

На правах рукописи

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Наталья Петровна Русакова'.

**Русакова Наталья Петровна**

**Квантовохимическое исследование электронного строения  
серосодержащих молекул и радикалов**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Тверь 2016

Работа выполнена на кафедре общей физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет»

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ

доктор физико-математических наук, доцент  
**Туровцев Владимир Владимирович**, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверского государственного медицинского университета Росздрава РФ

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор химических наук, профессор **Сульман Михаил Геннадьевич**, профессор кафедры автоматизации технологических процессов, заместитель проректора по научной работе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет»

доктор химических наук, профессор **Храпковский Григорий Менделеевич**, профессор кафедры катализа, начальник научно-исследовательского отдела компьютерной химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет»

Защита состоится «7» апреля 2016 года в 13<sup>00</sup> часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.263.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» по адресу: 170002 г. Тверь, Садовый пер., д. 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» по адресу: 170000, г.Тверь, ул. Володарского, д.44-а и в сети интернет на сайте ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 года.

Ученый секретарь  
совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.263.02  
кандидат химических наук, доцент



М.А. Феофанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Одним из центральных направлений развития физической химии является исследование взаимосвязи свойств вещества со строением молекул. Данная взаимосвязь представляет основу количественных корреляций «структура-активность» (QSAR) и «структура-свойство» (QSPR). Однако неопределенность в переносимости дескрипторов строения остается главной причиной, влияющей на корректность используемых моделей. Ошибки, возникающие при использовании классических (не квантовых) положений, существенно сказываются на надежности результатов. На данный момент добиться полного устранения этих ошибок при разработке и совершенствовании методик расчётного прогнозирования не удалось и задача их минимизации является актуальной.

Улучшение прогностической способности методов QSAR и QSPR должно базироваться на анализе внутримолекулярных взаимодействий, с последующим их учетом при определении свойств веществ. Классическое описание внутримолекулярных взаимодействий оперирует понятиями «индуктивный эффект» и «электроотрицательность», но количественные меры этим понятиям могут быть отнесены на основе квантовомеханических расчетов электронного строения. Изучение распределения электронной плотности позволяет также оценить степень переносимости молекулярных фрагментов, т.е. электронное строение является наиболее удобным и методически обоснованным дескриптором.

Соединения поливалентной серы и их радикалы играют важнейшую роль во многих химических и биохимических процессах. Они обеспечивают нужную пространственную ориентацию молекул белково-липидных комплексов, необходимых для правильного функционирования клетки, участвуют в разных стадиях детоксикации с образованием конъюгатов, а также являются участниками процессов синтеза многих лекарственных средств. Экспериментальное определение активности и синтез новых серосодержащих структур весьма трудоемки и дороги, поэтому эксперименту, как правило, предшествует теоретическое рассмотрение взаимосвязи «структуры-свойства» методами QSAR и QSPR. Поиск закономерностей «строение – свойство», опирающийся на электронные параметры групп, наиболее удобно проводить в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QТАИМ). Значительное количество молекул и радикалов серы, играющих важнейшую роль в биохимических процессах, малоизучены в связи с высокой биологической активностью и ничтожно малым временем существования в свободном виде.

**Цель** диссертационной работы:

**- в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» детально описать геометрическое и электронное строение молекул и радикалов поливалентной серы, рассмотреть внутримолекулярные взаимодействия и построить качественную шкалу их групповых электроотрицательностей.**

В соответствии с обозначенной целью были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Найти равновесные геометрические параметры следующих серосодержащих молекул и радикалов:  $S^{II}H-CH=O$ ,  $CS^{VI}H-OH$ ,  $HS^{IV}C-OH$ ,  $HCS^{IV}-OH$ ,  $CH_2=S^{IV}=O$ ,  $S^{II}CH-OH$ ,  $O(CH=S^{IV}H)$ ,  $CH_2(S^{II}-O)$ , описываемых брутто-формулой  $CSOH_2$ ;  $S^{IV}H(O)OH$ ,  $HO-S^{II}-OH$ ,  $HO-O-S^{II}H$ ,  $H_2S^{VI}(O)(O)$ , объединенных написанием  $SO_2H_2$ ;  $CH_3-S^{II}H$ ,  $CH_2=S^{IV}H_2$ ,  $CHS^{VI}H_3$ , отображенных как  $CSH_4$ ;  $S^{II}H-C^{\bullet}=O$ ,  $S^{\bullet IV}H=C=O$ ,  $CS^{VI}H-O^{\bullet}$ ,  $HS^{IV}C-O^{\bullet}$ ,  $S^{\bullet II}-CH=O$ ,  $HCS^{IV}-O^{\bullet}$ ,  $CH^{\bullet}=S^{IV}=O$ ,  $S^{II}C^{\bullet}-OH$ ,  $C^{\bullet}S^{IV}-OH$ ,  $CS^{\bullet VI}-OH$ ,  $O(C^{\bullet}=S^{IV}H)$ ,  $CH^{\bullet}(S^{II}-O)$ , представленных в виде  $(CSOH)^{\bullet}$ ;  $C^{\bullet}H=S^{IV}H_2$ ,  $CH_2=S^{IV^{\bullet}}H$ , показанных формулой  $(CSH_3)^{\bullet}$ ;  $(S^{IV}H(O)O)^{\bullet}$ ,  $HO-S^{II}-O^{\bullet}$ ,  $O^{\bullet}-O-S^{II}H$ , определяемых видом  $(SO_2H)^{\bullet}$ ;  $SHCH_2SH$ ; и соотнести полученные данные с другими параметрами представителей гомологических рядов  $S^{II}H-(CH_2)_n-S^{II}H$  и  $C_nH_{2n+1}-X$ , где  $n \leq 10$ , группа  $X = C(S^{II})OH$ ,  $C(O)S^{II}H$ ,  $S^{VI}(O)CH$ ,  $C=S^{IV}-OH$ ,  $CS^{VI}H=O$ ,  $CH=S^{IV}=O$  показаны брутто-формулой -  $n-Alk-(HCSO)$ ;  $X = O-S^{II}-OH$ ,  $S^{IV}(O)OH$ ,  $S^{VI}(O)(O)H$  -  $n-Alk-(HSO_2)$ ;  $X = S^{II}H$ ,  $CH=S^{IV}H_2$  объединены в  $n-Alk-(H_3CS)$ ;  $X = C(O)S^{II^{\bullet}}$ ,  $(-CH-CS^{IV}-OH)^{\bullet}$ ,  $(-CH-C(S^{II})OH)^{\bullet}$ ,  $(-CH-C(O)S^{II}H)^{\bullet}$ ,  $(-CS^{VI}=O)^{\bullet}$ ,  $(-CH-CS^{VI}H=O)^{\bullet}$  как  $n-Alk-(CSO)^{\bullet}$ ;  $X = (-O-S^{II}-O)^{\bullet}$ ,  $-(S^{IV}(O)O)^{\bullet}$  в виде  $n-Alk-(SO_2)^{\bullet}$ ;  $X = (-C=S^{IV}H_2)^{\bullet}$ ,  $(-CH=S^{IV}H)^{\bullet}$  -  $n-Alk-(H_2CS)^{\bullet}$ .
2. Определить для указанных молекул и радикалов заряд, энергию и объем, а для  $(CSOH)^{\bullet}$ ,  $(CSH_3)^{\bullet}$ ,  $(SO_2H)^{\bullet}$ ,  $n-Alk-(CSO)^{\bullet}$ ,  $n-Alk-(H_2CS)^{\bullet}$  и  $n-Alk-(SO_2)^{\bullet}$  дополнительно изучить распределение плотности неспаренного электрона.
3. Рассмотреть в рамках QТАИМ влияние групп, содержащих атомы поливалентной серы, на распределение электронной плотности в указанных выше структурах
4. Рассчитать электронные и геометрические параметры переносимых групп и фрагментов изученных молекул и радикалов.
5. Разработать на основании сопоставления эффективных групповых зарядов алгоритм, согласно которому построить шкалу электроотрицательности групп для молекул и радикалов поливалентной серы.

**Научная новизна** данной работы состоит в том, что в ней впервые:

- ✓ проведен квантово-химический анализ геометрического и электронного строения гомологов органических и неорганических молекул и радикалов поливалентной серы ( $\text{HCSO}^\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{CSO}$ ,  $(\text{H}_3\text{CS})^\bullet$ ,  $\text{H}_4\text{CS}$ ,  $(\text{HSO}_2)^\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_2$ ,  $\text{SHCH}_2\text{SH}$ ,  $(n\text{-Alk}-(\text{CSO}))^\bullet$ ,  $n\text{-Alk}-(\text{HCSO})$ ,  $n\text{-Alk}-(\text{H}_2\text{CS})^\bullet$ ,  $n\text{-Alk}-(\text{H}_3\text{CS})$ ,  $n\text{-Alk}-(\text{SO}_2)^\bullet$ ,  $n\text{-Alk}-(\text{HSO}_2)$  и  $\text{SH}(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ );
- ✓ дано обоснование групповой фрагментации молекул и радикалов;
- ✓ впервые получено распределение спиновой плотности для ряда серосодержащих радикалов;
- ✓ проведён анализ индуктивного влияния групп, содержащих атомы поливалентной серы.
- ✓ построена качественная шкала электроотрицательности групп  $\chi(R)$  молекул и радикалов поливалентной серы.

**Практическая значимость** исследования состоит в следующем:

- Рассчитанные в работе QTAIM-характеристики (заряд, энергия, объём) атомных групп можно использовать как дескрипторы строения в моделях QSAR и QSPR.
- Предложенная шкала электроотрицательностей групп для молекул и радикалов поливалентной серы может быть использована при моделировании вещества с заданными свойствами;
- Разработанный метод составления качественных шкал электроотрицательностей может быть использован при составлении соответствующих шкал  $\chi(R)$  для представителей гомологических рядов, содержащих другие гетероатомы.

**Достоверность** результатов диссертации обеспечена использованием надежного метода квантово-механического расчёта, широко апробированного на большом классе органических молекул и радикалов, и совпадением результата расчёта с экспериментальными данными (когда таковые имеются).

**Личное участие автора:**

Автором проведена подготовка пакетов данных для осуществления квантово-механических расчетов, обработка и анализ полученных результатов. Выбор темы диссертации, планирование работы, постановка задач, обсуждение и оформление результатов вычислений проводились совместно с научным руководителем.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Электронные параметры групп, вычисленные в рамках QTAIM для серосодержащих молекул и радикалов.
2. Анализ индуктивного влияния фрагментов в молекулах и радикалах поливалентной серы.
3. Анализ распределения спиновой плотности неспаренного электрона в радикалах поливалентной серы.
4. Метод фрагментарного моделирования молекул и радикалов поливалентной серы, основанный на данных о квантово-механических характеристиках атомных групп для исследованных органических и неорганических молекул и радикалов.
5. Способ построения качественной шкалы электроотрицательностей групп на основании их зарядов.
6. Соотношения, отражающие качественную шкалу электроотрицательности групп в серосодержащих молекулах и радикалах.

**Апробация работы.** Все материалы докладывались и обсуждались на: The 9-th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry incorporating 2-nd Hans Hellmann Symposium on Theoretical Chemistry «DFT: Complex Systems and Complex Problems» (Velikiy Novgorod, 2005). «Психофармакология и биологическая наркология» (С-Петербург, 2007). XV Российский национальный конгресс «Человек и лекарство», симпозиум «Биоинформатика и компьютерное моделирование лекарств» (Москва, 2008). X Всероссийская научно-техническая конференция «Теоретические и прикладные вопросы современных информационных технологий» (Улан-Удэ, 2008). XV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Петрозаводск, 2010). Всероссийской школе-конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием. «Химия биологически активных веществ» (Саратов, 2012). Семинар «Физико-математическое моделирование систем (ФММС-11 и ФММС 12)» (Воронеж, 2013 и 2014). Всероссийская конференция, посвящённая 75-летию со дня рождения В.В. Кормачева (Чебоксары, 2012). Региональные Каргинские чтения (Тверь, 2005, 2006, 2010, 2014 и 2015). «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2010 и 2013). «Кирпичниковские чтения по химии и технологии высокомолекулярных соединений» (Казань, 2013). Международные конференции по химической термодинамике в России «RCCT-2013» и «RCCT-2015» (Москва 2013, 2015). Интернет-

конференция «На стыке наук. Физико-химическая серия» (Казань, 2013, 2014 и 2015). Интернет-конференция «Химическая наука: современные достижения и историческая перспектива» (Казань, 2013, 2015). «Химическая термодинамика и кинетика» (Великий Новгород, 2013, 2015). Первой и Второй Летних школах-конференциях по хемоинформатике (Казань 2013, 2015). VI и VII школе-конференции по квантовой химии (Иваново, 2013, 2015). «Физико-химическая биология» (Ставрополь, 2014). «Наукоемкие химические технологии (НХТ)» (Звенигород, 2014; Москва, 2015). Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ «РКТС- 14» (Казань, 2014). Интернет - конференция «Физические процессы в биологических системах» (Казань, 2014). «Математическое и компьютерное моделирование в биологии и химии» (Казань, 2014). «Фундаментальные и прикладные аспекты новых высокоэффективных материалов» (Казань, 2014). Всероссийский симпозиум о химической кинетике XXXII (Московская обл. 2014). «Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика» международный симпозиум «Современные проблемы математики. Методы, модели, приложения» (Воронеж, 2014). Международная научная конференция «Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи" – 2015» (Иркутск, 2015). Международная Российско-Казахстанская школа-конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2015). «Полифункциональные химические материалы и технологии», (Томск, 2015).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 23 статьи, 16 из них в научных журналах, входящих в список ВАК.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 145 страницах, иллюстрирована 39 рисунками, 46 таблицами. Состоит из введения, обзора литературы, глав, посвященных выбору методов расчета, представлению результатов, анализу полученных данных, заключения и списка литературы, включающего 144 источника.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, определена практическая значимость полученных результатов, выделены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** рассмотрены основные принципы квантово-механических методов, разработанных для анализа строения и свойств химических соединений. Среди них выделена теория функционала плотности (DFT) как наиболее приемлемая с точки зрения дилеммы «затраты – точность».

Основным инструментом исследования выбрана квантовая теория электронного строения соединений - «квантовая теория атомов в молекуле» (QTAИМ). В рамках QTAИМ молекула представляется в виде совокупности «топологических» атомов ( $\Omega$ ) в реальном пространстве. Границами  $\Omega$  в молекуле являются изо- и межатомные поверхности, задаваемые нулевой величиной потока вектора градиента электронной плотности  $\rho(r)$ . Анализ  $\rho(r)$  с помощью процедур QTAИМ дает электронные характеристики  $\Omega$ : заряд  $q(\Omega)$ , полная энергия  $E(\Omega)$ , объем  $V(\Omega)$  и спиновую плотность ( $\Omega$ ). Указанные свойства получают численным интегрированием по электронному бассейну  $\Omega$  как:

$$q(\Omega) = (Z_{\Omega} - \int_{\Omega} \rho(r) d\tau) e , \quad (1)$$

$$E(\Omega) = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Omega} \psi^* \nabla^2 \psi d\tau . \quad (2)$$

$$V = \int_{\Omega} d\tau \quad (3)$$

где  $d\tau$ - элемент объёма,  $e$  – заряд электрона,  $\rho(r)$  - электронная плотность атома. Экспериментальные данные по объёмам соединений в газовой фазе, полученные методом рентгенографии, совпадают с вычисленными в QTAИМ при ограничении изоповерхностью электронной плотности  $\rho(r) = 0.001$  а.е. Сравнение  $q(R)$ ,  $E(R)$ ,  $\sigma(R)$  и  $V(R)$  одинаковых групп  $R$  в различных молекулах и радикалах позволяет провести обоснование правил фрагментации и переносимости фрагментов при последующем моделировании молекул.

В четвертой части главы представлен обзор методов определения электроотрицательности  $\chi$ . Показано, что индуктивный эффект ( $I$ -эффект) в структурах отражает перераспределение  $\rho(r)$ , приводящее к переносу заряда между атомами. Из сравнения зарядов групп можно получить соотношение их электроотрицательностей: если  $q(R) < q(R')$ , то  $\chi(R) > \chi(R')$ . Следовательно, используя шкалу  $\chi$ , можно предсказать величину и направление  $I$ -эффекта в изучаемом соединении.

Последняя часть первой главы посвящена обзору дескрипторов строения, наиболее часто встречающихся в моделях QSAR и QSPR. Рассмотрена теория, обосновывающая возможность получения этих дескрипторов исходя из распределения  $\rho(r)$ .

**Во второй главе** рассмотрены используемые в работе квантово-механические модели и даны результаты расчетов характеристик электронного строения серосодержащих соединений. Оптимизация строения молекул и радикалов рассматриваемых структур была проведена с помощью программы Gaussian 03 методом B3LYP/6-311++G(3df, 3pd) 6d 10f. Характеристики «топологических» атомов ( $\Omega$ ) были вычислены с использованием программы AIMALL. Свойства (заряд  $q(R)$ , энергия  $E(R)$  и объем  $V(R)$ ) групп  $R$ , где  $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}, \text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}, \text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}, \text{C}=\text{S}^{\text{IV}}-\text{OH}, \text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}, \text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}, \text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{OH}, \text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}, \text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}, \text{S}^{\text{II}}\text{H}, (-\text{CH}-\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH})^\bullet, (-\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H})^\bullet, (-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}-\text{OH})^\bullet, (-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O})^\bullet, \text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}^\bullet, (-\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}=\text{O})^\bullet, (-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^\bullet, (-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet, (-\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet, (-\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet, \text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$ , на которые разбивались молекулы и радикалы, были получены суммированием соответствующих параметров  $\Omega$ . Качественное сопоставление электроотрицательностей  $\chi$  групп  $R$  проводилось через сравнение зарядов  $q(R)$ , на основании которого были составлены индивидуальные шкалы  $\chi(R)$  каждой молекулы и радикала. Объединение индивидуальных шкал и построение общей шкалы  $\chi(R)$  исследованных структур проведено на основе сравнения  $q(R)$  с зарядом невозмущенной (или «стандартной») группы  $\text{CH}_2$ .

Во второй части главы дан обзор экспериментальных данных (геометрические параметры, электронное строение) для  $\text{CH}_3-\text{S}^{\text{II}}\text{H}$ ,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{S}^{\text{II}}\text{H}$  и  $\text{HO}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O}^\bullet$ .

**В третьей главе** представлены результаты исследования электронного строения серосодержащих молекул и радикалов вида:  $\text{S}^{\text{II}}\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{S}^{\text{II}}\text{H}$  и  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{X}$ , где  $n \leq 10$ , группа  $\text{X} = \text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}, \text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}, \text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}, \text{C}=\text{S}^{\text{IV}}-\text{OH}, \text{CS}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}, \text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}, \text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{OH}, \text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}, \text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}, \text{S}^{\text{II}}\text{H}, \text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2, \text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}^\bullet, (-\text{CH}-\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH})^\bullet, (-\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H})^\bullet, (-\text{CH}-\text{CS}^{\text{IV}}-\text{OH})^\bullet, (-\text{CH}-\text{CS}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O})^\bullet, (-\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet, (-\text{CS}^{\text{VI}}=\text{O})^\bullet, (-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^\bullet, (-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet, (-\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet. Подобный выбор обоснован возможностью сравнения индуктивных эффектов серосодержащих групп.$

Анализ геометрического строения, колебательных частот и  $q(R)$ ,  $E(R)$ ,  $V(R)$ ,  $\sigma(R)$  изомеров:  $\text{CSOH}_2$  (восемь изомеров),  $\text{SO}_2\text{H}_2$  (четыре),  $\text{CSH}_4$  (три),

$C_2S_2H_2$  (два),  $(HCSO)^\bullet$  (двенадцать),  $(HSO_2)^\bullet$  (два),  $(H_3CS)^\bullet$  (три) рассмотрен в первом параграфе. В этих структурах, состоящих из небольшого количества атомов, наблюдается заметное перекрывание индуктивных эффектов концевых групп, что приводит к изменению свойства всех  $R$ , в том числе и электроотрицательностей. Так в таблице 1 в качестве примера приведены все возможные варианты изомеров радикала  $(HCSO)^\bullet$ , их  $q(R)$ , а также атомов  $q(\Omega)$ . Отнесение свободной валентности  $R$  и  $\Omega$  проведено из представлений классической химии. Изменение величины и знака заряда на несвязанном с водородом атоме в изомерах  $(HCSO)^\bullet$  зависит от последовательности в расположении многовалентных атомов.

Таблица 1.:

Заряд групп  $q(R)$  и атомов  $q(\Omega)$  в изомерах  $CSOH^\bullet$ , в а.е.

Изомер	$R$	$q(R)$	$R$	$q(R)$	$R$	$q(R)$	$\Omega$	$q(\Omega)$	$\Omega$	$q(\Omega)$
$S^{II}H-C^\bullet=O$	$S^{II}H$	0,152	$C^\bullet-S^{II}H$	1,103	$C^\bullet=O$	-0,152	O	-1,103	$C^\bullet$	0,951
$S^{\bullet IV}H=C=O$	$S^{\bullet IV}H$	0,176	$C=S^{\bullet IV}H^\bullet$	1,084	$C=O$	-0,176	O	-1,084	C	0,908
$CS^{VI}H-O^\bullet$	$S^{VI}H$	1,376	$S^{VI}H-O^\bullet$	0,178	$CS^{VI}H$	1,197	$O^\bullet$	-1,197	C	-0,178
$HS^{IV}C-O^\bullet$	$S^{IV}H$	0,176	$CS^{IV}H$	1,084	$C-O^\bullet$	-0,176	$O^\bullet$	-1,084	C	0,908
$S^{\bullet II}-CH=O$	$CH=O$	-0,092	$CH-S^{\bullet II}$	1,095	CH	1,003	O	-1,095	$S^{\bullet II}$	0,092
$HCS^{IV}-O^\bullet$	$S^{IV}-O^\bullet$	0,577	$HCS^{IV}$	1,205	CH	-0,577	$O^\bullet$	-1,205	$S^{IV}$	1,783
$CH^\bullet=S^{IV}=O$	$S^{IV}=O$	0,578	$CH^\bullet=S^{IV}$	1,205	$CH^\bullet$	-0,578	O	-1,205	$S^{IV}$	1,782
$S^{II}C^\bullet-OH$	OH	-0,508	$S^{II}=C^\bullet$	0,508	$C^\bullet-OH$	-0,430	$C^\bullet$	0,078	$S^{II}$	0,430
$C^\bullet S^{IV}-OH$	OH	-0,443	$S^{IV}-OH$	0,403	$C^\bullet S^{IV}$	0,443	$C^\bullet$	-0,403	$S^{IV}$	0,847
$CS^{\bullet VI}-OH$	OH	-0,442	$S^{\bullet VI}-OH$	0,336	$CS^{\bullet VI}$	0,442	C	-0,336	$S^{\bullet VI}$	0,779
$O(C^\bullet=S^{IV}H)$	$S^{IV}H-O$	-0,345	$C^\bullet=S^{IV}H$	1,015	$C^\bullet-O$	-0,671	O	-1,015	$C^\bullet$	0,345
	$S^{IV}H$	0,671	—	—	—	—	—	—	—	—
$CH^\bullet(S^{II}-O)$	$S^{II}-O$	-0,56	$CH^\bullet-S^{II}$	0,892	CH $^\bullet$	0,560	O	-0,892	$S^{II}$	0,331
	$CH^\bullet-O$	-0,331	—	—	—	—	—	—	—	—

Полная энергия ( $E_{total}$ ) изомеров  $(HCSO)^\bullet$  изображена на диаграмме (рис. 1.). Сравнение  $E_{total}$  показало зависимость величины полной энергии и от взаимного расположения атомов S, C и O, и от валентности серы.

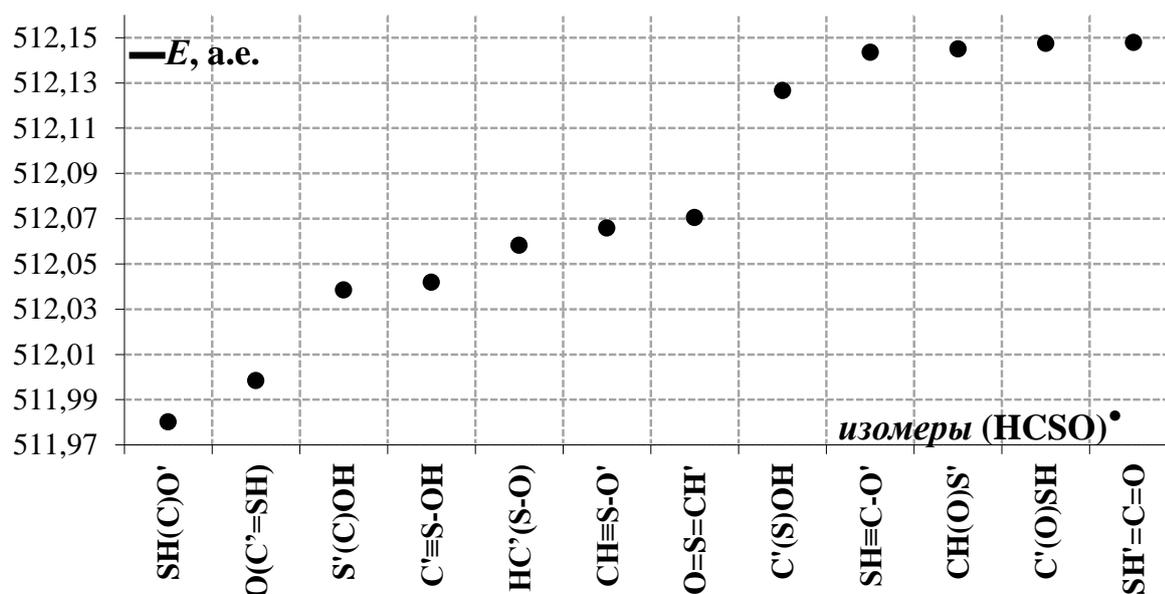


Рис. 1. Распределение  $E_{total}$  изомеров  $CSON^{\bullet}$ , в а.е.

Значения  $q(R)$ ,  $E(R)$ ,  $V(R)$  и  $\sigma(R)$  групп для всех молекул и радикалов исследованных гомологических рядов представлены во второй части параграфа. Так в таблице 2 в качестве примера приведено распределение заряда атомных групп в радикалах простых эфиров сульфоксидовой кислоты  $CH_3-(CH_2)_n-(-O-S^{II}-O)^{\bullet}$ , где  $0 \leq n \leq 9$ . Заряды  $CH_2$  распределены по столбцам так, чтобы отразить влияние конечного фрагмента.

Таблица 2.:

Заряд групп  $q(R)$  в радикалах  $CH_3-(CH_2)_n-(-O-S^{II}-O)^{\bullet}$ , где  $0 \leq n \leq 9$ , в а.е.

n	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	OSO•									
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	0,512	-0,605
5	-0,009	0,018	—	—	—	—	0,014	0,007	0,063	0,511	0,511	-0,605
6	-0,011	0,018	—	—	—	0,003	0,013	0,008	0,063	0,511	0,511	-0,605
7	-0,012	0,016	—	—	0,003	0,003	0,013	0,007	0,063	0,511	0,511	-0,605
8	-0,014	0,016	—	0,001	0,003	0,003	0,013	0,007	0,063	0,511	0,511	-0,605
9	-0,014	0,016	0,000	0,000	0,003	0,003	0,013	0,007	0,063	0,511	0,511	-0,605

Рассмотрение распространения индуктивного эффекта серосодержащих групп вдоль углеводородной цепи для  $S^{II}H-(CH_2)_n-S^{II}H$  и  $C_nH_{2n+1}-X$ , где  $6 \leq n \leq 10$ , позволило провести оптимальную групповую фрагментацию изученных молекул и радикалов для исследования их свойств и активности методами прогнозирования; был установлен фрагмент  $(CH_2)_4-X$  для гомологов  $S^{II}H-(CH_2)_n-S^{II}H$  и  $C_nH_{2n+1}-X$ , при  $X = S^{VI}(O)CH, CH=S^{IV}=O, S^{IV}(O)OH, S^{VI}(O)(O)H, S^{II}H, C(O)S^{II}\bullet, (-CS^{VI}=O)\bullet, (-CH-C(S^{II})OH)\bullet, (-CH-C(O)S^{II}H)\bullet, (-CH-CS^{IV}-OH)\bullet, (-CH-CS^{VI}H=O)\bullet, (-O-S^{II}-O)\bullet, (-S^{IV}(O)O)\bullet$ ; найден  $(CH_2)_2-X$  - с  $X = C(S^{II})OH, C(O)S^{II}H, CS^{IV}-OH, CS^{VI}H=O, O-S^{II}-OH, CH=S^{IV}H_2, (CH=S^{IV}H)\bullet$ ;  $CH_2-X$  - для  $X = (-C=S^{IV}H_2)\bullet$ .

В таблице 3 приведена спиновая плотность неспаренного электрона в  $CH_3-(CH_2)_n-(-O-S^{II}-O)\bullet$ . (Показаны первые представители ряда радикалов  $CH_3-(CH_2)_n-(-O-S^{II}-O)\bullet$ , так как во всех последующих гомологах положение свободной валентности и распределение  $\sigma(R)$  не меняется.) Оказалось, что реальной ситуации отвечает структура  $R-(-O-S^{II}-O)\bullet$ . Преобладание  $\sigma$  фиксируется на сере  $\sigma(S^{II}) = 0,57$ . Таким образом, свободная валентность делокализована по бассейнам атомов во фрагменте  $OSO$ , что требует обозначать ее как  $(-O-S^{II}-O)\bullet$  вместо классического написания  $O-S^{II}-O\bullet$ .

Таблица 3.:

Спиновая плотность  $\sigma(R)$  в радикалах  $CH_3-(CH_2)_n-(-O-S^{II}-O)\bullet$

<i>n</i>	На группах				На атомах группы $(-O-S-O)\bullet$		
	$CH_3$	$CH_2$	$CH_2$	$(-O-S-O)\bullet$	$-O-$	$-S-$	$-O$
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

Проведенное исследование позволило сравнить индуктивное влияние на углеводородную цепь групп, содержащих серу разной валентности, определить «переносимые» свойства, а также выделить радикальный центр структуры.

**В четвертой главе** описан алгоритм построения  $\chi(R)$  и представлена его реализация при создании индивидуальных шкал электроотрицательности  $\chi(R)$  на примере изомеров  $CSOH_2, SO_2H_2, CSH_4, C_2S_2H_2, (HCSO)\bullet, (HSO_2)\bullet, (H_3CS)\bullet$ . Отдельно рассмотрены  $\chi(R)$  изучаемых гомологов серосодержащих молекул и

радикалов. Дана процедура объединения индивидуальных шкал в общую  $\chi(R)$ , основные моменты которой изложены ниже.

Изомеры молекул  $\text{CSOH}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CSH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{S}_2\text{H}_2$ ,  $(\text{HCSO})^\bullet$ ,  $(\text{HSO}_2)^\bullet$ ,  $(\text{H}_3\text{CS})^\bullet$  были представлены в виде совокупности двух функциональных групп  $R$ - $R'$ . Группа, обладающая большей электроотрицательностью, имеет более отрицательный заряд ( $\chi(R') > \chi(R) \rightarrow q(R') < 0$ ), и наоборот. Для составления ряда  $\chi(R)$  были использованы парциальные заряды  $q(R_i)$  групп  $R_i$  и выделены встречающиеся в разных структурах одинаковые реперные группы  $R_k$ . На основании этого был проведен расчет «эффективных» расстояний ( $l_{k;i}$ ) на шкале электроотрицательностей между  $R_k$  и  $R_i$ , определяемых как модуль разности зарядов между группами  $l_{k;i} = |q(R_k) - q(R_i)|$ . Пример составления  $\chi(R)$  на основе рассчитанных  $l_{k;i}$  для  $\text{S}^{\text{II}}=\text{CH}-\text{OH}$  представлен в таблице 4 (показано разбиение на группы  $R$ , отображены их заряды  $q(R)$  в а.е. и указаны расстояния  $l$  между ними в а.е.).

Таблица 4.:

Шкала электроотрицательности  $\chi(R)$  молекулы  $\text{S}^{\text{II}}=\text{CH}-\text{OH}$

$l$		0,216		0,083		0,515		0,216
$R$	$\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{H}-$		$\text{S}^{\text{II}}=$		$\text{CH}$		$\text{CH}-\text{OH}$	$\text{OH}$
$q(R)$	0,515		0,299		0,216		-0,299	-0,515
$\chi(R)$	$\chi(\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{H}-) < \chi(\text{S}^{\text{II}}=) < \chi(=\text{CH}-) < \chi(=\text{CH}-\text{OH}) < \chi(-\text{OH})$							

Количество  $R_k$ , где  $=\text{CH}-$ ,  $\equiv\text{CH}$ ,  $=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $=\text{O}$ ,  $-\text{S}^{\text{II}}\text{H}$  и  $\text{OH}$  определило количество расширенных  $\chi(R)$ , на основании которых была построена единая шкала. Величины  $l_{k;i}$  в соединениях, содержащих одинаковые  $R_k$  позволили провести сборку расширенной шкалы  $\chi(R)$  для каждой из  $=\text{CH}-$ ,  $\equiv\text{CH}$ ,  $=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $=\text{O}$ ,  $-\text{S}^{\text{II}}\text{H}$  и  $\text{OH}$ . Шкалы с различными  $R_k$  были объединены между собой, исходя наличия в них одинаковых  $R_i$ . При этом, положение одинаковых  $R_i$  на общей шкале полагалось одинаковым (независимо от величины  $l_{k;i}$  на индивидуальных шкалах), что потребовало выравнивания «эффективных» расстояний  $l_{k;i}$  между одинаковыми  $R_i$  и  $R_k$ , поскольку величины  $l_{k;i}$  в некоторых случаях немного различались. Такая процедура позволила уточнить местоположение остальных групп. Результатом стала качественная шкала  $\chi(R)$  соединений, содержащих атомы поливалентной серы и кислорода:

$$\begin{aligned}
& \chi(\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}) < \chi(\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2) < \chi(\text{S}^{\text{IV}}\text{H}-\text{OH}) < \chi(\text{CHS}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}) < \chi(\text{S}^{\text{IV}}=\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}-\text{OH}) < \\
& < \chi(\text{CH}-\text{S}^{\text{II}}\text{H}) < \chi(=\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{S}^{\text{IV}}\text{H}=\text{O}) \approx \chi(\text{S}^{\text{II}}-\text{OH}) < \chi(\text{CH}=\text{S}^{\text{II}}) \approx \\
& \approx \chi(-\text{S}^{\text{IV}}\text{CH}) \approx \chi(\text{S}^{\text{II}}\text{H}) < \chi(-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}) < \chi(-\text{S}^{\text{VI}}(\text{C})\text{H}) < \chi(\text{O}=\text{CH}) < \chi(\text{S}^{\text{II}}=\text{C}=\text{CH}) < \\
& < \chi(\text{S}^{\text{IV}}-\text{OH}) < \chi(\text{S}^{\text{VI}}\text{H}_3) < \chi(\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}) < \chi(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{S}^{\text{II}}\text{H}) < \chi(\text{CH}\equiv) < \chi(\text{S}^{\text{II}}\text{H}-\text{O}-) < \\
& < \chi(-\text{OH}) < \chi(-\text{O}-\text{OH}) < \chi(=\text{O}). \tag{1}
\end{aligned}$$

В 4-6 атомных изомерах  $\text{CSOH}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CSH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{S}_2\text{H}_2$ ,  $(\text{HCSO})^\bullet$ ,  $(\text{HSO}_2)^\bullet$ ,  $(\text{H}_3\text{CS})^\bullet$  по мере увеличения количества  $\text{CH}_2$  в углеводородной цепи наблюдается изменение величин  $q(R)$ , связанное с перекрыванием индуктивного эффекта концевых групп. Однако это не влияет на расположения  $R$  в шкале  $\chi(R)$  соответствующего ряда. Таким образом, при наличии в разных гомологических рядах «стандартных», т.е. не подверженных  $I$ -эффекту групп  $\text{CH}_2$ , появляется возможность составление общих  $\chi(R)$  на основе сопоставления  $q(R)$  всех молекул со «стандартной»  $q(\text{CH}_2)$ , взятой в качестве реперной точки. Для изученных гомологических рядов  $\text{S}^{\text{II}}\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{S}^{\text{II}}\text{H}$  и  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{X}$ , где  $n \leq 10$ , группа  $\text{X} = \text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}$ ,  $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}$ ,  $\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}-\text{OH}$ ,  $\text{CS}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}$ ,  $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{OH}$ ,  $\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}$ ,  $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}$ ,  $\text{S}^{\text{II}}\text{H}$ ,  $(-\text{CH}-\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH})^\bullet$ ,  $(-\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H})^\bullet$ ,  $(-\text{CH}-\text{CS}^{\text{IV}}-\text{OH})^\bullet$ ,  $(-\text{CH}-\text{CS}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O})^\bullet$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}^\bullet$ ,  $(-\text{CS}^{\text{VI}}=\text{O})^\bullet$ ,  $(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^\bullet$ ,  $(-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet$ ,  $(-\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet$ ,  $(-\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet$ ,  $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$  общая шкала  $\chi(R)$  имеет вид:

$$\begin{aligned}
& \chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{C}^\bullet\text{H}) < \chi(\text{CHS}^{\text{IV}}\text{H}_2) < \chi(-\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet \approx \chi(\text{S}^{\text{II}}\text{H}) < \\
& < \chi(\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}) < \chi(-\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet < \chi(-\text{CH}-\text{CS}^{\text{IV}}-\text{OH})^\bullet \approx \chi(\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}) < \\
& < \chi(-\text{CH}-\text{CS}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O})^\bullet \approx \chi(\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}) < \chi(-\text{CH}-\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH})^\bullet \approx \chi(\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}) < \\
& < \chi(\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}) < \chi(-\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H})^\bullet \approx \chi(\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}) < \chi(-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet \approx \\
& \approx \chi(\text{CS}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}) \approx \chi(\text{CS}^{\text{IV}}-\text{OH}) \approx \chi(\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}^\bullet) < \chi(-\text{CS}^{\text{VI}}=\text{O})^\bullet < \chi(\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{OH}) < \\
& < \chi(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^\bullet \tag{2}
\end{aligned}$$

Объединением неравенств (1) и (2) была получена общая шкала электроотрицательности серосодержащих групп (3):

$$\begin{aligned}
& \chi(\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}) < \chi(\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2) < \chi(\text{S}^{\text{IV}}\text{H}-\text{OH}) < \chi(\text{CHS}^{\text{VI}}\text{H}) < \chi(\text{S}^{\text{IV}}=\text{CH}_2) < \chi(=\text{CH}-\text{OH}) < \\
& < \chi(=\text{CH}-\text{S}^{\text{II}}\text{H}) < \chi(=\text{CH}_2) < \chi(-\text{CH}_2-) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(-\text{C}^\bullet\text{H}) < \chi(\text{CHS}^{\text{IV}}\text{H}_2) < \\
& < \chi(-\text{S}^{\text{IV}}\text{H}=\text{O}) \approx \chi(-\text{S}^{\text{II}}-\text{OH}) < \chi(-\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet \approx \chi(-\text{CH}=\text{S}^{\text{II}}) \approx \chi(-\text{S}^{\text{IV}}\text{CH}) \approx \chi(\text{S}^{\text{II}}\text{H}) < \\
& < \chi(\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}) < \chi(-\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet \approx \chi(-\text{S}^{\text{VI}}(\text{C})\text{H}) < \chi(-\text{CH}-\text{CS}^{\text{IV}}-\text{OH})^\bullet \approx \chi(\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}) < \\
& < \chi(\text{O}=\text{CH}) < \chi(-\text{CH}-\text{CS}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O})^\bullet \approx \chi(\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}) \approx \chi(\text{S}^{\text{II}}=\text{C}=\text{CH}) < \chi(-\text{CH}-\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH})^\bullet \approx \\
& \approx \chi(\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}) < \chi(\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}) < \chi(-\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H})^\bullet \approx \chi(\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}) < \chi(-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet \approx \\
& \approx \chi(\text{CS}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}) \approx \chi(\text{CS}^{\text{IV}}-\text{OH}) \approx \chi(\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}^\bullet) < \chi(\text{C}(\text{O})) < \chi(-\text{CS}^{\text{VI}}=\text{O})^\bullet < \chi(\text{S}^{\text{IV}}-\text{OH}) <
\end{aligned}$$

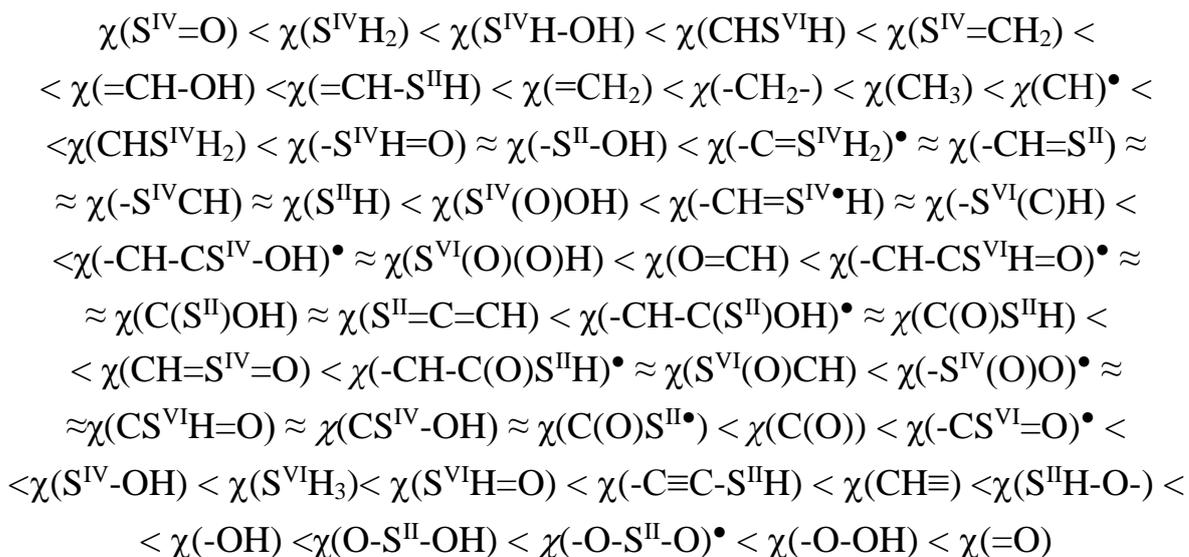
$$\begin{aligned} < \chi(S^{VI}H_3) < \chi(S^{VI}H=O) < \chi(-C \equiv C-S^{II}H) < \chi(CH \equiv) < \chi(S^{II}H-O-) < \chi(-OH) < \\ < \chi(O-S^{II}-OH) < \chi(-O-S^{II}-O)^\bullet < \chi(-O-OH) < \chi(=O) \end{aligned} \quad (3)$$

**В заключении** показана возможность использования предложенной шкалы электроотрицательности для анализа перераспределения электронной плотности внутри молекулы при ее конструировании *in silico*. Применение  $\chi(R)$  позволит установить взаимное пространственное распределение зарядов и положение возможных реакционных центров в реагирующих соединениях разных классов.

## ВЫВОДЫ

1. В рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (QТАИМ) получены характеристики (энергия, заряд, объем и распределение спиновой плотности неспаренного электрона) «эффективных» атомов и групп серосодержащих молекул и радикалов вида:  $S^{II}H-(CH_2)_n-S^{II}H$  и  $C_nH_{2n+1}-X$ , где  $n \leq 10$ , группа  $X = C(S^{II})OH, C(O)S^{II}H, S^{VI}(O)CH, C=S^{IV}-OH, CS^{VI}H=O, CH=S^{IV}=O, O-S^{II}-OH, S^{IV}(O)OH, S^{VI}(O)(O)H, S^{II}H, CH=S^{IV}H_2, (-CH-C(S^{II})OH)^\bullet, (-CH-C(O)S^{II}H)^\bullet, (-CH-CS^{IV}-OH)^\bullet, (-CH-CS^{VI}H=O)^\bullet, C(O)S^{II}^\bullet, (-CS^{VI}=O)^\bullet, (-S^{IV}(O)O)^\bullet, (-O-S^{II}-O)^\bullet, (-CH=S^{IV}H)^\bullet, (-C=S^{IV}H_2)^\bullet$ .
2. Предложена оптимальная групповая фрагментация гомологов  $S^{II}H-(CH_2)_n-S^{II}H$  и  $C_nH_{2n+1}-X$ , где  $X = S^{II}H, S^{VI}(O)CH, CH=S^{IV}=O, S^{IV}(O)OH, S^{VI}(O)(O)H, C(S^{II})OH, C(O)S^{II}H, CS^{IV}-OH, CS^{VI}H=O, O-S^{II}-OH, CH=S^{IV}H_2, C(O)S^{II}^\bullet, (-CS^{VI}=O)^\bullet, (-CH-C(S^{II})OH)^\bullet, (-CH-C(O)S^{II}H)^\bullet, (-CH-CS^{IV}-OH)^\bullet, (-CH-CS^{VI}H=O)^\bullet, (-O-S^{II}-O)^\bullet, (-S^{IV}(O)O)^\bullet, (-CH=S^{IV}H)^\bullet$  и  $(-C=S^{IV}H_2)^\bullet$  как основа развития методов прогнозирования свойств этих молекул и радикалов.
3. Определены переносимые («стандартные») групповые фрагменты изученных в работе серосодержащих молекул и радикалов и их электронное строение.
4. Показано отрицательное индуктивное влияние  $X$  в  $C_nH_{2n+1}-X$  на одну смежную  $CH_2$  группу алкильного фрагмента при  $X = (-C=S^{IV}H_2)^\bullet$ , на две ближайшие  $CH_2$  при  $X = C(S^{II})OH, C(O)S^{II}H, CS^{IV}-OH, CS^{VI}H=O, O-S^{II}-OH, CH=S^{IV}H_2$  и  $(-CH=S^{IV}H)^\bullet$ , на четыре соседних  $CH_2$  при  $X = S^{VI}(O)CH, CH=S^{IV}=O, S^{IV}(O)OH, S^{VI}(O)(O)H, S^{II}H, C(O)S^{II}^\bullet, (-CS^{VI}=O)^\bullet, (-O-S^{II}-O)^\bullet, (-S^{IV}(O)O)^\bullet, (-CH-C(S^{II})OH)^\bullet, (-CH-C(O)S^{II}H)^\bullet, (-CH-CS^{IV}-OH)^\bullet, (-CH-CS^{VI}H=O)^\bullet$  и в  $S^{II}H-(CH_2)_n-S^{II}H$ .

5. Установлено наличие делокализации спиновой плотности по атомам фрагментов  $X$  в  $C_nH_{2n+1}-X$ , с  $n \leq 10$ , где  $X = (-CS^{VI}=O)^\bullet$ ,  $(-CH-C(S^{II})OH)^\bullet$ ,  $(-CH-C(O)S^{II}H)^\bullet$ ,  $(-CH-CS^{IV}-OH)^\bullet$ ,  $(-CH-CS^{VI}H=O)^\bullet$ ,  $(-O-S^{II}-O)^\bullet$ ,  $(-S^{IV}(O)O)^\bullet$ ,  $(-CH=S^{IV}H)^\bullet$  и  $(-C=S^{IV}H_2)^\bullet$ . Практически полная локализация свободной валентности на единственном атоме S установлена только для  $X = C(O)S^{II}^\bullet$  в ряду  $C_nH_{2n+1}-C(O)S^{II}^\bullet$ .
6. На основании QTAIM проведено сравнение электроотрицательностей атомных групп  $\chi(R)$  и предложена общая шкала  $\chi(R)$  для групп в молекулах и радикалах, содержащих серу:



Публикации автора по теме диссертации

***Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук***

1. Русакова, Н.П. Сравнительный анализ электронного строения и электроотрицательности групп неразветвлённых простых эфиров сульфоксиловой кислоты/ Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Журнал структурной химии. - 2015. - Т. 56. - № 1. - с. 29-33.
2. Русакова, Н. П. Сравнение электроотрицательностей групп некоторых органических и неорганических молекул/ Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Журнал прикладной химии. - 2011. - Т. 84, вып. 9. - с. 1578-1580.
3. Русакова, Н.П. Электронное строение тиалов в рамках квантовой теории атомов в молекулах / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Новгородского государственного университета. Серия: «Физико-математические науки». - 2015. - № 6 (89). - с. 53-57.
4. Котомкин, А.В. Сравнение влияния F-заместителей и свободной валентности на электронные параметры молекул и радикалов фторалканов / А.В.

- Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Новгородского государственного университета. Серия: «Физико-математические науки». - 2015. - № 6 (89). - с. 53-57.
5. Русакова, Н.П. Электроотрицательность групп серосодержащих изомеров  $\text{CSO}_2$  и  $\text{CSOH}^*$  / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Новгородского государственного университета. Серия: «Физико-математические науки». - 73/2013. - Т2. - с. 110-113.
  6. Русакова, Н.П. Квантово-химическое исследование электронного и конформационного строения моноалкилсульфонов / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - Т. 17. - № 23. - с. 28-31.
  7. Котомкин, А.В. Квантово-химическое изучение внутреннего вращения в молекулах 1-монофторметанов / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - Т. 17. - № 24. - с. 26-28.
  8. Котомкин, А.В. Электронные параметры молекул ряда 1,1-дифторметанов / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Казанского технологического университета. - 2015. - Т. 18. - № 13. - с. 23-25.
  9. Русакова, Н.П. Квантовохимическое изучение электронных эффектов в молекулах фторметанов / Н.П. Русакова, А.В. Котомкин, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. - 2014. - № 1. - с. 69-75.
  10. Котомкин, А.В. Исследование электронных параметров и электроотрицательностей групп радикалов монофторметанов  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}^*\text{F}$  / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. - 2014. - № 2. - с. 76-81.
  11. Русакова, Н.П. Изучение электронного строения молекул гомологических рядов тиоальдегидоксида и метилидинсульфонгидрида / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. - 2013. - №16. - с.170-179.
  12. Русакова, Н.П. Анализ электронного строения и электроотрицательность групп сульфоновых кислот / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. - 2013. - №16. - с. 180-190.
  13. Русакова, Н.П. Квантово-химическое изучение радикалов тиокарбоновых кислот / Н.П. Русакова, А.В. Котомкин, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. - 2014. - №3. - с.79-88.

14. Котомкин, А.В. Электронные параметры дифторалканов / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. - 2015. - № 2. - с.5-11.
15. Русакова, Н.П. Электронное строение радикалов таутомеров тиокарбоновых кислот/ Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. - 2015. - №3. - с.55-61.
16. Котомкин, А.В. Электронные параметры радикалов дифторалканов / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. - 2015. - №4. - с.5-12.

*Статьи в других научных журналах*

17. Котомкин, А.В. Исследование электронных параметров и электроотрицательностей групп монофторалкильных радикалов  $C^{\bullet}H_2-(CH_2)_n-CH_2F$  / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Физика. - 2014. - № 1. - с. 35-42.
18. Русакова, Н.П. Распределения электронной плотности соединений *n*-нонана с фтор-, сера- и кислород- содержащими заместителями / Н.П. Русакова, В. В.Туровцев, Ю.Д. Орлов., Е.М.Чернова, А.В. Котомкин // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Физика. - 2014. - № 3. - с.3-13
19. Русакова, Н.П. Сравнение электроотрицательности групп гомологических рядов  $CH_3-(CH_2)_n-C\equiv S-OH$  И  $CH_3-(CH_2)_n-C(O)SH$ . / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. - 2010. - № 10. - с. 4-8.
20. Русакова, Н.П. Интегральные характеристики электронной плотности атомных групп серосодержащих соединений. / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2007. - №2 (30). - с. 82-86.
21. Чернова, Е.М. Квантово-механический анализ углеводородных и кислородсодержащих органических соединений / Е.М. Чернова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов, Н.П. Русакова // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Физика. 2007. № 6 (34). С. 210-213.
22. Туровцев, В.В. Внутреннее вращение в *n*-алканах, квантово-химические расчеты электронной плотности / В.В. Туровцев, Е.М. Чернова, Н.П. Русакова // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Физика. - 2005. - № 9 (15). - с. 193-198.
23. Туровцев, В.В. Изучение изомерии серосодержащих органических соединений / В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов, Н.П. Русакова // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Физика. - 2007. - № 6 (34). - с. 204 – 209.

Подписано в печать 03.02.2016. Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Усл. печ. л. 1,25. Тираж 100. Заказ № 44.

Редакционно-издательское управление  
Тверского государственного университета

Адрес: 170100, г. Тверь,  
Студенческий пер. 12, корпус Б.  
Тел. РИУ (4822) 35-60-63.

