

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ РАДИКАЛОВ ЭФИРОВ СУЛЬФОКСИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

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

Наталья Петровна Русакова *

Кафедра физической химии, Тверской государственной университет, ул. Желябова, 33, Тверь, Российская Федерация, 170100

E-mail: Rusakova.NP@tversu.ru*, a002186@mail.ru

Алексей Викторович Котомкин, Юрий Димитриевич Орлов

Кафедра общей физики, Тверской государственной университет, ул. Желябова, 33, Тверь, Российская Федерация, 170100

E-mail: prospectpobedy@mail.ru, Yuriy.Orlov@tversu.ru

Владимир Владимирович Туровцев,

Кафедра физики, математики и медицинской информатики, Тверской государственной медицинский университет, ул. Советская, 4, Тверь, Российская Федерация, 170100

E-mail: turtsma@tversu.ru

Методом функционала плотности B3LYP/6-311++G(3df,3pd) проведена оптимизация геометрии радикалов эфиров сульфоксильной кислоты. Получены распределения электронной плотности для первых девяти соединений гомологического ряда $n\text{-CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-(O-S-O)}^\bullet$, где $n \leq 8$. Водородная связь, существующая в исходных молекулах неразветвленных эфиров сульфоксильной кислоты между водородом второго углеродного атома алкильной цепи (от эфирной связи) и кислородом гидроксильной группы серосодержащего фрагмента $\text{-C(H)H-CH}_2\text{-O-S-OH}$, и соответствующий цикл в радикалах не наблюдаются. Предложена фрагментация структур на топологические группы CH_3 , CH_2 , и -(O-S-O)^\bullet и представлены их электронные интегральные характеристики: заряд, доля неспаренного электрона, энергия и объём. На основании закономерностей в зарядах групп гомологов установлена дальность и интенсивность индуктивного влияния фрагмента -(O-S-O)^\bullet и рассмотрено стерическое воздействие на углеводородную цепь. Шкала групповых электроотрицательностей изученных гомологов построена посредством сопоставления зарядов топологических групп. Анализ распределения спиновой плотности позволил отнести положение радикального центра фрагменту -(O-S-O)^\bullet (с долей неспаренного электрона в бассейне атома серы 0,57, в бассейне атома кислорода 0,32 и в бассейне кислорода по эфирной связи 0,10). Установлена величина вклада группы CH_2 в полную энергию гомологов исследуемого ряда, которая составила 103260 кДж/моль. Получено «стандартное» значение полной электронной энергии и рассмотрены относительные энергии ($\Delta E(R)$) групп в углеводородной цепи. Показано дестабилизирующее влияние более электроотрицательных фрагментов. Отмечено уменьшение объёмов двух групп CH_2 , ближайших к -(O-S-O)^\bullet , вызванное оттоком электронной плотности на -(O-S-O)^\bullet .

Ключевые слова: электронная плотность, радикальный центр, электроотрицательность, индуктивный эффект, спиновая плотность

Для цитирования:

Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Котомкин А.В. Электронное строение радикалов эфиров сульфоксильной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 10. С. 96–102

For citation:

Rusakova N.P., Turvtsev V.V., Orlov Yu.D., Kotomkin A.V. Electron structure of radicals of sulfoxylic acid esters. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 10. P. 96–102

ELECTRON STRUCTURE OF RADICALS OF SULFOXYLIC ACID ESTERS

N.P. Rusakova, V.V. Turovtsev, Yu.D. Orlov, A.V. Kotomkin

Natalia P. Rusakova *

Department of Physical chemistry, Tver State University, Zhelyabova st., 33, Tver, 170100, Russia
E-mail: Rusakova.NP@tversu.ru*, a002186@mail.ru

Alexei V. Kotomin, Yuri D. Orlov

Department of General Physics, Tver state University, Zhelyabova st., 33, Tver, 170100, Russia
E-mail: prospectpobedy@mail.ru, Yuriy.Orlov@tversu.ru

Vladimir V. Turovtsev

Department of Physics, Mathematics and Medical Informatics, Tver State Medical University, Sovetskaya st., 4, Tver, 170100, Russia
E-mail: turtsma@tversu.ru

The density functional theory B3LYP/6-311++G(3df,3pd) has been used to optimize the geometry of homologues of a series of sulfoxylic acid ester radicals and to obtain the electron density distributions of the first nine compounds. The hydrogen bond presented in the initial molecules of the unbranched esters of sulfoxylic acid between the hydrogen of the second carbon atom of the alkyl chain (from the ester bond) and the oxygen of the hydroxyl group of the sulfur-containing fragment (-C(H)H-CH₂-O-S-OH) and the corresponding cycle are not observed in the radicals. The fragmentation of the structures into topological groups of CH₃, CH₂, and (-O-S-O)[•] has been proposed and their electron integral characteristics are presented including charges, unpaired electron density, energy, and volume. The steric effect of the fragment (-O-S-O)[•] has been established and its inductive effect has been considered based on the groups charge parameters changes triggered by an increase in the hydrocarbon chain. The scale of group electronegativities of the studied homologues has been constructed by comparing the charges of topological groups. The fact that the radical center corresponds to the fragment (-O-S-O)[•] has been demonstrated by the spin density delocalization results (having the largest fraction on the sulfur atom (0.57), slightly less fraction on the oxygen atom with a free valence (0.32) and an insignificant fraction on oxygen atom using the ether bond (0.10)). The increment value of the total energy contributed by the CH₂ group of each subsequent homologue of the series under the study has been estimated. It is 103260 kJ/mol. The evaluation of the "standard" value of the groups' total electron energy and the use of their relative energy ($\Delta E(R)$) for comparing with $\Delta E(R)$ of molecules and radicals of other homologous series have been described. A decrease in the volumes of the two closest to the sulfur-containing fragment CH₂ groups caused by an outflow of electron density from them toward the fragment (-O-S-O)[•] has been noted.

Key words: electron density, radical center, electronegativity, inductive effect, spin density

ВВЕДЕНИЕ

Значительное количество молекул и радикалов серы, играющих важнейшую роль в биохимических процессах, малоизучены в связи с высокой химической активностью. Поэтому свойства таких соединений определяют в рамках феноменологических соотношений «структура-активность» (QSAR) и «структура-свойство» (QSPR) [1]. Эти соотношения основаны на предположении о «переносимости» фрагментов и их свойств [2]. Однако в моделях QSAR и QSPR не всегда уделяется внимание учету невалентных внутримолекулярных взаимодействий (например, индуктивному эффекту или I-эффекту и стерическому эффекту), влияющих на

парциальные свойства групп (R) [3, 4]. В связи с этим неопределенность, возникающая в переносимости R, является основным источником погрешности QSAR и QSPR.

Выделение переносимых фрагментов в соединениях возможно посредством анализа распределения электронной плотности и ее интегральных характеристик, например, «эффективного» заряда групп ($q(R)$), возникающих под влиянием окружения. Так, сравнение $q(R)$ позволяет провести шкалирование электроотрицательностей групп ($\chi(R)$) [5], а в серосодержащих молекулах с длиной цепи более шести углеродных атомов данные по I-эффекту и $q(R)$ позволяют провести точное фрагмен-

тирование структуры, необходимое для построения аддитивных моделей. Цель представленной работы: выделить в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QТАИМ) [6] переносимые фрагменты в радикалах эфиров сульфокислоты $n\text{-CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(O-S-O)}^\bullet$, где $n \leq 8$, определить их электронные свойства и составить шкалу $\chi(R)$.

Методика выполнения квантовохимического исследования:

Равновесные геометрии и частоты гармонических колебаний $n\text{-CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(O-S-O)}^\bullet$, где $n \leq 8$, получены с помощью GAUSSIAN 03 [7] методом UB3LYP/6-311++G(3df,3pd). В точках минимумов максимальные значения градиентов, изменения электронной энергии и математические ожидания оператора квадрата спинового момента составляли 10^{-5} а.е./бор, 10^{-10} а.е. и 0,75 соответственно. Вместе с положительными значениями колебательных частот это говорит об «устойчивости» волновой функции систем с открытой оболочкой в однодетерминантном приближении. Заряды (q), объемы (V), энергии (E) и распределение плотности неспаренного электрона (σ) «топологических» атомов вычислены в пределах межатомных поверхностей и изоповерхности электронной плотности 0,001 а.е. в программе AIMALL [8] и разнесены по группам $q(R)$, $V(R)$, $E(R)$ и $\sigma(R)$, где $R = \text{CH}_3$, CH_2 , $(\text{O-S-O})^\bullet$, S, O. Погрешность расчета $q(R)$ и $E(R)$ составила не более 0,001 а.е., $V(R)$ не более $0,01 \text{ \AA}^3$, $\sigma(R)$ не более 0,01 (1 а.е. заряда = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, 1 а.е. энергии = 2625,5 кДж/моль). Ошибка квантово-химических вычислений $E(R)$ составила не более ± 10 кДж/моль и связана с отклонением вириального отношения от 2. Его величина, согласно теореме вириала для квантовой системы [6], есть отношение математических ожиданий потенциальной (V) к кинетической (T) энергий. Вычисленный в работе коэффициент имеет расхождение с теоретическим (2,0000) и составляет 2,0021-2,0037. Отклонение дает входящая в функционал электронной плотности корреляционная поправка [6], растущая с увеличением количества атомов в молекуле. В связи с вышеизложенным, округление относительной энергии групп ($-\Delta E(R)$) радикалов осуществляется до десятков.

Надежность используемых методик [6-8] апробирована в ходе квантовомеханического исследования гомологических рядов и отдельных соединений [4, 9-21]. Ранее при изучении электронного строения молекул эфиров сульфокислоты $n\text{-Alk-O-S-OH}$ [1] было обнаружено образование у них кольцевой структуры в результате формирования водородной связи (рис. 1а). В связи с этим потребовалось проверить возможность су-

ществования подобного цикла в структуре радикалов $n\text{-Alk-(O-S-O)}^\bullet$. В представленной работе данное рассмотрение было проведено на примере молекулы $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-O-S-OH}$ (рис. 1 а) и ее радикала $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-(O-S-O)}^\bullet$ (рис. 1 б). Строение $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-(O-S-O)}^\bullet$ показано на рис. 1 б, распределение $q(R)$ в радикалах $n\text{-Alk-(O-S-O)}^\bullet$, представлено в табл. 1, величина $\sigma(R)$ дана в табл. 2, относительная энергия $-\Delta E(R)$ отображена в табл. 3, а $V(R)$ в табл. 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение зарядов групп в $n\text{-CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(O-S-O)}^\bullet$ (табл. 1) позволило выделить переносимые (или «стандартные») R , у которых $q(R)$ в разных гомологах находится в пределах расчетной погрешности ($\Delta q = \pm 0,001$ а.е.). «Стандартные» CH_2 , CH_3 и $(\text{O-S-O})^\bullet$ появляются при $n \geq 6$, когда $q(\text{CH}_3) \approx -0,012$ а.е., $q(\text{CH}_2) \approx 0$ а.е., а $q(\text{O-S-O})^\bullet = -0,605$ а.е. Дальность индуктивного влияния более электроотрицательных фрагментов определялась количеством CH_2 в алкильной цепи, начиная от группы с отрицательным $q(R)$, и обладающих зарядом, отличным от нулевого значения (табл. 1). Так изменение заряда трех CH_2 , расположенных последовательно от $(\text{O-S-O})^\bullet$, показывает область распространения индуктивного эффекта фрагмента $(\text{O-S-O})^\bullet$, и в виде одной CH_2 индуктивного влияния CH_3 .

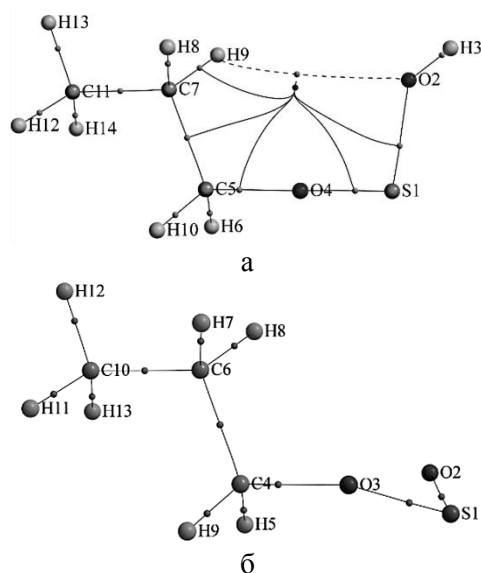


Рис. 1. Молекулярный граф а) молекулы $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-O-S-OH}$ и б) ее радикала $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-(O-S-O)}^\bullet$. Изображены связующие пути, критические точки связей, критическая точка цикла (малая точка под критической точкой на связи H9-O2) и водородная связь (пунктирная линия) между атомами H9 и O2

Fig. 1. The molecular graph of a) $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-O-S-OH}$ molecules and б) its radical is $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-(O-S-O)}^\bullet$. The distribution of electron density in the form of binding paths and critical points of bonds, hydrogen bond (dotted line) between the H9 and O2 atoms, critical cycle point (small point under the critical point on the H9-O2 bond) is shown

В рассмотренном классе соединений (табл. 1) не наблюдается равномерного снижения $q(\text{CH}_2)$, как результата отрицательного I -эффекта серосодержащей группы – заряд на четвертой группе CH_2

от $(\text{O-S-O})^\bullet$ имеет большее значение, чем на третьей. Данное явление, вероятно, обусловлено стерическим воздействием $(\text{O-S-O})^\bullet$ на алкильную цепь.

Таблица 1

Заряд групп $q(\mathbf{R})$ в радикалах $n\text{-CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(O-S-O)}^\bullet$, где $n \leq 8$, в а.е.
Table 1. The charge of the groups $q(\mathbf{R})$ in the radicals $n\text{-CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(O-S-O)}^\bullet$, where $n \leq 8$, in a.u.

n	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	(O-S-O) [•]
0	0,573	–	–	–	–	–	–	–	–	-0,573
1	0,079	–	–	–	–	–	–	–	0,517	-0,595
2	0,012	–	–	–	–	–	–	0,079	0,513	-0,605
3	0,006	0,023	–	–	–	–	–	0,063	0,512	-0,604
4	-0,006	0,029	–	–	–	–	0,008	0,063	0,512	-0,605
5	-0,009	0,018	–	–	–	0,014	0,007	0,063	0,511	-0,605
6	-0,011	0,018	–	–	0,003	0,013	0,008	0,063	0,511	-0,605
7	-0,012	0,016	–	0,003	0,003	0,013	0,007	0,063	0,511	-0,605
8	-0,014	0,016	0,001	0,003	0,003	0,013	0,007	0,063	0,511	-0,605

Сравнение зарядов групп (табл. 1) по всем членам ряда позволило определить шкалу групповых электроотрицательностей $\chi(\mathbf{R})$:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{O-S-O})^\bullet.$$

Распределение плотности неспаренного электрона $\sigma(\mathbf{R})$ в радикалах ряда $n\text{-CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(O-S-O)}^\bullet$ показано в табл. 2. Отдельными столбцами в ней вынесены $\sigma(\mathbf{R})$ для фрагмента $(\text{O-S-O})^\bullet$ и составляющих его «эффективных» атомов. В табл. 2 представлены только три низших гомолога, поскольку в остальных случаях (при $n \geq 3$) имеет место такое же распределение $\sigma(\mathbf{R})$, как и в $n\text{-CH}_3\text{-C}_2\text{H}_4\text{-(O-S-O)}^\bullet$.

Таблица 2

Спиновая плотность $\sigma(\mathbf{R})$ в радикалах* $n\text{-CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(O-S-O)}^\bullet$, где $n \leq 2$
Table 2. Spin density $\sigma(\mathbf{R})$ in the radicals* $n\text{-CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(O-S-O)}^\bullet$, where $n \leq 2$

n	CH ₃	CH ₂	CH ₂	(O-S-O) [•]	-O-	-S-	-O
0	0,01	–	–	0,99	0,10	0,58	0,31
1	0,00	–	0,01	0,99	0,08	0,57	0,33
2	0,00	0,00	0,01	0,99	0,10	0,57	0,32

*Порядок атомов -O-, -S-, -O в трех правых столбцах таблицы отвечает их положению во фрагменте - (O-S-O)[•]

* The order of atoms -O-, -S-, -O in the three right-hand columns of the table corresponds to their position in the fragment - (O-S-O)[•]

Анализ спиновой плотности рассматриваемых объектов (табл. 2) показывает, что классическое представление свободной валентности как $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-O-S-O}^\bullet$ не совсем корректно. Квантовомеханический подход даёт структуру радикалов в виде $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-(O-S-O)}^\bullet$. При этом свободную валентность следует отнести атому серы с величиной спиновой плотности $\sigma(\text{S}) = 0,57$; остальная часть неспаренного электрона делокализована по бассейнам атомов кислорода всего фрагмента OSO. Это

позволило сопоставить группе $(\text{O-S-O})^\bullet$ такое понятие как радикальный центр соединения.

Полная электронная энергия (E_{total}) радикалов $n\text{-CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(O-S-O)}^\bullet$ уменьшается с увеличением количества групп CH_2 . Изменение E_{total} от гомолога к гомологу (δE) позволяет отследить вклад добавляемой CH_2 в E_{total} каждой последующей структуры, например: $\delta E_{5,4} = E_{total}(n=5) - E_{total}(n=4) = 39,328$ а.е. (103260 кДж/моль). Значение δE при увеличении углеводородной цепи на одну CH_2 в каждом случае (за исключением $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(O-S-O)}^\bullet$, т.е. при $n=1$) постоянно и составляет 103260 кДж/моль. Величина δE в $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(O-S-O)}^\bullet$ по отношению к $\text{CH}_3\text{-(O-S-O)}^\bullet$ отличается от 103260 кДж/моль и равна $\delta E_{1,0} = 103300$ кДж/моль. Данное явление в $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(O-S-O)}^\bullet$ возникает в результате наложения индуктивного влияния сразу двух электроотрицательных концевых фрагментов CH_3 и $(\text{O-S-O})^\bullet$ на единственную CH_2 , что приводит к увеличению ее вклада в E_{total} .

Электронная энергия «эффективных» групп зависит от используемого квантовохимического метода, поэтому более информативной величиной является относительная энергия групп $-AE(\mathbf{R})$ (табл. 3). Для получения $-AE(\mathbf{R})$, вычисленные в рамках QTAIM полные энергии всех рассматриваемых \mathbf{R} вычитались из «стандартного» значения $-E(\mathbf{R})$. В качестве последних брались электронные энергии групп радикала $n\text{-CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(O-S-O)}^\bullet$, так как в нем гарантировано отсутствует перекрестное влияние концевых групп. Для фрагмента CH_3 «стандартная» энергия составила 104597 кДж/моль, для серосодержащего радикального центра $(\text{O-S-O})^\bullet$ – 1443471 кДж/моль и для группы CH_2 – 103025 кДж/моль.

Таблица 3

Относительная энергия групп ($-\Delta E(R)$) в радикалах $n\text{-CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(O-S-O)}^\bullet$, где $n \leq 8$, в кДж/моль
Table 3. The relative energy of the groups ($-\Delta E(R)$) in the radicals $n\text{-CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(O-S-O)}^\bullet$, where $n \leq 8$, in kJ/mol

n	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	(O-S-O) [•]
0	900	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1770
1	150	–	–	–	–	–	–	–	–	830	1420
2	110	130	–	–	–	–	–	–	–	780	1150
3	80	120	–	–	–	–	–	–	70	770	900
4	60	100	–	–	–	–	60	60	60	750	690
5	40	80	–	–	–	50	50	50	50	740	490
6	20	70	–	–	20	40	40	30	30	720	310
7	10	50	–	10	10	20	30	20	20	710	150
8	0	40	0	0	0	10	20	10	10	700	0

Сравнение относительных энергий (табл. 3) выявило значимое индуктивное влияние серосодержащего фрагмента на параметры $-\Delta E(R)$ трех расположенных рядом CH₂. В отличие от распределения групповых зарядов (табл. 1), изменение $-\Delta E(R)$ просматривается на четырех CH₂, а далее находится практически в пределах погрешности квантово-химических вычислений (± 10 кДж/моль). Воздействие CH₃ и (O-S-O)[•] понижает E_{total} всех возмущенных фрагментов, приводя к их дестабилизации; при этом с увеличением n дестабилизирующий эффект уменьшается.

Сопоставление объемов групп $V(R)$ (табл. 4) показало неизменность $V(\text{O-S-O})^\bullet$ в рассмотренных

радикалах для $n > 2$. Непосредственное воздействие CH₃ (при $n = 0$), а также наличие только одной CH₂ ($n = 1$) приводит к увеличению $V(\text{O-S-O})^\bullet$. Таким образом, при данных n (0 и 1) электронная плотность (O-S-O)[•] более диффузна, тогда как при $n > 2$ она становится компактной с постоянным зарядом.

Результатом I -эффекта радикального центра $-(\text{O-S-O})^\bullet$ является уменьшение объемов трех соседних групп CH₂ по сравнению со стандартной величиной $V(\text{CH}_2) = 23,48 \text{ \AA}^3$. Изменение $V(\text{CH}_2)$ связано с оттоком электронной плотности с этих групп на серосодержащий фрагмент, что приводит к увеличению их заряда и энергии (табл. 1, 3).

Таблица 4

Объем групп $V(R)$ в радикалах $n\text{-CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(O-S-O)}^\bullet$, где $n \leq 8$, в \AA^3
Table 4. The volume of groups $V(R)$ in the radicals $n\text{-CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(O-S-O)}^\bullet$, where $n \leq 8$, in \AA^3

n	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	(O-S-O) [•]
0	30,62	–	–	–	–	–	–	–	–	–	57,74
1	32,33	–	–	–	–	–	–	–	–	21,82	57,59
2	32,81	–	–	–	–	–	–	–	23,12	21,50	57,52
3	32,88	23,56	–	–	–	–	–	–	23,00	21,48	57,53
4	32,99	23,52	–	–	–	–	–	23,42	23,00	21,49	57,53
5	33,02	23,61	–	–	–	–	23,40	23,42	23,00	21,49	57,53
6	33,04	23,62	–	–	–	23,48	23,38	23,42	23,00	21,49	57,53
7	33,06	23,63	–	–	23,48	23,47	23,38	23,41	22,99	21,49	57,53
8	33,06	23,63	23,50	23,47	23,47	23,38	23,41	22,99	21,48	21,48	57,53

Изменение $q(R)$ и $V(R)$ первых трех CH₂ от (O-S-O)[•], вызванное оттоком их электронной плотности в сторону (O-S-O)[•], происходит равномерно, тогда как на четвертой CH₂ наблюдается небольшой скачок этих параметров (табл. 1, 4). Уменьшение объема и увеличение заряда (табл. 1, 4) четвертой CH₂ (по сравнению с третьей CH₂) происходит вследствие деформации ее электронной плотности

под воздействием (O-S-O)[•] (стерический эффект). Распределение электронной плотности во взаимно перпендикулярных плоскостях: серосодержащего фрагмента (рис. 2 а) и вдоль углеродной цепи (рис. 2 б), дает представление о геометрии радикала и пространственном влиянии объема (O-S-O)[•] на вторую и четвертую от него CH₂ группы. О дан-

ном явлении свидетельствует и изменение конфигурации межатомных поверхностей углеродных атомов, находящихся под воздействием (O-S-O)•.

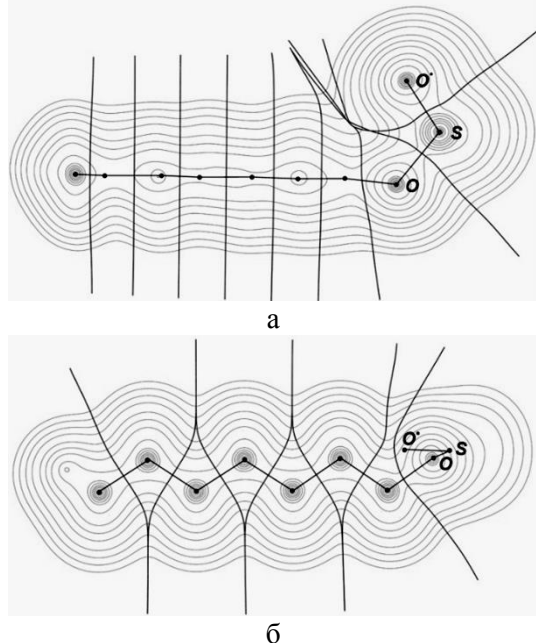


Рис. 2. Молекулярный граф и распределение электронной плотности радикала $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{-(O-S-O)}^\bullet$ в плоскости: а) атомов O, S, O и б) алкильной цепи; показаны межатомные поверхности для O, S и C

Fig. 2. Molecular graph and electron density distribution of the radical $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{-(O-S-O)}^\bullet$ in the plane: a) atoms O, S, O and б) the alkyl chain; the interatomic surfaces are shown for O, S and C

Распределение электронной плотности в радикалах ряда $n\text{-Alk-(O-S-O)}^\bullet$ (табл. 1, 3, 4) позволило определить переносимые группы и отнести им такие характеристики как заряд, энергия и объем. Для переносимой группы (O-S-O)• эти параметры составили: $q(\text{(O-S-O)}^\bullet) = -0,605$ а.е., $E(\text{(O-S-O)}^\bullet) = -549,789$ а.е., $V(\text{(O-S-O)}^\bullet) = 57,5 \text{ \AA}^3$; в случае CH_3 – это $q(\text{CH}_3) = -0,012$ а.е., $E(\text{CH}_3) = -39,842$ а.е., $V(\text{CH}_3) = 33,1 \text{ \AA}^3$, а для CH_2 - $q(\text{CH}_2) = 0,000$ а.е., $E(\text{CH}_2) = -39,243$ а.е., $V(\text{CH}_2) = 23,5 \text{ \AA}^3$. Влияние стерического и индуктивного эффектов серосодержащего радикального центра (табл. 1, 2) на углеводородную цепь структур рекомендует для $n\text{-CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(O-S-O)}^\bullet$, с $n \geq 5$, следующее разбиение на структурные элементы: C_2H_5 , $(n - 5)\text{CH}_2$ и

$(\text{CH}_2)_4\text{(O-S-O)}^\bullet$. Предложенные фрагменты соединений обладают переносимостью (*I*-эффект сосредоточен внутри данных фрагментов), и их можно использовать в методе макроинкрементирования и аддитивно-групповом подходе в качестве молекулярных дескрипторов.

ВЫВОДЫ

Проведенное в рамках QТАИМ сравнение электронных интегральных характеристик групп (заряд, энергия, объем) в гомологах ряда $n\text{-CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(O-S-O)}^\bullet$, где $n \leq 8$, выявило распространение индуктивного эффекта серо- и кислородсодержащего фрагмента вдоль цепи на три соседние группы CH_2 . Также предположено стерическое влияние -(O-S-O)^\bullet на четвертую CH_2 . На основании учета данных внутримолекулярных невалентных взаимодействий предложена уточнённая фрагментация для $n\text{-CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(O-S-O)}^\bullet$, с $n \geq 5$.

Сопоставление полученных $q(R)$ позволило сравнить электроотрицательности атомных групп $\chi(R)$, провести их шкалирование и построить шкалу электроотрицательностей: $\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{(O-S-O)}^\bullet)$. Делокализация плотности неспаренного электрона $\sigma(R)$ по бассейнам атомов конечного фрагмента OSO дала возможность отнести всей группе (O-S-O)• понятие радикального центра соединения. Сравнением найденных методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) полных электронных энергий радикалов (E_{total}) определена величина вклада группы CH_2 в E_{total} , равная 103260 кДж/моль.

Полученные результаты распределения электронной плотности позволяют уточнить переносимость парциальных вкладов и провести правильную фрагментацию молекул в феноменологических корреляционных моделях «структура-активность» (QSAR) и «структура-свойство» (QSPR). Предложенная шкала электроотрицательностей групп может быть применена для качественного сравнения групповых зарядов внутри макромолекулы при поиске возможных реакционных центров в реагирующих соединениях разных классов.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 4.6469.2017/8.9.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хельгье Х.-Д., Зиппл В., Роньян Д., Фолькерс Г. Молекулярное моделирование: теория и практика. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2013. 319 с.
2. Татевский В.М. Строение и физико-химические свойства молекул и веществ. М.: Изд. МГУ. 1993. 464 с.
3. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфулин И.Ш. Термохимия органических радикалов. М.: Наука. 2001. 304 с.

REFERENCES

1. Haltie H.-D., Sippl V., Rognan D., Folkers G. Molecular modeling: theory and practice. M.: BINOM. Laboratory of knowledge. 2013. 319 p.
2. Tatevskiy V.M. The structure and physicochemical properties of molecules and substances. M.: Izd. MGU. 1993. 464 p. (in Russian).
3. Orlov Yu.D., Lebedev Yu.A., Sayfulin I.Sh. Thermochemistry of organic radicals. M.: Nauka. 2001. 304 p. (in Russian).

4. **Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Сравнительный анализ электронного строения и электроотрицательности групп неразветвлённых простых эфиров сульфосиловой кислоты. *ЖСХ*. 2015. Т. 56. № 1. С. 29-33. DOI: 10.1134/S0022476615010047.
5. **Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Сравнение электроотрицательностей групп некоторых органических и неорганических молекул. *Журн. приклад. химии*. 2011. Т. 84. Вып. 9. С. 1578-1580. DOI: 10.1134/S1070427211090291.
6. **Бейдер Р.** Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 528 с.
7. **Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Pople** Gaussian 03 (Revision E 0.1, SMP). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2007.
8. **Todd A. Keith.** AIMAll (Version 11.09.18, Professional). 2011. (<http://aim.tkgristmill.com>).
9. **Туровцев В.В., Чернова Е.М., Орлов Ю.Д.** Изучение индуктивного и стерического эффектов в нормальных спиртах. *ЖСХ*. 2015. Т. 56. № 2. С. 225-231. DOI: 10.1134/S002247661502002X.
10. **Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А.** Индуктивный эффект радикального центра и переносимость свойств функциональных групп в n-алкильных радикалах. *Журн. физ. химии*. 2009. 83. № 2. С. 313-321. DOI: 10.1134/S0036024409020174.
11. **Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Квантово-механическое изучение индуктивного и стерического эффектов в изоалканах. *Журн. физ. химии*. 2010. Т. 84. № 7. С. 1296-1303. DOI: 10.1134/S0036024410070174.
12. **Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Квантово-механическое изучение индуктивного и стерического эффектов на примере трет-бутилалканов. *Журн. физ. химии*. 2010. Т. 84. № 6. С. 1074-1080. DOI: 10.1134/S0036024410060142.
13. **Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Электронное строение тиалов в рамках квантовой теории атомов в молекулах. *Вестн. НовГУ. Сер.: Физ.-мат. науки*. 2015. № 6 (89). С. 53-57.
14. **Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Электроотрицательность групп серосодержащих изомеров CSOH₂ и CSOH[•]. *Вестн. НовГУ. Сер.: Физ.-мат. науки*. 2013. № 2 (73). С. 110-113.
15. **Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Квантово-химическое исследование электронного и конформационного строения моноалкилсульфонов. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2014. Т. 17. № 23. С. 28-31.
16. **Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Изучение электронного строения молекул гомологических рядов тиоальдегидоксида и метилидинсульфонгидрида. *Вестн. ТвГУ. Сер.: Химия*. 2013. № 16. С. 170-179.
17. **Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Анализ электронного строения и электроотрицательности групп сульфиновых кислот. *Вестн. ТвГУ. Сер.: Химия*. 2013. № 16. С. 180-190.
18. **Русакова Н.П., Котомкин А.В., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Квантово-химическое изучение радикалов тиокарбонных кислот. *Вестн. ТвГУ. Сер.: Химия*. 2014. № 3. С. 79-88.
19. **Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Электронное строение радикалов таутомеров тиокарбонных кислот. *Вестн. ТвГУ. Сер.: Химия*. 2015. № 3. С. 55-61.
20. **Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Чернова Е.М., Котомкин А.В.** Распределения электронной плотности соединений n-нонана с фтор-, сера- и кислород-содержащими заместителями. *Вестн. ТвГУ. Сер.: Физика*. 2014. № 3. С. 3-13.
21. **Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Сравнение электроотрицательности групп гомологических рядов CH₃-(CH₂)_n-C≡S-OH и CH₃-(CH₂)_n-C(O)SH. *Вестн. ТвГУ. Сер.: Химия*. 2010. № 10. С. 4-8.
4. **Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D.** Comparative analysis of the electronic structure and electronegativity of groups of unbranched ethers of sulfoxylate acid. *J. Struct. Chem.* 2015. V. 56. N 1. P. 22-26. DOI: 10.1134/S0022476615010047.
5. **Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Y.D.** Comparison of electronegativities of groups of certain organic and inorganic molecules. *Russ. J Appl. Chem.* 2011. V. 84. N. 9. P. 1626-1628. DOI: 10.1134/S1070427211090291.
6. **Bader R.F.W.** Atoms in molecules: A Quantum theory. Oxford: Oxford University Press. 1994. 438 p.
7. **Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Pople** Gaussian 03 (Revision E 0.1, SMP). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2007.
8. **Todd A. Keith.** AIMAll (Version 11.09.18, Professional). 2011. (<http://aim.tkgristmill.com>).
9. **Turovtsev V.V., Chernova E.M., Orlov Y.D.** A study of inductive and steric effects in normal alcohols. *J. Struct. Chem.* 2015. V. 56. N 2. P. 209-215. DOI: 10.1134/S002247661502002X.
10. **Turovtsev V.V., Orlov Yu.D., Lebedev Yu.A.** The inductive effect of a radical center and transferability of the properties of functional groups in n-alkyl radicals. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 83. N 2. P.245-253. DOI: 10.1134/S0036024409020174.
11. **Turovtsev V.V., Orlov Yu.D.** A quantum-mechanical study of inductive and steric effects in isoalkanes. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 84. N 7. P. 1174-1181. DOI: 10.1134/S0036024410070174.
12. **Turovtsev V.V., Orlov Yu.D.** A quantum-mechanical study of the inductive and steric effects for the example of tert-butylalkanes. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 84. N 6. P. 965-970. DOI: 10.1134/S0036024410060142.
13. **Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D.** Electronic structures of thials in the framework of the quantum theory of atoms in molecules. *Vestn. NovGU. Ser: Fiz.-Mat. Nauki.* 2015. N 6 (89). P. 53-57 (in Russian).
14. **Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D.** Electronegativity of groups in sulfur-containing isomers CSOH₂ and CSOH[•]. *Vestn. NovGU. Ser: Fiz.-Mat. Nauki.* 2013. N 2 (73). P. 110-113 (in Russian).
15. **Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D.** Quantum-chemical study of the electronic and conformational structure of monoalkylsulfones. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta.* 2014. V. 17. N 23. P. 28-31 (in Russian).
16. **Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D.** Study of electron structure homologous series of X-CH=S=O and X-C=SH=O. *Vestn. TvGU. Ser.: Khimiya.* 2013. N 16. P. 170-179 (in Russian).
17. **Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D.** Comparative analysis of the electronic structure and atomic group electronegativities of sulfinic acids. *Vestn. TvGU. Ser.: Khimiya.* 2013. N 16. P. 180-190 (in Russian).
18. **Rusakova N.P., Kotomkin A.V., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D.** Quantum-chemical study of thiocarboxylic acid radicals. *Vestn. TvGU. Ser.: Khimiya.* 2014. N 3. P. 79-88 (in Russian).
19. **Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D.** Electron structure of radical tautomers of thiocarboxylic acids. *Vestn. TvGU. Ser.: Khimiya.* 2015. N 3. P. 55-61 (in Russian).
20. **Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D., Chernova E.M., Kotomkin A.V.** Studing of the electron density distribution of n-nonane with fluoro-, sulfur- and oxygen- containing substituents. *Vestn. TvGU. Ser.: Fizika.* 2014. N 3. P. 3-13 (in Russian).
21. **Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D.** Comparison of the electronegativity of groups of homologous series CH₃-(CH₂)_n-C≡S-OH and CH₃-(CH₂)_n-C(O)SH. *Vestn. TvGU. Ser.: Khimiya.* 2010. N 10. P. 4-8 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 14.01.2019

Принята к опубликованию (Accepted) 17.07.2019