

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.169:544.132

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В РАДИКАЛАХ АЛКИЛСУЛЬФИНАТОВ

*Н.П. Русакова<sup>1</sup>, А.Н. Базулев<sup>2</sup>, В.В. Туровцев<sup>3</sup>, Ю.Д. Орлов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Тверской государственной университет, *кафедра физической химии*

<sup>2</sup> Тверской государственной университет, *кафедра общей физики*

<sup>3</sup> Тверской государственной медицинский университет, *кафедра физики, математики и медицинской информатики*

Рассмотрено электронное строение гомологического ряда свободных радикалов сложных эфиров сульфеновой кислоты  $n\text{-Alk-}(-\text{O-S(O)})^\bullet$ , моделируемых отрывом протона водорода в исходной молекуле от атома серы. Для всех групп изучаемых структур в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QTAIM) найдены заряды  $q(R)$ , объёмы  $V(R)$ , энергии  $E(R)$ , распределение плотности неспаренного электрона  $\sigma(R)$ , а также установлена их зависимость от длины алкильной цепи. Показаны индуктивный и стерический эффекты серосодержащего фрагмента  $(-\text{O-S(O)})^\bullet$  на  $\text{CH}_2$  группы углеводородной цепи. Создана качественная шкала групповых электроотрицательностей для ряда  $n\text{-Alk-}(-\text{O-S(O)})^\bullet$ .

**Ключевые слова:** «квантовая теория атомов в молекулах», свободные радикалы, электронная плотность, радикальный центр, аддитивные модели, индуктивный эффект, стерический эффект, электроотрицательность групп, GAUSSIAN 03, AIMALL.

DOI 10.26456/vtchem2019.2.1

Алкилсульфинаты являются производными крайне неустойчивых алифатических сульфеновых кислот. Наличие радикалов алкилсульфинатов в реакциях, как и большинство свободных радикалов, определяется только по массе выделенного водорода [1]. Экспериментальное определение каких-либо химических или физических характеристик  $n\text{-Alk-}(-\text{O-S(O)})^\bullet$  затруднено малым временем существования этих структур. В связи с этим, наибольшее количество информации по  $n\text{-Alk-}(-\text{O-S(O)})^\bullet$  можно получить при теоретическом (квантово-химическом) исследовании.

Наряду с оптимизацией геометрии (поиском равновесной конфигурации) с помощью различных приближений квантовой химии получают амплитуду вероятности (волновую функцию системы) –  $\Psi$  [2]. Существуют модели, где вместо функции состояния (амплитуды вероятности  $\Psi$  [3]) используется нормированная на число электронов функция распределения электронной плотности –  $\rho(r)$ , связанная с  $\Psi$  через оператор локальной плотности (дельта функцию Дирака  $\delta(r - r_i)$ ):

$$\rho(r) = \left\langle \Psi \left| \sum_i^N \delta(r - r_i) \right| \Psi \right\rangle$$

где  $N$  - количество электронов [4]

В «квантовой теории атомов в молекулах» [5] наряду со скалярной функцией  $\rho(r)$  рассматривают градиент электронной плотности  $\nabla\rho(r)$ , его максимумы, минимумы и седловые точки. Собственные числа Гессiana (квадратной матрицы вторых производных -  $\nabla^2\rho(r)$ ) вводятся как ранг и признак [5], определяющие главные компоненты кривизны  $\rho(r)$  в критической точке. На основании определения пространства (межатомной поверхности  $S(r)$ ), в котором  $\nabla\rho(r)$  меняет знак [5], происходит выделение границ бассейнов связанных атомов, и составленных из них фрагментов ( $\rho_R(r)$ ). Это позволяет найти свойства электронной плотности каждого из атомов, и дальнейшим суммированием – свойства квантовой системы в целом. В аддитивных моделях прогнозируемое экстенсивное свойство  $P(M)$  соединения ( $M$ ) представляется в виде суммы парциальных свойств или вкладов  $P(R)$  групп ( $R$ ):

$$P(M) = \sum_{R \in M} P(R),$$

где  $P(R)$  – примерно одинаковые или «переносимые» вклады. Переносимость электронной плотности  $\rho_R(r)$  приводит к переносимости  $R$  и  $P(R)$  относящихся к ней, а полная  $\rho(r)$  соединения  $M$  представляет собой сумму электронных плотностей  $\rho_R(r)$  отдельных групп  $R$  [5].

Переносимость не может быть идеальной, поскольку из-за возникновения внутримолекулярных взаимодействий, таких как индуктивный эффект ( $I$ - эффект), изменяются вклады группы. Происхождение  $I$ -эффекта групп кроется в различии электроотрицательностей ( $\chi$ ) фрагментов [6]. Построение качественной шкалы групповых электроотрицательностей  $\chi(R)$  возможно на основании сопоставления групповых зарядов  $q(R)$  [7]. Дальность распространения  $I$ -эффекта электроноакцепторного фрагмента вдоль алкильной цепи определяется количеством возмущенных групп  $\text{CH}_2$ , интегральные параметры которых (заряд, энергия и объем) отклоняются от «стандартных» для  $\text{CH}_2$ :  $q(\text{CH}_2) = 0,000$  а.е.,  $E(\text{CH}_2) = 39,243$  а.е.,  $V(\text{CH}_2) = 23,50\text{\AA}^3$  [8, 9].

Индуктивный эффект группы приводит к оттоку электронной плотности с соседних  $R$  и выражается в увеличении их заряда  $q(R)$  [7]. Однако, на значение  $q(R)$  может сказываться стерический эффект. Объем, занимаемый электронной плотностью большой группы, оказывает пространственное влияние на соседние группы, деформируя их топологические бассейны. В гетерозамещенных  $n$ -*Alk*, обладающих тетраэдрически центрированными углеродами [10], большей деформацией от стерического воздействия гетероатомного фрагмента

должны обладать объёмы второй и четвертой от него групп  $\text{CH}_2$  (по сравнению с  $V$  первой и  $V$  третьей соответственно). Но, наличие  $I$ -эффекта на второй  $\text{CH}_2$  делает невозможным практическое разделение этих невалентных взаимодействий. Однако и на четвертой  $\text{CH}_2$  оценка стерического эффекта только по  $q(R)$  затруднена, - для качественно и количественно одинаковых групп такое воздействие зависит от расположения атомов в пространстве и требуется проведение конформационного поиска [11]. Поэтому, наличие пространственных взаимодействий не всегда можно однозначно показать исходя только из данных  $q(R)$ . В таких случаях необходимо проводить как сравнение  $q(R)$ , так и объёмов  $V(R)$ , которое и покажет наличие данного вида взаимодействий.

Высокая химическая активность соединений изучаемого ряда классически определяется наличием неспаренного электрона. Доля плотности неспаренного электрона, приходящаяся на конкретный атом (группу)  $\sigma(R)$ , показывает расположение радикального центра, а так же его локализацию или делокализацию [12]. Квантово-химическое представление о распределении  $\sigma(R)$  в последнем случае не будет совпадать с классическим.

Основной характеристикой соединения выступает его полная электронная энергия ( $E_{total}$ ). Однако прямая зависимость  $E_{total}$  от выбранного расчётного метода делает невозможным сравнение полученных величин  $E(R)$  между молекулами и их радикалами. Переносимость энергии групп  $E(R)$  в этом случае требует внесения поправок, связанных с точным учетом корреляции движения электронов. Данное действие необходимо, поскольку решение уравнений Рутана-Холла в приближении Борна-Оппенгеймера дает функцию электронной плотности, которая не вполне корректно описывает силы, действующие на ядра соединения [5]. Поэтому, для сопоставления  $R$  химических структур разных гомологических рядов, удобнее использовать относительные энергии ( $\Delta E(R)$ ) в кДж/моль, получаемые из текущих значений  $E(R)$  путём вычета «стандартной» энергии группы. «Стандартная» энергия является переносимым свойством фрагмента (группы, атома) в гомологическом ряду. Для получения  $\Delta E(R)$ , которые можно будет использовать для последующего сравнения, в качестве стандартного параметра берётся  $E(R)$  гомолога с таким же  $n$ , как и гомолога сопоставляемого ряда.

Анализ внутримолекулярных невалентных взаимодействий и групповых электроотрицательностей в органических молекулах и радикалах, в том числе серосодержащих требует квантово-химического изучения распределения электронной плотности (энергий, зарядов, объёмов и т.д.). Целью данной работы стало построение качественной

шкалы электроотрицательностей групп для радикалов ряда алкилсульфинатов  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-(-O-S(O))}^\bullet$ , где  $n \leq 10$ , и рассмотрение стерического и индуктивного эффектов на основании анализа полученных интегральных электронных групповых параметров.

Распределение электронной плотности, отвечающей равновесной геометрии радикала бутилсульфината (рис.1) и других представителей ряда  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-(-O-S(O))}^\bullet$ , где  $n \leq 10$ , получено с помощью квантово-химических вычислений в программе GAUSSIAN 03 [13]. Использование метода функционала плотности с трёхпараметровым гибридно-обменным функционалом Бекке [14], Ли, Янга, Парра [15] (B3LYP) так же позволило получить полные электронные энергии соединений. В расчётах применялся базисный набор аналитических функций Поппла 6-311 с включением диффузных (3df,3pd) и поляризационных функций (++). Так как данные структуры содержат множество тетраэдрических центров, и требуется последующее сравнение  $E_{total}$ , использовалась интегрирующая сетка ultrafine, повышенной точности (99 радиальных точек и 590 угловых точек на оболочку) [16].

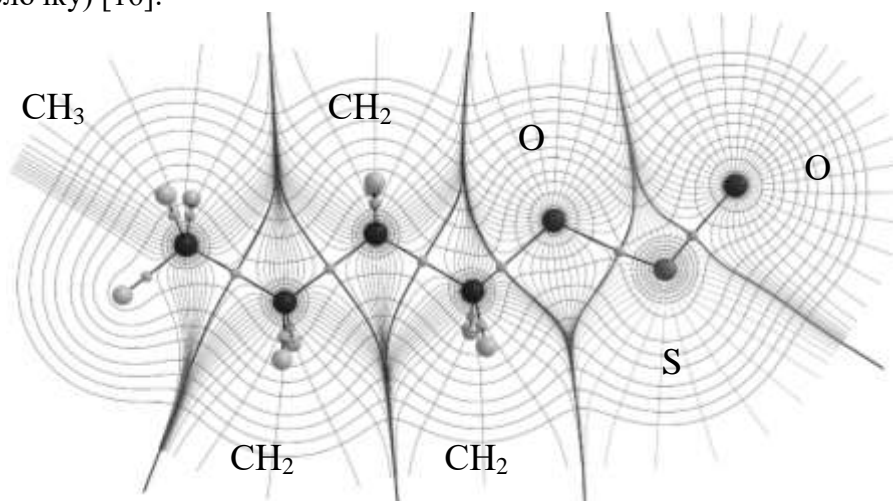


Рис. 1. Молекулярный граф, распределение электронной плотности и векторное поле градиента электронной плотности радикала  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-(-O-S(O))}^\bullet$ . Показаны связующие пути, критические точки связей и межатомные поверхности, выделяющие фрагменты:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{O}$

Электронные свойства атомных бассейнов  $\text{C}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{S}$  и  $\text{O}$  вычислялись с использованием метода трёхмерного численного интегрирования «Proaim» пакета AIMALL [17]. Заряды ( $q$ ), объёмы ( $V$ ), энергии ( $E$ ) и плотности неспаренного электрона ( $\sigma$ ) отдельных атомов ( $\Omega$ ) вычислены в пределах межатомных поверхностей и изоповерхности электронной плотности 0.001 а.е.. Расчет внешней области «топологических» атомов в прикладной программе AIMQB [17] проводился с применением равномерных квадратурных функций Гаусса

для угловых координат и широкой сеткой интегрирования на один атомный бассейн [18]. Найденные интегральные электронные характеристики для атомов суммированы в групповые заряды  $q(R)$ , объёмы  $V(R)$ , энергии  $E(R)$  и плотности неспаренного электрона  $\sigma(R)$ , где  $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, (-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet, \text{S}, -\text{O}-, =\text{O}$ . Данные по  $q(R), V(R), -\Delta E(R)$  и  $\sigma(R)$  для гомологов ряда  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  представлены в таблицах 1-3. Погрешность расчёта  $q(R)$  и  $E(R)$  составила не более 0,001 а.е.,  $V(R)$  не более  $0,1 \text{ \AA}^3$ ,  $\sigma(R)$  не более 0,01 (1 а.е. заряда =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл, 1 а.е. энергии = 2625,5 кДж/моль). Ранее подобная методика была апробирована на серосодержащих молекулах и радикалах других гомологических рядов и неорганических соединений серы и использована в работах [7-9, 19 - 26].

Сопоставление  $q(R)$  (табл. 1) показывает электроноакцепторность метиловой и серосодержащей групп по отношению к  $\text{CH}_2$ . Отток электронной плотности с  $\text{CH}_2$  в сторону  $\text{CH}_3$  и  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  позволяет провести для них качественную оценку электроотрицательности. В радикале метилсульфината ( $n = 1$ ) сравнение  $q(\text{CH}_3)$  и  $q(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  определяет метильный фрагмент донором электронов. Его  $\rho(r)$  достаточно подвижна и перетекает в сторону  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  в случаях с  $n \leq 4$ , тогда как, начиная с  $n > 4$ ,  $\rho(r)$   $\text{CH}_3$  уже не даёт вклада в формирование отрицательного заряда  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ . При  $n > 4$   $\text{CH}_3$  стягивает на себя  $\rho(r)$  с ближайшей  $\text{CH}_2$ , проявляя электроотрицательные свойства.

«Стандартное» значение  $q(\text{CH}_3)$ , равное  $-0,012 \pm 0,001$  а.е., отмечено для радикалов с  $n \geq 8$  (табл. 1). «Стандартный»  $q(R)$  фрагмента сульффиновой кислоты ( $q(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet = 0,589 \pm 0,001$  а.е.) наблюдается в структуре радикала пропилсульфината ( $n = 3$ , с появлением двух групп  $\text{CH}_2$ ) и сохраняется далее по ряду. При этом по результату квантово-

Таблица 1  
Заряды групп  $q(R)$  в  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ , где  $10 \geq n \geq 1$ , в а.е.

$n$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$
1	0,573	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-0,573
2	0,087	—	—	—	—	—	—	—	—	0,499	—	-0,586
3	0,016	—	—	—	—	—	—	—	0,088	0,485	—	-0,589
4	0,009	0,024	—	—	—	—	—	—	0,073	0,483	—	-0,589
5	-0,004	0,029	—	—	—	—	—	0,009	0,072	0,484	—	-0,590
6	-0,007	0,019	—	—	—	—	0,015	0,008	0,072	0,483	—	-0,589
7	-0,010	0,019	—	—	—	0,004	0,014	0,009	0,072	0,483	—	-0,589
8	-0,011	0,017	—	—	0,004	0,003	0,014	0,009	0,072	0,483	—	-0,589
9	-0,013	0,017	—	0,002	0,004	0,004	0,014	0,009	0,072	0,483	—	-0,590
10	-0,013	0,016	0,002	0,001	0,004	0,003	0,014	0,009	0,072	0,483	—	-0,589

химических вычислений для разных атомов, составляющих  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ , выравнивание заряда происходит при неодинаковых  $n$ . Так, для концевой  $\Omega$  кислорода на двойной связи с серой и  $\Omega$  серы  $n = 2$  ( $q(=\text{O})$  уменьшается с  $-1,154$  а.е., при  $n = 1$ , до  $-1,162$  а.е. с  $n = 2$ , а  $q(\text{S})$  увеличивается с  $1,660$  а.е.,  $n = 1$ , на  $0,013$  а.е.,  $n = 2$ ). Атом кислорода на эфирной связи стабилизирует заряд в гомологе с  $n = 3$  (при  $n = 1$   $q(-\text{O}-) = -1,078$  а.е.,  $n = 3$   $q(-\text{O}-) = -1,100$  а.е.). Следовательно, в радикале этилсульфината (присутствует одна  $\text{CH}_2$ ) остается подвижной только  $\rho(r)$  для атома  $-\text{O}-$ .

Проявляя наибольшую электроотрицательность, серосодержащий фрагмент индуктивно взаимодействует с тремя ближайшими группами  $\text{CH}_2$ , что сказывается на величине их зарядов (табл.1). Постепенное затухание  $I$ -эффекта  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  прослеживается на расположенных рядом трех  $\text{CH}_2$ , и выражается в постепенном уменьшении их  $q(R)$ . Однако на четвертой  $\text{CH}_2$  от сульфидной группы со свободной валентностью отмечается увеличение заряда по сравнению с третьей, которое является следствием стерического воздействия  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ . Индуктивное влияние  $\text{CH}_3$  затрагивает только заряд одной  $\text{CH}_2$ . Таким образом, в радикале гексилсульфината ( $n = 6$ ) влияние на  $q(\text{CH}_2)$   $I$ -эффекта  $\text{CH}_3$  и  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ , а так же пространственного эффекта  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  полностью завершено и в структурах с  $n \geq 7$  отмечено появление «стандартного»  $q(\text{CH}_2)$ .

Сравнение зарядов групп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  для каждого рассмотренного радикала (табл.1) позволяет составить неравенство, характерное для всего гомологического ряда:

$$q(\text{CH}_2) > q(\text{CH}_3) > q(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet,$$

на основании которого строится шкала групповых электроотрицательностей  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-}(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ , где  $n \leq 10$ :

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

Делокализация спиновой плотности по отдельным атомам серосодержащего фрагмента показывает  $\sigma(R)$  с большей долей  $0,58$  у  $\Omega$  серы,  $\sigma(=\text{O}) = 0,31$  и  $\sigma(-\text{O}-) = 0,10$  для всех радикалов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-}(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ , где  $n \leq 10$ . Данное распределение не соответствует классической модели отрыва протона водорода при образовании таких структур. Поскольку неспаренный электрон распределен по атомам всей сульфидной группы со свободной валентностью, то и радикальным центром исследуемых соединений следует считать функциональный элемент  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ .

Влияние радикального центра на параметры электронных энергий групп  $\text{CH}_2$  можно получить, рассмотрев относительные энергии групп в ряду гомологов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-}(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  (табл. 2). Так наибольшее отклонение от стандартной величины  $E(\text{CH}_2) = 103030$  кДж/моль характерно для первой  $\text{CH}_2$  от  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ , её  $\Delta E(\text{CH}_2) = 700$  кДж/моль. Такое же отличие полной электронной энергии первой  $\text{CH}_2$  от

«невозмущенной»  $E(\text{CH}_2)$  (для каждого из  $n \geq 7$ , табл. 2) получено в исследуемых соединениях. В то же время небольшое возмущение второй и третьей  $\text{CH}_2$  (от  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ ) показывают не столь значительные параметры их  $\Delta E(\text{CH}_2)$ , тогда как на четвертой  $\text{CH}_2$   $\Delta E(\text{CH}_2)$  совсем мало.

Таблица 2

Относительная энергия групп  $\Delta E(R)$  ряда  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ ,  
где  $10 \geq n \geq 1$ , в кДж/моль

$n$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$
1	910	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1920
2	170	—	—	—	—	—	—	—	—	850	—	1560
3	120	160	—	—	—	—	—	—	—	790	—	1280
4	90	130	—	—	—	—	—	—	100	770	—	1040
5	70	110	—	—	—	—	—	70	90	760	—	820
6	50	90	—	—	—	—	60	60	70	740	—	620
7	30	80	—	—	—	30	40	50	60	730	—	450
8	20	60	—	—	20	20	30	40	50	720	—	280
9	10	50	—	10	10	10	20	30	40	710	—	140
10	0	40	0	0	0	0	10	20	30	700	—	0

Наиболее значимое изменение  $\Delta E$  отмечено на фрагменте  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  (табл. 2). Сравнение  $\Delta E(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  рассматриваемых  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  с  $\Delta E(-\text{S}(\text{O})\text{OH})$ , рассчитанными из представленных в [20] данных по молекулам ряда алкансульфиновых кислот, показало их сходство в пределах  $\pm 10$  кДж/моль. В результате рассмотрения  $\Delta E(\Omega)$  фрагмента  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  получено одинаковое изменение распределения вкладов атомов кислорода в  $\Delta E(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  независимо от их положения относительно алкильной цепи.

Обзор групповых объёмов (табл. 3) дал переносимое значение  $V(R)$  для функциональной группы уже в радикале этилсульфината. Для  $\text{CH}_3\text{-CH}_2(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  и его гомологов отток электронной плотности с углеводородной цепи в сторону кислород- и серосодержащего фрагмента сопровождается уменьшением  $V(\text{CH}_2)$  и  $V(\text{CH}_3)$  (по сравнению с их стандартным значением -  $V(\text{CH}_2) = 23,50 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$ ,  $V(\text{CH}_3) = 33,10 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$ ). Количество  $\text{CH}_2$ , расположенных рядом с  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  и обладающих отличным от стандартного объёмом, показывает дальность влияния  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  на данную интегральную характеристику (на  $V$  четырех соседних  $\text{CH}_2$ ). При этом объём четвертой  $\text{CH}_2$  меньше, чем  $V$  третьей. Эта деформация  $V(\text{CH}_2)$  связана с пространственным (стерическим) влиянием  $V(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  на углеводородную цепь.

Наличие свободной валентности приводит к уменьшению  $V(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  по сравнению с  $V(\text{S}(\text{O})\text{OH})$  на  $1,47 \text{ \AA}^3$  (сравнение полученных  $V(R)$  с аналогичными данными по сульфоновым кислотам

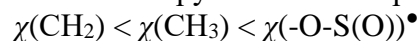
[20]). Для серосодержащего фрагмента найдены переносимые атомные объемы:  $V(S) = 22,03 \text{ \AA}^3$ ,  $V(=O) = 20,34 \text{ \AA}^3$  и  $V(-O-) = 15,30 \text{ \AA}^3$ . Параметры  $V(-O-)$ , рассматриваемые в данной работе, близки к данным полученным для ряда молекул  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-O-S-OH}$  [25], в которых  $V(-O-) = 15,32 \text{ \AA}^3$ . Это позволяет говорить о сохранении данного свойства электронной плотности для кислорода на эфирной связи в соединениях, которые обладают сходной химической структурой. Однако поиск аналогичных данных для остальных  $\Omega$  показал, что в рассматриваемых  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-(-O-S(O))}^\bullet$   $V(=O)$  падает на  $0,58 \text{ \AA}^3$  по сравнению с результатами для  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-S(O)OH}$  [20], а объём четырехвалентной серы для этих же рядов увеличивается в  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-(-O-S(O))}^\bullet$  на  $5,44 \text{ \AA}^3$ .

Таблица 3

Объем групп  $V(R)$  в  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-OS(O)}^\bullet$ , где  $10 \geq n \geq 1$ , в  $\text{ \AA}^3$

$n$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{(-O-S(O))}^\bullet$
1	30,62											57,74
2	32,21									22,26		57,66
3	32,75	23,04								22,14		57,66
4	32,84	23,58							22,92	22,13		57,67
5	32,99	23,56						23,43	22,91	22,13		57,68
6	33,02	23,62					23,39	23,42	22,92	22,14		57,68
7	33,07	23,62				23,48	23,39	23,42	22,92	22,13		57,68
8	33,07	23,64			23,48	23,47	23,38	23,41	22,93	22,14		57,67
9	33,10	23,65		23,51	23,47	23,47	23,39	23,41	22,91	22,13		57,68
10	33,11	23,65	23,50	23,49	23,46	23,47	23,39	23,42	22,93	22,14		57,67

Найдены равновесные геометрии первых десяти гомологов радикального ряда алкилсульфинатов. Получены и проанализированы электронные групповые свойства в изученных структурах. Выделена группа  $\text{(-O-S(O))}^\bullet$ , как обладающая наименьшей подвижностью электронной плотности, которая отражается в стабильности её заряда и объема. Отмечено, что в  $\text{(-O-S(O))}^\bullet$  атом кислорода на эфирной связи, объем которого является переносимым свойством, как в серосодержащих, так и в простых эфирах. Показано, что радикальный центр для рассмотренных соединений отвечает всему фрагменту  $\text{(-O-S(O))}^\bullet$ . Для радикала метилсульфината и соединений ряда с  $2 \leq n \leq 4$  разобраны электронодонорные свойства группы  $\text{CH}_3$ , а ее электроноакцепторные свойства представлены для остальных гомологов ряда  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-(-O-S(O))}^\bullet$ , с  $4 < n \leq 10$ . Показано индуктивное влияние  $\text{(-O-S(O))}^\bullet$  на заряд и энергию трёх, а объёмы двух ближайших к ней  $\text{CH}_2$ , и также дано её стерическое влияние на  $q$  и  $V$  четвертой  $\text{CH}_2$ . Составлена качественная шкала групповых электроотрицательностей:



Работа выполнена в рамках государственного задания № 4.6469.2017/8.9.



### Список литературы

1. Фьюзон Р. Реакции органических соединений М.: Мир, 1966. 648 с.
2. Барановский В.И. Квантовая механика и квантовая химия. М. Академия, 2008. 384 с.
3. Цирельсон В.Г. Квантовая химия: молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: Бином, 2010. 496с.
4. Прохоров Л. В. Квантовая механика – проблемы и парадоксы. СПб.: НИИХ СПбГУ. 2003. 120 с.
5. Бейдер Р., Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001, 528 с.
6. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Наука, 1987. 326 с.
7. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. Вып. 9. С. 1578–1580. DOI: 10.1134/S1070427211090291
8. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // ЖСХ. 2015. Т. 56. № 1. С. 29–33. DOI: 10.1134/S0022476615010047.
9. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник НовГУ. Сер.: «Физико-математические науки». 2015. № 6 (89). С. 53–57.
10. Илиел Э. Основы стереохимии. /пер. с англ. В.М. Демьянович – 2-е изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2009. 119 с.
11. Галкин В.И., Саяхов Р.Д., Черкасов Р.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 8. С. 1617–1644. DOI: [10.1070/RC1991v060n08ABEH001113](https://doi.org/10.1070/RC1991v060n08ABEH001113)
12. Резников В.А. // Наука из первых рук. 2011 № 5(41). С. 58–67.
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Pople et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1, SMP). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2007.
14. Becke A.D. // J.Chem.Phys. 1993. V. 98. P. 5648. DOI: 10.1063/1.464913
15. Miehlich B.A., Savin H.S., Preuss H. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 157. N 3. P. 200. DOI: 10.1016/0009-2614(89)87234-3.
16. Лебедев В.И., Скороходов А.Л. // Доклады Академии наук. 1992. Т. 324. № 3. С. 519–524.
17. Todd A. Keith. AIMAll (Version 11.09.18, Professional). 2011. (<http://aim.tkgristmill.com>.)
18. Официальный сайт: <http://aim.tkgristmill.com/manual/aimqb/aimqb.html> (дата обращения 22.11.18.)
19. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник НовГУ. Сер.: «Физико-математические науки». 73/2013. Т 2. С. 110–113.
20. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Сер.: Химия. 2013. №16. С. 180–190.
21. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 23. С. 28–31.
22. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Сер.: Химия. 2013. №16. С.170–179.
23. Русакова Н.П., Котомкин А.В., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Сер.: Химия. 2014. №3. С. 79–88.
24. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Сер.: Химия. 2015. №3. С.55-61.
25. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Чернова Е.М., Котомкин А.В. // Вестник ТвГУ. Сер.: Физика. 2014. № 3. С. 3–13

26. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Сер.: Химия. 2010. № 10. С. 4–8.

## THE ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION OF RADICALS ALKYL SULFINATE

*N.P. Rusakova<sup>1</sup>, A.N. Bazulev<sup>2</sup>, V.V. Turovtsev<sup>3</sup>, Yu.D. Orlov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Tver State University, *Department of Physical Chemistry*

<sup>2</sup>Tver State University, *Department of General Physics*

<sup>3</sup>Tver State Medical University, *Department of Physics,  
Mathematics and Medical Informatics*

The electronic structure of the homologous series of free radicals of the esters of sulfinic acid  $n\text{-Alk-}(-\text{O-S(O)})^\bullet$  is considered. By simulating the detachment of the proton of hydrogen from the sulfur atom in the initial molecule, the configuration of the structures was obtained. Within the framework of the “quantum theory of atoms in molecules” (QTAIM) for all groups of studied structures charges  $q(R)$ , volumes  $V(R)$ , energies  $E(R)$ , distribution of unpaired electron density  $\sigma(R)$  were found. The dependence of these parameters on the length of the alkyl chain is established. The inductive and steric effects of the sulfur-containing fragment  $(-\text{O-S(O)})^\bullet$  on the  $\text{CH}_2$  group of the hydrocarbon sequences are shown. A qualitative scale of group electronegativities for a series of  $n\text{-Alk-}(-\text{O-S(O)})^\bullet$  has been created.

**Keywords:** “Quantum theory of atoms in molecules”, free radicals, electron density, radical center, additive models, inductive effect, steric effect, electronegativity of groups, GAUSSIAN 03, AIMALL.

*Об авторах:*

РУСАКОВА Наталья Петровна - кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета,  
*e-mail:* [Rusakova.NP@tversu.ru](mailto:Rusakova.NP@tversu.ru), [a002186@mail.ru](mailto:a002186@mail.ru)

БАЗУЛЕВ Анатолий Николаевич – доцент, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета, *e-mail:* [Bazulev.AN@tversu.ru](mailto:Bazulev.AN@tversu.ru)

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверского государственного медицинского университета Росздрава РФ,  
*e-mail:* [turtsma@mail.ru](mailto:turtsma@mail.ru)

ОРЛОВ Юрий Димитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Тверского госуниверситета,  
*e-mail:* [Orlov.YD@tversu.ru](mailto:Orlov.YD@tversu.ru)

Поступила в редакцию 20 декабря 2018 года.