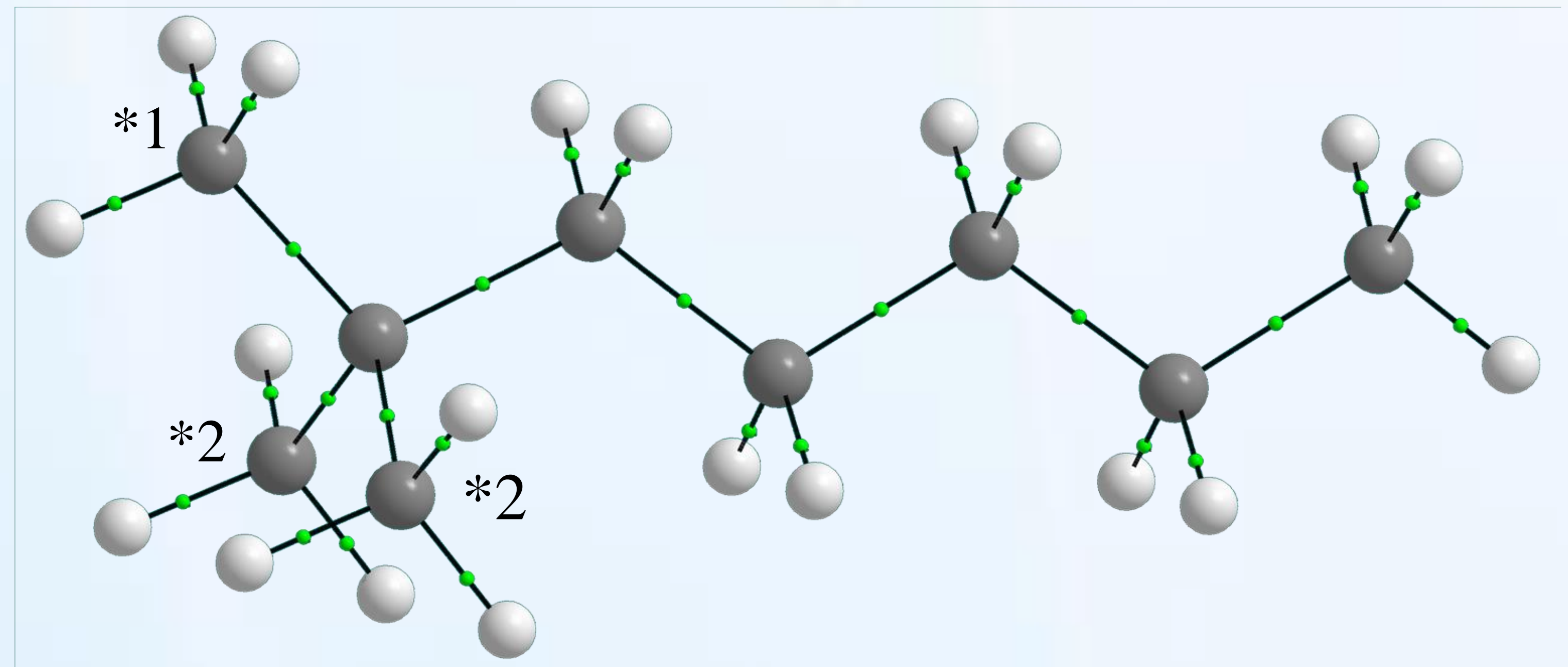


Рис.2. 2,2-диметилгептан

Методика:

1. Оптимизация геометрии изучаемых структур:
 - метод B3LYP/6-311++G(3df.3pd) программы GAUSSIAN 03.
2. Вычисление зарядов (q) и объемов (V) «топологических» атомов:
 - программа AIMALL.
3. Групповые характеристики ($q(R), V(R)$):
 - суммирование атомных q, V в рамках «квантовой теории атомов в молекулах».

Таблица:

Заряды и объемы групп молекул $(\text{CH}_3)_3\text{-C-(CH}_2)_4\text{-R}$, где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{SH}$

R	CH ₃ ^{*1}	CH ₃ ^{*2}	C	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	R
Заряды групп $q(R)$ в а.е.								
SH	-0,028	-0,027	0,105	-0,007	0,007	0,044	-0,006	-0,060
CH ₃	-0,030	-0,030	0,105	-0,014	0,000	0,001	0,015	-0,015
Объемы групп $V(R)$ в Å ³								
SH	32,27	32,05	6,15	22,78	22,75	23,13	23,46	39,58
CH ₃	32,07	32,07	6,15	22,86	22,80	23,47	23,66	33,14

CH₃^{*1} метильный фрагмент в плоскости тиоалкильной цепи (напротив SH группы).
CH₃^{*2} метильные заместители с идентичным распределением электронной плотности у второго атома C в плоскости, перпендикулярной плоскости тиоалкильной цепи.

Изменения $q(R)$ и $V(R)$ в рассмотренных соединениях показывают акцептором электронной плотности тиольную (SH) и метильные (CH₃) группы.

Наличие «стандартной» CH₂ ($q(\text{CH}_2) = 0,001$ а.е., $V(\text{CH}_2) = 23,47$ Å³) в $(\text{CH}_3)_3\text{-C-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$ показывает дальность индуктивного влияния фрагмента CH₃ – одна группа CH₂.

Параметры второй CH₂ от C в $(\text{CH}_3)_3\text{-C-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$ ($q(\text{CH}_2) = 0,000$ а.е., $V(\text{CH}_2) = 22,80$ Å³) и в $(\text{CH}_3)_3\text{-C-(CH}_2)_4\text{-SH}$ ($q(\text{CH}_2) = 0,007$ а.е., $V(\text{CH}_2) = 22,75$ Å³) подвержены стерическому воздействию метильных групп фрагмента $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$. Под влиянием этого эффекта происходит отток $\rho(r)$ с данной CH₂ в сторону ближайшей к углероду CH₂ и деформация её $\rho(r)$, что видно из сравнения $q(R)$ и $V(R)$ данных групп.