

## ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗОМЕРОВ ДЕКАНСУЛЬФОНА

И.А. Нефедова, Н.П. Русакова, М.С. Шостак, Ю.Д. Орлов

*Тверской государственной университет, г. Тверь*

Рассмотрено электронное строение пяти линейных сульфонов: метилнонилсульфона, этилоктилсульфона, пропилгептилсульфона, бутилгексилсульфона и дипентилсульфона в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QTAIM). Для групп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{S}(\text{O})_2$  рассматриваемых изомеров проведено сравнение зарядов, объемов и полной электронной энергии с аналогичными параметрами *n*-декансульфона-1. Выявлена дальность влияния сульфониальной группы ( $\text{S}(\text{O})_2$ ) на интегральные электронные характеристики групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ . Составлена общая качественная шкала групповых электроотрицательностей.

**Ключевые слова:** «квантовая теория атомов в молекулах», электронная плотность, стерический эффект, электроотрицательность групп, сульфоны.

Сульфоны – это большая группа веществ, имеющая широкий спектр применения: в фармакологии, сельском хозяйстве, нефтяной промышленности и т.д. Так противомикробное и бактериостатическое свойства белого стрептоцида используют для лечения гнойно-воспалительных процессов, на овицидном действии дефинилсульфона основано его использование в качестве пестицида [1]. Для медикаментозного лечения различных заболеваний получена целая группа лекарственных препаратов на основе сульфонов, биологическую активность и физико-химические свойства которых стали активно исследовать с середины прошлого века [2-4]. Высокая химическая активность сульфонов делает затруднительным точное определение некоторых свойств, поэтому на данном этапе их определение носит уточняющий характер [5]. Часть таких исследований проводится с помощью разных квантово-химических подходов, в том числе теории функционала плотности DFT; так в материалах [6] используется метод V3PW91.

«Квантовая теория атомов в молекулах» Ричарда Бейдера [7] (QTAIM) стала одним из инструментов в изучении свойств отдельных молекул и молекулярных систем. QTAIM основана на топологическом анализе электронной плотности ( $\rho(r)$ ). С помощью градиента электронной плотности ( $\nabla\rho(r)$ ) QTAIM определяет границы атомов – на граничной (межатомной) поверхности поток  $\nabla\rho(r)$  равен нулю. Такой подход выделяет в молекулах атомы, которые можно объединить в топологические группы (*R*) и получить для них интегральные

электронные характеристики: заряды, объемы и энергии ( $q(R)$ ,  $V(R)$  и  $E(R)$ ). Рассмотрение  $q(R)$  позволяет провести сравнение и шкалирование их электроотрицательностей ( $\chi(R)$ ), найти дальность индуктивного эффекта ( $\pm I$ -эффекта) группы. Изменение  $V(R)$  на  $R$  в идентичном положении дает возможность судить о стерическом влиянии отдельных фрагментов, а полученная с помощью  $E(R)$  относительная энергия групп  $\Delta E(R)$  говорить о стабилизации или дестабилизации фрагментов.

Результаты, полученные с использованием приближений квантовой химии, носят отрывочный характер и приведены только для части сульфонов, например, содержащие ароматическое кольцо [6] или одну алкильную цепь [8]. Так для изомеров  $n$ -декансульфона проведена оптимизация и получены интегральные электронные характеристики только для декансульфона-1 [8]. Кроме того, некоторые сульфоны в свободном виде не выявлены в силу короткого времени существования, или высокой реакционной активности в качестве интермедиатов [9]. На основании вышеизложенного, **целью** представленной работы стало рассмотрение электронного строения пяти изомеров декансульфона.

#### **Объекты и методы квантово-химического исследования**

Изомеры декансульфона, рассмотренные в работе, имеют линейную пространственную конфигурацию и объединены общей формулой  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_k-\text{S}(\text{O})_2-(\text{CH}_2)_l-\text{CH}_3$ , где  $0 \leq k \leq 4$ ,  $4 \leq l \leq 8$ . Моделируемые молекулы метилнонилсульфона (1), этилоктилсульфона (2), пропилгептилсульфона (3), бутилгексилсульфона (4) и дипентилсульфона (5) обладают десятью  $sp^3$ -гибридизованными атомами С и сульфониальной группой  $\text{S}(\text{O})_2$  (Рис.)

Поиск равновесной геометрии изомеров  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_k-\text{S}(\text{O})_2-(\text{CH}_2)_l-\text{CH}_3$ , где  $0 \leq k \leq 4$ ,  $4 \leq l \leq 8$ , осуществлен в программе GAUSSIAN 03 [10]. Оптимизация состояний и вычисление частот нормальных колебаний ядер проведены с применением трехпараметрового корреляционного гибридно-обменного функционала плотности Ли Янга, Парра ВЗLYP [11], в базе аналитических функций 6-311++G(3df,3pd) [12, 13]. Надежность используемого подхода показана в работе [14]. Распределение электронной плотности (изолинии), связующие пути, поле градиента, межатомные поверхности, критические точки ядер и связевых путей молекул 1 – 5 ( на Рис показано для изомера 5), выделение атомов С, Н, S и О в молекулах и соотнесение им интегральных электронных характеристик (заряда, полной электронной энергии и объема) осуществлено в рамках QTAIM [7] с помощью программного пакета AIMALL [15]. Атомные параметры суммированы в соответствующие электронные свойства ( $q(R)$ ,  $E(R)$ ,  $V(R)$ ) функциональных групп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{S}(\text{O})_2$  и сведены в Таблицу. Погрешность расчета  $q(R)$  и  $E(R)$  составила не более 0,001 а.е.,  $V(R)$  не более  $0,01 \text{ \AA}^3$  (1 а.е. заряда =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл, 1 а.е. энергии = 2625,5

кДж/моль). Для сравнения электронных параметров групп изомеров 1 – 5 с идентичными декансульфона-1 использованы его  $q(R)$ ,  $E(R)$ ,  $V(R)$ , описанные в [8], они размещены в Таблице в строках, обозначенных \*.

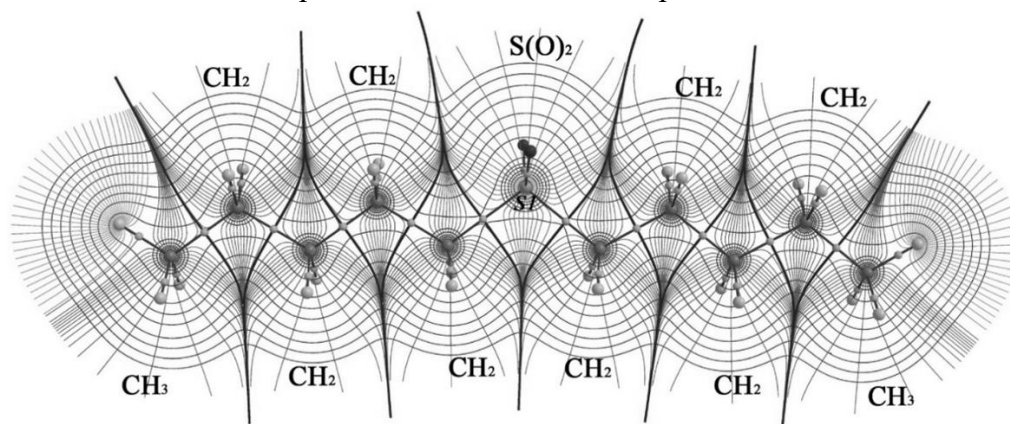


Рис. 1. Молекула дипентилсульфона

Увеличенными сферами показаны ядра атомов; линиями, соединяющими ядра, обозначены связевые пути; малыми сферами на связующих линиях отображены критические точки связи (КТ (3;-1)); электронная плотность – замкнутыми изолиниями; линии градиента зарисованы перпендикулярно изолиниям электронной плотности и оканчиваются на ядрах; межатомные поверхности проходят через КТ (3;-1) и выделены для групп:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{S}(\text{O})_2$ .

Влияние  $\text{S}(\text{O})_2$  на электронную энергию соседних групп  $E(R)$  рассмотрено через их относительные энергии –  $\Delta E(R)$  в кДж/моль. Для получения  $\Delta E(R)$  из текущей величины –  $E(R_i)$  вычиталось «стандартное» значение группы –  $E(R)_{cm}$ :

$$\Delta E(R) = E(R_i) - E(R)_{cm}$$

Поскольку полные электронные энергии изомеров 1 – 5 одинаковы (изменяются в рамках расчетной погрешности),  $E(R)$  групп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{S}(\text{O})_2$  состояния 1 приняты за «стандартные». Данный выбор определило наличие у 1 в алкильной цепи трех метиленов, обладающих «стандартными» величинами заряда и объема:  $q(\text{CH}_2)_{cm} = 0,000$  а.е. и  $V(\text{CH}_2)_{cm} = 23,5 \text{ \AA}^3$ , аналогичными [8]. Значения  $E(R)_{cm}$  в рассмотренных соединениях составили:  $E(\text{S}(\text{O})_2)_{cm} = -1442834$  кДж/моль,  $E(\text{CH}_3)_{cm} = -104611$  кДж/моль, и  $E(\text{CH}_2)_{cm} = -103039$  кДж/моль. В связи с отклонением вириального коэффициента от 2,000 высчитанные  $\Delta E(R)$  округлены до десятков.

### Результаты и их обсуждение

Молекулы 1 – 4 обладают зеркальной плоскостью, проходящей через атомы углерода (все двугранные углы на атомах углерода и серы плоские – равны  $180^\circ$ ), эти состояния соответствуют точечной группе  $C_v$ . В дипентилсульфоне (Рис.) можно выделить еще одну плоскость симметрии на ядрах атомов S, O, O; пересечение двух плоскостей дает

ось второго порядка, поэтому изомер 5 можно отнести к группе симметрии  $C_{2v}$ . В соединении 5 на симметрично расположенных от  $S(O)_2$  метиленовой и метильной группах интегральные параметры распределения электронной плотности (заряды, энергии и объемы групп) равны (Таблица).

Таблица  
Заряды  $q(R)$ , объемы  $V(R)$  и относительные энергии групп  $\Delta E(R)**$  в изомерах 1 – 5 n-декансульфона  $CH_3-(CH_2)_k-S(O)_2-(CH_2)_l-CH_3$ , где  $0 \leq k, l \leq 8$

Изомер	$k, l$	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
		S(O) <sub>2</sub> H	S(O) <sub>2</sub>	S(O) <sub>2</sub>	S(O) <sub>2</sub>	S(O) <sub>2</sub>	S(O) <sub>2</sub>					
$q(R)$ , в а.е.												
*		-0,101	-0,012	0,065	0,019	0,013	0,005	0,005	0,002	0,002	0,016	-0,013
1	0, 8	0,039	-0,125	-0,040	0,091	0,009	0,015	0,004	0,004	0,000	0,017	-0,014
2	1, 7	0,103	-0,027	-0,159	-0,042	0,091	0,011	0,015	0,001	0,005	0,015	-0,012
3	2, 6	0,014	0,107	-0,043	-0,160	-0,042	0,090	0,011	0,014	0,002	0,019	-0,012
4	3, 5	0,007	0,025	0,090	-0,043	-0,159	-0,043	0,090	0,009	0,015	0,016	-0,008
5	4, 4	-0,007	0,030	0,010	0,090	-0,043	-0,160	-0,043	0,090	0,010	0,030	-0,007
$V(R)$ , в Å <sup>3</sup>												
*		57,1	23,0	22,8	23,4	23,4	23,5	23,5	23,5	23,5	23,6	33,1
1	0, 8	31,8	48,1	23,0	22,4	23,5	23,4	23,4	23,5	23,5	23,6	33,0
2	1, 7	31,8	23,2	47,8	23,0	22,4	23,4	23,4	23,5	23,5	23,6	33,0
3	2, 6	32,8	22,6	23,1	47,8	23,0	22,4	23,4	23,4	23,5	23,6	33,0
4	3, 5	32,8	23,5	22,5	23,0	47,8	23,0	22,4	23,4	23,4	23,6	33,0
5	4, 4	32,9	23,6	23,4	23,5	23,0	47,8	23,0	23,5	23,4	23,6	32,9
$\Delta E(R)$ , в кДж/моль												
*		0	-100	60	20	10	10	0	0	0	40	0
1	0, 8	-40	0	-120	80	10	10	0	0	0	40	0
2	1, 7	110	-80	-70	-120	80	10	10	0	0	40	0
3	2, 6	30	120	-130	-60	-120	80	10	10	0	50	0
4	3, 5	20	50	80	-130	-60	-120	80	10	10	40	0
5	4, 4	10	50	10	80	-120	-60	-120	80	10	50	10

\*- параметры для  $CH_3-(CH_2)_9-S(O)_2H$  из материалов [8]

\*\*в затемненных ячейках выделены параметры  $S(O)_2$  и  $S(O)_2H$  группы

Заряд сульфонильной группы в рассматриваемых изомерах отрицателен, как и группы  $S(O)_2H$  в декансульфоне-1 ( $q(S(O)_2H) = -0,101$  а.е.), однако в состоянии 1 величина  $q(S(O)_2)$  меньше на 0,024 а.е., а в 2 – 5 ниже на 0,059 а.е., чем  $q(S(O)_2H)$ . Неравенство  $q(S(O)_2) < q(S(O)_2H)$  дает соотношение их электроотрицательностей  $\chi(S(O)_2) > \chi(S(O)_2H)$ , которое в свою очередь говорит о более сильном  $-I$ -эффекте  $S(O)_2$  на углеводородную цепь. Отток электронной плотности с ближайших метиленовых групп в сторону  $S(O)_2$  сопровождается неравномерным изменением их зарядов, как и в случае  $S(O)_2H$  (Таблица). Отрицательная

величина заряда на  $\text{CH}_2$ , соседних с  $\text{S}(\text{O})_2\text{H}$  (молекула \*) и  $\text{S}(\text{O})_2$  (1 – 5) вызвана тем, что доля  $\rho(r)$  перераспределяемая от второй, третьей и четвертой  $\text{CH}_2$  в сторону  $\text{S}(\text{O})_2\text{H}$  и  $\text{S}(\text{O})_2$ , «задерживается» в атомном бассейне ближайшей к ним  $\text{CH}_2$ . В соединениях 2 – 5 на первом от  $\text{S}(\text{O})_2$  метилена фрагмента  $-(\text{CH}_2)_{(k,l)}-\text{CH}_3$  величина  $q(\text{CH}_2)$  снижена на 0,030 а.е. (в 1 – на 0,028 а.е., а в левой цепи 2 – на 0,015 а.е.) по сравнению с  $q(\text{CH}_2)$  аналогичного положения в\*. Заряд второй  $\text{CH}_2$  от  $\text{S}(\text{O})_2$  в структурах 1 – 5 выше на 0,026 а.е., чем  $q(\text{CH}_2)$  такой же группы декансульфона-1. Заряд левого от  $\text{S}(\text{O})_2$  метилена в 2 выше, чем заряд правого, что свидетельствует о меньшем перетоке  $\rho(r)$  к  $\text{S}(\text{O})_2$  со стороны  $\text{CH}_3$ , чем с  $-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$ .

Соотнесение  $q(R)$  четырех  $\text{CH}_2$  от  $\text{S}(\text{O})_2\text{H}$  и  $\text{S}(\text{O})_2$  (Таблица) показывает более сильным акцептором электронной плотности  $\text{S}(\text{O})_2$ : меньшая электроакцепторная способность  $\text{S}(\text{O})_2\text{H}$  связана с ее краевым положением в молекуле и ограничением количества групп-доноров ( $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ ). Так параметр  $q(\text{S}(\text{O})_2\text{H})$  изомера \* можно представить в виде суммы  $q(\text{S}(\text{O})_2)$  и  $q(\text{H})$ , в этом случае  $q(\text{S}(\text{O})_2) = -0,032$  а.е., а  $q(\text{H}) = -0,069$  а.е. Выделив долю электронного заряда, вносимую в  $q(\text{S}(\text{O})_2\text{H})$  сульфонильной группой, и сравнив с  $q(\text{S}(\text{O})_2)$  в изомерах 1 – 5, можно отметить уменьшение значения  $q(\text{S}(\text{O})_2)$  на 0,093 а.е. с появлением метила в 1 и стабилизацией параметра до  $q(\text{S}(\text{O})_2) = -0,160$  а.е. при появлении  $\text{CH}_2$  левой цепи в 2 – 5.

Влияние сульфонила на заряды метиленов вдоль алкильной цепи составило четыре группы  $\text{CH}_2$  (Таблица) в обе стороны от  $\text{S}(\text{O})_2$ . На пятой и шестой  $\text{CH}_2$  изменение  $q(\text{CH}_2)$  незначительно, на четвертой  $\text{CH}_2$  отмечено увеличение электронного заряда по сравнению с третьей, что является следствием стерического эффекта  $\text{S}(\text{O})_2$

Сравнение групповых зарядов ( $q(\text{CH}_2)$ ,  $q(\text{CH}_3)$  и  $q(\text{S}(\text{O})_2)$ ) рассматриваемых изомеров позволило составить соотношение:  $q(\text{CH}_2) > q(\text{CH}_3) > q(\text{S}(\text{O})_2)$ , на основании которого построено неравенство групповых электроотрицательностей  $\chi(R)$ :  $\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{S}(\text{O})_2)$ . Расширением полученной шкалы соединений 1 – 5 группой  $\text{S}(\text{O})_2\text{H}$  получена общая шкала  $\chi(R)$ :

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{S}(\text{O})_2\text{H}) < \chi(\text{S}(\text{O})_2).$$

«Стандартное» значение  $q(\text{CH}_2)$ , отличное от нуля в рамках вычислительной ошибки,  $V(\text{CH}_2)_{cm} = 23,5 \text{ \AA}^3$  и  $E(\text{CH}_2)_{cm} = -103039$  кДж/моль ( $\Delta E(\text{CH}_2) = 0$  кДж/моль) отмечены в декансульфоне – 1 и его изомерах 1 – 3, т.е. возмущающее электронную плотность  $\text{CH}_2$  действие со стороны  $\text{S}(\text{O})_2$  и правой  $\text{CH}_3$  отсутствует (Таблица). Для этих же молекул выявлена переносимость параметров  $q(\text{CH}_3)$ ,  $E(\text{CH}_3)$  и  $V(\text{CH}_3)$  правого метила:  $q(\text{CH}_3)_{cm} = -0,013$  а.е.,  $E(\text{CH}_3)_{cm} = -104611$  кДж/моль ( $\Delta E(\text{CH}_3) = 0$  кДж/моль) и  $V(\text{CH}_3)_{cm} = 33,0 \text{ \AA}^3$ . В изомере \* в величину  $V(\text{S}(\text{O})_2\text{H})$  вклад  $V(\text{S}(\text{O})_2)$  равен  $49,1 \text{ \AA}^3$ , что значительно выше  $V(\text{S}(\text{O})_2)_{cm}$

= 47,8 Å<sup>3</sup>. Как и в случае с зарядом, на параметр объема сульфониальной группы оказывает влияние ее пространственное положение относительно алкильных цепей. Так, когда одним из заместителей сульфона является небольшой атом водорода (в состоянии \* для данного атома  $V(H) = 8,1 \text{ Å}^3$ ), а другим – длинная алкильная цепь, объем  $S(O)_2$  максимален. Наличие по разные стороны от  $S(O)_2$  метила ( $V(CH_3) = 31,8 \text{ Å}^3$ ) и нонила приводит к снижению  $V(S(O)_2)$  в изомере 1 на один ангстрем. При появлении и увеличении числа групп  $CH_2$  в правом заместителе структур 2 – 5 величина  $V(S(O)_2)$  уменьшается еще на 0,3 Å<sup>3</sup> до переносимого значения.

Непосредственное соседство левой метильной группы с сульфониальной в соединении 1 приводит к заметному понижению параметра  $V(CH_3)$  на 1,2 Å<sup>3</sup>, наличие только одной группы  $CH_2$  в этильном фрагменте молекулы 2 не изменяет  $V(CH_3)$  (Таблица). Две  $CH_2$  в пропилене изомера 3 и три  $CH_2$  в бутиле состояния 4 также не влияют на объем левой  $CH_3$ , который увеличился на 1 Å<sup>3</sup> (по сравнению с 1 и 2) и равен 32,8 Å<sup>3</sup>. Равные значения  $V(CH_3)$  – это проявление стерического воздействия на метил со стороны  $S(O)_2$ : тетраэдричность в ориентации заместителей у атома серы в  $S(O)_2$  и атомов С алкильных цепочек приводит к тому, что группы  $CH_2$  и  $CH_3$  в четных позициях 2, 4, 6... находятся в структурах с одной стороны с  $S(O)_2$ . В силу одностороннего расположения кислорода сульфонилла оказывают такое же действие на водороды четных групп, как и на атомы Н метиленов, находящихся ближе. Например, расстояние от кислорода до ближайшего водорода второй от  $S(O)_2$  группы равно межъядерному расстоянию между тем же кислородом и ближайшим Н первой группы – 2,82 Å<sup>3</sup>. Такое взаимное пространственное положение групп сопровождается стерическим воздействием  $S(O)_2$  на  $V(R)$  второго и четвертого от него метила и/или метилена.

Величины  $\Delta E(R)$ , полученные для  $S(O)_2$ ,  $CH_2$  и  $CH_3$  (Таблица) показывают, насколько уменьшается или увеличивается полная электронная энергия группы –  $E(R)$  в рассматриваемых изомерах по отношению к «стандартному» значению. Так, в соединениях 2 – 5 понижение  $E(S(O)_2)$  на 60-70 кДж/моль приводит к дестабилизации сульфонилла, а отсутствие метиленов в левой цепи молекулы 1 сопровождается стабилизацией  $S(O)_2$ . Для декансульфона-1 посчитан и оценен вклад ( $S(O)_2$ ) в  $E(S(O)_2H)$ , его величина  $\Delta E(S(O)_2)$  составила 100 кДж/моль, что показывает дестабилизацию  $S(O)_2$  в отсутствие одного из алкильных фрагментов. Параметр  $E(CH_3)$  уменьшается с увеличением количества метиленов между  $S(O)_2$  и  $CH_3$ , группа стабилизирована при наличии пяти и более  $CH_2$ . Наибольший дестабилизирующий эффект отмечен на метиленах, находящихся под непосредственным влиянием  $S(O)_2$ : уменьшение их  $E(CH_2)$  происходит на 120 – 130 кДж/моль. Метил тоже дестабилизирует ближайшую  $CH_2$ , но повышает ее энергию на 40 –

50 кДж/моль. В случаях, когда на величину  $E(\text{CH}_2)$  оказывают влияние и  $\text{S}(\text{O})_2$  и  $\text{CH}_3$  (это этильный и пропильный заместители рассматриваемых сульфонов) характер дестабилизации  $\text{CH}_2$  несколько меняется (Таблица). Результаты  $\Delta E(R)$  показывают влияние  $\text{S}(\text{O})_2$  на энергию четырех групп  $\text{CH}_2$  в обе стороны алкильной цепи.

### Выводы

Проведено отнесение пяти рассмотренных изомеров к разным группам симметрии: метилнонилсульфон, этилоктилсульфон, пропилгептилсульфон и бутилгексилсульфон соответствуют точечной группе  $C_v$ , дипентилсульфон –  $C_{2v}$ . Получены заряды, энергии и объемы групп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{S}(\text{O})_2$  и выделены для них переносимые параметры. Показана зависимость электроноакцепторной способности сульфонильной группы от донорной способности заместителей: наличие  $\text{CH}_2$  в обеих алкильных цепях молекул 2 – 5 позволяет  $\text{S}(\text{O})_2$  оттянуть в свой атомный бассейн максимум электронного заряда. Рассмотрено перераспределение электронной плотности между  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{S}(\text{O})_2$  в этильном фрагменте структуры 2: совместное влияние со стороны  $\text{CH}_3$  и  $\text{S}(\text{O})_2$ , увеличивает величину  $q(\text{CH}_2)$ . Построена общая качественная шкала электроотрицательностей для  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{S}(\text{O})_2\text{H}$ ,  $\text{S}(\text{O})_2$  оптимизированных соединений, определяющая наиболее электроотрицательную группу  $\text{S}(\text{O})_2$ .

Описано влияние заместителей на изменение объема сульфонильной группы: наименьшее значение  $V(\text{S}(\text{O})_2)$  получено при наличии в структуре изомера двух алкильных цепочек с  $\text{CH}_2$  группами, наибольшая величина  $V(\text{S}(\text{O})_2)$  в декансульфоне – 1, в котором одним из заместителей является атом водорода. Рассмотрено стерическое влияние сульфонила на  $V(R)$  второй и четвертой групп ( $\text{CH}_3$  и/или  $\text{CH}_2$ ) от  $\text{S}(\text{O})_2$ . Показана дальность влияния  $\text{S}(\text{O})_2$ , затрагивающая объемы восьми метиленов (по четыре в обе стороны). Отмечен разный характер дестабилизирующего действия  $\text{S}(\text{O})_2$  на ближайшие метилены с двух сторон, приводящий к значительному уменьшению электронной энергии первых и повышению  $E(\text{CH}_2)$  вторых, третьих и четвертых групп от  $\text{S}(\text{O})_2$ .

### Список литературы

1. Kiran Kumar A. B. V., Krishna Rao K. S. V., Chandra M.S. et al. // J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem. 2009. V. 52. P. 34 – 39.
2. Сьютер Ч. Химия органических соединений серы. М.: Изд-во иностр. лит-ры. 1951. Ч. 1-3.
3. Оае С. Химия органических соединений серы. М.: Химия. 1975. 511 с.
4. Альфонсов В.А. Получение и свойства органических соединений серы / Под ред. Л.И. Беленького / М.: Химия. 1998. 560 с.

5. Rudolph F.A.M., Fuller A.L. // Journal of Chemical Crystallography. 2010. V. 40, № 3. P. 253 – 265.
6. Zheng W.-R., Chen Z.-Ch., Li J. // Journal of Sulfur Chemistry. 2012. V. 33. № 5. P. 541–559.
7. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 528 с.
8. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 23. С. 28-31.
9. Прилежаева Е.Н. // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 5. С. 403-446.
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. and all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA. 2007.
11. Lee C., Yang W., Parr R. G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785-789.
12. Blaudeau J.-P., McGrath M.P., Curtiss L.A., Radom L. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 5016 – 5021.
13. Jabłoński M., Palusiak M. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 47. P. 12498–12505.
14. Орлов М. Ю., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д. // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 3 (I). С. 758-760.
15. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2010 (<http://aim.tkgristmill.com>).

*Об авторах:*

РУСАКОВА Наталья Петровна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, химико-технологический факультет (170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35); e-mail: [Rusakova.NP@tversu.ru](mailto:Rusakova.NP@tversu.ru)

НЕФЕДОВА Ирина Андреевна – студентка пятого года обучения специализации 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, химико-технологический факультет, специальность «физическая химия» Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер-к, 35); e-mail: [irina.nefedova1998@gmail.com](mailto:irina.nefedova1998@gmail.com)

ШОСТАК Михаил Сергеевич – студент четвертого года обучения специализации 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, химико-технологический факультет, специальность «физическая химия» Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер-к, 35); e-mail: [shostack.misha@yandex.ru](mailto:shostack.misha@yandex.ru)

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Тверского государственного университета (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: [Orlov.YuD@tversu.ru](mailto:Orlov.YuD@tversu.ru)



## INTEGRAL ELECTRONIC CHARACTERISTICS OF DECANSULPHONE ISOMERS

I.A. Nefedova, N.P. Rusakova, M.S. Shostak, Yu.D. Orlov

*Tver State University, Tver*

The Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) has been applied to study the electronic structure of five linear sulfones: methyl nonyl sulfone, ethyl octyl sulfone, propyl heptyl sulfone, butyl hexyl sulfone, and dipentyl sulfone. The topological groups  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{S}(\text{O})_2$  were identified in the isomers; their charges, volumes, and total electron energy were compared with the analogous parameters of n-decanesulfone-1. The range of influence of the sulfonyl group on the integral electronic characteristics of methylenes and methyls was revealed. A general qualitative scale of group electronegativity has been compiled

**Keywords:** *"quantum theory of atoms in molecules", electron density, steric effect, electronegativity of groups, sulfones.*