

Квантовохимический расчет структуры молекулы бензолсульфокислоты и родственных соединений в свободном и гидратированном состоянии

© **Крылов Евгений Николаевич**

*Кафедра органической и биологической химии. Ивановский государственный университет.
Ул. Ермака, 39. г. Иваново, 153025. Россия. Тел. (4932) 37-37-03. E-mail enk2005@rambler.ru*

Ключевые слова: бензолсульфокислота, трифторметансульфокислота, квантовохимический расчет, гидраты сульфокислот.

Аннотация

При квантовохимическом расчете структуры молекулы бензолсульфокислоты (БСК) полуэмпирическими методами (AM1, PM3) и RHF (3-21G, 3-21G*, 3-21G**, 6-31G*, 6-311G**) обнаружено, что расширение базиса приводит к уменьшению расчетного заряда на атоме S(VI) от 2.396 (PM3) до 1.444 (RHF/6-311G**). Изменение зарядов на атомах углерода кольца в сульфокислоте относительно бензола согласуется по знаку и положению с акцепторным эффектом сульфогруппы. Расчетный порядок связи C-S увеличивается от 0.612 (AM1) до 1.322 (6-311G**). Полуэмпирические методы занижают порядок этой связи, что не согласуется с представлением о сопряжении сульфогруппы с ароматическим кольцом, а RHF/3-21G завышает степень сопряжения атома S(VI). Для полуэмпирических методов длина этой связи (1.653, 1.770 Å) не согласуется с порядками (0.612, 0.724). Сопоставление данных показывает невысокое качество параметризации по атому S(VI) для полуэмпирических методов. Расчет в расширенном базисе (RHF/6-311G**) согласуется с порядками связей и эффектом сопряжения сульфогруппы. Обнаружена корреляция между барьерами вращения сульфогруппы в БСК и нитрогруппы в PhNO₂, свидетельствующая о соблюдении принципа линейности свободных энергий для барьеров вращения. При гидратации сульфокислоты (RSO₂OH, R = CF₃, Ph) образуют кластеры с молекулами воды различного состава (RSO₂OH*(H₂O)_n, где n = 1,2,3...4. Расчетом на уровне DFT B3LYP/6-311G** показано, что протон гидроксильной группы (-SO₂O-H) не отрывается от атома кислорода при n=1 или 2, и только при n=3 и более переносится на молекулу воды с образованием гидроксоний-катиона. Энергетические вклады при последовательном введении молекул воды в кластер имеют альтернирующие значения.