

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
Высшего образования «Тверской государственный университет»

На правах рукописи

Русакова Наталья Петровна

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ
МОЛЕКУЛ И РАДИКАЛОВ**

02.00.04. – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доцент, доктор физико-математических наук

Туровцев Владимир Владимирович

Тверь 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	5
• <u>ГЛАВА 1. ОПИСАНИЕ СТРОЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РАМКАХ КВАНТОВОЙ И КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИЙ</u>	11
○ 1.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОГО ПОДХОДА	11
○ 1.2. МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ	15
○ 1.3. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ.....	17
○ 1.4. КОНЦЕПЦИИ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ И ИНДУКТИВНОГО ЭФФЕКТА В РАМКАХ КЛАССИЧЕСКОЙ И КВАНТОВОЙ ТЕОРИЙ.....	22
○ 1.5 КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДЫ КЛАССИЧЕСКОГО ПОДХОДА SPR (Взаимосвязь структура-свойство <i>Structure-Property Relationship</i>)	27
• <u>ГЛАВА 2. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ</u>	32
○ 2.1. ВЫБОР МЕТОДОВ РАСЧЕТА ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ И РАДИКАЛОВ.....	32
○ 2.2. ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ СВОЙСТВ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ И РАДИКАЛОВ	33
• <u>ГЛАВА 3. КВАНТОВО - ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИВАЛЕНТНОЙ СЕРЫ</u>	35
○ 3.1. ЭЛЕКТРОННЫЕ, ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ, И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МАЛОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ И РАДИКАЛОВ	36
▪ 3.1.1 Изомерия молекул и радикалов поливалентной серы	36

○ 3.3. КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ И РАДИКАЛОВ	97
▪ 3.3.1. Вращение вокруг C-S связи в молекулах тиолов и дитиолов	98
— Внутреннее вращение в 1- <i>n</i> -пропилтиоле.....	98
— Внутреннее вращение в 1,2-этилдитиоле.....	100
— Внутреннее вращение в 1,3-пропилдитиоле	102
▪ 3.3.2. Внутреннее вращение вокруг C-C связи в <i>n</i> -пропилтиале.	105
▪ 3.3.3. Вращение в малых молекулах и радикалах тиокарбоновых кислот	109
— Конформационное исследование тиольной и тионной форм тиоуксусной кислоты	109
— Изучение внутреннего вращения около C-C связи в радикале тиомасляной кислоты	112
▪ 3.3.4. Внутреннее вращение в метилидин-пропил-сульфине	114
▪ 3.3.5. Изучение конформационного разнообразия изомеров CH ₃ -CSON	115
• ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ И ИНДУКТИВНЫХ ЭФФЕКТОВ АТОМНЫХ ГРУПП В СОЕДИНЕНИЯХ ПОЛИВАЛЕНТНОЙ СЕРЫ	118
○ 4.1. АЛГОРИТМ СОСТАВЛЕНИЯ ШКАЛЫ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ ГРУПП	118
○ 4.2. АНАЛИЗ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ ГРУПП В МАЛОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ И РАДИКАЛАХ ПОЛИВАЛЕНТНОЙ СЕРЫ	120
○ 4.3. ШКАЛА ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ ГРУПП ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ПОЛИВАЛЕНТНОЙ СЕРЫ	127
○ 4.4. ШКАЛА ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ ГРУПП ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ ПОЛИВАЛЕНТНОЙ СЕРЫ	129
○ 4.5. ОБЩАЯ ШКАЛА ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ ГРУПП	130
○ 4.6 КРИТЕРИИ ПЕРЕНОСИМОСТИ ГРУПП ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ И РАДИКАЛОВ ПОЛИВАЛЕНТНОЙ СЕРЫ.....	131
• <u>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</u>	133
• <u>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</u>	135

ВВЕДЕНИЕ

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 квантово-механических 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, наи-

более удобно проводить в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QTAIM). 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 $n-Alk-(H_3CS)$; $X = C(O)S^{II\bullet}$, $(-CS^{VI}=O)^{\bullet}$, $(-CH-C(S^{II})OH)^{\bullet}$, $(-CH-C(O)S^{II}H)^{\bullet}$, $(-CH-CS^{IV}-OH)^{\bullet}$, $(-CH-CS^{VI}H=O)^{\bullet}$ 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 $(\text{CSOH})^\bullet$, $(\text{CSH}_3)^\bullet$, $(\text{SO}_2\text{H})^\bullet$, $n\text{-Alk}-(\text{CSO})^\bullet$, $n\text{-Alk}-(\text{H}_2\text{CS})^\bullet$ и $n\text{-Alk}-(\text{SO}_2)^\bullet$ 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 (HCSO^\bullet , H_2CSO , $(\text{H}_3\text{CS})^\bullet$, H_4CS , $(\text{HSO}_2)^\bullet$, H_2SO_2 , SHCH_2SH , $(n\text{-Alk}-(\text{CSO})^\bullet$, $n\text{-Alk}-(\text{HCSO})$, $n\text{-Alk}-(\text{H}_2\text{CS})^\bullet$, $n\text{-Alk}-(\text{H}_3\text{CS})$, $n\text{-Alk}-(\text{SO}_2)^\bullet$, $n\text{-Alk}-(\text{HSO}_2)$ 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 QТАИМ-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.

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-химических 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.

Основное содержание работы опубликовано в статьях [1-18]. В совместных работах автором проведено исследование электронного строения найденных равновесных структур серосодержащих соединений. Получена шкала электроотрицательности групп рассмотренных молекул и радикалов. Выявлены переносимые группы и их параметры

Апробация работы [20-67]. 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 «RCST-2013» и «RCST-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). «Научные 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 хи-

мия глазами молодежи" – 2015» (Иркутске, 2015). Международная Российско-Казахстанская школа-конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2015). «Полифункциональные химические материалы и технологии», (Томск, 2015).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 статей, 12 из них в научных журналах, входящих в список ВАК.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 134 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 145 источников

Достоверность результатов диссертации обеспечена использованием надежного метода квантово-химического расчёта, широко апробированного на большом классе органических соединений, 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.

Работа выполнена на кафедре общей физики Тверского государственного университета (ТвГУ)

Автор выражает сердечную признательность и глубокую благодарность научному руководителю доктору физико-математических наук, доценту Туровцеву В.В. и доктору химических наук, заведующему кафедрой общей физики, профессору Орлову Ю.Д. за помощь и поддержку на всех этапах работы.

ГЛАВА 1. ОПИСАНИЕ СТРОЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РАМКАХ КВАНТОВОЙ И КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИЙ

Классическая теория строения вещества пользуется двумя основными понятиями для описания изолированной системы в вакууме— это понятие **атома в молекуле** и понятие **химической связи** между атомами в такой системе. С созданием квантовой механики появились первые обоснования понятия химической связи [70 - 75]. Лайнус К. Полинг и его коллеги создали теорию образования химических связей (теорию резонанса), объединив обоснование образования химических связей в молекуле за счёт образования общей пары электронов между её атомами (Гилберта Н. Льюиса) с положениями квантовой механики [76]. Но для описания молекул с более сложной структурой химических связей теория резонанса оказалась не пригодной, так как она рассматривает обобществление электронов атомами как локализованную связь, при которой каждый атом сохраняет свою основную электронную конфигурацию. Тогда как в молекулах с кратными связями между обобществленными электронами за счёт увеличения объёма, который они занимают, возникает взаимное отталкивание и его невозможно описать с точки зрения локализации химических связей.

Р. Малликену удалось доказать преимущество своей модели образования молекулярных химических связей при анализе комплексных молекул, а также установить форму и относительные энергии орбиталей для многих соединений.

Теории образования химических связей внутри молекулы тесно переплелись с понятиями «электроотрицательность» атомов и «индуктивный эффект».

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКОГО ПОДХОДА

Классическая химия применима для описания свойств разнообразных веществ, взятых в достаточных для визуального наблюдения объёмах, тогда как при их изучении на атомарном уровне используется квантовая химия. Основными разделами квантовой химии являются: квантовая теория строения молекул, кван-

товая теория химических связей и межмолекулярных взаимодействий, квантовая теория химических реакций и реакционной способности. Задачи, поставленные этими разделами (строение и свойства молекул и радикалов, их реакционная способность и др.) решаются методами квантовой механики [71, 74, 75, 77].

Свойства атомов и молекул получают при решении уравнения Шредингера, предназначенного для частиц без спина и движущихся много меньше скорости света, и уравнения Дирака для релятивистских частиц со спином. Однако аналитическое решение этих уравнений для систем с большим количеством атомов и взаимодействующих электронов до сих пор не найдено. Основные расчетные методы для таких соединений используют модель Хартри-Фока-Рутаана (SCF-self consistent field– самосогласованное поле, среднее поле):

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\mu\nu} = 0, \quad \mu = 1, 2, 3, \dots, N \quad (1.1.1.)$$

где ε_i – «энергия» молекулярной орбитали i , $F_{\mu\nu}$ – фокиан системы, $c_{\mu\nu}$ – коэффициент разложения молекулярной орбитали по атомным орбиталям (базисным функциям $\chi_{\mu}(r)$ и $\chi_{\nu}(r)$), $S_{\mu\nu}$ – интеграл перекрывания:

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(r) \chi_{\nu}(r) dv \quad (1.1.2.)$$

здесь χ – базисные функции, центрированные на ядрах атомов, r – векторы пространственных координат электронов.

Модель SCF можно усовершенствовать для неэмпирических методов включением эффектов электронной корреляции или значительно упростить (для полуэмпирических методов), используя различные приближения:

- В приближении **Борна-Оппенгеймера** волновая функция системы представляет собой произведение волновой функции ядер и волновой функции электронов (ядра движутся очень медленно относительно электронов, которые принимаются за стационарные объекты);
- В приближении **Хартри** (одноэлектронное приближение) многоэлектронная волновая функция является произведением одноэлектронных функций - орбиталей (электроны двигаются независимо друг от друга);

- В приближении **МО ЛКАО** (молекулярная орбиталь - линейная комбинация атомных орбиталей) функции молекулярных орбиталей являются линейной комбинацией базисных функций, centered на ядрах

$$\Psi_{\mu} = \sum_{\nu} c_{\nu\mu} \chi_{\nu} \quad (1.1.3.)$$

где Ψ_{μ} - волновая функция молекулярной орбитали, χ_{ν} - базисные функция.

В квантово-химических расчетах эти приближения позволяют задать приблизительную структуру молекулы в виде набора координат ядер, выбрать базис – количество аналитических функций, которыми будут аппроксимироваться радиальные части спин-орбиталей. Из-за повышения сложности поиска решений растет сложность системы уравнений и требования к точности расчёта, что приводит к возрастанию временных и энергетических затрат.

В **полуэмпирических** расчётных методах часть интегралов перекрывания (уравнения 1.1.2.) в модели Хартри-Фока-Рутаана (1.1.1.) заменяют эмпирическими данными или приравнивают к нулю. Результаты, полученные с использованием этого подхода, часто не только менее ресурсоемки, но и более точны. Верность расчетов обеспечивается правильностью подбора эмпирических параметров. Однако именно параметризация сильно сужает область их применения до одного вида соединений и одного-двух свойств [71, 74, 75, 77]. Для квантово-химического расчёта в программном пакете Gaussian можно использовать несколько процедур подобного типа: AM1, PM3, PM6, CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO, ZINDO [9].

Неэмпирические, или методы Хартри-Фока [71, 74, 75, 77], считаются наиболее точными в квантовой химии, поскольку дают возможность найти решение волновой функции без привлечения экспериментальных данных [79]. Волновая функция, отражающая подход Хартри:

$$\psi(r_1, r_2, \dots r_n) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \psi_n(r_n) \quad (1.1.4.)$$

приводит к различению всех частиц системы (нарушение принципа тождественности). Каждый электрон нумеруется «квантовым числом», и чистое состояние

молекулы заменено произведением чистых состояний для электронов (систему составляют подсистемы невзаимодействующих между собой заряженных тел). Каждая частица взаимодействует с «эффективным» внешним полем, создаваемым остальными частицами, и парных взаимодействий нет. Всё это вносит существенную ошибку в решение уравнения Шредингера. Фок доработал метод Хартри, представив асимметричную волновую функцию молекулы в виде определителя. Исходное единое уравнение распалось на уравнения для каждого электрона, движущегося в некоем электростатическом самосогласованном поле $V(r_i)$:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{Z_k}{|R_k - r_i|} + V(r_i) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (1.1.5.)$$

В этом подходе решение задачи для множества электронов сводится к одноэлектронной за счёт предположения о движении каждой частицы в усреднённом самосогласованном поле, создаваемом всеми электронами системы. Однако пренебрежение корреляцией электронов заметно снижает эффективность метода.

В методе **конфигурационных взаимодействий** (КВ) многоэлектронная волновая функция соединения раскладывается по детерминантам Слейтера, описывающим систему во всех возможных электронных состояниях (1.1.6.).

$$\Psi_{KB} = a_0 \Psi_0 + \sum_{k=1}^{\infty} a_k \Psi_k \quad (1.1.6.)$$

Каждый детерминант строится из спин-орбиталей, отвечающих основному или одному из возбужденных одноэлектронных состояний. Используя этот подход можно получить точное решение уравнения Шредингера в пределах базисного набора, используемого для аппроксимации орбиталей [71, 74, 75, 77]. В случае большого базиса число возбужденных конфигураций очень велико, поэтому использование данного расчетного метода ограничено количеством конфигураций, отвечающих возбуждению лишь некоторого числа электронов. Преимущество метода в том, что он применим к описанию возбужденных состояний, систем с от-

крытыми оболочками и неравновесных систем (например, диссоциирующих молекул).

В основу расчётного **метода валентных связей** легло представление о том, что связь между двумя атомами в соединении образуется за счёт обобществления одной или нескольких пар электронов. Две базисные концепции теории валентных связей (гибридизация атомных орбиталей и резонанс канонических структур) были разработаны Поллингом [76]. Базисным положением метода является тезис о сохранении индивидуальности атомов в молекуле, а образование связи между атомами рассматривается как результат воздействия, приводящего к обобществлению электронов в соответствии с требованиями принципа Паули [71, 74, 75, 77].

Теория возмущений представляет собой метод приближенного решения задач квантовой механики, в котором на первом этапе решается уравнение Хартри-Фока, на втором проводится модификация полученного решения за счёт внесения поправок. Данная теория применима к широкому кругу задач, в том числе к описанию электронных корреляций, однако сходимость решения зависит от рассматриваемой системы и используемого базиса [71, 74, 75, 77].

1.2. МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Методы, основанные на теории функционала плотности (*density functional theory, DFT*) [71, 74, 75], на настоящее время являются наиболее востребованными, так как результаты их применения составляют достойную конкуренцию аналогичным данным, полученным при использовании «традиционных» методов квантовой химии [80].

Теории функционала плотности предшествовала модель Томаса-Ферми (1927 г.), основанная на предположении о равенстве занимаемых объемов для всех электронов в фазовом пространстве (каждый элементарный объем занимают два электрона). Главным недостатком модели было отсутствие учёта обменного взаимодействия между электронами и энергии электронной корреляции. Тем не менее, она позволяла рассчитать энергию отдельного атома, представляя её в виде суммы его кинетической энергии, выраженной через функционал электронной

плотности, и потенциальной энергии взаимодействия электронов друг с другом и с ядром, также представленной в виде функционала электронной плотности. Уточнение функционала энергии с помощью слагаемого, описывающего обменное взаимодействие, было предложено Полем Дираком (1928г). Однако и эта объединённая модель Томаса-Ферми-Дирака давала погрешность в вычислениях обменной энергии и пренебрегала энергией электронной корреляции.

Надёжное теоретическое обоснование теории функционала плотности было дано Пьером Хоэнбергом и Уолтером Коном в двух теоремах (1964 г). Первая теорема рассматривает электроны во внешнем потенциале атомных ядер и утверждает, что между плотностью основного состояния электронов и потенциалом ядер существует взаимное однозначное соответствие. Однако методов построения такого соответствия это положение не дает. Вторая теорема постулирует, что если энергия электронной подсистемы записана в виде функционала электронной плотности, то её минимум равен энергии основного состояния. Таким образом, энергия – это функционал электронной плотности [74, 77]:

$$E = F[\rho(r)] \quad (1.2.1.)$$

При описании электронной системы многоэлектронная волновая функция в методе функционала плотности заменяется электронной плотностью, которая является функцией только трёх пространственных координат. Формализм Кона-Шема в этом методе свёл задачу об описании некоторого количества взаимодействующих электронов во внешнем потенциале ядер к более простой задаче о независимых электронах, движущихся в некотором эффективном потенциале (статический потенциал атомных ядер, обменное взаимодействие и электронная корреляция) [81]. Многоэлектронная волновая функция соединения связана с электронной плотностью основного состояния $\rho(r)$. Но поскольку электроны неразличимы, то $\rho(r)$ есть средняя по системе плотность N электронов [71, 74, 75]. В однодетерминантном приближении функция электронной плотности основного состояния представляет собой сумму плотностей атомных орбиталей χ_i^2 :

$$\rho = \sum_i^N \chi_i^2 \quad (1.2.2)$$

Описания обменного и корреляционного взаимодействия были уточнены и расширены уже в начале 90^{-х} годов [82-84]. С этого времени метод функционала плотности является основным вычислительным квантово-химическим подходом, в том числе и для расчёта энергии ионизации атома, сродства к электрону, электроотрицательности, электронной энергии и т.д. [85-86].

1.3. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ QТАИМ

В рамках квантовой химии атом в молекулах как ядерно-электронную систему определяют три теории [72, 73, 77, 87, 88]. Их различие состоит в введении границ атомов через: а) распределение электронной энергии [88 - 90], б) поток вектора градиента электронной плотности [70] и в) силовой критерий [91]. Каждый из указанных подходов имеет свои особенности и математически связан с остальными [88, 91 - 93]. Теория «атомов в молекуле» Бейдера (QТАИМ) [70, 94, 95], определяющая атом в молекуле через поток вектора градиента электронной плотности, является наиболее распространенной. QТАИМ базируется на топологическом анализе распределения электронной плотности и позволяет провести разбиение молекулы на фрагменты (атомы) в реальном пространстве.

В стационарных состояниях волновая функция $\psi(r,R)$ (r – пространственные и спиновые координаты электронов, а R – пространственные и спиновые координаты ядер) не зависит от времени. Она позволяет определить вероятность обнаружения электрона в элементе объема. Дальнейшее интегрирование этой вероятности по пространственным координатам всех электронов за исключение одного (исходя из тождественности всех свойств электронов) дает электронную плотность $\rho(r)$. Рассчитанная таким образом $\rho(r)$ представляет собой плотность вероятности обнаружения электрона в данной точке пространства одинаковая для всех электронов [96].

Электронная плотность $\rho(r)$ – это физическая величина. Она зависит от пространственных координат и представляет собой трехмерное скалярное поле. Топологические характеристики поля заданы через критические точки вектора

градиента электронной плотности $\nabla\rho(r)$ (максимумы, минимумы, седловые точки). Свойства поля, образованного $\nabla\rho(r)$, в любой точке пространства характеризуется направлением и величиной $\nabla\rho(r)$. Поток вектора $\nabla\rho(r)$ используется при определении границ атомов в молекуле – через граничную поверхность данный поток равен нулю. В терминах QTAIM [70] различий между свободным и связанным атомами нет. Атом является фрагментом молекулы, но представляет собой открытую систему, которая обменивается электронами с остальной частью. Для описания свойств атомных фрагментов в многоэлектронных системах QTAIM использует принцип стационарного действия Швингера (действие - интеграл функции Лангранжа по обобщенным координатам всех электронов и времени). Он распространяется на открытую подсистему, если для неё выполняется граничное условие – наличие поверхности $S(\Omega, r)$, задающей границу атома (r – радиус-вектор атома, Ω – область пространства, отвечающая атому), в каждой точке которой градиент функции электронной плотности, нормальный к этой поверхности обращается в нуль:

$$\nabla\rho(r) \cdot n(r) = 0; \quad \forall r \in S(\Omega, r). \quad (1.3.1.)$$

Это условие представляет собой способ разбиения электронной плотности на непересекающиеся области пространства («топологические» атомы Ω). Оно требует, чтобы межатомная поверхность была поверхностью нулевого потока вектора градиента электронной плотности для всех точек на этой поверхности.

Основное положение квантовой химии гласит, что любое физическое свойство системы может быть получено из функции состояния ψ , действием на неё соответствующего эрмитова оператора [70]. Одним из основных операторов квантовой механики молекул является гамильтониан – оператор полной энергии.

Квантово-механическая модель определяет молекулу как совокупность взаимодействующих частиц – электронов и ядер (математическое обоснование даётся уравнением Шредингера). Принцип тождественности частиц не позволяет разбить молекулярный гамильтониан на сумму атомных гамильтонианов. В квантовой механике нет возможности представить молекулу в виде набора атомов, по-

сколькx нельзя записать уравнение состояния для подсистемы. Следовательно, невозможно найти соответствующую «атомную» функцию состояния и, действуя на нее операторами физических величин, определить свойства атома.

Вторая модель описывает вещество через распределение его электронной плотности $\rho(r)$ в реальном пространстве. Этот способ позволяет провести разбиение $\rho(r)$ любой многоэлектронной системы на подсистемы с помощью теоремы вириала [71] введением оператора вириала для одного электрона [70]. Данный оператор дает возможность выделить вклад отдельного электрона из операторов полной кинетической и потенциальной энергии, включающей все межчастичные взаимодействия.

$$-L(r) = 2g(r) + v(r) \quad (1.3.2.)$$

где $2g(r)$ и $v(r)$ локальные плотности кинетической и потенциальной энергий электрона.

Таким образом, можно рассчитать плотность энергии атома, интегрирование которой даст полную энергию этой области. Теорема вириала применяется в квантово-химических расчётах для определения энергии атома в молекуле, однако достоверность результата зависит от полноты выбранного базиса [70, 75]. В больших базисах это отклонение обычно мало и легко исправляется домножением на соответствующий вириальный коэффициент ζ [97].

$$\zeta = 1 + \varepsilon \quad (1.3.3.)$$

где ε – малое коррекционное слагаемое, характеризующее отклонение от теоремы вириала для конкретной волновой функции.

Поскольку принцип стационарного действия выполняется как для атома, так и для всего соединения в целом, то любое среднее наблюдаемой A многоэлектронной системы можно представить, как сумму вкладов $\langle A_i \rangle$ подсистем. Так заряд атома (q) определяется через заряд его ядра Z и интеграл распределения $\rho(r)$ в элементе объёма ($d\tau$):

$$q = Z - \int_{\Omega} \rho(r) d\tau \quad (1.3.4.)$$

Функция распределения плотности вероятности пропорциональна электронной плотности или электронной зарядовой плотности. Коэффициентом пропорциональности является заряд электрона e (в атомной системе единиц $e = 1$ а.е.). Зарядовая плотность в а.е. численно равна электронной (частичной).

Определение объема атома (V_Ω) проводится численным интегрированием элементов объема ($d\tau$) по электронному бассейну Ω :

$$V_\Omega = \int_{\Omega} d\tau \quad (1.3.5.)$$

Любые изменения свойств фрагментов в молекулах напрямую связаны с деформацией электронной плотности и являются функцией этих изменений. Энергия и другие свойства атома изменяются в зависимости от преобразования его формы. И если электронная плотность любых частей двух молекул, например, атомов, идентична, то молекулы являются идентичными. Определение функциональной группы (R) и её вклад в свойства и реакционную способность молекулы происходит через отнесение соответствующей ей электронной плотности - $\rho_R(r)$ в терминах аддитивности. В основе аддитивных моделей лежит положение о переносимости фрагментов и их вкладов ($P(R)$, предполагается, что в различных молекулах переносимый фрагмент имеет одинаковые свойства в пределах заданной погрешности).

QTAIM дает определение «эффективного» («топологического») атома в молекуле и обосновывает его с химическими представлениями атомов и молекулярной системы. «Топологический» атом (Ω) – это открытая квантовая подсистема, обменивающаяся электронной плотностью (согласно уравнению непрерывности) и импульсом с окружением через границы, заданные в действительном пространстве [70]. Каждый атом либо группа атомов вносят свои собственные, отличающиеся вклады в общее свойство молекулы. Взаимодействие атомов и атомных групп проявляется в индуктивном эффекте – «перетеканию» электронных плотностей между ними [98].

Топологический анализ векторного поля градиента электронной плотности молекулы позволяет найти критические точки ρ - КТ. Только количество и тип КТ электронной плотности, полностью определяют структуру многоэлектронной системы. В КТ первая производная векторного поля градиента электронной плотности равна нулю, а знак второй производной дает вид экстремума (максимум или минимум). Каждая такая КТ характеризуется двумя значениями: первое – ранг, второе - сигнатура. Так для КТ со значением $(3,-3)$ – все значения кривизны отрицательны и электронная плотность в ней имеет локальный максимум. В многоэлектронном распределении электронной плотности такие КТ соответствуют, в основном, положениям ядер, которые действуют как аттракторы поля градиента электронной плотности. В КТ $(3,-1)$ два значения кривизны отрицательны и электронная плотность имеет максимум в плоскости вдоль двух осей, а вдоль третьей оси, перпендикулярной к плоскости, имеет минимум. КТ $(3,-1)$ определяют межатомную поверхность и являются индикаторами химической связи. Для КТ $(3,+1)$ - два значения кривизны положительны и электронная плотность имеет минимум в плоскости вдоль двух осей и максимум вдоль оси, перпендикулярной к плоскости. КТ $(3,+1)$ отвечают образованию цикла. В КТ $(3,+3)$ – все значения кривизны положительны и электронная плотность имеет локальный минимум в точке. КТ $(3,+3)$ отвечает образованию клеточной (полиэдрической) структуры [70, 71, 97].

Знание электронной структуры молекул и радикалов дает возможность прогнозировать их свойства методами квантовой механики, в том числе на каждом этапе синтеза. Расчет физико-химических свойств в рамках аддитивных моделей с помощью «одинаковых» или «переносимых» вкладов групп $P(R)$ позволяет определить экстенсивное свойство $P(M)$ соединения (M) как:

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

где $P(R)$ - «переносимые» вклады [105 - 107]. Из постулатов квантовой механики следует, что переносимость R , и $P(R)$ соответственно, эквивалентна переносимости относящейся к ним электронной плотности $\rho_R(r)$. [70].

1.4. КОНЦЕПЦИИ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ И ИНДУКТИВНОГО ЭФФЕКТА В РАМКАХ КЛАССИЧЕСКОЙ И КВАНТОВОЙ ТЕОРИЙ

Основой классических и полуклассических методов определения парциальных атомных зарядов служит понятие электроотрицательности (ЭО). Однако в настоящее время существует несколько десятков шкал электроотрицательности, построенных на различных свойствах веществ (межъядерные расстояния, энергия связи, сродство к электрону и т.д.). Значения и размерность этих шкал для одного и того вещества могут отличаться, поскольку различны методы определения ЭО. Тем не менее, все известные шкалы ЭО достаточно неплохо коррелируют друг с другом. Электроотрицательность (χ) характерна для каждого атома, но при образовании связей в молекуле это свойство подвержено изменению. Модели изменений атомных зарядов, перенос заряда и связанной с ним электроотрицательности представлены в [99].

Измерение χ происходит опосредованно через другие свойства, измеряемые в эксперименте, следовательно, приводит к отсутствию возможности точного математического описания χ . Так в [99] авторы рассматривают электроотрицательность ионов, используя метод трёх точек, включающий отрицательную плотность ионов, токи насыщения положительных ионов и измеренные электронные характеристики. И, несмотря на различную размерность, зависящую от расчетных моделей, χ является фундаментальной характеристикой, определяющей электронные свойства атомов и молекул. Обзоры, посвященные сравнению различных концепций χ и модификацию некоторых методов определения можно найти в работах [100 - 104]. Применение индексов электроотрицательности для создания идентификационных ключей молекулярных графов, соответствующих структурным формулам, рассматриваются в [103]. Там же предлагается разработка нескольких алгоритмов создания и использования таких ключей.

Лайнус К. Полинг дал определение электроотрицательности в 1932 г, как способности элемента оттягивать на себя электроны в молекуле и рассчитал её первые значения [76]. С помощью понятия χ объяснялся факт, что энергия гетероатомной связи больше среднего геометрического значения гомоатомных связей

и равна теплоте, выделяемой при реакции. Поэтому количественные значения χ элементов определялись по тепловым эффектам [76, 105]. Так были заложены **термохимические (энергетические) методы** расчёта электроотрицательности. Их недостаток заключался в зависимости χ от точности определения энергии связей. Дальнейшее развитие энергетических методов определения χ наблюдается у Р. Малликена [106], Черкасова А. Р [107 - 109], Зуевой Е. М. [110], Т. Лиу [111] и др. Величины «орбитальных» электроотрицательностей определялись по методу Р. Малликена [106], через потенциал ионизации и сродство к электрону для любого валентного состояния. Подробное описание этого способа и его модификация у разных авторов рассмотрены в [112]. В [113] электроотрицательность рассматривается в терминах поляризуемости.

Начало **геометрическим методам** определения χ положил W. Gordy [114]. Он предположил тождественность электроотрицательности и электростатического потенциала на ковалентной сфере с радиусом r , создаваемого эффективным зарядом ядра Z^* . При этом было учтено влияние окружения на данный атом через частичные заряды других атомов, составляющих молекулу. Эта концепция была расширена у Н. Pritchard [115] и Олредом А. и Роховым Е. В. [116]. Недостаток шкалы – это некорректность получаемого результата при расчёте эффективного заряда для некоторых атомов (χ атомов подпериодов, лантаноидов и актиноидов выпадает из классического расположения на шкале χ).

Представление о **выравнивании электроотрицательностей** при образовании устойчивой связи гласит, что χ атома уменьшается, когда он приобретает электрон и увеличивается с его потерей. Обмен зарядом при образовании связи приводит к состоянию с неравномерным распределением электронов, но с равномерным распределением притяжения между атомами. Это условие выполняется только для двухатомных молекул. В эту концепцию входит два утверждения. Во – первых, электроотрицательность атома - это функция его заряда; при образовании межатомной связи заряд будет переходить с атома, обладающего меньшей χ , на атом с большей χ до тех пока их электроотрицательности не выровняются. Во – вторых, в большом соединении или комплексе все атомы будут стремиться перей-

ти в состояние, наиболее близкое к электронейтральному. Это представление легло в основу **метода Сандерсона** Р.Т. [117, 118], в котором рассматривается связь изменения средней электронной плотности атомов с изменением их χ через «отношение стабильности» S . Однако этот метод также нельзя было применять для соединений с количеством атомов больше двух. Дальнейшее усовершенствование метод получил в работе Зефирова Н.С. [82]. Автор предложил два варианта расчёта шкал χ . В первом для каждого атома молекулы составлялась система уравнений, в которых неизвестными выступали их χ . Такая схема может применяться для расчета эффективных зарядов на атомах молекулярного графа любого размера. Согласно перераспределению χ атомов, полученному в результате применения этого шага, более электроотрицательный атом сохраняет большую электроотрицательность в молекуле. Второй вариант базировался на использовании характеристик «ориентировочных рёбер», вводимых в расчёт χ с помощью определённых правил. Выравнивание χ , происходившее после этого шага, показывает несовпадение полученных средних электроотрицательностей с аналогичными по Сандерсену. Расчёт χ групп и атомов путём усреднения «отношения стабильности» атома в многоатомных молекулах последовательно от отсчётного атома к периферии молекулы предложил Бацанов С.С. [119]. Авторы работы [120] использовали модель выравнивания электроотрицательностей для создания интерфейса формирования барьера в реакционноспособных контактах (тип контакта: металл/органические молекулы). Метод [120] позволил определить химическую активность барьера двух сред. В исследовании [84] в основу модели легли параметры связи: длина и поляризуемость. Также электроотрицательность атом-связь рассмотрена в [121] с помощью однопарной электронной модели. Сохранение заряда в методе выравнивания χ , используемое в [122], не влияет на предсказательную способность моделей, рассматривающих колеблющиеся заряды (периодические флуктуации заряда), но позволяет проводить расчёт дипольных моментов и поляризуемости соединений. Усовершенствованный метод определения электроотрицательности [123] применялся в [124], так же его применение рассмотрено в [125] на большом количестве органических соединений, в том числе, включающих серу.

Спектроскопические методы рассматривают корреляции между χ атомов и групп с силовыми константами, и со спектральными данными (частоты колебаний атомов и групп, результаты ЯМР и ЯКР - спектроскопии и т.д.). Силовые постоянные связи использовал ещё Горди [114], но в силу малодоступности полного набора силовых констант метод не получил широкого применения.

Все большее значение в последнее время приобрели методы определения χ для радикалов (Притчар и Скиннер, Белл) и функциональных групп. Притчар и Скиннер определили электроотрицательность радикала χ_R , как электроотрицательность галогена χ_A за вычетом количества теплоты, выделившейся при реакции ΔE [115]:

$$\chi_R = \chi_A - \Delta E, \quad (1.41)$$

тогда как Белл использовал для расчётов ЭО радикалов данные спектроскопии по частотам кратных связей [126].

Полуэмпирические методы определения χ , основанные на анализе электронного строения и индуктивном эффекте групп, предложены в [127, 128].

С развитием и совершенствованием методик квантово-химических расчётов приоритет отдается конструированию веществ *in-silico*, с заранее заданными активностью и свойствами. Сравнение электроотрицательностей $\chi(R)$ атомных группировок дает возможность прогнозировать как сам факт появления, так и пространственную локализацию в пределах одной молекулы нуклеофильных и электрофильных областей, установить положение реакционных центров и взаимное пространственное распределение зарядов в больших молекулах [129].

Изучение электронной плотности ($\rho(r)$) соединений в рамках QTAIM [70] позволяет представить молекулу в виде совокупности «эффективных» атомов (Ω) и ввести для них заряд ($q(\Omega)$), энергию ($E(\Omega)$) и объём ($V(\Omega)$). В моделях, построенных на количественных корреляциях "структура-активность" (QSAR) и "структура-свойство" (QSPR), в задачах "drug design", атомные заряды используются как дескрипторы, связанные с биологической активностью [70], термодинамическими свойствами [130] и т.д. В отсутствии перераспределения электронной плотности $q(\Omega)$ равен нулю. Поляризации $\rho(r)$ атомов Ω определяет характер переноса заря-

да $q(\Omega)$ между атомами [70]. Это - проявление индуктивного эффекта (*I*-эффект). Предсказание *I*-эффекта в молекуле основано на использовании шкалы электроотрицательностей χ атомов и групп (*R*). *I*-эффект и связанное с ним понятие $\chi(R)$ применяются, как для качественного, так и для количественного описания внутримолекулярных взаимодействий [131] и переносимости групп [132-134]. Корректный учет внутримолекулярных взаимодействий позволяет минимизировать погрешность рассматриваемых свойств молекулы, что приводит к улучшению прогностической способности моделей QSAR и QSPR. Индексы χ нашли применение в процедуре создания идентификационных ключей молекулярных графов, соответствующих структурным формулам [103].

В работе Галкина В.И. и Черкасова А.Р. [107] был разработан способ получения «индуктивных» электроотрицательностей, относимый к геометрическим методам. В его основу легла модель *I*-эффекта, базирующаяся на предположении об определении *I*-эффекта заместителя (группы) суммарным *I*-эффектом составляющих его (её) атомов. Механизм индуктивного эффекта в этом случае состоит из двух этапов. Первый: разница в элементарном строении атомов приводит к перераспределению $\rho(r)$. Это явление приводит к следующему этапу: в системе возникают частичные заряды, стабилизирующиеся за счёт электростатических взаимодействий, описываемых в терминах электростатики.

Качественное и количественное сравнение электроотрицательностей для большого числа заместителей проводилось на основании сопоставления их натуральных зарядов в [132 - 134]. Разности электроотрицательностей ряда групп *R* и *R'* [т.е. $\Delta\chi = \chi(R) - \chi(R')$], найденные численным дифференцированием полной энергии по числу электронов, приведены в работе [135].

Перераспределение $\rho(r)$ приводит к появлению и локализации нуклеофильных и электрофильных областей в пределах одной молекулы. Таким образом, локализация указанных таких областей возможна на основе сравнения электроотрицательностей групп $\chi(R)$, количественной мерой которых может служить изменение заряда, возникающие под влиянием соседних структурных частей. Соотноше-

ние между величинами $\chi(R)$ можно получить из анализа $q(R)$ при замещении атомных группировок. Величины парциальных (групповых) зарядов позволяют не только предположить возможный реакционный центр молекулы, но и его ориентацию по отношению к реагенту [127, 128]. Любое прогнозируемое экстенсивное свойство молекулы можно представить в виде суммы вкладов парциальных свойств групп [135], с учетом соответствующих поправок на индуктивный эффект [131]. Поэтому разбиение соединения на отдельные взаимодействующие фрагменты, обладающие свойством «переносимости» [136], неизбежно возникает при феноменологическом моделировании молекул и радикалов.

Электроотрицательность элемента зависит от валентного состояния и типа соединения, в который он входит. По настоящее время концепция χ является важным подходом к количественной оценке вклада различных компонент химической связи и необходима для качественного объяснения свойств химической связи и всего соединения.

1.5. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДЫ КЛАССИЧЕСКОГО ПОДХОДА *SPR*

(Взаимосвязь структура-свойство *Structure-Property Relationship*)

Широкое применение при разработке химических технологий находят модели, позволяющие прогнозировать разнообразные свойства соединений. Процедура построения моделей, обладающих такой предсказательной способностью по химической структуре вещества, получила название «поиск количественных соотношений структура-свойство». Количественные характеристики биологической активности рассчитываются в рамках QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship), качественные параметры биологической активности в терминах SAR (Structure-Activity Relationship), а физические и физико-химические свойства органических соединений с помощью QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship) [137 - 139]. Построение QSAR, SAR и QSPR моделей основано на методах математической статистики и машинного обучения. Оно осуществляется путем решения классификационной (SAR) или регрессионной (QSAR и QSPR) задач [139, 140].

Проведения исследований QSAR и/или QSPR невозможно без исходных данных, которыми является набор химических структур с известными значениями свойств или активностей [140]. Для того чтобы найти соотношения между свойством и/или активностью органических соединений и их структурой, необходимо представить химические структуры в виде набора чисел (и в некоторых случаях геометрических объектов). Такие численные характеристики получили наименование дескрипторов молекулярной структуры [141]. Моделирование любого свойства начинается с подбора значений дескрипторов структурных единиц, определяющих свойство, в базе данных “структура-свойство/активность”. Уже затем получают уравнения, которые фактически являются схемами для расчета различных свойств органических соединений [139, 142]. Работы [142 - 143] неоднократно использовались для создания регрессионных моделей на основе топологических и физико-химических дескрипторов.

На данный момент известно более 7000 видов дескрипторов молекулярной структуры и самое полное описание их представлено в монографии [139], которую можно считать энциклопедией молекулярных дескрипторов. Существуют различные классификации молекулярных дескрипторов: по степени информативной вложенности, по происхождению, основанные на взаимной корреляции (по методу расчета) и др. [140, 144]. Традиционно выделяют несколько основных типов дескрипторов молекулярной структуры:

1. Структурные и геометрические (молекулярный вес, число атомов определенного типа, размер молекулы, расстояние между функциональными группами). Здесь для вычисления геометрических дескрипторов, кроме информации о химической структуре соединения, необходимо иметь информацию о расположении атомов в пространстве. Такая информация может быть получена с помощью методов определения трехмерной структуры химического соединения. Использование в моделях (QSAR и QSPR) структурных и геометрических дескрипторов дает наиболее точный результат [139, 140, 144, 145].
2. Топологические (индексы Рандича и Винера и другие инварианты молекулярного графа); дескрипторы, основанные на представлении соединений в виде

молекулярных графов. Так дескриптор «топологический индекс» — инвариант молекулярного графа в задачах компьютерной химии, - некоторое (обычно числовое) значение (или набор значений), характеризующее структуру молекулы. Топологические индексы не отражают кратность химических связей и типы атомов (C, S, O, H и т.д.) и не учитывают атомы водорода. Значения одного и того же топологического индекса для нескольких разных молекулярных графов могут совпадать. Чем меньше таких совпадений, тем выше так называемая дискриминирующая способность индекса. Эта способность является важнейшей характеристикой индекса. Для топологических дескрипторов характерны: вырожденность, малая дискриминирующая способность, потеря уникальности и игнорирование присутствия гетероатомов [139, 145].

3. Квантово-химические (энергии граничных молекулярных орбиталей, частичные заряды на атомах и частичные порядки связей, индексы реакционной способности Фукуи (индекс свободной валентности, нуклеофильная и электрофильная суперделокализуемость), энергии катионной, анионной и радикальной локализации, дипольный и высшие мультипольные моменты распределения электростатического потенциала). Эти значения получают в ходе квантово-химических расчетов [139, 142].
4. Физико-химические (дескрипторы водородной связи, дескрипторы простой эфирной связи, липофильность (LogP), молярная рефракция (MR), молекулярные объёмы, площадь поверхности молекулы и т.д.). Физико-химические дескрипторы являются числовыми характеристиками, получаемыми в результате моделирования физико-химических свойств химических соединений и имеющими четкую физико-химическую интерпретацию [143].
5. Молекулярные фрагменты (последовательности атомов и связей, атомы с окружением, функциональные группы и т.д.); Существует два варианта фрагментных дескрипторов: бинарный и целочисленный. Бинарные дескрипторы показывают, содержится ли данный фрагмент (подструктура) в структурной формуле (то есть содержится ли данный подграф в молекулярном графе, описывающем данное соединение). Целочисленные - сколько раз данный подграф

содержится в молекулярном графе этого соединения. Уникальная роль фрагментных дескрипторов заключается в образовании базиса дескрипторного пространства, то есть любой молекулярный дескриптор (и любое молекулярное свойство), являющийся инвариантом молекулярного графа, может быть однозначно разложен по этому базису [139, 140, 142]. Кроме прогнозирования свойств, бинарные фрагментные дескрипторы могут использоваться как экраны (молекулярные ключи) и применяться при работе с базами данных для ускорения подструктурного поиска и организации поиска по подобию [144]. Молекулярные дескрипторы химически легко интерпретируемы и быстро рассчитываются.

6. Фармакофорные дескрипторы. Фармакофор — это набор пространственных и электронных признаков, необходимых для обеспечения оптимальных супрамолекулярных взаимодействий со специфической биологической мишенью, которые могут вызывать (или блокировать) ее биологический ответ. Фармакофорные признаки: фармакофорные центры и интервалы расстояний между ними, необходимые для проявления данного типа биологической активности указаны в [142-145]
7. Молекулярные отпечатки (molecular fingerprints) содержат информацию о присутствии или отсутствии определенных признаков в химическом соединении, например, фрагментов. Процедура хеширования молекулярных отпечатков подразумевает присутствие или отсутствие фрагментов, если их состав заранее неизвестен, а стереохимия не учитывается. Хеширование ведётся по таким параметрам, как длина молекулярного отпечатка, размер подструктуры (количество атомов), число битов, активируемое каждой подструктурой. Применяется при поиске по сходству в больших базах данных [139, 140, 145].

Подбор дескрипторов молекулярной структуры для прогнозирования любого свойства соединения осуществляется по нескольким признакам. Во-первых, дескриптор должен обладать инвариантностью относительно обозначения и нумерации атомов, однозначным алгоритмически вычисляемым определением и значениями в приемлемом числовом диапазоне для рассматриваемого набора со-

единений. Кроме того, он должен иметь структурную интерпретацию, хорошую корреляцию со свойством, отсутствием корреляций с другими молекулярными дескрипторами, достаточную универсальность (возможность использовать для широкого круга химических соединений), и непрерывное изменение значений дескриптора должно соответствовать изменению в строении соединения [140, 144].

В рамках квантово-топологической теории молекулярной структуры характеристики свойств (дескрипторы) любой системы определяются из экспериментального или теоретического распределения её электронной плотности [139]. Однако все структурные, геометрические и квантово-топологические дескрипторы определяются с той или иной точностью, что вносит рассогласование в модели. Поэтому, для получения адекватных величин на первом этапе требуется установить, в каких пределах их можно рассматривать как «переносимые», в том числе и для разных конформеров одной молекулы [146]. Это позволит выделить переносимые дескрипторы, определяемые по электронной плотности, и далее использовать их для прогнозирования свойств новых соединений. Наиболее удобными и теоретически обоснованными дескрипторами являются электронные параметры атомов и функциональных групп: заряд, объём и энергия, локализация спиновой плотности и др. [122].

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. ВЫБОР МЕТОДОВ РАСЧЕТА ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ И РАДИКАЛОВ

Первым шагом при расчете параметров (свойств) любого соединения является определение его строения. Равновесную геометрию можно найти экспериментальным путём или с помощью теоретических методов квантовой химии в приближении Борна – Оппенгеймера с использованием различных программ. Во втором случае все найденные геометрические параметры (длины связей, торсионные и валентные углы) отвечают минимуму поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Кроме этих свойств результатом такого расчёта является величина полной электронной энергии E_{total} , характеристики распределения электронной плотности и т.д. Оптимизация строения позволяет впоследствии провести поиск термодинамических, электрических и др. свойств соединения. Малые (короткие) молекулы и свободные радикалы, а также функциональные группы характеризуются очень интенсивными перекрестными индуктивными эффектами, которые влияют на свойства вещества. К тому же присутствие различных ротамеров в равновесной смеси приводит к неоднозначности данных спектрального анализа, получаемых опытным путём [147]. Поэтому в таких задачах всегда необходим конформационный анализ соединения.

Среди широкого разнообразия расчётных методов квантовой химии максимальную эффективность в определении равновесных состояний показал метод B3LYP /6-311++g(3df,3pd) 10f 6d [78]. Использование данного метода для расчёта геометрических параметров и E_{total} соединений обосновано в [148]. Подготовка начального приближения к структуре (начальная Z-матрица) проводилась с помощью пакета HyperChem Release 8.0 for Windows Standalone Version [149], последующая оптимизация осуществлялась в программе GAUSSIAN 03 [78].

Результаты распределения электронной плотности, сохраненные в fchk-файлах GAUSSIAN, обрабатывались с помощью программы AIMALL [150] в рамках QTAIM [70]. Вычисление энергий $E(\Omega)$, объёмов $V(\Omega)$ и зарядов $q(\Omega)$ "то-

пологических атомов" Ω проводилось численным интегрированием в пределах межатомных поверхностей и изоповерхности электронной плотности 0,001 а.е. Параметры функциональных групп $q(R)$, $E(R)$ и $V(R)$ были суммированы из характеристик Ω с использованием программы «WFN-extractor» [27] (атомные характеристики извлекались из выходных файлов AIMALL и суммировались по группам, исходя из Z -матрицы). Погрешность расчёта $q(R)$ и $E(R)$ составляла не более 0,001 а.е., для $V(R)$ не более 0,1 Å³ (1 а.е. заряда = $1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл, 1 а.е. энергии = 2625,5 кДж/моль).

Качественное определение χ групп R в молекулах проводилось через сравнение зарядов групп $q(R)$. Индивидуальные шкалы $\chi(R)$ были получены для каждого изученного соединения. Построение общей шкалы $\chi(R)$ всех структур проведено на основе сопоставления $q(R)$ с зарядом невозмущённой CH_2 .

2.2. ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ СВОЙСТВ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ И РАДИКАЛОВ

В органическом синтезе, в разработке биологически активных веществ и др. соединения поливалентной серы используются на всех этапах [151 – 156]. Несмотря на это, свойства многих из них не представляется возможным изучить экспериментальным путем в силу их высокой активности и короткого времени существования, а в некоторых случаях и огромной стоимости эксперимента. К таким структурам относятся сульфоксиловая кислота (попытки выделить её и изучить свойства пока не привели к успеху) и подавляющее число серосодержащих радикалов.

Соединения поливалентной серы исследовали ещё в конце XIX века, но их широкое изучение началось в середине XX в. с развитием и расширением технологических направлений химии органического синтеза [152 - 155]. Определение надежности новых методов нахождения свойств и структуры веществ привело к неоднократному обращению к уже известным молекулам или радикалам. Поэтому базы данных соединений не только обновляются с синтезом новых форм, но и постоянно уточняются и дополняются [85, 157 - 160].

На данный момент наиболее исследованными оказались ряд тиолов, и их свойства описаны в [152 – 155, 161 – 178]: физические и химические в [161, 162]; конформационно - спектроскопический анализ в [163, 164]; изомерия и равновесные фазы рассмотрены в [165]; данные по энтальпиям и диссоциации S-H связи можно найти у [166 - 168]; дипольные и электрические моменты представлены в работах [169, 170]; результаты хроматографии и масс-спектрологии показаны в [174, 177]; плотность в различных сольвентах отображена в [172]; исследование различными способами IR-спектрологии дано в [173]; геометрические параметры есть в [152, 153, 155, 175], а электронного строения можно найти в [179, 180]. Однако геометрические параметры и электронные характеристики даны только для $\text{CH}_3\text{-SH}$, $\text{CH}_3\text{-S}^\bullet$, HC(S)OH и HS-C-OH [153, 175, 179, 180]. Характеристики большинства серосодержащих радикалов до сих пор остаются неизученными.

Сравнение геометрических параметров и колебательных частот, полученных в эксперименте, с данными различных квантово-химических расчётов для радикала сульфоксидной кислоты показано в [181]. Обзор свойств этого соединения представлен в [182 – 187].

Энергетические характеристики водородных связей в серосодержащих соединениях, вычисленные в рамках положений «квантовой теории атомов в молекулах», рассматривались в [188]. Различия в электроотрицательности атомов серы в дисульфидных связях и её влияние на распределение электронов представлены в [189]. Сравнение квантово-химических расчётов при прогнозировании свойств новых ионных жидкостей, содержащих тиольные фрагменты в структуре с результатами экспериментальных исследований, дано в [190]. Сравнение электроотрицательностей кислородной связи в сульфонах дается в [191]; сульфидные связи, их энергетические параметры сведены в [158, 178, 188 – 195].

ГЛАВА 3. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИВАЛЕНТНОЙ СЕРЫ

В главе рассмотрены изомеры с брутто-формулой $(\text{CSOH})^\bullet$, CSOH_2 , $(\text{CSH}_3)^\bullet$, CSH_4 , $(\text{SO}_2\text{H})^\bullet$, SO_2H_2 : представлен анализ их геометрического строения, электронных свойств и частот. Данные, полученные квантово-химическим моделированием для CSH_4 и $(\text{SO}_2\text{H})^\bullet$, сопоставлены с экспериментальными. Проведено сравнение зарядов функциональных групп с аналогичными в CH_3OH , $\text{H}(\text{O})\text{COH}$, $\text{HS}^{\text{II}}\text{-OH}$, $\text{HS}^{\text{II}}\text{CHCS}^{\text{II}}$ и $\text{HS}^{\text{II}}\text{C}_2\text{S}^{\text{II}}\text{H}$. Прослежено изменение электронной структуры для изомеров групп (структурных и валентных изомеров) $(\text{CSO})^\bullet$, CSOH , $(\text{CSH}_2)^\bullet$, (CSH_3) , $(\text{SO}_2)^\bullet$, (SO_2H) и SH по гомологическим рядам $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(CSO)}^\bullet$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(CSOH)}$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(CSH}_2)^\bullet$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(CSH}_3)$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(SO}_2)^\bullet$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(SO}_2\text{H)}$, где $0 \leq n \leq 9$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-(CH-COH)}^\bullet$, где $0 \leq n \leq 7$, и $\text{HS-(CH}_2)_n\text{-SH}$, где $1 \leq n \leq 10$. Представленные гомологические ряды ниже выделены в отдельную часть главы. Исходя из сравнения электронных свойств (зарядов, энергий, объёмов и распределения электронной плотности), показано влияние свободной валентности на структуру соединения. Выявлено отрицательное индуктивное влияние серосодержащей группы на углеводородную цепь. Предположено наличие стерического воздействия этой группы на молекулярный скелет по изменению свойств четвертой CH_2 . Отмечено, что наличие спиновой плотности на серосодержащем фрагменте увеличивает электроотрицательность группы.

Конформационный поиск в молекулах и радикалах $(\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{HS}^{\text{II}}\text{-(CH}_2)_2\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{CH}_3\text{-C(O)S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{HS}^{\text{II}}\text{-(CH}_2)_3\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=S}^{\text{IV}}\text{H}_2$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-C(O)S}^{\text{II}\bullet}$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}$) проведен посредством вращения волчков около C-C и C-S связей (химическая связь между алкильным фрагментом и серосодержащей группой). Найдены все конформеры и переходные состояния. Рассмотрена возможность перехода атома водорода внутри CSOH в изомерах $\text{CH}_3\text{-(CSOH)}$.

3.1. ЭЛЕКТРОННЫЕ, ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МАЛОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ И РАДИКАЛОВ

3.1.1 Изомерия органических молекул и радикалов поливалентной серы

Серосодержащие молекулы и радикалы являются важным классом органических веществ, используемых в промышленности, фармации, сельском хозяйстве. Так меркаптаны ($RCSH$) применяют в качестве катализаторов при вулканизации и пластикации каучуков, в синтезе инсектицидов и лекарственных препаратов (метионина, сульфонала). Благодаря своему неприятному запаху, в очень маленьких количествах $RCSH$ используются как добавка к различным не имеющим запаха газам. В природе $RCSH$ находятся в продуктах гниения белков. $RCSH$ обладают слабыми кислотными свойствами и легко окисляются до дисульфидов ($RSSR$) и сульфоновых кислот (RSO_3H).

Серосодержащие соединения с брутто-формулами H_2SO_2 , CSH_4 , $CSOH_2$, а также их радикалы, могут иметь несколько структурных изомеров. Валентность серы в метантиоловой ($HC(O)S^{II}H$) и метантионовой ($HC(S^{II})OH$) кислотах равна II, а в сульфиновой кислоте (H_2SO_2) сера приобретает валентность IV.

Нами определены «переносимые» характеристики групп и влияние свободной валентности на индуктивные эффекты серосодержащих заместителей в данных соединениях. Отнесение свободной валентности атомам проведено из представлений классической химии. Проведённое нами изучение изомерии H_2SO_2 , CSH_4 , $CSOH_2$ изначально предполагало одинаковые по составу и молекулярной массе, но различающиеся по строению (структурная и валентная изомерия) и, следовательно, по свойствам структуры. Мы провели сравнительный анализ их геометрии, энергии и частот. У пар радикалов $CH_2 \cdot -S^{II}H$, $CH_2=S^{IV}H \cdot$, $HS^{II}(O)O \cdot$, $HS^{VI}(O)(O)$ и $HC(S^{II})O \cdot$, $HC(O)S^{II} \cdot$ данные параметры полностью совпали, следовательно, и все их другие свойства будут идентичными, - эти объекты представляют собой одно и то же соединение.

3.1.2. Геометрия и колебательные частоты структурных изомеров CSOH_2 , SO_2H_2 , CSH_4 , и их радикалов $(\text{CSOH})^\bullet$, $(\text{SO}_2\text{H})^\bullet$, $(\text{CSH}_3)^\bullet$

Равновесные геометрические параметры изомеров CSH_4 (рис. 3.1.2.1.), H_2SO_2 (рис. 3.1.2.2.), CSOH_2 (рис. 3.1.2.3.) и их радикалов $(\text{CSOH})^\bullet$, $(\text{SO}_2\text{H})^\bullet$, $(\text{CSH}_3)^\bullet$, частоты колебаний и полные энергии представленных структур (табл. 3.1.2.1. -3.1.2.6.) найдены методом B3LYP /6-311++g(3df,3pd) 6d 10f.

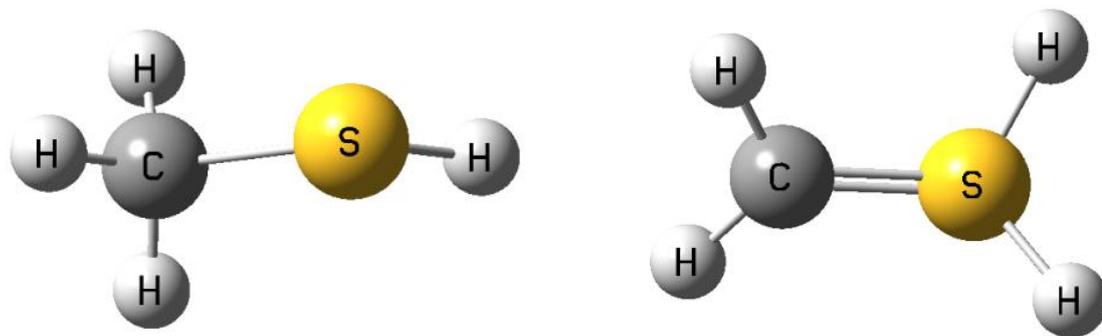


Рис. 3.1.2.1.: Соединения CSH_4 .

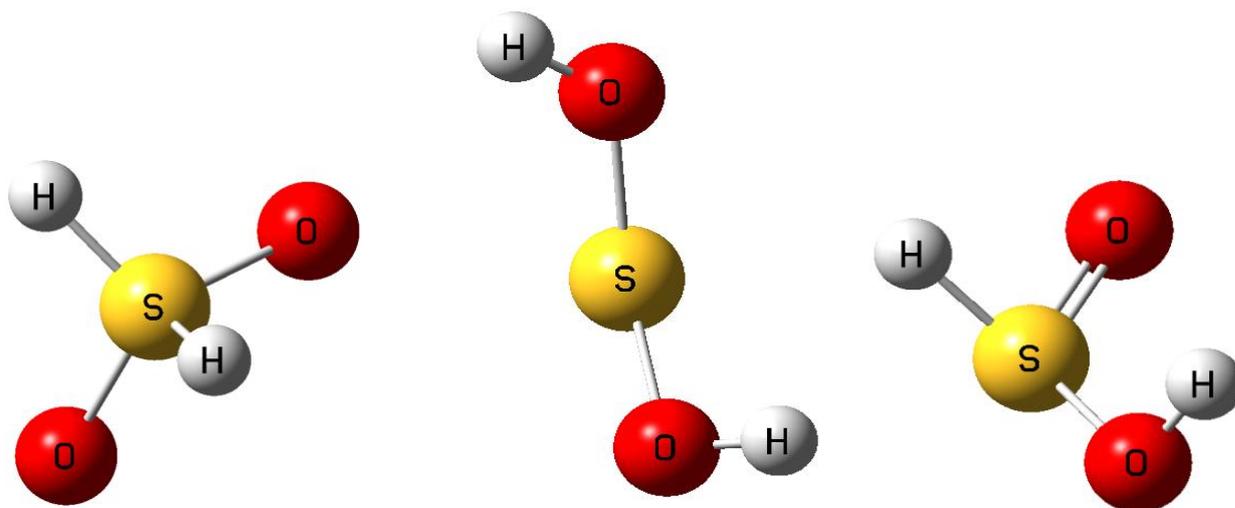


Рис. 3.1.2.2.: Соединения H_2SO_2 .

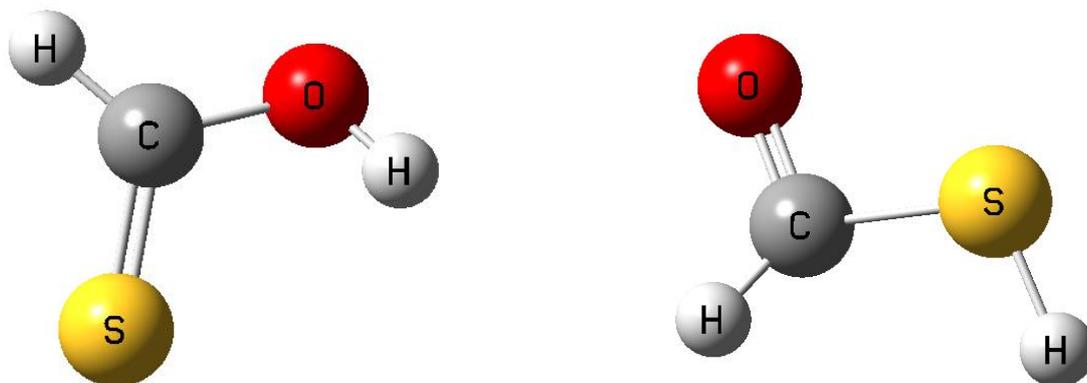


Рис. 3.1.2.3.: Соединения CSOH

Расчет, выполненный для молекулы $\text{CH}_3\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$ и её радикала $\text{CH}_3\text{-S}^{\text{II}\bullet}$, а также для $\text{HO-S}^{\text{II}}\text{-O}^\bullet$, $\text{CH}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}$ показал практически полное совпадение геометрии $\text{CH}_3\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{CH}_3\text{-S}^{\text{II}\bullet}$ и $\text{CH}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}$ с экспериментальными данными, а в $\text{HO-S}^{\text{II}}\text{-O}^\bullet$, $\text{CH}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}$ частот колебаний S и O. При этом, для каждого соединения было проведено два типа расчетов. Первый - без учета симметрии (табл. 3.1.2.1. и 3.1.2.2.), второй с наложением соответствующих ограничений. Полученные значения полной энергии и колебательных частот показали, что не все рассматриваемые соединения обладают симметрией, следующей из общих соображений. Так геометрии $\text{CH}^\bullet=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$, $\text{CH}_2=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$ относятся к точечной группе C_2 и C_s , соответственно. Попытка сохранения их структур в рамках предполагаемой симметрии приводила к появлению мнимых частот, что указывает на не возможность их существования.

Таблица 3.1.2.1:

Геометрические параметры молекул CSH_4 и их радикалов $(\text{CSH}_3)^\bullet$.
Длины связей в Å, валентные и двугранные углы в градусах.

	$\text{CH}_3\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$	$\text{CH}_3\text{-S}^{\text{II}\bullet}$	$\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$	$\text{CH}_2=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$	$\text{CH}_2=\text{S}^{\text{IV}\bullet}\text{H}$	$\text{C}^\bullet\text{H}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$
r(C-H1)	1.09	1.09	1.08	1.08	1.08	1.1
r(C-H2)	1.09	1.09	1.08	1.08	1.08	–
r(C-H3)	1.07	1.09	–	–	–	–
r(C-S4)	1.82	1.8	1.7	1.65	1.7	1.7
r(S4-H5)	1.34	–	1.34	1.39	1.34	1.39
r(S4-H6)	–	–	–	1.36	–	1.5
φ(H2-C-H1)	108.8	107.9	121.2	120.9	121.2	–
φ(H3-C-H1)	108.8	107.9	–	–	121.9	–
φ(S4-C-H1)	106.1	106.4	116.9	122.18	–	106.1
φ(H5-S4-C)	97.3	–	98.4	116	98.4	102.6
φ(H6-S4-C)	–	–	–	109	–	119.7
φ(H3-C-H1-H2)	-120.3	-120.02	–	–	–	–
φ(S4-C-H1-H2)	119.8	119.99	180.0	-155.5	180.0	–
φ(H5-S4-C-H1)	180.00	–	180.0	43.0	0.0	161.3
φ(H6-S4-C-H1)	–	–	–	-55.7	–	62.6

Таблица 3.1.2.2.:

Частоты (cm^{-1}) и полная энергия E молекул CSH_4 и их радикалов $(\text{CSH}_3)^\bullet$ в а.е.

	$\text{CH}_3\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$		$\text{CH}_3\text{-S}^{\text{II}\bullet}$		$\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$		$\text{CH}_2=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$		$\text{CH}_2=\text{S}^{\text{IV}\bullet}\text{H}$		$\text{C}^\bullet\text{H}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$	
E	-438.754		-438.108		-438.092		-438.654		-438.092		-437.978	
	A''	239.5	A''	573	A''	132	A	218	A'	132	A	443
	A'	699	A'	713	A''	351	A	262	A''	351	A	599
	A'	780	A'	861	A'	783	A	811	A'	783	A	679
	A''	974	A'	1335	A'	847	A	909	A'	847	A	804
	A'	1098	A''	1367	A'	1075	A	975	A'	1075	A	1088
	A'	1361	A'	1472	A'	1408	A	1034	A'	1408	A	1249
	A''	1476	A'	3013	A'	2684	A	1374	A'	2684	A	2194
	A'	1490	A'	3083	A'	3180	A	1412	A'	3180	A	2600
	A'	2681	A''	3106	A'	3308	A	2176	A'	3308	A	3028
	A'	3053	–	–	–	–	A	2444	–	–	–	–
	A''	3136	–	–	–	–	A	3171	–	–	–	–
	A'	3137	–	–	–	–	A	3290	–	–	–	–

Оптимизации исходных различных структур изомеров радикалов ($\text{CH}_2^\bullet\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}^\bullet$) привела к одинаковым геометрическим параметрам, полной энергии и частотами колебаний. Итоговая конфигурация отвечает соединению $\text{CH}_2^\bullet\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$ с валентностью серы II (табл. 3.1.2.1.).

Таблица 3.1.2.3.:

Геометрические параметры изомеров H_2SO_2 и их радикалов $(\text{HSO}_2)^\bullet$.

Длины связей в Å, валентные и двугранные углы в градусах.

Геометрические параметры	$\text{HOS}^{\text{II}}\text{OH}$	$\text{HOS}^{\text{II}\bullet}\text{O}^\bullet$	$\text{HS}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}$	$\text{HS}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O}^\bullet$	$\text{H}_2\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})$	$\text{H}(\text{O})\text{S}^{\text{VI}\bullet}(\text{O})$
r(S-O)	1.65	1.64	1.47	1.45	1.43	1.45
r(O-H2)	0.97	0.97	0.97	–	–	–
r(S-O1)	1.65	1.47	1.65	1.45	1.43	1.45
r(O1-H4)	0.97	–	–	–	–	–
r(S-H1)	–	–	1.38	1.38	1.36	1.38
r(S-H4)	–	–	–	–	1.36	–

Геометрические параметры	$\text{HOS}^{\text{II}}\text{OH}$	$\text{HOS}^{\text{II}}\text{O}^{\bullet}$	$\text{HS}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}$	$\text{HS}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O}^{\bullet}$	$\text{H}_2\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})$	$\text{H}(\text{O})\text{S}^{\text{VI}\bullet}(\text{O})$
$\varphi(\text{H2-O-S})$	109.1	109.6	110.5	–	–	–
$\varphi(\text{O1-S-O})$	103.6	109.	110.4	123.17	123	123.17
$\varphi(\text{H4-O1-S})$	109.1	–	–	–	–	–
$\varphi(\text{O-S-H1})$	–	–	104.47	105.3	108	105.3
$\varphi(\text{O-S-H2})$	–	–	–	–	108	–
$\varphi(\text{O1-S-O-H2})$	84.3	24.4	100.3	120.5	126.7	120.5
$\varphi(\text{H4-O1-S-O})$	84.3	–	44.9	–	126.7	–

В таблице 3.1.2.3. приведены рассчитанные нами геометрические параметры соединений H_2SO_2 и их радикалов с валентностью серы II, IV и VI. Сделанное сравнение позволяет говорить о реализации следующих изомеров сульфоксидов: $\text{HOS}^{\text{II}}\text{OH}$, $\text{HOS}^{\text{IV}}(\text{O})\text{H}$, $\text{H}(\text{O})\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{H}$. Среди возможных структур радикалов $(\text{HSO}_2)^{\bullet}$, согласно вычисленным частотам, геометрии и полной энергии, реализуется единственное соединение $(\text{O-HS}^{\text{IV}}-\text{O})^{\bullet}$. Спиновая плотность почти равномерно распределена по атомам S, O, O, с чуть большим преобладанием на сере.

Все вышесказанное относится и к радикалам $\text{HC}(\text{O})\text{S}^{\text{II}\bullet}$ и $\text{CH}(\text{S}^{\text{II}})\text{O}^{\bullet}$. Исходными молекулами для них являются таутомеры тиомуравьиной кислоты $\text{HC}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}$ (тиольная форма) и $\text{CH}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}$ (тионная форма). Расчеты показывают, что из структур $\text{HC}(\text{O})\text{S}^{\text{II}\bullet}$ и $\text{CH}(\text{S}^{\text{II}})\text{O}^{\bullet}$ возможно существование только соединения $\text{HC}(\text{O})\text{S}^{\text{II}\bullet}$ (см. табл. 3.1.2.4, 3.1.2.5.).

Как следует из таблиц 3.1.2.1.-3.1.2.2. в геометрических изомерах $\text{CH}_3-\text{S}^{\text{II}}\text{H}$ и $\text{CH}_2=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$ частоты валентных колебаний неэквивалентных длин связей C-S совпадают и равны 974 см^{-1} и 975 см^{-1} соответственно. Подобная закономерность (характеристичность) отмечена для колебаний водород связей S-H в $\text{CH}_3-\text{S}^{\text{II}}\text{H}$ 2681 см^{-1} и $\text{HC}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}$ 2680 см^{-1} (табл. 3.1.2.6.), а также для крутильных колебаний в молекулах $\text{CH}(\text{S}^{\text{IV}})\text{OH}$ 521 см^{-1} (табл. 3.1.2.6.) и $\text{HOS}^{\text{II}}\text{OH}$ 522 см^{-1} (табл. 3.1.2.4.).

Таблица 3.1.2.4.:

Частоты (см^{-1}) и полная энергия E (в а.е.) молекул H_2SO_2 и их радикалов $(\text{HSO}_2)^\bullet$.

	$\text{HOS}^{\text{II}}\text{OH}$		$\text{HS}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}$		$\text{H}_2\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})$		$\text{HOS}^{\text{II}}\text{O}^\bullet$		$\text{HS}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O}^\bullet$		$\text{HS}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})$	
E	-549.905		-549.895		-549.880		-549.298		-549.261		-549.261	
A	343	A	307	A'	492	A	94	A	460	A	460	
A	505	A	445	A''	884	A	393	A	805	A	805	
B	522	A	734	A''	998	A	759	A	979	A	979	
B	768.5	A	985	A'	1159	A	1064	A	1079	A	1079	
A	784	A	1088	A'	1181	A	1179	A	1286	A	1286	
B	1181	A	1136	A'	1312	A	3738	A	2294	A	2294	
A	1181	A	1204	A'	1391	–	–	–	–	–	–	
B	3756	A	2331	A''	2484	–	–	–	–	–	–	
A	3759	A	3732	A'	2499	–	–	–	–	–	–	

Таблица 3.1.2.5.:

Геометрические параметры изомеров CSOH_2 и их радикалов.

Длины связей в Å, валентные и двугранные углы в градусах.

	$\text{HC}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}$	$\text{HC}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\bullet$	$\text{CH}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}$	$\text{CH}(\text{S}^{\text{II}})\text{O}^\bullet$
$r(\text{C-H1})$	1.1	1.1	1.09	1.1
$r(\text{C-S})$	1.78	1.76	1.61	1.76
$r(\text{C-O})$	1.19	1.2	1.34	1.2
$r(\text{O-H4})$	–	–	0.97	–
$r(\text{S-H4})$	1.34	–	–	–
$\varphi(\text{S-C-H1})$	95.5	114.1	122.5	114.1
$\varphi(\text{O-C-S})$	122.8	121.9	123.8	121.9
$\varphi(\text{H4-O-C})$	–	–	110.4	–
$\varphi(\text{H2-C-O})$	123.6	–	–	–
$\varphi(\text{O3-C-S2-H1})$	180.00	180.00	180.00	180.00
$\varphi(\text{H4-O3-C-S2})$	180.00	–	180.00	–

Таблица 3.1.2.6.:

Частоты (см^{-1}) и полная энергия E (в а.е.) изомеров CSOH_2 и их радикалов.

	$\text{HC(O)S}^{\text{II}}\text{H}$		$\text{HC(O)S}^{\text{II}\bullet}$		$\text{CH(S}^{\text{II}}\text{)OH}$		$\text{CH(S}^{\text{II}}\text{)O}^\bullet$	
E	-512.793		-512.140		-512.783		-512.140	
	A''	380	A'	223	A'	475	A'	223
	A'	415	A'	693	A''	521	A'	693
	A'	710	A''	931	A''	921	A''	931
	A''	931	A'	1341	A'	961	A'	1341
	A'	962	A'	1701	A'	1227	A'	1701
	A'	1365	A'	2940	A'	1270	A'	2940
	A'	1782	–	–	A'	1467	–	–
	A'	2680	–	–	A'	3075	–	–
	A'	2957	–	–	A'	3765	–	–

В приведённой части главы 3 рассмотрены семь соединений серы ($\text{CH}_3\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$, $\text{HO-S}^{\text{II}}\text{-OH}$, $\text{HO-S}^{\text{IV}}\text{H(O)}$, $\text{H(O)S}^{\text{VI}}\text{(O)}$, $\text{HC(O)S}^{\text{II}}\text{H}$ и $\text{CH(S}^{\text{II}}\text{)OH}$) с различной валентностью, а также их девять радикалов. Показано, что три пары радикалов: а) $\text{H(O)S}^{\text{VI}}\text{(O)}^\bullet$ и $\text{HS}^{\text{IV}}\text{(O)O}^\bullet$, б) $\text{CH}_2^\bullet\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$ и $\text{CH}_2=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}^\bullet$, в) $\text{HC(O)S}^{\text{II}\bullet}$ и $\text{CH(S}^{\text{II}}\text{)O}^\bullet$ представляют собой структуры $(\text{O-S}^{\text{IV}}\text{H-O})^\bullet$, $\text{CH}_2^\bullet\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$ и $\text{HC(O)S}^{\text{II}\bullet}$, соответственно. В трёх других радикалах спиновая плотность локализована в бассейне одного атома ($\text{CH}_3\text{-S}^{\text{II}\bullet}$, $\text{CH}^\bullet=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$, $\text{HO-S}^{\text{II}}\text{-O}^\bullet$) и может интерпретироваться как свободная валентность.

3.1.3. Электронное строение изомеров CSOH_2 , CSH_4 , SO_2H_2 и их радикалов (CSOH^\bullet , $(\text{CSH}_3)^\bullet$, $(\text{SO}_2\text{H})^\bullet$)

Анализ распределения $\rho(M)$ внутри M позволяет определить такие электронные свойства, как заряд атома $q(\Omega)$, электронную энергию $E(\Omega)$, объём $V(\Omega)$, спиновую плотность неспаренного электрона $\sigma(\Omega)$ и др., а также характеристики химической связи. Параметры функциональных групп $q(R)$, $E(R)$ и $V(R)$ получают суммированием параметров Ω . Знание распределения парциальных (групповых) зарядов $q(R)$ позволяет предположить возможный реакционный центр молекулы, его ориентацию по отношению к реагенту (т.е. осуществить определяемый электронными эффектами заместителей «молекулярный дизайн» органических M раз-

ных классов). Электронная энергия групп $E(R)$ определяет вклад каждой R в термодинамические, а объём групп $V(R)$ в химические свойства M .

В таблице 3.1.3.1. показано разбиение 20 молекул на группы R с определением их $q(R)$ с помощью программы AIMALL. Указанные соединения представлены в виде совокупностей $R-R'$ (для части из них возможны разные представления $R-R'$).

Таблица 3.1.3.1.:

Заряды групп $q(R)$ серосодержащих молекул в а.е.

Молекула	R	$q(R)$	R	$q(R)$	R	$q(R)$
CH ₃ OH	–	–	CH ₃	0,545	OH	-0,545
H(O)COH	H(O)C	0,535	–	–	OH	-0,535
H(O)S ^{IV} OH	H(O)S ^{IV}	0,524	–	–	OH	-0,524
HO-S ^{II} -OH	–	–	S ^{II}	1,043	OH	-0,522
H(S ^{II})COH	H(S ^{II})C	0,519	–	–	OH	-0,519
HC≡S-OH	HC=	-0,463	=S ^{IV}	0,977	OH	-0,514
H(C)S ^{VI} -OH	H(C)S ^{VI}	0,462	–	–	OH	-0,462
HS ^{II} -OH	–	–	S ^{II} H	0,513	OH	-0,513
HS ^{II} -O-OH	-O-	-0,586	S ^{II} H	0,592	OH	-0,006
H(O)CSH	H(O)C	-0,076	S ^{II} H	0,076	–	–
HS ^{II} CHCS ^{II}	CHCS ^{II}	-0,101	S ^{II} H	0,101	–	–
HS ^{II} C ₂ S ^{II} H	C≡C	-0,905	S ^{II} H	0,452	–	–
CH ₃ -S ^{II} H	CH ₃	0,038	S ^{II} H	-0,038	–	–
CH ₃ S ^{IV} HO ₂	CH ₃	0,061	S ^{IV} HO ₂	-0,061	–	–
O=S ^{IV} =CH ₂	CH ₂ =	-0,401	O=S ^{IV} =	0,400	–	–
CH ₂ =S ^{IV} H ₂	CH ₂ =	-0,295	=S ^{IV} H ₂	0,295	–	–
CH≡S ^{VI} H ₃	CH	-0,388	S ^{VI} H ₃	0,388	–	–
H(O)COH	HC	1,704	O=	-1,169	OH	-0,535
H(O)S ^{IV} OH	HS ^{IV}	1,785	O=	-1,261	OH	-0,524
H ₂ S ^{VI} (O)(O)	H ₂ S ^{VI}	2,629	O=	-1,314	H ₂ S ^{VI} (O)	1,315
H(O)CSH	HC	1,058	O=	-1,135	S ^{II} H	0,076
O=S ^{IV} =CH ₂	CH ₂ =	-0,401	O=	-1,219	S ^{IV} =	1,620
CH ₂ (S ^{II} -O)	-CH ₂ -	0,564	-S ^{II} -O	-0,564	-S ^{II} -	0,329
CH(O-S ^{IV} H)	=CH-	0,195	=S ^{IV} H-O	-0,195	=S ^{IV} H-	0,765
CH≡S ^{VI} H=O	CH≡	-0,236	≡S ^{VI} H=O	0,236	≡S ^{VI} H=	1,479
CH ₂ (S ^{II} -O)	-CH ₂ -O	-0,329	-O-	-0,893	-CH ₂ -S ^{II} -	0,893
CH(O-S ^{IV} H)	=CH-O	-0,765	-O-	-0,960	-CH=S ^{IV} H	0,960
CH≡S ^{VI} H=O	–	–	O=	-1,243	CH≡S ^{VI} H	1,243

Поиск равновесных состояний радикалов (CSOH)[•] был выполнен путём поочерёдного удаления из Z-матрицы равновесных структур исходных молекул изомеров CSOH₂ атомов водорода. В таблице 3.1.3.2. показано разбиение на группы R изомеров CSOH[•] с определением их q(R).

Таблица 3.1.3.2.:

Заряд групп q(R) в CSOH[•], в а.е.

Изомер	R	q(R)	R	q(R)	R	q(R)
C≡S [•] -OH	OH	-0,442	C≡S [•]	0,442	C≡	-0,336
C [•] ≡S-OH	OH	-0,443	C [•] ≡S	0,443	C [•]	-0,403
S=C [•] -OH	OH	-0,508	S=C [•]	0,508	C [•]	0,078
S [•] -CH=O	O	-1,095	CH-S [•]	1,095	CH	1,003
SH [•] =C=O	O	-1,084	C=SH [•]	1,084	C	0,908
SH≡C-O [•]	O [•]	-1,084	C≡SH	1,084	C	0,908
SH-C [•] =O	O	-1,103	C [•] -SH	1,103	C [•]	0,951
C≡SH-O [•]	O [•]	-1,197	C≡SH	1,197	C≡	-0,178
CH≡S-O [•]	O [•]	-1,205	CH≡S	1,205	CH	-0,577
CH [•] =S=O	O	-1,205	CH [•] =S	1,205	CH [•]	-0,578
CH [•] (S-O)	O	-0,892	CH [•] -S	0,892	CH [•]	0,560
O(C [•] =SH)	O	-1,015	C [•] =SH	1,015	C [•]	0,345
C≡S [•] -OH	S [•] -OH	0,336	S [•]	0,779	–	–
C [•] ≡S-OH	S-OH	0,403	S	0,847	–	–
S=C [•] -OH	–	–	S	0,430	C [•] -OH	-0,430
S [•] -CH=O	–	–	S [•]	0,092	CH=O	-0,092
SH [•] =C=O	–	–	S [•] H	0,176	C=O	-0,176
SH≡C-O [•]	–	–	SH	0,176	C-O [•]	-0,176
SH-C [•] =O	–	–	SH	0,152	C [•] =O	-0,152
C≡SH-O [•]	SH-O [•]	0,178	SH	1,376	–	–
CH≡S-O [•]	S-O [•]	0,577	S	1,783	–	–
CH [•] =S=O	S=O	0,578	S	1,782	–	–
CH [•] (S-O)	S-O	-0,56	S	0,331	CH [•] -O	-0,331
O(C [•] =SH)	SH-O	-0,345	SH	0,671	C [•] -O	-0,671

Рассмотрение построено так, что в разных соединениях на одну и ту же выбранную R оказывают индуктивные эффекты разные R' . Поскольку в коротких M перекрывающиеся I -эффекты очень сильны, в разных M заряд формально одинаковых групп R значительно отличается [табл. 3.1.3.1. и 3.1.3.2.]. Здесь выявить «переносимость» на основе $q(R)$ не представляется возможным.

Сравнение E_{total} изомеров $CSOH_2$ (включая два циклических соединения $CH(O-SH)$ и $CH_2(S-O)$) проведено на рис. 3.1.3.1. Показано, что перегруппировка атомов с изменением валентности серы приводит к росту полной энергии.

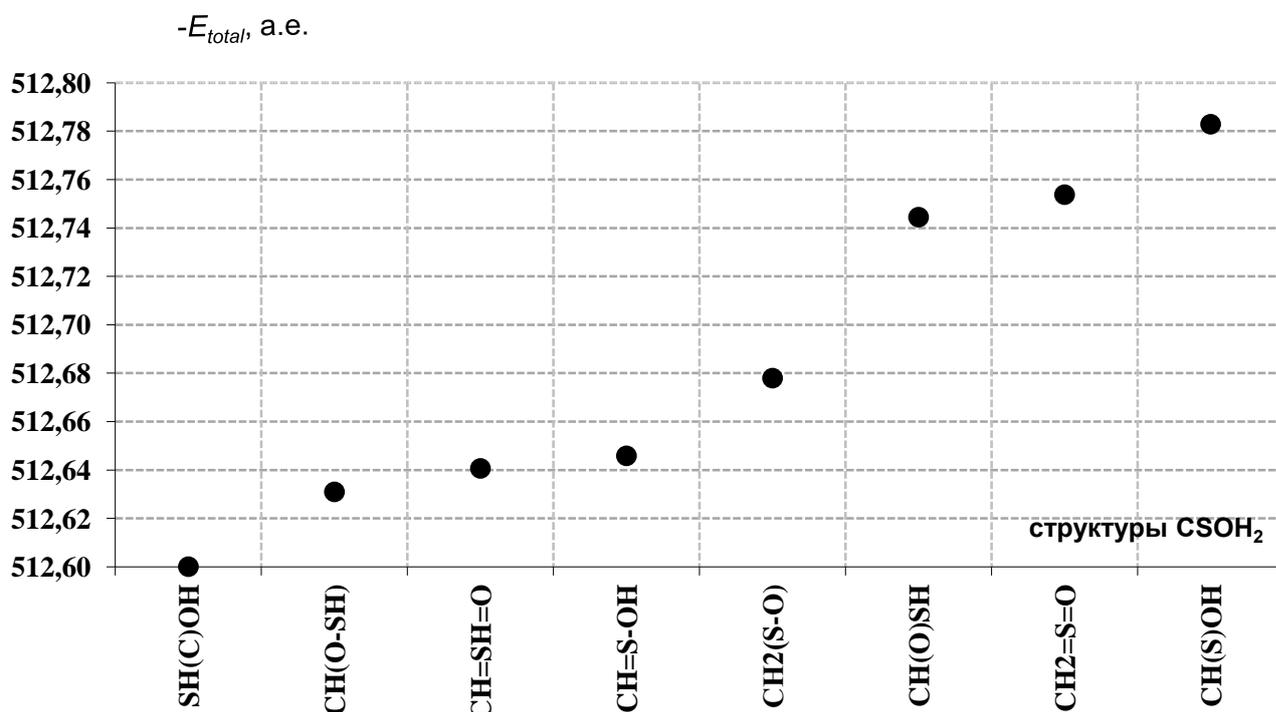


Рис. 3.1.3.1.: Распределение величин полной энергии E_{total} изомеров $CSOH_2$, в а.е.

Зависимость полной энергии группировок $(CSOH)^\bullet$ от строения изображена на рис. 3.1.3.2. Было найдено, что наименьшее значение E_{total} среди изомеров $CSOH_2$ принадлежит $S^V H(C)OH$ (-512.6001 а.е.), а наибольшее $E_{total} = -512.7829$ а.е. структуре $CH(S^{II})OH$. У радикалов наименьшей полной энергией $E_{total} = -511.9801$ а.е. обладает $C \equiv S^V H=O^\bullet$, а наибольшей - $E = -512.1479$ а.е. - изомер $S^{IV} \bullet H=C=O$. Группа C-S-O в $CSOH^\bullet$ обладает большими (по модулю) величинами значений полных энергий в сравнении с S-C-O (см. рис. 3.1.3.2.) вне зависимости от расположения атома H, т.е. $E(S-C-O) < E(C-S-O)$. Конформационный анализ радикалов $CH(O-S^\bullet)$ и $CH^\bullet(S-O)$ не выявил циклических структур.

Указанные выше соединения поливалентной серы были разбиты на стандартные фрагменты (разбиение представлено в табл. 3.1.3.1.-3.1.3.2.), в которых сильные перекрестные I -эффекты существенно изменяют электронные характеристики формально одинаковых групп (заряда $q(R)$, электронной энергии $E(R)$ и объема $V(R)$). Поэтому, в работе приведены $q(R)$, $E(R)$ и $V(R)$ только групп ОН (табл. 3.1.3.3.), SH (табл. 3.1.3.4.), СН (табл. 3.1.3.5.) и О (табл. 3.1.3.6.). Сортировка (см. табл. 3.1.3.3.-3.1.3.6.) производилась по заряду группы (от большего к меньшему).

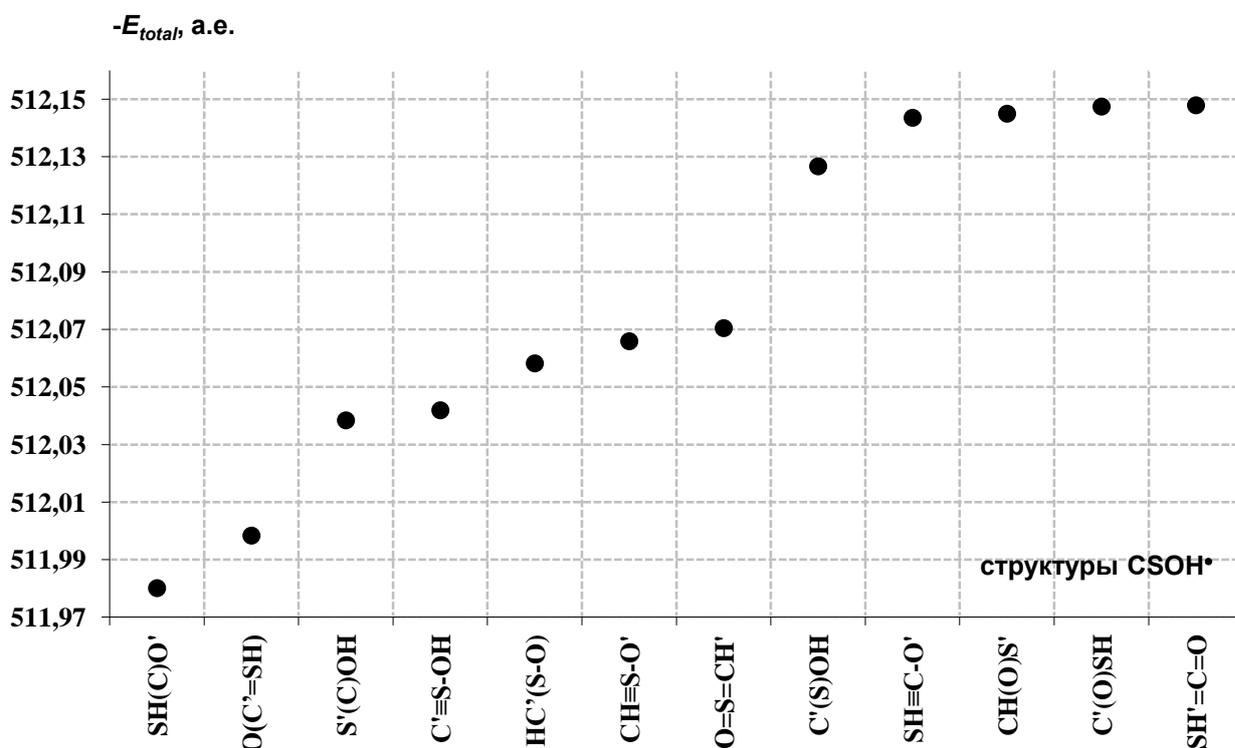


Рис. 3.1.3.2.: Распределение полной энергии изомеров $CSOH^\bullet$, в а.е.

Анализ табл. 3.1.3.3.-3.1.3.6. показал, что электронная плотность группы ОН наименее подвижна. Её объём изменяется от 21,0 Å (в перекиси тиола) до 22,6 Å (гидроксидметилендитиола), энергия от -76,130 а.е. (в радикале гидроксидтиалметинидина) до -75,693 а.е. (в радикале перекиси тиола) и заряд от -0,544 а.е. (в радикале гидроксидтиалметинидина) до -0,006 а.е. (в перекиси тиола). Таким образом, ОН в рассмотренных соединениях всегда обладает отрицательным индуктивным эффектом.

В SH-O-OH в результате сильного сдвига электронной плотности с SH в сторону эфирной связи –O- и лишь незначительного к OH, величина $q(\text{OH}) = -0,006$ а.е. (табл. 3.1.3.3.). В таком разбиении фрагменты вида OH и O-SH близки к «невозмущённым», для которых $q(R) \approx 0,000$ а.е.

В таблице 3.1.3.4. рассмотрены электронные энергии, заряды и объёмы групп SH, в которых валентность серы равна двум (S^{II}), четырем (S^{IV}) и шести (S^{VI}). Моделирование структуры радикалов ($S^{\bullet}\text{H}$) проводилось согласно классическим представлениям: путем отрыва одного атома водорода от $S^{\text{IV}}\text{H}_2$ и $S^{\text{VI}}\text{H}_2$.

Таблица 3.1.3.3.:

Электронные параметры группы OH: заряд $q(\text{OH})$, электронная энергия $E(\text{OH})$ и объем $V(\text{OH})$ в соединениях R-OH.

<i>R</i>	$V(\text{OH}), \text{Å}^3$	$E(\text{OH}), \text{а.е.}$	$q(\text{OH}), \text{а.е.}$
$S^{\bullet}\equiv C-$	21,7	-76,130	-0,544
$S^{\bullet}(O)-$	21,9	-76,024	-0,536
$HS(O)-$	21,8	-76,015	-0,524
$HO-S-$	21,8	-75,997	-0,522
$HC(S)-$	21,3	-76,105	-0,513
$HC\equiv S-$	22,0	-76,002	-0,513
$S=C^{\bullet}-$	21,3	-76,109	-0,510
$HS(C)-$	22,6	-75,948	-0,463
$C^{\bullet}\equiv S-$	22,2	-75,923	-0,453
$S^{\bullet}-O-$	21,5	-75,693	-0,011
$HS-O-$	20,9	-75,704	-0,006

Наибольший объем $V(\text{SH}) = 40,0 \text{ Å}^3$ и наименьшую величину заряда $q(\text{SH}) = -0,038$ а.е. среди всех рассмотренных соединений фрагмент HS имеет в метилтиоле $\text{CH}_3\text{-SH}$, когда валентность серы равна двум, т.е. S^{II} (табл. 3.1.3.4.). Только по отношению к CH_3 группа HS проявляет отрицательный индуктивный эффект, во всех других случаях она является донором электронной плотности. В циклическом радикале пероксидтиала $S^{\bullet}\text{H}(\text{O}-\text{O})$ (табл. 3.1.3.4.) у тиаловой группы со свободной валентностью ($-S^{\bullet}\text{H}-$) наибольшее значение $q(-S^{\bullet}\text{H}-) = 2,379$ а.е. и $E(-S^{\bullet}\text{H}-) = -397,687$ а.е., а также наименьший объем $V(-S^{\bullet}\text{H}-) = 22,0 \text{ Å}^3$. В $S^{\bullet}\text{H}(\text{O}-\text{O})$ сера проявляет валентность равную четырем (S^{IV}). Большой разброс значений q , E и V

по каждому из фрагментов SH и S[•]H (табл. 3.1.3.4.) показал сильную подверженность этих групп индуктивному воздействию кислород содержащих заместителей.

Таблица 3.1.3.4.:

Электронные параметры групп SH, с валентностью сере II, IV, VI в молекулах R-SH и радикалах R-S[•]H: заряд $q(\text{SH})$, электронная энергия $E(\text{SH})$ и объем $V(\text{SH})$.

<i>R</i>	$V(\text{SH}), \text{Å}^3$	$E(\text{SH}), \text{a.e.}$	$q(\text{SH}), \text{a.e.}$
<i>R-S^{II}H</i>			
CH ₃ -	40,0	-398,988	-0,038
HC(O)-	38,6	-399,055	0,077
-C [•] =O	37,9	-399,027	0,156
-O-O [•]	36,7	-398,905	0,445
-O-OH	36,4	-398,728	0,593
<i>R-S^{IV}•H</i>			
CH ₂ =	38,0	-398,947	0,156
=C=O	38,0	-399,020	0,176
-(O-O)	22,0	-397,687	2,379
<i>R-S^{IV}H</i>			
-(O-CH)	37,6	-398,867	0,412
-(O)-OH	25,1	-398,025	1,789
<i>R-S^{VI}H</i>			
-(C)-OH	29,1	-398,718	0,777
C≡-O [•]	25,5	-398,378	1,378
<i>R-S^{VI}•H</i>			
-(C-O)	24,4	-397,919	2,177

В таблице 3.1.3.5. представлены электронные характеристики атома кислорода в серосодержащих молекулах и радикалах - в составе эфирной (-O-) и кратной (=O) связи, а также вида (O[•]).

Заряд $q(=O)$ изменяется от -1,305 а.е. в H₂S(O)(O) до -1,021 а.е. у CH≡SH=O; в циклических структурах заряд группы -O- изменяется от -0,893 а.е. в H₂C(S-O) до -0,278 а.е., у цикла H[•]S(C-O); $q(O^{\bullet})$ от -1,200 а.е. на SH(C)-O[•] до -0,149 а.е. в перекиси тиола SH-O-O[•] (табл. 3.1.3.5.).

Таблица 3.1.3.5.:

Электронные параметры групп –O-, =O и O[•]: заряд $q(O)$, электронная энергия $E(O)$ и объем $V(O)$. Знаками (--) показано расположение =O в структуре.

Соединения R	$V(O), \text{Å}^3$	$E(O), \text{а.е.}$	$q(O), \text{а.е.}$
=O			
$H_2S(--)(--)$	20,6	-75,881	-1,305
$HS(--)OH$	20,8	-75,794	-1,261
$HS^{\bullet}(--)(--)$	20,3	-75,790	-1,188
$^{\bullet}S(--)OH$	20,4	-75,732	-1,165
$HC(--)SH$	20,2	-75,844	-1,135
$HC(--)S^{\bullet}$	20,2	-75,779	-1,095
$HS-C^{\bullet}=\text{O}$	19,9	-75,865	-1,091
$HS^{\bullet}=\text{C}=\text{O}$	19,9	-75,849	-1,084
$^{\bullet}S(CH)=\text{O}$	15,8	-75,783	-1,039
$HS(CH)=\text{O}$	15,6	-75,715	-1,021
-O-			
$H_2C(S-)$	16,6	-75,543	-0,893
$HC^{\bullet}(S-)$	16,7	-75,592	-0,888
$H_2S(-O)$	15,8	-75,527	-0,735
$HO- -S^{\bullet}$	14,7	-75,386	-0,634
$HS- -OH$	14,7	-75,323	-0,585
$H_2S(O-)$	18,2	-75,199	-0,484
$HS^{\bullet}(C-)$	19,7	-75,013	-0,278
-O[•]			
$SH(C)-$	20,6	-75,748	-1,200
$HS\equiv C-$	19,9	-75,849	-1,084
$HC\equiv S-$	20,8	-75,422	-1,049
$HS-O-$	17,9	-75,090	-0,149

Согласно таблице 3.1.3.5. наибольшее значение электронной энергии $E(O) = -75,013$ а.е. наблюдается у O в циклическом радикале $S^{\bullet}H(C-O)$, наименьшее $E(O) = -75,881$ а.е. у кислорода, связанных двойной связью с серой в $H_2S(O)(O)$. Исходя из данных по $V(O)$ этой же таблицы, наибольшая величина объема кислорода, равная $20,8 \text{Å}^3$ наблюдается в соединениях $CHS-O^{\bullet}$ и $HS(O)-OH$, а самая маленькая принадлежит O в составе перекиси тиола ($HS-O-OH$) и ее тиолового радикала ($S^{\bullet}-O-OH$).

В таблице 3.1.3.6. представлены электронные свойства СН группы, входящей в состав серосодержащих молекул и радикалов. Рассматривается фрагмент с тройной кратной связью $\equiv\text{CH}$, с двойной $-\text{CH}=\text{}$ и со свободной валентностью (C^\bulletH).

Таблица 3.1.3.6.:

Электронные параметры фрагментов $\equiv\text{CH}$, $-\text{CH}=\text{}$ и C^\bulletH : заряд $q(\text{CH})$, электронная энергия $E(\text{CH})$ и объем $V(\text{CH})$.

<i>R</i>	$V(\text{CH}), \text{Å}^3$	$E(\text{CH}), \text{a.e.}$	$q(\text{CH}), \text{a.e.}$
$\equiv\text{CH}$			
$\equiv\text{S}-\text{O}^\bullet$	28,0	-38,832	-0,578
$\equiv\text{S}-\text{OH}$	28,2	-38,668	-0,465
$\equiv\text{S}^\bullet\text{H}_2$	30,3	-38,476	-0,307
CH			
$\text{HS}(\text{O}-)$	25,2	-38,027	0,606
$\text{S}^\bullet(\text{O}-)$	21,9	-37,914	0,907
$\text{O}=\text{-S}^\bullet$	16,0	-37,909	1,006
$\text{O}=\text{-SH}$	15,9	-37,846	1,060
C^\bulletH			
$=\text{SH}_2$	30,5	-38,486	-0,314
$-(\text{S}-\text{O})$	20,3	-38,154	0,561

Наличие четырех и шестивалентной серы в соединениях $\text{CH}\equiv\text{S}-\text{O}^\bullet$, $\text{CH}\equiv\text{S}-\text{OH}$, $\text{C}^\bullet\text{H}=\text{SH}_2$ и $\text{CH}\equiv\text{S}^\bullet\text{H}_2$ сопутствует отрицательной величине заряда СН (табл. 3.1.3.6.). Включение кислорода в структуры $\text{O}=\text{CH}-\text{S}^\bullet$, $\text{O}=\text{CH}-\text{SH}$, $\text{HS}(\text{O}-\text{CH})$, $\text{S}^\bullet(\text{O}-\text{CH})$ и $\text{C}^\bullet\text{H}(\text{S}-\text{O})$ приводит к «перетеканию» электронной плотности с СН на О, вследствие чего $q(\text{CH})$ становится положительным (табл. 3.1.3.6.). Достаточно большая подвижность $\rho(\text{CH})$ приводит в рассмотренных соединениях к большому разбросу в объеме группы ($\Delta V(\text{CH}) = 14,6 \text{ Å}^3$, т.е. от $15,9 \text{ Å}^3$ в $\text{O}=\text{CH}-\text{SH}$ до $30,5 \text{ Å}^3$ для $\text{C}^\bullet\text{H}=\text{SH}_2$), а также энергий E ($\Delta E = 0,986 \text{ a.e.}$, от $-37,846 \text{ a.e.}$ до $-38,832 \text{ a.e.}$).

3.2. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ И РАДИКАЛОВ

Классическая химия представляет экстенсивные свойства любых макромолекул и органических соединений как совокупность свойств составляющих их функциональных групп. Методы квантовой химии позволяют вычислить эти свойства через распределение их электронной плотности. Исходя из формализма QТАИМ, любое соединение также можно разделить на фрагменты, свойства которых определяются отнесённой к ним $\rho_R(r)$. Из сопоставления их зарядов $q(R)$ находится сравнение относящейся к ним электроотрицательности χ . Данные по χ позволяют определить направление и дальность невалентных взаимодействий (таких как индуктивные эффекты). Для радикалов радикальный центр молекулы определяется путем локализации электронной спиновой плотности (σ).

Расчёты были проведены для рядов молекул и радикалов, содержащих в своем составе поливалентную серу или серу и кислород. Изменение электронных параметров серосодержащих групп было прослежено по всем соединениям каждого гомологического ряда до гомологов с 10 атомами С (включая углерод, входящий в состав серосодержащего фрагмента). Для определения электронных свойств групп были взяты ряды молекул и радикалов, в которых все атомы углерода углеводородной цепи находятся в одной плоскости. Найденные потенциальные кривые внутреннего вращения соединений (п. 3.3) позволили определить энергетически более выгодные конформации.

3.2.1. Индуктивное влияние различных серосодержащих групп на заряды фрагментов углеводородных цепей в молекулах и радикалах: $n\text{-Alk}(\text{-CSO})\text{H}$, $n\text{-Alk-CSH}_3$, $n\text{-Alk-SO}_2\text{H}$, $\text{SH}(\text{-CH}_2)_n\text{-SH}$, $n\text{-Alk}(\text{-CSO})^\bullet$, $n\text{-Alk}(\text{-CSH}_2)^\bullet$, $n\text{-Alk}(\text{-CH-CSOH})^\bullet$ и $n\text{-Alk}(\text{-SO}_2)^\bullet$

Влияние серосодержащих фрагментов на заряд групп в изомерах $n\text{-Alk-CSOH}$

Заряды функциональных групп $q(R)$, полученные в рамках QТАИМ, для изомеров ряда $\text{CH}_3(\text{-CH}_2)_n\text{-CSOH}$, где $0 \leq n \leq 8$, сведены в таблицу 3.2.1.1. Величины $q(R)$ показывают, что с увеличением длины углеводородной цепи наименьшее изменение заряда групп $\Delta q(R)$ наблюдается на серосодержащих фрагментах

CSOH (от $\Delta q(-C(S^{II})-OH) = 0,015$ а.е. до $\Delta q(-S^{VI}(O)-CH)=0,045$ а.е. (табл. 3.2.1.1.)).
 Для $\Delta q(CH_3-)$ отмечена вариация значений от 0,130 а.е. до 0,160 а.е. (табл. 3.2.1.1.).

Таблица 3.2.1.1.:

Заряд групп $q(R)$ в изомерах $CH_3-(CH_2)_n-R$, где $R = CSOH$ и $0 \leq n \leq 8$, в а.е.

молекула	CH ₃	CH ₂	R							
<i>CH₃-(CH₂)_n-C(O)S^{II}H</i>										
CH ₃ R	0,126	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,127
C ₂ H ₅ R	0,068	0,079	-	-	-	-	-	-	-	-0,147
C ₃ H ₇ R	0,002	0,083	-	-	-	-	-	-	0,065	-0,150
C ₄ H ₉ R	0,001	0,016	-	-	-	-	-	0,067	0,065	-0,150
C ₅ H ₁₁ R	-0,009	0,026	-	-	-	-	0,002	0,066	0,065	-0,151
C ₆ H ₁₃ R	-0,008	0,016	-	-	-	0,0101	0,002	0,067	0,065	-0,150
C ₇ H ₁₅ R	-0,011	0,018	-	-	0,001	0,010	0,002	0,067	0,066	-0,150
C ₈ H ₁₇ R	-0,012	0,016	-	0,004	0,000	0,011	0,001	0,067	0,065	-0,151
C ₉ H ₁₉ R	-0,014	0,016	0,001	0,003	0,001	0,011	0,001	0,067	0,065	-0,151
<i>CH₃-(CH₂)_n-C(S^{II})OH</i>										
CH ₃ R	0,122	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,122
C ₂ H ₅ R	0,067	0,066	-	-	-	-	-	-	-	-0,133
C ₃ H ₇ R	-0,002	0,086	-	-	-	-	-	-	0,052	-0,136
C ₄ H ₉ R	0,003	0,013	-	-	-	-	-	0,070	0,052	-0,136
C ₅ H ₁₁ R	-0,009	0,028	-	-	-	-	-0,002	0,069	0,052	-0,137
C ₆ H ₁₃ R	-0,009	0,015	-	-	-	0,013	-0,003	0,070	0,052	-0,137
C ₇ H ₁₅ R	-0,012	0,019	-	-	0,001	0,012	-0,002	0,070	0,052	-0,137
C ₈ H ₁₇ R	-0,012	0,015	-	0,004	0,000	0,013	-0,003	0,070	0,052	-0,137
C ₉ H ₁₉ R	-0,014	0,016	0,000	0,003	0,000	0,012	-0,003	0,069	0,052	-0,137
<i>CH₃-(CH₂)_n-C≡S^{IV}-OH</i>										
CH ₃ R	0,134	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,133
C ₂ H ₅ R	0,008	0,155	-	-	-	-	-	-	-	-0,165
C ₃ H ₇ R	-0,001	0,027	-	-	-	-	-	-	0,140	-0,167
C ₄ H ₉ R	-0,002	0,017	-	-	-	-	-	0,012	0,140	-0,168
C ₅ H ₁₁ R	-0,008	0,021	-	-	-	-	0,003	0,012	0,140	-0,168
C ₆ H ₁₃ R	-0,010	0,016	-	-	-	0,007	0,003	0,012	0,140	-0,168
C ₇ H ₁₅ R	-0,012	0,016	-	-	0,002	0,007	0,003	0,012	0,140	-0,168
C ₈ H ₁₇ R	-0,013	0,016	-	0,003	0,002	0,007	0,003	0,012	0,140	-0,168
C ₉ H ₁₉ R	-0,014	0,016	0,002	0,002	0,003	0,006	0,003	0,012	0,140	-0,168

молекула	CH ₃	CH ₂	R							
$CH_3-(CH_2)_n-CH=S^{IV}=O$										
CH ₃ R	0,128	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,129
C ₂ H ₅ R	0,038	0,112	-	-	-	-	-	-	-	-0,150
C ₃ H ₇ R	0,009	0,045	-	-	-	-	-	-	0,097	-0,152
C ₄ H ₉ R	0,003	0,023	-	-	-	-	-	0,030	0,097	-0,153
C ₅ H ₁₁ R	-0,006	0,024	-	-	-	-	0,008	0,030	0,097	-0,154
C ₆ H ₁₃ R	-0,007	0,018	-	-	-	0,009	0,008	0,030	0,097	-0,153
C ₇ H ₁₅ R	-0,011	0,019	-	-	0,003	0,008	0,009	0,030	0,097	-0,154
C ₈ H ₁₇ R	-0,012	0,016	-	0,003	0,002	0,008	0,008	0,030	0,097	-0,154
C ₉ H ₁₉ R	-0,013	0,017	0,002	0,003	0,003	0,009	0,009	0,030	0,097	-0,155
$CH_3-(CH_2)_n-C\equiv S^{VI}H=O$										
CH ₃ R	0,148	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,148
C ₂ H ₅ R	0,053	0,108	-	-	-	-	-	-	-	-0,162
C ₃ H ₇ R	0,003	0,067	-	-	-	-	-	-	0,095	-0,165
C ₄ H ₉ R	0,001	0,019	-	-	-	-	-	0,052	0,093	-0,165
C ₅ H ₁₁ R	-0,008	0,024	-	-	-	-	0,004	0,051	0,094	-0,165
C ₆ H ₁₃ R	-0,009	0,017	-	-	-	0,009	0,004	0,052	0,093	-0,166
C ₇ H ₁₅ R	-0,012	0,018	-	-	0,002	0,009	0,004	0,051	0,093	-0,166
C ₈ H ₁₇ R	-0,012	0,016	-	0,003	0,001	0,009	0,004	0,051	0,093	-0,166
C ₉ H ₁₉ R	-0,012	0,016	0,000	0,003	0,001	0,009	0,004	0,051	0,093	-0,166
$CH_3-(CH_2)_n-S^{VI}(O)CH$										
CH ₃ R	0,117	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,117
C ₂ H ₅ R	0,111	-	-	-	-	-	-	-	0,045	-0,156
C ₃ H ₇ R	0,029	-	-	-	-	-	-	0,103	0,028	-0,160
C ₄ H ₉ R	0,016	0,031	-	-	-	-	-	0,087	0,027	-0,161
C ₅ H ₁₁ R	0,001	0,032	-	-	-	-	0,016	0,086	0,027	-0,162
C ₆ H ₁₃ R	-0,003	0,020	-	-	-	0,017	0,015	0,086	0,027	-0,162
C ₇ H ₁₅ R	-0,008	0,021	-	-	0,005	0,016	0,015	0,086	0,027	-0,163
C ₈ H ₁₇ R	-0,010	0,017	-	0,006	0,005	0,017	0,015	0,086	0,027	-0,163
C ₉ H ₁₉ R	-0,012	0,017	0,002	0,005	0,005	0,016	0,015	0,086	0,027	-0,163

В ходе сравнения полученных величин было зафиксировано небольшое для $CH_3-(CH_2)_n-C(O)S^{II}H$ и значительное в $CH_3-(CH_2)_n-C(S^{II})OH$ и $CH_3-(CH_2)_n-S^{VI}(O)CH$ уменьшение заряда на первой CH_2 группе от $CSOH$ по сравнению со

второй. Возможно, это вызвано «перетеканием» $\rho_R(r)$ от соседней CH_2 к фрагменту CSOH . В остальных случаях (когда концевой участок молекулы представлен группой $\text{C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$, $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$ и $\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}$) (табл. 3.2.1.1.) на первой CH_2 от CSOH наблюдается наибольшее значение $q(R)$.

Исходя из данных (табл. 3.2.1.1.), наиболее электроотрицательными группами (стягивающими на себя электронную плотность с ближайших CH_2) являются фрагменты с общей формулой (CSOH) . Так индуктивному влиянию или I -эффекту CSOH в гомологических рядах $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-C(O)S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-C(S}^{\text{II}})\text{OH}$ и $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$ подвержены две, а в $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}$ $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}$ четыре CH_2 . От CH_3 I -эффект распространяется на одну соседнюю CH_2 .

Изомерные фрагменты CSOH обладают наименьшей величиной заряда в всех изученных гомологических рядах (табл. 3.2.1.1.), а CH_2 наибольшей, поэтому соотношение электроотрицательностей групп $\chi(R)$ будет выглядеть следующим образом:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{C(O)S}^{\text{II}}\text{H}); \quad (3.2.1.1)$$

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{C(S}^{\text{II}})\text{OH}); \quad (3.2.1.2)$$

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}); \quad (3.2.1.3)$$

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}); \quad (3.2.1.4)$$

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}); \quad (3.2.1.5)$$

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}), \quad (3.2.1.6)$$

или без детализации строения:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CSOH}). \quad (3.2.1.7)$$

Таким образом, найденное различие в $q(\text{CSOH})$ в разных изомерах обусловлено порядком расположения атомов в серосодержащем фрагменте.

В изомерах $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-CSOH}$, где $4 \leq n \leq 8$, за исключением ряда $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$, в четырёх «возмущенных» группах CH_2 , считая от концевого участка CSOH , найдено незначительное увеличение $q(R)$ четвертой от CSOH группе CH_2 . Это явление можно рассматривать как проявление стерического воздействия фрагмента CSOH , поскольку уменьшение I -эффекта, действующего

вдоль углеводородной цепи, носит экспоненциальный характер и затухает уже к предыдущей группе.

Влияние серосодержащих фрагментов на заряд групп в изомерах *n*-Alk-SO₂H

Данные по $q(R)$ для молекул гомологических рядов $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_2\text{H}$, где $0 \leq n \leq 9$, отражены в таблицах 3.2.1.2.-3.2.1.3. Анализ распределения $\rho(r)$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{OH}$ при $n \geq 1$ показал наличие в них внутримолекулярной водородной связи. Водородная связь образуется на участке $-\text{C}(\overset{\text{H}}{\text{H}})\text{H}-\text{CH}_2\text{OS}^{\text{II}}\overset{\text{H}}{\text{O}}\text{H}$ (между атомом водорода Н9 второй по счету от $\text{OS}^{\text{II}}\text{OH}$ группы CH_2 (CH_3 в $\text{C}_2\text{H}_5-\text{SO}_2\text{H}$) и кислородом О2 гидроксильного остатка сульфоксильной кислоты (см. Рис. 3.2.1.1). Она стабилизирует конформацию фрагмента $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}^{\text{II}}\text{OH}$, превращая его в шестичленный цикл $\text{CH}(\overset{\text{H}}{\text{H}})\text{CH}_2\text{OS}^{\text{II}}\overset{\text{H}}{\text{O}}\text{H}$ (рис. 3.2.1.1.). При этом, начиная с $n \geq 3$, изменения $q(R)$ атомов цикла находятся в пределах погрешности расчета и ими можно пренебречь.

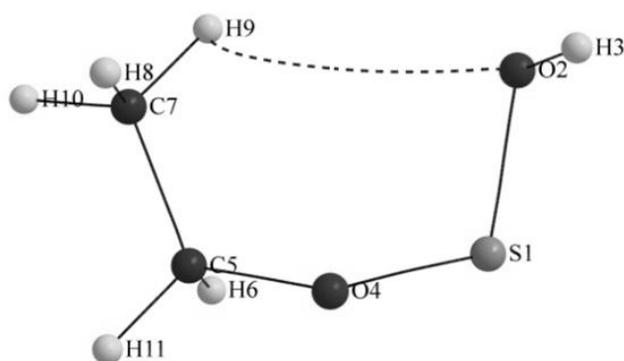


Рисунок 3.2.1.1.:

Внутримолекулярная водородная связь между атомами Н9 и О2 в $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OS}^{\text{II}}\text{OH}$ (пунктирная линия).

Исходя из распределения $q(R)$, индуктивное действие фрагмента $-\text{CH}(\overset{\text{H}}{\text{H}})\text{CH}_2\text{OS}^{\text{II}}\overset{\text{H}}{\text{O}}\text{H}$ на всю остальную часть углеводородной цепи ощущается на двух ближайших к нему CH_2 (табл. 3.2.1.3.). В $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{OS}^{\text{II}}\text{OH}$ при $1 \leq n \leq 9$ наибольшее изменение заряда (вплоть до изменения знака) отмечается у $q(\text{CH}_3)$ от 0.555 а.е. до -0.013 а.е. Весь циклический фрагмент $\text{CH}(\overset{\text{H}}{\text{H}})\text{CH}_2\text{OS}^{\text{II}}\overset{\text{H}}{\text{O}}\text{H}$ имеет отрицательный заряд -0.021 а.е.. Полученные величины $q(R)$ в $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{OS}^{\text{II}}\text{OH}$, где $0 \leq n \leq 9$ (табл. 3.2.1.3.), дают возможность выделить в этом фрагменте группу $\text{OS}^{\text{II}}\text{OH}$, заряд которой менее остальных подвержен изменению с увеличением длины углеводородной цепи ($\Delta q(\text{OS}^{\text{II}}\text{OH}) = 0,015$ а.е.). Кроме того, согласно фор-

мализму *QTAIM*, фрагмент $OS^{II}OH$ был дополнительно разбит на «топологические» группы и атомы: OH, S-OH, O, O-S (табл. 3.2.1.2.). Это позволило проанализировать распределение электронной плотности внутри серосодержащего участка $\rho_R(r)$.

Таблица 3.2.1.2.:

Распределение заряда по «топологическим» группам $q(R)$ участка $O-S^{II}-OH$ в молекулах $CH_3-(CH_2)_n-O-S^{II}-OH$, где $0 \leq n \leq 8$, в а.е.

n	-S-	-OH	-O-	-S-OH	-O-S-
0	1,067	-0,53	-1,092	0,537	-0,025
1	1,066	-0,531	-1,095	0,534	-0,029
2	1,082	-0,541	-1,111	0,542	-0,029
3-8	1,082	-0,541	-1,110	0,541	-0,029

Наличие внутримолекулярной водородной связи и образование циклической структуры приводят к стабилизации $q(R)$ всех групп внутри $CH(N)CH_2OS^{II}OH$ (табл. 3.2.1.3.), при этом наблюдается смещение $\rho_R(r)$ от CH_2 и S к OH и O. Наименьшее изменение параметров с увеличением n происходило у группы O-S, ее заряд уменьшился всего на 0.004 а.е. и для стандартной O-S может быть принят как -0.029 а.е. В ходе сравнения данных $q(R)$ (табл. 3.2.1.3.) было зафиксировано, начиная с $CH_3-(CH_2)_4-O-S^{II}OH$ и далее в ряду, небольшое увеличение величины заряда на четвертой от участка SO_2H группе CH_2 по сравнению с соседними метиленами.

Таблица 3.2.1.3.:

Заряд групп $q(R)$ в рядах молекул $CH_3-(CH_2)_n-R$, где $R = SO_2H$, где $0 \leq n \leq 9$, в а.е.

n	CH_3	CH_2	R									
$CH_3-(CH_2)_n-O-S^{II}-OH$												
0	0,555	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,555
1	0,054	0,507	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,561
2	0,004	0,067	-	-	-	-	-	-	-	0,499	-	-0,570
3	0,001	0,019	-	-	-	-	-	-	0,052	0,497	-	-0,569
4	-0,009	0,026	-	-	-	-	-	0,004	0,051	0,497	-	-0,570
5	-0,011	0,017	-	-	-	-	0,011	0,003	0,052	0,497	-	-0,570
6	-0,013	0,017	-	-	-	0,002	0,010	0,004	0,052	0,497	-	-0,570
7	-0,013	0,016	-	-	0,002	0,002	0,011	0,004	0,052	0,497	-	-0,570
8	-0,014	0,016	-	0,001	0,002	0,002	0,011	0,004	0,052	0,497	-	-0,570
9	-0,014	0,016	0,001	0,001	0,002	0,002	0,011	0,004	0,052	0,497	-	-0,570

n	CH ₃	CH ₂	R								
<i>CH₃-(CH₂)_n-S^{IV}(O)OH</i>											
0	0,033	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,033
1	0,067	-0,003	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,063
2	0,017	0,068	-	-	-	-	-	-	-	-0,020	-0,065
3	0,002	0,032	-	-	-	-	-	-	0,052	-0,021	-0,065
4	-0,005	0,023	-	-	-	-	-	0,016	0,051	-0,021	-0,066
5	-0,009	0,020	-	-	-	-	0,008	0,016	0,052	-0,020	-0,066
6	-0,010	0,017	-	-	-	0,005	0,008	0,016	0,052	-0,020	-0,067
7	-0,012	0,017	-	-	0,003	0,004	0,008	0,016	0,052	-0,020	-0,067
8	-0,013	0,016	-	0,002	0,002	0,005	0,008	0,016	0,051	-0,020	-0,067
9	-0,014	0,016	0,002	0,002	0,003	0,005	0,008	0,016	0,051	-0,020	-0,067
<i>CH₃-(CH₂)_n-S^{VI}(O)(O)H</i>											
0	0,058	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,058
1	0,091	0,005	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,096
2	0,029	0,082	-	-	-	-	-	-	-	-0,011	-0,099
3	0,012	0,035	-	-	-	-	-	-	0,066	-0,012	-0,100
4	0,000	0,029	-	-	-	-	-	0,020	0,064	-0,012	-0,101
5	-0,004	0,02	-	-	-	-	0,013	0,019	0,064	-0,012	-0,101
6	-0,008	0,019	-	-	-	0,005	0,012	0,019	0,065	-0,012	-0,101
7	-0,010	0,017	-	-	0,005	0,005	0,013	0,018	0,065	-0,012	-0,101
8	-0,012	0,017	-	0,003	0,004	0,006	0,013	0,019	0,064	-0,012	-0,102
9	-0,013	0,016	0,002	0,002	0,005	0,005	0,013	0,019	0,065	-0,012	-0,101

Наиболее электроотрицательной группой в гомологических рядах $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-R}$, где $R = \text{SO}_2\text{H}$ (табл. 3.2.1.3.) является $\text{OS}^{\text{II}}\text{OH}$. Этот серосодержащий фрагмент стягивает на себя электронную плотность с ближайших четырех групп CH_2 . В гомологическом ряду простых эфиров сульфоксиловой кислоты $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-OS}^{\text{II}}\text{OH}$ наименьшая величина $q(R)$ наблюдалась на $\text{OS}^{\text{II}}\text{OH}$ (где $q(\text{OS}^{\text{II}}\text{OH}) = -0,570$ а.е.) при $2 \leq n \leq 8$.

На основании величин $q(R)$, в молекулах ряда сульфоновых кислот $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}$, где $0 \leq n \leq 9$ (табл. 3.2.1.3.) была выделена группа $\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}$, при этом, с увеличением углеводородной цепи её заряд меняется меньше всего ($\Delta q(\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}) = 0,034$ а.е.). Более широкий диапазон изменений значений $q(R)$ наблюдается на группах CH_3 и CH_2 ($\Delta q(\text{CH}_3\text{-}) = 0,081$ и $\Delta q(\text{CH}_2) = 0,092$ а.е.). При

сравнении $q(R)$ (табл. 3.2.1.3.) была отмечена «уникальность» $q(R)$ "возмущенных" групп CH_2 (первая CH_2 относительно участка - $\text{S}(\text{O})^{\text{IV}}\text{OH}$). Отрицательная величина заряда на этой CH_2 в молекулах вызвана «перетеканием» $\rho_R(r)$ от соседнего атома $-\text{S}^{\text{IV}}$ - и увеличением $\rho_R(r)$ в области кратной связи группировки - $\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}$. Наиболее электроотрицательной группой в ряду сульфоновых кислот $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}$ (табл. 3.2.1.3.) является группа $\text{S}(\text{O})^{\text{IV}}\text{OH}$, она стягивает на себя электронную плотность с ближайших четырех групп CH_2 .

Исходя из $q(R)$, в молекулах ряда алкилсульфонгидридов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}$, где $0 \leq n \leq 9$ (табл. 3.2.1.3.), наименьшей величиной обладает заряда группа $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}$. При этом, изменение составляет $\Delta q(\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}) = 0,044$ а.е. Тогда как для $\Delta q(\text{CH}_3) = 0,104$ а.е. и $\Delta q(\text{CH}_2) = 0,094$ а.е. Отток $\rho_R(r)$ от атома серы и увеличением $\rho_R(r)$ дает отрицательный заряд на первой от $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}$ группе CH_2 .

Группа SO_2H является наиболее электроотрицательной в гомологических рядах $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{SO}_2\text{H}$ (табл. 3.2.1.3.), она стягивает на себя электронную плотность с ближайших двух в $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{OH}$, и с четырех групп CH_2 в $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}$ и $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}$. В молекулах $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_2\text{H}$, где $2 \leq n \leq 9$, заряд концевых участков SO_2H постоянен (наличие двух CH_2 приводит к отсутствию I -эффекта со стороны CH_3) и изменяется только в пределах расчётной погрешности. Различие в их $q(R)$ для разных изомеров (табл. 3.2.1.3.) обусловлено подверженностью электронной плотности первого атома $\rho(\Omega)$ данной функциональной группы от CH цепи близким (перекрывающимся) воздействиям соседних атомов от SO_2H .

Соотношение $\chi(R)$ для изомеров $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{SO}_2\text{H}$, где $2 \leq n \leq 10$ выглядит следующим образом:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{OS}^{\text{II}}\text{OH}), \quad (3.2.1.8.);$$

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}), \quad (3.2.1.9.);$$

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}), \quad (3.2.1.10.);$$

и в общем случае есть:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{SO}_2\text{H}). \quad (3.2.1.11.)$$

**Влияние различных серосодержащих фрагментов на заряд
групп в изомерах n -Alk-CSH₃.**

Заряды функциональных групп $q(R)$ в молекулах гомологических рядов $C_nH_{2n+1}-CSH_3$, где $0 \leq n \leq 9$, отражены в таблице 3.2.1.4. Данные $q(R)$ по CH_3- $(CH_2)_n-S^{II}H$, где $0 \leq n \leq 9$ (табл. 3.2.1.4.), показывают, что с увеличением углеводородной цепи наименьшее изменение заряда групп $\Delta q(R)$ наблюдается у $S^{II}H$ ($\Delta q(S^{II}H) = 0,031$ а.е.). Сравнение $q(S^{II}H)$ показало её большую электроотрицательность по отношению к другим группам, так I -эффект $S^{II}H$ распространяется на четыре CH_2 .

Таблица 3.2.1.4.:

Заряд групп в молекулах $CH_3-(CH_2)_n-R$, в а.е.

n	CH_3	CH_2	$R = S^{II}H$									
$CH_3-(CH_2)_n-S^{II}H$												
0	0,030	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,030
1	0,048	0,010	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,058
2	0,006	0,059	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,006	-0,059
3	-0,001	0,023	-	-	-	-	-	-	-	0,044	-0,006	-0,059
4	-0,009	0,023	-	-	-	-	-	0,009	0,043	0,043	-0,006	-0,060
5	-0,010	0,017	-	-	-	-	0,008	0,008	0,043	0,043	-0,006	-0,060
6	-0,013	0,017	-	-	-	0,002	0,008	0,008	0,043	0,043	-0,006	-0,060
7	-0,013	0,016	-	-	0,003	0,002	0,008	0,008	0,043	0,043	-0,006	-0,061
8	-0,014	0,016	-	0,001	0,002	0,002	0,008	0,008	0,043	0,043	-0,006	-0,061
9	-0,014	0,015	0,001	0,001	0,003	0,002	0,008	0,008	0,043	0,043	-0,006	-0,061
$C_nH_{2n+1}-CH=S^{IV}H_2$											CH	SH_2
1	0,027	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,298	0,272
2	-0,014	0,053	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,305	0,266
3	-0,019	0,019	-	-	-	-	-	-	-	0,039	-0,304	0,265
4	-0,017	0,013	-	-	-	-	-	0,005	0,039	0,039	-0,303	0,264
5	-0,017	0,015	-	-	-	-	-0,001	0,004	0,039	0,039	-0,303	0,263
6	-0,017	0,014	-	-	-	0,000	-0,002	0,005	0,039	0,039	-0,303	0,263
7	-0,017	0,015	-	-	0,000	0,000	-0,001	0,005	0,039	0,039	-0,303	0,263
8	-0,016	0,015	-	0,000	-0,001	0,000	-0,002	0,005	0,039	0,039	-0,303	0,263
9	-0,016	0,015	0,000	-0,001	0,000	0,000	-0,002	0,005	0,039	0,039	-0,303	0,263

Сравнение полученных величин $q(R)$ в $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{S}^{\text{II}}\text{H}$ показывает значительное (табл. 3.2.1.4.) уменьшение заряда на первой от SH группе CH_2 по сравнению со второй CH_2 и разница значений зарядов этих групп составила 0,049 а.е. (для тиолов $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{S}^{\text{II}}\text{H}$, с $3 \leq n \leq 9$).

Изменяя значения $q(\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)$ в ряду алкилтиалов ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$, где $0 \leq n \leq 9$ (табл. 3.2.1.4.)) составляют $\Delta q(\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2) = 0,009$ а.е. Это позволяет говорить о малой подвижности её $\rho_R(r)$. Она является более электроположительной по отношению к другим группам, однако весь фрагмент $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$ является электроотрицательным. *I*-эффект от $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$ распространяется две CH_2 группы. Величина q третьей CH_2 от $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$ равна $q(R)$ невозбужденной («стандартной») CH_2 и меняется в пределах расчётной погрешности. В молекуле $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$ можно выделить переносимое значение $q(\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2) = -0,040$ а.е. Таким образом, в этой структуре индуктивное влияние концевых заместителей ограничивается единственной группой CH_2 . Однако, для всех остальных исследованных молекул *I*-эффект серосодержащей группы приводит к перераспределению $\rho_R(r)$ большего количества CH_2 .

В соединениях, начиная с $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$, величина $q(\text{CH}) = -0,303$ а.е. Такое значение $q(\text{CH})$ вызвано «перетеканием» $\rho_R(r)$ от соседнего атома серы около кратной связи, что требует объединения их в расчётных моделях в единую группу (концевой фрагмент) $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$ (табл. 3.2.1.4).

Сопоставление $q(R)$ изомеров $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{CSH}_3$ позволило определить шкалы $\chi(R)$ для рядов $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$ и $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{S}^{\text{II}}\text{H}$ в виде соотношений:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{SH}) < \chi(\text{CH}_2-\text{S}^{\text{II}}\text{H}) \quad (3.2.1.12),$$

$$\chi(\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2) < \chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2) < \chi(\text{CH}) \quad (3.2.1.13).$$

При обозначении групп SH и первой от неё CH_2 ряда тиолов и тиалов (табл. 3.2.1.4) одной структурной группой CSH_3 , можно определить общую шкалу $\chi(R)$ для изомеров $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CSH}_3$ как неравенство:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CSH}_3) \quad (3.2.1.14).$$

Влияние серосодержащих фрагментов на заряд групп в молекулах дитиолов

Заряды функциональных групп молекул гомологического ряда HS-(CH₂)_n-SH, где 1 ≤ n ≤ 10, сведены в таблицу 3.2.1.5. Для всех соединений, за исключением наиболее стабильного конформера метилдитиола HS-CH₂-SH, атомы групп SH расположены в плоскости алкильной цепочки. Анализ внутренних вращений по C-S связям в дитиолах (см. п.3.3.) показал наличие трёх устойчивых конформеров. Сильные и перекрывающиеся на единственной CH₂ группе I-эффекты тиоловых групп в HS-CH₂-SH стабилизируют только *g_ois* конформацию (её *q(R)* представлен в первой строке таблицы).

Таблица 3.2.1.5.:
Заряд групп *q(R)* в молекулах HS-(CH₂)_n-SH, где 1 ≤ n ≤ 10, в а.е.

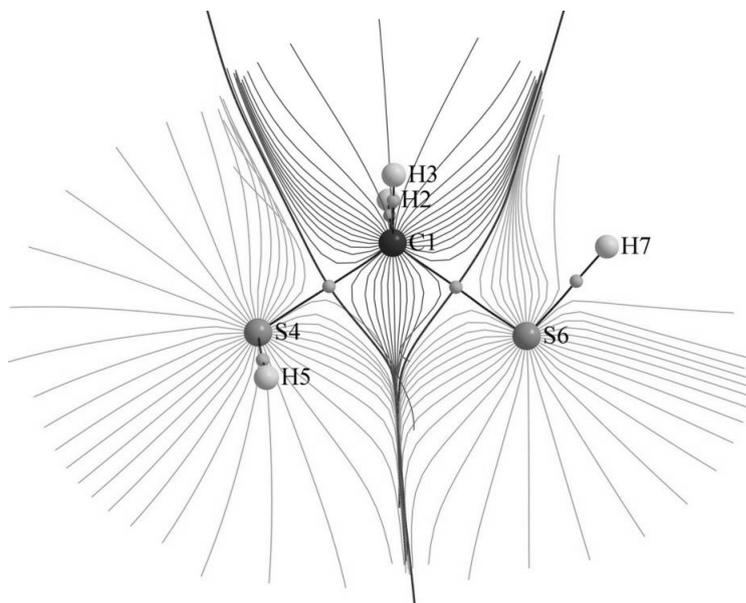
<i>n</i>	R	CH ₂	R									
1	-0,009	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,022	0,031
2	-0,035	0,035	-	-	-	-	-	-	-	-	0,035	-0,035
3	-0,043	0,000	-	-	-	-	-	-	-	0,085	0,000	-0,043
4	-0,051	0,001	0,051	-	-	-	-	-	-	0,051	0,001	-0,051
5	-0,054	-0,005	0,051	-	-	-	-	-	0,016	0,051	-0,005	-0,054
6	-0,056	-0,004	0,045	0,016	-	-	-	-	0,016	0,045	-0,004	-0,056
7	-0,058	-0,006	0,045	0,010	-	-	-	0,016	0,010	0,045	-0,006	-0,058
8	-0,058	-0,005	0,044	0,010	0,010	-	-	0,010	0,010	0,044	-0,005	-0,058
9	-0,059	-0,006	0,044	0,009	0,010	-	0,004	0,010	0,009	0,044	-0,006	-0,059
10	-0,059	-0,005	0,044	0,009	0,009	0,005	0,005	0,009	0,009	0,044	-0,005	-0,059

Заряды *q(R)* в HS-(CH₂)_n-SH, при 5 ≤ n ≤ 10 (табл. 3.2.1.5.), показывают значительное уменьшение заряда на первой от SH группе CH₂ (*q*(CH₂) = -0,006 а.е.) по сравнению со второй CH₂. В метилдитиоле HS-CH₂-SH (рис. 3.2.1.2.) наблюдается отток электронной плотности с атомов серы к углероду, в результате этого углерод приобретает отрицательный заряд, а *q*(H) становятся положительными. Для остальных случаев *q*(C) первой CH₂ от SH всегда выше нуля. В данной конфигурации (рис. 3.2.1.2.) наиболее электроотрицательной является группа CH₂, поэтому индивидуальная шкала *χ*(*R*) для метилдитиола выглядит как:

$$\chi(\text{SH}) < \chi(\text{CH}_2) \quad (3.2.1.15.).$$

Рис. 3.2.1.2.:

Молекулярный граф и векторное поле градиента электронной плотности метилдитиола с указанием положения критических точек связывающих путей и проходящих через эти точки поверхностей нулевого потока градиента электронной плотности (межатомных поверхностей) для групп CH_2 и SH



В структуре остальных молекул (табл. 3.2.1.5.) симметрия строения отражается в симметрии распределения $\rho(R)$ и, соответственно, параметров групп CH_2 , находящихся на одинаковом удалении от концевых участков SH . При этом I -эффект $-\text{SH}$ распространяется на четыре CH_2 . Сопоставление $q(R)$ молекул этого ряда позволило определить общую шкалу $\chi(R)$ для ряда в виде соотношения:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{SH}) \quad (3.2.1.16.).$$

Влияние серосодержащих фрагментов на заряд групп, отнесение спиновой плотности в радикалах $n\text{-Alk}-(\text{CSO})^\bullet$ и $n\text{-Alk}-(\text{CH-CSOH})^\bullet$.

Заряды $q(R)$ в изомерах радикалов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH-CSOH})^\bullet$, где $0 \leq n \leq 7$, и $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CSO})^\bullet$, где $0 \leq n \leq 8$, представлены в таблице 3.2.1.6, спиновая плотность $\sigma(R)$ в табл. 3.2.1.7. Так как изменения $\sigma(R)$ наблюдаются только двух-трех групп CH_2 , ближайших к фрагменту с максимальным значением σ (т.е. только у начальных представителей рядов), то их значения и даны в табл. 3.2.1.7.

Моделирование структуры радикалов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH-C(O)SH})^\bullet$ проводилось согласно классическим представлениям: путем отрыва одного атома водорода от первой от C(O)SH фрагмента группы CH_2 . Тем, не менее, при оптимизации структур, установлено наличие делокализации спиновой плотности $\sigma(R)$ (табл. 3.2.1.7.) по фрагменту $(-\text{CH-C(O)SH})^\bullet$. В связи с этим написание структурной формулы радикала в квантово-механическом представлении отличается от её классического представления (т.е. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{CH}^\bullet-\text{C(O)SH}$). Такое же явление

можно отметить для радикалов: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH}-\text{C}(\text{S})\text{OH})^\bullet$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{C}\equiv\text{S}=\text{O})^\bullet$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH})^\bullet$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{SH}=\text{O})^\bullet$. В радикалах $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{SH})^\bullet$ (тиольная форма радикалов тиокарбоновых кислот) расчет $q(R)$ (табл. 3.2.1.6.) дал уменьшение значений $q(\text{C}(\text{O})\text{SH})$ на 0,020 а.е. по сравнению с исходными структурами молекул (с одинаковым количеством групп CH_2 (табл. 3.2.1.1.)). В $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH}-\text{C}(\text{S})\text{OH})^\bullet$ (радикалы тионной формы таутомеров тиокарбоновых кислот) значения $q(R)$ (табл. 3.2.1.6.) также показывают снижение $q(\text{C}(\text{S})\text{OH})$ на 0,012 а.е. по сравнению с исходными молекулами (с одинаковым количеством групп CH_2 (табл. 3.2.1.1.)). В гомологическом ряду радикалов метилдинсульфонгидрида $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{SH}=\text{O})^\bullet$ величина $q(\text{C}\equiv\text{SH}=\text{O})$ (табл. 3.2.1.6.) также меньше на 0,031 а.е., чем $q(\text{C}\equiv\text{SH}=\text{O})$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{SH}=\text{O}$ (табл. 3.2.1.1.). Исключение представляет заряд фрагмента $\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH}$ (стандартное значение у гомологов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH})^\bullet$ равно -0,168 а.е. (табл. 3.2.1.6.)). Его заряд совпадает с $q(\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH})$ молекул $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH}$ (табл. 3.2.1.1.). Изменение заряда CSOH в радикалах $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH}-\text{CSOH})^\bullet$ (табл. 3.2.1.6.) по сравнению с таковыми в молекулах $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CSOH}$ (табл. 3.2.1.1.) связано с появлением свободной валентности. В изомерах $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH}-\text{CSOH})^\bullet$ величина заряда группы C^\bulletH при $n > 0$ остается неизменной (варьирует в пределах расчётной погрешности).

Таблица 3.2.1.6.:

Заряд групп $q(R)$ в серосодержащих радикалах, в а.е.

Изомеры $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n(-\text{CH}-\text{CSOH})^\bullet$											
n	CH_3	CH_2	C^\bulletH	R							
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{SH})^\bullet$											
0	0,139	-	-	-	-	-	-	-	-	0,024	-0,163
1	0,032	-	-	-	-	-	-	-	0,123	0,012	-0,168
2	-0,002	0,058	-	-	-	-	-	-	0,104	0,011	-0,171
3	-0,001	0,030	-	-	-	-	-	0,028	0,103	0,011	-0,172
4	-0,006	0,021	-	-	-	-	0,015	0,028	0,103	0,011	-0,173
5	-0,010	0,019	-	-	0,006	0,014	0,029	0,102	0,102	0,011	-0,173
6	-0,011	0,017	-	0,004	0,005	0,015	0,027	0,104	0,104	0,011	-0,173
7	-0,013	0,017	0,002	0,004	0,006	0,015	0,028	0,103	0,103	0,011	-0,173

n	CH ₃	CH ₂	C [•] H	R						
CH₃(CH₂)_n(-CH-C(S)OH)[•]										
0	0,129	-	-	-	-	-	-	-	0,011	-0,140
1	0,027	-	-	-	-	-	-	0,118	-0,001	-0,144
2	0,009	0,038	-	-	-	-	-	0,101	-0,001	-0,146
3	-0,003	0,028	-	-	-	-	0,023	0,100	-0,001	-0,148
4	-0,007	0,020	-	-	-	0,013	0,023	0,100	-0,001	-0,148
5	-0,010	0,019	-	-	0,006	0,013	0,023	0,100	-0,001	-0,148
6	-0,012	0,017	-	0,004	0,005	0,013	0,023	0,100	-0,001	-0,149
7	-0,013	0,016	0,002	0,003	0,006	0,013	0,024	0,099	-0,001	-0,149
CH₃(CH₂)_n(-CH-C≡S-OH)[•]										
0	0,081	-	-	-	-	-	-	-	0,079	-0,160
1	0,019	0,079	-	-	-	-	-	-	0,069	-0,166
2	-0,001	0,037	-	-	-	-	-	0,064	0,068	-0,167
3	-0,006	0,021	-	-	-	-	0,021	0,063	0,068	-0,168
4	-0,010	0,019	-	-	-	0,006	0,020	0,062	0,069	-0,169
5	-0,012	0,017	-	-	0,005	0,006	0,022	0,063	0,068	-0,169
6	-0,013	0,016	-	0,002	0,004	0,006	0,021	0,064	0,068	-0,169
7	-0,014	0,016	0,002	0,002	0,005	0,006	0,021	0,064	0,067	-0,168
CH₃(CH₂)_n(CH-C≡SH=O)[•]										
0	0,116	-	-	-	-	-	-	-	0,071	-0,187
1	0,035	0,098	-	-	-	-	-	-	0,060	-0,194
2	0,009	0,045	-	-	-	-	-	0,083	0,060	-0,196
3	0,000	0,025	-	-	-	-	0,030	0,082	0,060	-0,197
4	-0,006	0,023	-	-	-	0,010	0,029	0,082	0,060	-0,197
5	-0,009	0,018	-	-	0,008	0,009	0,030	0,082	0,060	-0,197
6	-0,011	0,018	-	0,003	0,007	0,010	0,029	0,082	0,060	-0,198
7	-0,012	0,016	0,003	0,003	0,007	0,009	0,029	0,082	0,060	-0,198
Изомеры CH₃(CH₂)_n(-CSO)[•]										
CH₃(CH₂)_n-C(O)S[•]										
n	CH ₃	CH ₂	R							
0	0,144	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,145
1	0,071	0,094	-	-	-	-	-	-	-	-0,165
2	0,007	0,080	-	-	-	-	-	-	0,080	-0,168
3	0,003	0,021	-	-	-	-	-	0,065	0,079	-0,168
4	-0,006	0,018	-	-	-	-	0,005	0,065	0,080	-0,168
5	-0,008	0,017	-	-	-	0,011	0,005	0,065	0,080	-0,168
6	-0,012	0,018	-	-	0,002	0,010	0,006	0,064	0,080	-0,169
7	-0,012	0,016	-	0,004	0,002	0,011	0,006	0,064	0,080	-0,169
8	-0,014	0,016	0,001	0,003	0,002	0,011	0,006	0,065	0,080	-0,170

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{C}\equiv\text{S}=\text{O})^\bullet$										
n	CH_3	CH_2	R							
0	0,222	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,222
1	0,066	-	-	-	-	-	-	-	0,174	-0,240
2	0,016	-	-	-	-	-	-	0,070	0,159	-0,244
3	0,007	0,026	-	-	-	-	-	0,054	0,158	-0,246
4	-0,003	0,027	-	-	-	-	0,010	0,053	0,159	-0,246
5	-0,006	0,019	-	-	-	0,011	0,010	0,054	0,159	-0,247
6	-0,010	0,019	-	-	0,004	0,011	0,010	0,053	0,159	-0,247
7	-0,011	0,017	-	0,004	0,004	0,011	0,010	0,053	0,159	-0,247
8	-0,012	0,017	0,002	0,004	0,004	0,011	0,010	0,053	0,159	-0,247

В $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}(\text{O})\text{S}^\bullet$ заряд группы со свободной валентностью $\text{C}(\text{O})\text{S}^\bullet$ (табл. 3.2.1.6.) на 0,018 а.е. меньше, чем у $q(\text{C}(\text{O})\text{SH})$ исходных молекул (табл. 3.2.1.1.), и всего на 0,003 а.е. больше, чем $q(\text{C}(\text{O})\text{SH})$ в структурах $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n(-\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{SH})^\bullet$ (табл. 3.2.1.6.). Данный параметр становится постоянным и изменяется в пределах расчетной погрешности, начиная с третьего члена ряда (табл. 3.2.1.6.). В ряду радикалов метилидинсульфонгидрида $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{S}=\text{O})^\bullet$ заряд $q(\text{C}\equiv\text{S}=\text{O})^\bullet = -0,246$ а.е. (табл. 3.2.1.6.), что на 0,050 а.е. меньше $q(\text{C}\equiv\text{SH}=\text{O})$ в ряду радикалов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{SH}=\text{O})^\bullet$ (табл. 3.2.1.6.).

Индуктивный эффект от $(-\text{CH}-\text{CSOH})^\bullet$ группы в ряду радикалов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{H}-\text{CSOH}$, где $5 \leq n \leq 7$, и от $(\text{CSO})^\bullet$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CSO})^\bullet$ распространяется по углеводородной цепи вдоль трех С-С связей до четвертой CH_2 . Влияние I -эффекта CH_3 затрагивает параметры заряда только одной, соседней CH_2 . Проявления стерических воздействий в ряду радикалов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH}-\text{CSOH})^\bullet$ по сравнению с исходными рядами молекул $\text{Alk}-\text{CSOH}$ (табл. 3.2.1.1.) не наблюдается. Однако в ряду $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}(\text{O})\text{S}^\bullet$ (табл. 3.2.1.6.), в результате сравнения $q(R)$ с данными таблицы 3.2.1.1., выявлено слабое воздействие $\text{C}(\text{O})\text{S}^\bullet$ на третью от него группу CH_2 . Однако в $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n(-\text{C}\equiv\text{S}=\text{O})^\bullet$ такое явление не прослеживается. Фрагменты $(-\text{CSO})^\bullet$ и $(-\text{CH}-\text{CSOH})^\bullet$ (из сопоставления $q(R)$ радикалов) проявляют наибольшую электроотрицательность. Величина $q(\text{CSO})^\bullet$ и $q(\text{CH}-\text{CSOH})^\bullet$ становится переносимой (изменяется в пределах расчетной погрешности), начиная с четвертого члена ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-R$, где $4 \leq n \leq 9$ и $R = \text{CSO}$ и $\text{CH}-\text{CSOH}$.

Построение качественной шкалы $\chi(R)$ для гомологического ряда радикалов основано на сопоставлении парциальных зарядов функциональных групп. Так в радикале тиопропионовой кислоты $\text{CH}_3\text{-}(-\text{CH-C(O)SH})^\bullet$ (табл. 3.2.1.6.) сравнение $q(R)$ представлено соотношением: $q(\text{CH}_3) > q(\text{CH}) > q(\text{C(O)SH})$. Соответственно, индивидуальная шкала $\chi(R)$ выглядит следующим образом: $\chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CH}) < \chi(\text{C(O)SH})$. В остальных гомологах ряда наблюдается перетекание электронной плотности с групп CH_2 через группу CH к C(O)SH (табл. 3.2.1.6.), что приводит к значительному разбросу в их параметрах и корректно сравнить $q(\text{CH})$ с $q(\text{CH}_2)$ и $q(\text{CH})$ с $q(\text{CH}_3)$ не представляется возможным. Однако с учетом предыдущего рассмотрения общая шкала $\chi(R)$ для всех $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH-C(O)SH})^\bullet$ имеет вид:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CH}) < \chi(-\text{CH-C(O)SH})^\bullet < \chi(\text{C(O)SH}) \quad (3.2.1.17)$$

Аналогично были получены $\chi(R)$ для остальных изомеров $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH-CSOH})^\bullet$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{CSO})^\bullet$:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CH}) < \chi(-\text{CH-C(S)OH})^\bullet < \chi(\text{C(S)OH}) \quad (3.2.1.18.)$$

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CH}) < \chi(-\text{CH-C}\equiv\text{S-OH})^\bullet < \chi(\text{C}\equiv\text{S-OH}) \quad (3.2.1.19.)$$

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CH}) < \chi(-\text{CH-C}\equiv\text{SH=O})^\bullet < \chi(\text{C}\equiv\text{SH=O}) \quad (3.2.1.20.)$$

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{C(O)S}^\bullet) \quad (3.2.1.21.)$$

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{C}\equiv\text{S}^\bullet=\text{O}) \quad (3.2.1.22.)$$

Сопоставление переносимых величин заряда серосодержащих фрагментов молекул и радикалов позволяет говорить о неравенстве:

$$\chi(\text{CSOH}) < \chi((\text{CSO})^\bullet) \quad (3.2.1.23.)$$

Объединяя (3.2.1.17-3.2.1.23.), шкала $\chi(R)$ для радикалов общей формулой $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{CSO})^\bullet$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH-CSOH})^\bullet$ будет иметь вид:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CH}) < \chi(-\text{CH-C(S)OH})^\bullet < \chi(\text{CSOH}) < \chi(\text{CSO})^\bullet \quad (3.2.1.24.)$$

Анализ расчётных величин $\sigma(R)$ для $\text{CH}_3\text{-}(\text{CH}_2)_n\text{-}(-\text{CH-C(O)SH})^\bullet$ (табл. 3.2.1.7.) определил фрагмент $(-\text{CH-C(O)SH})^\bullet$ как радикальный центр структуры с распределением спиновой плотности между углеродом группы CH и кислородом фрагмента C(O)SH с незначительным смещением в сторону серы. Для $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-$

CH-C(O)SH^\bullet (табл. 3.2.1.7.) радикальным центром являются группы CH , SH и атом O . Сравнение $\sigma(R)$ топологических групп и атомов в C(S)OH показало делокализацию спиновой плотности между бассейнами углерода группы CH и атомом серы. В радикалах тионной формы тиокарбоновых кислот ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH-C(S)OH}^\bullet)$, начиная с $\text{CH}_3(-\text{CH-C(S)OH}^\bullet)$ (рис. 3.2.1.2.), равные величины $\sigma(\text{CH})$ и $\sigma(\text{S})$ предполагают делокализацию спиновой плотности между этими группами с небольшим увеличением электронной плотности на расположенном между ними атоме углерода.

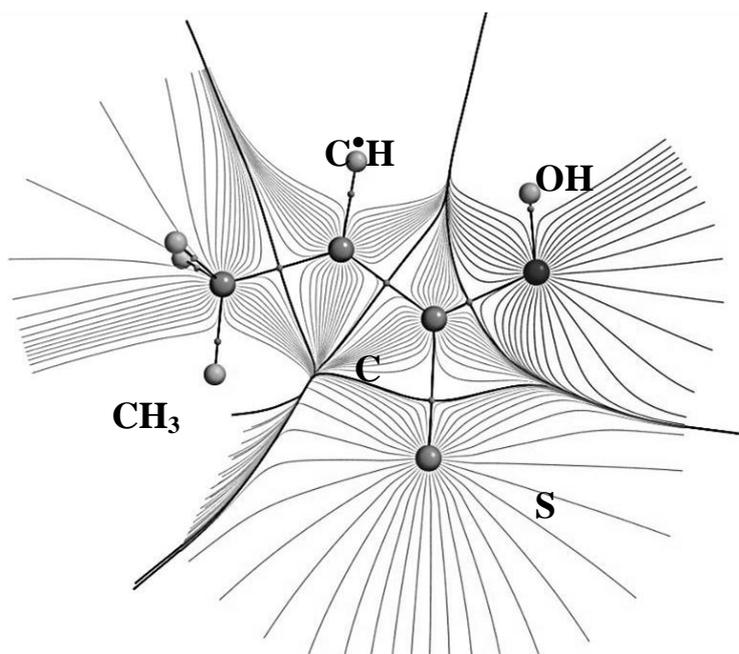


Рисунок 3.2.1.2.:

Молекулярный граф и векторное поле градиента электронной плотности радикала этил-тиокарбоновой кислоты $\text{CH}_3(\text{CHC(S)OH}^\bullet)$ с указанием положения критических точек связывающих путей и проходящих через эти точки поверхностей нулевого потока градиента электронной плотности (межатомных поверхностей) для групп CH_3 , CH^\bullet , C , S и OH .

В радикалах ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH-C}\equiv\text{S-OH}^\bullet)$ по данным табл. 3.2.1.7. спиновая плотность делокализована по всему фрагменту с кратной связью $(\text{CH-C}\equiv\text{S-OH}^\bullet)$ между CH и атомами группы $\text{C}\equiv\text{S-OH}$. Рассчитанные величины $\sigma(R)$ для $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH-C}\equiv\text{SH=O}^\bullet)$ показывают «отток» σ в бассейн $\text{C}\equiv\text{SH}$, со значительным преобладанием на углероде, реализуя таким образом фрагмент $(-\text{CH-C}\equiv\text{SH=O}^\bullet)$, вместо классического представления $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{C}^\bullet\text{H-C}\equiv\text{SH=O}$.

Распределение $\sigma(R)$ в соединениях одинаково для всех членов ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{-C(O)S}^\bullet$, где $0 \leq n \leq 10$, поэтому в таблице 3.2.1.7. представлена плотность неспаренного электрона с $n \leq 2$ и по топологическим структурным единицам в группе C(O)S^\bullet . На остальных фрагментах алкильной цепи $\sigma(R) = 0,00$.

Таблица 3.2.1.7.:

Распределение спиновой плотности $\sigma(R)$ в серосодержащих радикалах.

<i>n</i>	Группы					Топологические атомы и группы			
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{SH})^\bullet$									
	CH ₃	CH ₂	CH ₂	-CH-	-C(O)SH	-C-	O=	-SH	
0	0,07	-	-	0,69	0,24	0,01	0,18	0,05	
1	0,04	0,04	-	0,68	0,24	0,01	0,18	0,05	
2	0,01	0,04	0,03	0,68	0,24	0,01	0,18	0,05	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{CH}-\text{C}(\text{S})\text{OH})^\bullet$									
	CH ₃	CH ₂	CH ₂	-CH-	-C(S)OH	-C-	-OH	=S	
0	0,05	-	-	0,51	0,44	-0,05	0,00	0,50	
1	0,03	-	0,02	0,50	0,45	-0,05	0,00	0,50	
2	0,01	0,03	0,02	0,50	0,44	-0,05	0,00	0,50	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{CH}-\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH})^\bullet$									
	CH ₃	CH ₂	CH ₂	-CH	-C≡S-OH	-C≡	≡S-	-OH	
0	0,05			0,12	0,83	0,57	0,23	0,03	
1	0,00	0,05		0,12	0,83	0,57	0,22	0,03	
2	0,00	0,00	0,05	0,12	0,83	0,57	0,22	0,03	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{CH}-\text{C}\equiv\text{SH}=\text{O})^\bullet$									
	CH ₃	CH ₂	CH ₂	-CH-	-C≡SH=O	-C≡	≡SH=	=O	
0	0,03	-	-	0,02	0,95	0,83	0,13	0,00	
1	0,00	0,03	-	0,02	0,95	0,83	0,13	0,00	
2	0,00	0,00	0,03	0,02	0,95	0,82	0,13	0,00	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{S}^\bullet$									
	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	-C(O)S [•]	O=	-S [•]	-C-	
0	0,01	-	-	-	0,99	0,13	0,88	-0,01	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{S}=\text{O})^\bullet$									
	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	-C≡S=O	≡S=	=O	-C≡	
0	0,08	-	-	-	0,92	0,06	0,03	0,83	
1	0,01	-	-	0,07	0,91	0,07	0,03	0,82	
2	0,00	-	0,01	0,07	0,91	0,07	0,03	0,82	

Радикалы $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{C}\equiv\text{S}=\text{O})^\bullet$ были смоделированы путем отрыва водородного атома от серы в группе $\text{C}\equiv\text{SH}=\text{O}$, однако в оптимизированных структурах наблюдается распределение электронной плотности между атомами по всему фрагменту

CSO и соседней CH_2 , таким образом, их химическая формула должна быть $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-(-CH}_2\text{-C}\equiv\text{S=O)}^\bullet$ вместо классической $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-C}\equiv\text{S}^\bullet\text{=O}$.

Рассмотренные в данной части радикалы по делокализации спиновой плотности можно распределить на: $(\text{CH-CSON})^\bullet$ или $(\text{CSO})^\bullet$. Этим серосодержащим фрагментам свойственна одинаковая дальность индуктивного воздействия вдоль углеводородной цепи – на четыре CH_2 . Наличие CH между алкильным скелетом и участком CSON экранирует стерический эффект CSON на цепь, наблюдаемый в исходных молекулах. Во всех этих соединениях отмечено изменение заряда групп CH и CSON в небольших пределах 0,01 а.е. (т.е. $\Delta q(\text{CH}) = 0,010$ а.е., а $\Delta q(\text{CSON}) = 0,010$ а.е.).

Наличие кратных связей в функциональных группах $(\text{CSO})^\bullet$ и CSON в результате оптимизации приводит к состоянию, когда распределение спиновой плотности не ограничивается бассейном только одного атома, а делокализуется по участку, содержащему несколько структурных фрагментов.

Влияние серосодержащих фрагментов на заряд групп, отнесение спиновой плотности в радикалах $n\text{-Alk-(CSH}_2\text{)}^\bullet$

Величины $q(R)$ и $\sigma(R)$ в радикалах изомеров тиалов $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-(CS}^{\text{IV}}\text{H}_2\text{)}^\bullet$, где $n \leq 8$, сведены в таблицу 3.2.1.8.-3.2.1.9. Обзор $\sigma(R)$ представителей гомологических рядов $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-(CS}^{\text{IV}}\text{H}_2\text{)}^\bullet$ воспроизведен не полностью (табл. 3.2.1.9.), поскольку $\sigma(R)$ остается одинаковой для $n \leq 3$. На основании расчётов (п. 3.1.) радикалы ряда тиалов с общей формулой $\text{Alk-(CH=S}^{\text{IV}}\text{H)}^\bullet$ и тиолов $\text{Alk-(CH-S}^{\text{IV}}\text{H)}^\bullet$ можно представить одной формулой: $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-(CH=S}^{\text{IV}}\text{H)}^\bullet$, где $n \leq 8$, (табл. 3.2.1.8.).

Рассчитанные $q(R)$ для ряда $\text{Alk-(C=S}^{\text{IV}}\text{H}_2\text{)}^\bullet$ (табл. 3.2.1.8.) показали изменения $\Delta q(\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2) = 0,006$ а.е., $\Delta q(\text{C}) = 0,020$ а.е., $\Delta q(\text{CH}_3) = 0,047$ а.е. и $\Delta q(\text{CH}_2) = 0,056$. Было выявлено увеличение $q(=\text{SH}_2)$ на 0,020 а.е. в $\text{Alk-(C=S}^{\text{IV}}\text{H}_2\text{)}^\bullet$ по сравнению с $\text{Alk-CH=S}^{\text{IV}}\text{H}_2$ (табл. 3.2.1.4.). Рост данного параметра $\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$ объясняется наличием свободной валентности на атоме углерода, усиливающей смещение электронной плотности к C от ближайших $\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$ и CH_2 групп. Из сравнения вели-

чин $q(\text{CH}_2)$ в $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet$, где $4 \leq n \leq 8$, следует, что дальность распространения индуктивного эффекта $(\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet$ вдоль углеводородной цепи составляет три группы CH_2 . В радикалах гомологического ряда $\text{Alk}-(\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet$ с появлением первой CH_2 величины зарядов на группах $\text{S}^{\text{IV}}\text{H}$ и CH (табл. 3.2.1.8.) указывают на меньшую подвижность их электронной плотности, так как $\Delta q(\text{S}^{\text{IV}}\text{H}) = 0,003$ а.е. и $\Delta q(\text{CH}) = 0,001$ а.е. Переносимый заряд CH равен $-0,180$ а.е., что на $0,123$ а.е. больше величины переносимого заряда CH в $\text{Alk}-\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$ (табл. 3.2.1.1.).

Таблица 3.2.1.8.:

Заряд групп $q(R)$ в радикалах $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CS}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet$, в а.е.

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet$											
n	CH_3	CH_2	C	$\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$							
0	0,032	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,319	0,288
1	-0,004	-	-	-	-	-	-	-	0,056	-0,337	0,285
2	-0,007	0,020	-	-	-	-	-	-	0,042	-0,339	0,283
3	-0,012	0,020	-	-	-	-	-	0,005	0,042	-0,338	0,283
4	-0,013	0,019	-	-	-	-	0,005	0,005	0,042	-0,339	0,282
5	-0,014	0,016	-	-	-	0,002	0,005	0,005	0,042	-0,339	0,282
6	-0,015	0,015	-	-	0,002	0,001	0,005	0,005	0,042	-0,339	0,282
7	-0,015	0,015	-	0,000	0,002	0,002	0,005	0,005	0,042	-0,339	0,282
8	-0,015	0,015	0,001	0,000	0,002	0,002	0,005	0,005	0,042	-0,339	0,282
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet$											
n	CH_3	CH_2	CH	$\text{S}^{\text{IV}}\text{H}$							
0	0,073	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,166	0,093
1	0,004	0,083	-	-	-	-	-	-	-	-0,180	0,093
2	-0,008	0,030	-	-	-	-	-	-	0,068	-0,181	0,091
3	-0,009	0,016	-	-	-	-	-	0,015	0,068	-0,180	0,090
4	-0,013	0,018	-	-	-	-	0,001	0,014	0,068	-0,180	0,090
5	-0,014	0,016	-	-	-	0,004	0,001	0,015	0,068	-0,180	0,090
6	-0,014	0,016	-	-	0,001	0,004	0,002	0,015	0,068	-0,180	0,090
7	-0,015	0,015	-	0,001	0,001	0,004	0,001	0,015	0,068	-0,180	0,090
8	-0,015	0,015	0,001	0,001	0,001	0,004	0,001	0,015	0,068	-0,180	0,090

Изменения $q(\text{CH}_2)$ (табл. 3.2.1.8.) показывают, что в $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet$ индуктивное влияние фрагмента $(\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet$ вдоль алкильной цепи распространяется на две ближайшие группы CH_2 , а в $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet$ – на три соседние группы CH_2 . Сопоставление $q(R)$ в $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CS}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet$ (табл. 3.2.1.8.) дает воз-

возможность представить $\chi(R)$ для рядов $Alk-(\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet$ и $Alk-(\text{-C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet$ соответствующими неравенствами:

$$\chi(\text{S}^{\text{IV}}\text{H}=\text{H}) < \chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet < \chi(\text{CH}) \quad (3.2.1.25.)$$

$$\chi(\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2) < \chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet < \chi(\text{C}) \quad (3.2.1.26.)$$

Соотнесение I -эффекта и $q(R)$ групп CH (табл. 3.2.1.4.) в ряду тиалов и CH , C из табл. 3.2.1.8. для радикалов позволяют сравнить их χ в виде:

$$\chi(\text{CH}) < \chi(\text{C}) \quad (3.2.1.27.)$$

Объединение неравенств 3.2.1.25. и 3.2.1.27. позволило определить общую шкалу $\chi(R)$ для $Alk-(\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet$ и $Alk-(\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet$, как:

$$\chi(\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2) < \chi(\text{S}^{\text{IV}}\text{H}=\text{H}) < \chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet < \chi(\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet < \chi(\text{CH}) < \chi(\text{C}) \quad (3.2.1.28.)$$

Радикальный центр в $Alk-(\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet$ определяется из распределения спиновой плотности (табл.3.2.1.9.) в виде фрагмента $(\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet$, со значительной концентрацией $\sigma(R)$ в бассейне углеродного атома. Данные по $\sigma(R)$ показали одинаковое значение $\sigma(R)$ конечного фрагмента $\sigma(\text{-C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet = \sigma(\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet = 0,93$ в $Alk-(\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet$ и $Alk-(\text{-C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet$, что может быть представлено как $(\text{CSH}_2)^\bullet$. Максимальная величина $\sigma(R)$ в обоих случаях сосредоточена в бассейне атома C .

Таблица 3.2.1.9.:

Спиновая плотность неспаренного электрона $\sigma(R)$ в изомерах $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{-CS})^\bullet\text{H}_2$.

n	Функциональные группы					Топологические группы	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{-C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet$							
	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	$(\text{-C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet$	$=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$	$\text{-C}=\text{H}$
0	0,07	-	-	-	0,93	0,18	0,75
1	0,05	-	-	0,03	0,92	0,17	0,76
2	0,01	-	0,04	0,03	0,92	0,17	0,76
3	0,00	0,01	0,04	0,03	0,92	0,17	0,76
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet$							
	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	$(\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet$	$\text{-CH}=\text{H}$	$=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}$
0	0,07	-	-	-	0,93	0,73	0,20
1	0,05	-	-	0,02	0,93	0,72	0,21
2	0,01	-	0,04	0,02	0,93	0,72	0,21
3	0,00	0,01	0,04	0,02	0,93	0,72	0,21

Отрицательные $q(R)$ структурных участков $q(\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^{\bullet} = -0,057$ а.е. и $q(\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^{\bullet} = -0,090$ а.е. (табл. 3.2.1.8.), $q(\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2) = -0,040$ а.е. и $q(\text{CH}_2-\text{S}^{\text{II}}\text{H}) = -0,067$ а.е. (табл. 3.2.1.4.) позволяют говорить о более слабых I -эффектах фрагментов $(\text{CSH}_2)^{\bullet}$ и $-(\text{CSH}_3)$ по сравнению с серосодержащими группами изомеров $n\text{-Alk-CSOH}$ $n\text{-Alk-SO}_2\text{H}$ и их радикалов $n\text{-Alk}-(\text{CSOH})^{\bullet}$ $n\text{-Alk}-(\text{SO}_2)^{\bullet}$.

Влияние серосодержащих фрагментов на заряд групп, отнесение спиновой плотности в радикалах $n\text{-Alk}-(\text{SO}_2)^{\bullet}$

В таблицах 3.2.1.10. и 3.2.1.11. показаны расчётные величины распределения зарядов $q(R)$ и плотности неспаренного электрона $\sigma(R)$ на группах в $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-(\text{SO}_2)^{\bullet}$, где $0 \leq n \leq 10$ (радикалы сульфоксиловой $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^{\bullet}$ и сульфинозой $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-(\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^{\bullet}$ кислот). На основании равенства вычисленных частот, геометрических и энергетических характеристик соединений $\text{HS}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O}^{\bullet}$ и $\text{HS}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})^{\bullet}$ (см. п. 3.1), общая структура этих органических радикалов представляема в виде: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^{\bullet}$ (табл. 3.2.1.10., 3.2.1.11.).

Величины $q(R)$ в $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^{\bullet}$ (табл. 3.2.1.10.) показывают уменьшение $q(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^{\bullet}$ по сравнению с $q(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{OH})$ в $n\text{-Alk}-(\text{O}-\text{S}^{\text{II}}\text{OH})$ (табл. 3.2.1.3.) на 0,035 а.е. Короткие структуры метилового и этилового эфиров сульфоксиловой кислоты $(\text{CH}_3-(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^{\bullet})$ и $(\text{C}_2\text{H}_5-(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^{\bullet})$ со свободной валентностью на кислотном остатке характеризуются сильным перекрытием индуктивных эффектов групп CH_3 и $(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^{\bullet}$ в том числе на CH_2 . Данное явление находит отражение в варьировании значений $q(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^{\bullet}$ у $\text{CH}_3-(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^{\bullet}$ и $\text{C}_2\text{H}_5-(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^{\bullet}$. С появлением второй CH_2 (в $\text{C}_3\text{H}_7-(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^{\bullet}$ и для остальных членов ряда) влияние CH_3 на $(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^{\bullet}$ прекращается, и заряд кислотного остатка остаётся постоянным $q(\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^{\bullet} = -0,605$ а.е. (при $\Delta q(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^{\bullet} = 0,032$ а.е.).

Сопоставление величин $q(\text{CH}_2)$ в алкильной цепи $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^{\bullet}$, где $5 \leq n \leq 9$ (табл.3.2.1.10.), даёт представление о дальности невалентных взаимодействий $(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^{\bullet}$ фрагмента вдоль С-С связей. Так изменение зарядов первых четырёх CH_2 от $(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^{\bullet}$ есть $-I$ -эффект ($q(\text{CH}_2)$ отличен от «стандартного»). Наблю-

даемая при этом неравномерность уменьшения $-I$ вдоль цепи (большее падение значения q на третьей CH_2 по сравнению с четвертой) вызвана, скорее всего, стерическим воздействием $(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^\bullet$. В целом, индуктивное влияние $(\text{SO}_2)^\bullet$ отражается на характеристиках зарядов ближайших четырех групп CH_2 .

В $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet$ (табл. 3.2.1.10.) распределение $q(R)$ на первой от $(-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet$ группе CH_2 показывает достаточно значительное по сравнению со второй CH_2 уменьшение величины $q(\text{CH}_2)$. Такое падение значения $q(\text{CH}_2)$ в радикалах вызвано «перетеканием» $\rho(r)$ от соседнего атома $-\text{S}^{\text{IV}}$ - и увеличением $\rho(r)$ в области кратных связей группировки $(-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet$.

Распределение $q(R)$ в $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet$ (табл. 3.2.1.10.), как и в случае с $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-(\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^\bullet$, показывает разницу в характеристиках $q(-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet$ и $q(-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH})$ на 0,098 а.е., и $q(\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H})$ на 0,064 а.е. (табл. 3.2.1.3.). Столь значительное изменение заряда серосодержащей группы связано с наличием в $(\text{SO}_2)^\bullet$ свободной валентности. Перекрытие индуктивных эффектов концевых фрагментов радикала отражается в разбросе заряда группы CH_3 от 0,121 а.е. в $\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet$ до «переносимого» значения $q(\text{CH}_3) = -0,013$ а.е. в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9(\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet$ (табл. 3.2.1.10.), т.е. $\Delta q(\text{CH}_3) = 0,134$ а.е., а $\Delta q(-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet = 0,052$ а.е.

В каждом радикале ряда $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}-(\text{SO}_2)^\bullet$ заряд $(\text{SO}_2)^\bullet$ по сравнению с другими группами обладает самой низкой величиной, следовательно, она более электроотрицательна.

Таблица 3.2.1.10.:

Заряд групп $q(R)$ в радикалах $n\text{-Alk}-(\text{SO}_2)^\bullet$, в а.е.

n	CH ₃	CH ₂	R								
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^\bullet$											
0	0,573	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,573
1	0,079	-	-	-	-	-	-	-	-	0,517	-0,595
2	0,012	0,079	-	-	-	-	-	-	-	0,513	-0,605
3	0,006	0,023	-	-	-	-	-	-	0,063	0,512	-0,604
4	-0,006	0,029	-	-	-	-	-	0,008	0,063	0,512	-0,605
5	-0,009	0,018	-	-	-	-	0,014	0,007	0,063	0,511	-0,605
6	-0,011	0,018	-	-	0,003	0,013	0,008	0,063	0,511	-0,605	
7	-0,012	0,016	-	0,003	0,003	0,013	0,007	0,063	0,511	-0,605	
8	-0,014	0,016	0,001	0,003	0,003	0,013	0,007	0,063	0,511	-0,605	
9	-0,014	0,016	0,000	0,000	0,003	0,003	0,013	0,007	0,063	0,511	-0,605

n	CH ₃	CH ₂	R								
$\text{CH}_3\text{-CH}_{2n}\text{-(-CH}_2\text{-S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet$											
0	0,114	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,113
1	0,121	-	-	-	-	-	-	-	-	0,037	-0,158
2	0,031	0,111	-	-	-	-	-	-	-	0,020	-0,162
3	0,017	0,033	-	-	-	-	-	-	0,095	0,019	-0,163
4	0,001	0,033	-	-	-	-	-	0,017	0,094	0,020	-0,165
5	-0,003	0,020	-	-	-	-	0,018	0,017	0,095	0,019	-0,165
6	-0,009	0,021	-	-	-	0,005	0,017	0,017	0,094	0,019	-0,165
7	-0,010	0,017	-	-	0,004	0,005	0,018	0,017	0,094	0,019	-0,165
8	-0,012	0,017	-	0,002	0,004	0,005	0,018	0,017	0,094	0,019	-0,165
9	-0,013	0,016	0,001	0,002	0,004	0,005	0,018	0,017	0,094	0,019	-0,165

Сравнение $q(R)$ позволило определить шкалу $\chi(R)$ для каждой молекулы.

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^\bullet \quad (3.2.1.29.)$$

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet \quad (3.2.1.30.).$$

Сравнение величин $q(\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet$ и $q(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^\bullet$ с «переносимым» значением $q(\text{CH}_2)$ позволило составить сводную шкалу из соотношений (3.2.1.30.) и (3.2.1.29.)

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet < \chi(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^\bullet. \quad (3.2.1.31)$$

Делокализация неспаренного электрона в $(\text{SO}_2)^\bullet$ следует из данных таблицы 3.2.1.11. с преобладанием в бассейне атома серы $\sigma(\text{S}^{\text{II}}) = 0,57$ в группе $(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^\bullet$. Таким образом, реализуется формула $(\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^\bullet$ вместо классической $\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O}^\bullet$.

Распределение $\sigma(R)$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(-\text{CH}_2-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet$ (табл. 3.2.1.11.) позволяет назвать фрагмент $(-\text{CH}_2-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet$ радикальным центром. В равных долях плотность свободного электрона приходится на бассейны атомов кислорода $\sigma(\text{O}) = 0,23$. Эти характеристики показывают различие предполагаемой классической ($n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O}^\bullet$) и квантово-механической ($n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{CH}_2-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O}^\bullet$) модели радикалов. Таким образом, в радикалах сульфоновых кислот и простых эфирах сульфоксидной кислоты радикальный центр представляет собой фрагмент, состоящий из двух атомов O и одного S.

Таблица 3.2.1.11.:

Спиновая плотность $\sigma(R)$ в радикалах $n\text{-Alk}(\text{SO}_2)^\bullet$

n	Группы						
	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-(-CH}_2\text{-S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O)}^\bullet$						
	CH_3	CH_2	CH_2	$(\text{-S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{-O)}^\bullet$	$\text{-S}^{\text{IV}}\text{-}$	-O	-O
0	0,14	–	–	0,86	0,39	0,24	0,24
1	0,03	–	0,13	0,84	0,38	0,23	0,23
2	0,01	0,02	0,13	0,84	0,38	0,23	0,23
	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-(O-S}^{\text{II}}\text{-O)}^\bullet$						
	CH_3	CH_2	CH_2	$(\text{-O-S}^{\text{II}}\text{-O)}^\bullet$	$\text{-S}^{\text{II}}\text{-}$	-O	-O
0	0,01	-	-	0,99	0,58	0,31	0,10
1	0,00	-	0,01	0,99	0,57	0,33	0,08
2	0,00	0,00	0,01	0,99	0,57	0,32	0,10

В ходе сравнения $q(R)$ в радикалах (табл. 3.2.1.6., 3.2.1.8. и 3.2.1.10.) выявлена меньшая величина заряда на концевых серосодержащих фрагментах с локализованной на них спиновой плотностью по сравнению с исходными молекулами (табл. 3.2.1.1. - 3.2.1.5.). Таким образом, серосодержащие R радикалов более электроотрицательны по сравнению с таковыми в молекулах, но и те, и другие оказывают $-I$ -эффект на углеводородный фрагмент. В $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}^\bullet\text{-R}$ (табл. 3.2.1.6.), где $R = \text{C(O)SH}$, C(S)OH , $\text{C}\equiv\text{S-OH}$ и $\text{C}\equiv\text{SH=O}$, $q(\text{CH}^\bullet)$ меньше $q(\text{CH}_3)$, но больше $q(R)$, следовательно: $\chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CH}^\bullet) < \chi(R)$. В рассмотренных соединениях $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}^\bullet\text{-R}$ (табл. 3.2.1.6.) индуктивный эффект фрагмента $\text{CH}^\bullet\text{-R}$ наблюдается в изменении зарядов первых четырёх от него группах CH_2 . В отличие от рядов исходных молекул $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-R}$, где $R = \text{C(O)SH}$, C(S)OH , $\text{C}\equiv\text{S-OH}$, $\text{C}\equiv\text{SH=O}$, в этих радикалах нет увеличения зарядов на группах CH_2 при удалении от $\text{CH}^\bullet\text{-R}$ вдоль $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n$. Таким образом, группа CH^\bullet в $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}^\bullet\text{-R}$ «ослабляет» воздействие R на алкильную цепь соединений (оказывает частично экранирующий эффект).

В рассмотренных соединениях $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-X}$, где $n \leq 9$ и $X = \text{C(S}^{\text{II}}\text{)OH}$, $\text{C(O)S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}$, $\text{C=S}^{\text{IV}}\text{-OH}$, $\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$, $\text{CH=S}^{\text{IV}}\text{=O}$, $\text{O-S}^{\text{II}}\text{-OH}$, $\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}$, $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}$, $\text{S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{C}^\bullet\text{H-C(S}^{\text{II}}\text{)OH}$, $\text{C}^\bullet\text{H-C(O)S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{C}^\bullet\text{H-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$, $\text{C(O)S}^{\text{II}}\bullet$, $\text{C}^\bullet\text{H-}$

$C\equiv S^{VI}H=O$, $C\equiv S^{VI}\bullet=O$, $O-S^{II}\bullet-O\bullet$, $S^{IV}(O)O\bullet$, $CH=S^{IV}\bullet H$, $C\bullet=S^{IV}H_2$ и $CH=S^{IV}H_2$ отмечен $-I$ для групп CH_3 , $C(S^{II})OH$, $C(O)S^{II}H$, $S^{VI}(O)CH$, $C=S^{IV}-OH$, $C\equiv S^{VI}H=O$, $CH=S^{IV}=O$, $O-S^{II}-OH$, $S^{IV}(O)OH$, $S^{VI}(O)(O)H$, $S^{II}H$, $C\bullet H-C(S^{II})OH$, $C\bullet H-C(O)S^{II}H$, $C\bullet H-C\equiv S^{IV}-OH$, $C(O)S^{II}\bullet$, $C\bullet H-C\equiv S^{VI}H=O$, $C\equiv S^{VI}\bullet=O$, $O-S^{II}\bullet-O\bullet$, $S^{IV}(O)O\bullet$, $CH=S^{IV}\bullet H$, $C\bullet=S^{IV}H_2$ и $CH=S^{IV}H_2$, а $+I$ только для CH_2 . Во всех соединениях найдено индуктивное воздействие X на три ближайшие CH_2 . Также для каждого $CH_3-(CH_2)_n-X$ наблюдается следующее соотношение $\chi(R)$:

$$\chi(CH_2) < \chi(CH_3) < \chi(X)$$

Таблица 3.2.1.12.:

Дальность распространения индуктивного эффекта от X вдоль углеводородной цепи в молекулах и радикалах вида $CH_3(CH_2)_n-X$, где $n > 5$

I -эффект	на одну группу CH_2	на две группы CH_2	на четыре группы CH_2	
Группы	$(-C=S^{IV}H_2)\bullet$	$C(S^{II})OH$	$S^{II}H$	$(-CH-C(S^{II})OH)\bullet$
		$C(O)S^{II}H$	$S^{VI}(O)CH$	$(-CH-C(O)S^{II}H)\bullet$
		$CS^{IV}-OH$	$CH=S^{IV}=O$	$(-CH-CS^{IV}-OH)\bullet$
		$CS^{VI}H=O$	$S^{IV}(O)OH$	$(-CH-CS^{VI}H=O)\bullet$
	CH_3	$O-S^{II}-OH$	$S^{VI}(O)(O)H$	$C(O)S^{II}\bullet$
		$CH=S^{IV}H_2$		$(-CS^{VI}=O)\bullet$
		$(-CH=S^{IV}H)\bullet$		$(-O-S^{II}-O)\bullet$
				$(-S^{IV}(O)O)\bullet$
Фрагментация	$-CH_2-X$	$-CH_2-CH_2-X$	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-X$	

В $CH_3-(CH_2)_n-X$, где $6 \leq n \leq 9$ (исходя из распределения $q(R)$), влиянию X подвержено от двух до четырех ближайших к ним CH_2 (табл. 3.2.1.12.). В связи с этим фрагменты $(CH_2)_4-X$ наиболее корректно использовать при дискретизации и прогнозирования свойств в процедурах хеширования молекулярных отпечатков, используемых в моделях QSAR/QSPR.

В молекулах $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-X$, где $X = \text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}$, $\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}$, $\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}-\text{OH}$, $\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}$, $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$, $\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{OH}$, $\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}$, $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}$, $\text{S}^{\text{II}}\text{H}$, и $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$ отмечено стерическое воздействие фрагмента X на четвертую от него CH_2 (проявляется в увеличении её $q(R)$ по сравнению с соседними группами). В радикалах данное явление наблюдается в трех случаях $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-X$, где $X = \text{OS}^{\text{II}}\text{O}^\bullet$, $\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O}^\bullet$ и $\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}\bullet}$.

В соединениях $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}^\bullet-R$, где $R = \text{C}\equiv\text{S}-\text{OH}$, $\text{C}\equiv\text{SH}=\text{O}$, спиновая плотность концентрируется не в бассейне CH^\bullet , а у фрагмента $(\text{CSO})\text{H}$. В большинстве исследованных радикалов также происходит делокализация спиновой плотности по серосодержащему фрагменту (исключение составляют $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-X$, где $n \leq 9$, и $X = \text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}\bullet}$ и $\text{C}\equiv\text{S}^\bullet=\text{O}$, где неспаренный электрон находится в бассейне одного атома).

3.2.2. Закономерности изменения полной энергии в изомерах $n\text{-Alk}-(\text{CSOH})$, $n\text{-Alk}-\text{CSH}_3$, $n\text{-Alk}-\text{SO}_2\text{H}$, $\text{SH}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$, $n\text{-Alk}-(\text{CSO})^\bullet$, $n\text{-Alk}-(\text{CSH}_2)^\bullet$, $n\text{-Alk}-(-\text{CH}-\text{CSOH})^\bullet$ и $n\text{-Alk}-(\text{SO}_2)^\bullet$

Значения $E(R)$ в изомерах рядов $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CSOH}$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CSO})^\bullet$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_2\text{H}$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{SO}_2)^\bullet$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CSH}_3$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CSH}_2)^\bullet$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$, и $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(-\text{CH}-\text{CSOH})^\bullet$, где $0 \leq n \leq 10$, представлены в таблицах 3.2.2.3-3.2.2.10. Расчеты всех изучаемых молекул и радикалов выполнены одним методом с одинаковым базисным набором функций.

Равные значения $E(R)$ алкильных фрагментов серосодержащих органических соединений $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n$, где $4 \leq n \leq 9$ (см. табл. 3.2.2.3-3.2.2.10.), позволяют объединить гомологические ряды в таблицах по изомерам:

- а) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CSOH}$ (табл. 3.2.2.3) и $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CSO})^\bullet$ (табл. 3.2.2.9);
- б) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_2\text{H}$ (табл. 3.2.2.4) и $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{SO}_2)^\bullet$ (табл. 3.2.2.10);
- в) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CSH}_3$ (табл. 3.2.2.5) и $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CSH}_2)^\bullet$ (табл. 3.2.2.8);
- г) $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$ (табл. 3.2.2.6);
- д) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(-\text{CH}-\text{CSOH})^\bullet$ (табл. 3.2.2.7).

В пределах одного пункта (а, б и в), при $4 \leq n$ (табл. 3.2.2.3-3.2.2.5, 3.2.2.8-3.2.2.10), отмечены равные значения энергий CH_3 , а также CH_2 , не подверженных индуктивному влиянию R . Наличие свободной валентности в д) (табл. 3.2.2.7) дает возможность сравнить влияние фрагментов (CSOH) , $(\text{CH-CSOH})^\bullet$ и $(\text{CSO})^\bullet$ на энергию CH_3 и CH_2 углеродной цепи, а отсутствие изомеров в случае г) (табл. 3.2.2.6) не позволяет провести такое сравнение.

Энергия групп всех рассмотренных алкильных фрагментов соединений $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-(\text{CH}_2)_2R$, с $2 \leq n \leq 6$ представлена в таблице 3.2.2.1.

Таблица 3.2.2.1.:

Энергия $E(R)$ групп CH_3 и CH_2 в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-(\text{CH}_2)_2R$, в а.е.

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2
$R = \text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}, \text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{-OH}, \text{C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}, \text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}, \text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}, (-\text{C}=\text{SH}_2)^\bullet, (-\text{CH}=\text{SH})^\bullet, \text{CH}_2\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$							
2	39,822	39,206	–	–	–	–	39,224
3	39,827	39,214	–	–	–	39,228	39,229
4	39,833	39,218	–	–	39,235	39,232	39,234
5	39,838	39,224	–	39,239	39,239	39,236	39,238
6	39,842	39,228	39,242	39,243	39,243	39,240	39,242
$R = \text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}, \text{O-S}^{\text{II}}\text{-OH}, \text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}, \text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}, \text{C}(\text{O})\text{S}^\bullet, (-\text{C}=\text{S}=\text{O})^\bullet, (-\text{S}(\text{O})\text{O})^\bullet, (-\text{O-S-O})^\bullet$							
2	39,819	39,204	–	–	–	–	39,219
3	39,826	39,213	–	–	–	39,225	39,224
4	39,832	39,218	–	–	39,234	39,230	39,228
5	39,837	39,223	–	39,238	39,238	39,234	39,233
6	39,842	39,227	39,243	39,242	39,241	39,238	39,237
$R = (-\text{CH-C}(\text{O})\text{SH})^\bullet, (-\text{CH-C}(\text{S})\text{OH})^\bullet, (-\text{CH-C}\equiv\text{S-OH})^\bullet, \text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2, (-\text{CH-C}\equiv\text{SH}=\text{O})^\bullet$							
2	39,825	39,211	–	–	–	–	39,225
3	39,831	39,216	–	–	–	39,232	39,229
4	39,836	39,222	–	–	39,237	39,236	39,233
5	39,841	39,226	–	39,242	39,240	39,239	39,238

Анализ электронных энергий групп $E(R)$ в ряда а)-д) показал:

1. Индуктивное влияние R в $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-R$, где $3 \leq n \leq 8$, и SH в $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n\text{-SH}$, где $5 \leq n \leq 10$, отражается в изменениях энергии двух ближайших CH_2 групп (отличаются от значений «невозмущенной» CH_2). При $n \leq 2$ I -эффект R в $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-R$ затрагивает и $E(\text{CH}_3)$.

2. В $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-R$, где $4 \leq n$, при сравнении $E(R)$ групп соединений с одинаковым алкильным заместителем отмечена переносимость фрагментов $-(\text{CH}_2)_2-R$.
3. В $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-R$, где $4 \leq n$, в изомерах всех соединений $E(\text{CH}_3)$ равны за исключением случая г) (табл. 3.2.2.3-3.2.2.10.). Такое же явление отмечено и у «невозмущённых» CH_2 .
4. В пределах одного гомологического ряда наблюдается равенство значений $E(\text{CH}_3)$ и $E(\text{CH}_2)$, не подверженных индуктивному влиянию серосодержащей функциональной группы (табл. 3.2.2.1.). Поэтому группы такого участка должны обладать «переносимостью». Однако в разных рядах расчеты дают разные $E(\text{CH}_3)$ и $E(\text{CH}_2)$ для алкильных фрагментов с одинаковыми n . Таким образом, при использовании в феноменологических моделях требуется масштабирование полной энергии.
5. Введение «переносимой» группы CH_2 и ее энергии можно осуществить следующим образом. Высчитывается разница (ΔE) в E_{total} между соседними гомологами одного ряда (в таблице 3.2.2.2. приведены значения E_{total} и ΔE для молекул и радикалов разных рядов). ΔE показывает, на сколько уменьшается E_{total} соединения в ряду при увеличении длины цепи на одну CH_2 . Так, появление первой CH_2 в соединениях понижает величину E_{total} от 103230 кДж/моль (для $\text{HS-CH}_2\text{-SH}$ и HS-SH , $\Delta E=39,318$ а.е.) до 103290 кДж/моль (от $\text{CH}_3-(-\text{CH-C(O)SH})^\bullet$ к $\text{CH}_3-\text{CH}_2-(-\text{CH-C(O)SH})^\bullet$, $\Delta E=39,339$ а.е.). Появление второй CH_2 и дальнейшее удлинение алкильной цепи демонстрирует для всех серосодержащих молекул и их радикалов одну величину $\Delta E = 39,328$ а.е. Следовательно, для данного метода полная энергия соседних членов гомологических рядов будет отличаться на 103260 кДж/моль – энергию «стандартной» группы CH_2 .
6. В $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-R$, с $4 \leq n \leq 8$, одинаковые алкильные фрагменты сероорганических соединений вносят одинаковый вклад в полную энергию, следовательно, отличие их E_{total} при одном значении n в $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-R$ (табл. 3.2.2.2.) определяется порядком атомов в серосодержащей группе R изомера.
7. При сравнении энергий формально одинаковых фрагментов $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{S(O)}$ в молекулах $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{S(O)CH}$ (табл. 3.2.2.3.) и в $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{S(O)OH}$ (табл. 3.2.2.4.) с одной длиной углеводородной цепи отмечено различие их E_{total} . Таким образом, вклады этих фрагментов в E_{total} соединения также отличаются.

Таблица 3.2.2.2.:

Полная энергия E_{total} молекул и радикалов, разница в полной энергии между соседними гомологами ΔE в а.е.

n	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$ $(-\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{SH})^\bullet$		$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$ $\text{C}(\text{O})\text{S}^\bullet$		$\text{SH}-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$		$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$ $(-\text{C}=\text{SH}_2)^\bullet$		$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$	
	E_{total}	ΔE	E_{total}	ΔE	E_{total}	ΔE	E_{total}	ΔE	E_{total}	ΔE
0	-551,472	—	-551,492	—	-797,656	—	-437,983	—	-438,754	—
1	-590,811	39,339	-590,820	39,328	-836,974	39,318	-477,313	39,330	-478,085	39,331
2	-630,139	39,327	-630,148	39,328	-876,303	39,329	-516,640	39,327	-517,413	39,328
3	-669,467	39,328	-669,476	39,328	-915,632	39,329	-555,968	39,328	-556,741	39,328
4	-708,795	39,328	-708,805	39,329	-954,961	39,329	-595,296	39,328	-596,069	39,328
5	-748,123	39,328	-748,132	39,327	-994,289	39,328	-634,623	39,327	-635,397	39,328
6	-787,451	39,328	-787,460	39,328	-1033,617	39,328	-673,951	39,328	-674,724	39,328
7	-826,779	39,328	-826,788	39,328	-1072,945	39,328	-713,280	39,329	-714,052	39,328
8	-866,107	39,328	-866,115	39,327	-1112,273	39,328	-752,608	39,328	-753,380	39,328
9	—	—	-905,444	39,329	-1151,601	39,328	-791,936	39,328	-792,708	39,328
	R-O-S-OH		R-(O-S-O)•		R-S(O)(O)H		R-(S(O)O)•		R-S(O)CH	
	E_{total}	ΔE	E_{total}	ΔE	E_{total}	ΔE	E_{total}	ΔE	E_{total}	ΔE
0	-589,22	—	-588,610	—	-589,227	—	-588,606	—	-551,983	—
1	-628,557	39,337	-627,953	39,344	-628,563	39,336	-627,943	39,337	-591,317	39,334
2	-667,886	39,329	-667,280	39,327	-667,891	39,328	-667,271	39,328	-630,646	39,329
3	-707,215	39,329	-706,608	39,328	-707,219	39,328	-706,599	39,328	-669,974	39,328
4	-746,542	39,327	-745,936	39,328	-746,547	39,328	-745,927	39,328	-709,302	39,328
5	-785,871	39,329	-785,264	39,328	-785,874	39,327	-785,255	39,328	-748,630	39,328
6	-825,198	39,327	-824,592	39,328	-825,202	39,328	-824,583	39,328	-787,958	39,328
7	-864,527	39,329	-863,920	39,328	-864,531	39,329	-863,911	39,328	-827,286	39,328
8	-903,854	39,327	-903,248	39,328	-903,859	39,328	-903,239	39,328	-866,614	39,328
9	—	—	—	—	-943,187	39,328	-942,567	39,328	-905,942	39,328

8. Проведен сравнительный анализ электронных свойств группы со свободной валентностью CH^\bullet из $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}^\bullet-\text{CSOH}$ (табл. 3.2.2.7.) с CH , при кратной связи в тиалах $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{SH}_2$ (табл. 3.2.2.5.) и их радикалах $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{S}^\bullet\text{H}$ (табл. 3.2.2.9.) Начиная с $n \geq 1$, значения $E(\text{CH})$ в соединениях $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{SH}_2$ (табл. 3.2.2.5.) и $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{S}^\bullet\text{H}$ (табл. 3.2.2.9.) с одинаковым n очень близки по величине (разность составляет не более 8 кДж/моль). Характеристика $E(\text{CH}^\bullet)$ (табл. 3.2.2.7.) зависит от структуры CSOH (от взаиморасположения атомов серы, кислорода и углерода). Так в случае $\text{C}(\text{S})\text{OH}$ и

$C(O)SH$ энергия $E(CH^\bullet) > E(CH)$, тогда как в $C\equiv S-OH$ и $C\equiv SH=O$ соотношение обратно $E(CH^\bullet) < E(CH)$ (табл. 3.2.2.7., 3.2.2.5. и 3.2.2.9.).

9. Стоит отметить, что при появлении «невозмущённых» CH_2 ($n > 3$) с увеличением n энергия одинаковых групп начинает уменьшаться на одну и ту же величину $\Delta E(R)$, сравнимой с погрешностью расчета ($\Delta E(CH_2) = 0,004$ а.е., а $\Delta E(CH_3) = 0,005$ а.е. (табл. 3.2.2.3.-3.2.2.10.)).

В ходе исследования было выявлено, что индуктивное влияние серосодержащего фрагмента R в $CH_3-(CH_2)_n-R$, где $0 \leq n \leq 9$, $R = C(O)S^{II}H$, $C(S^{II})-OH$, $C\equiv S^{IV}-OH$, $CH=S^{IV}=O$, $C\equiv S^{VI}H=O$, $S^{VI}(O)CH$, $S^{IV}(O)OH$, $O-S^{II}-OH$, $S^{VI}(O)(O)H$, $CH=S^{IV}H_2$, $CH_2-S^{II}H$, $(-CH-C(O)SH)^\bullet$, $(-CH-C(S)OH)^\bullet$, $(-CH-C\equiv S-OH)^\bullet$, $(-C\equiv S=O)^\bullet$, $(-CH-C\equiv SH=O)^\bullet$, $C(O)S^\bullet$, $(-C=SH_2)^\bullet$, $(-CH=SH)^\bullet$, $(-S(O)O)^\bullet$ и $(-O-S-O)^\bullet$, распространяется на энергии двух соседних CH_2 групп. При фрагментировании соединений $CH_3(CH_2)_n-(CH_2)_2R$, с $2 \leq n \leq 6$, отличие E групп в одинаковом положении в алкильной цепи по отношению к R , но в разных гомологах, составляет не более 10 кДж/моль. При увеличении n на единицу полная энергия исследуемых молекул и радикалов уменьшается на 103260 кДж/моль (39,328 а.е.). В $CH_3-(CH_2)_n-R$ при одном значении n для всех соединений E_{total} определяется строением серосодержащей группы.

Таблица 3.2.2.3.:
Энергия групп $-E(R)$ в молекулах $CH_3-(CH_2)_n-COSH$, в а.е., где $0 \leq n \leq 8$

n	CH ₃	CH ₂	CSOH								
$CH_3-(CH_2)_n-C(O)SH$											
0	39,769	–	–	–	–	–	–	–	–	–	512,368
1	39,778	–	–	–	–	–	–	–	–	39,186	512,502
2	39,804	39,176	–	–	–	–	–	–	–	39,210	512,603
3	39,812	39,200	–	–	–	–	–	39,199	39,216	39,216	512,693
4	39,821	39,206	–	–	–	–	39,223	39,205	39,222	39,222	512,773
5	39,828	39,212	–	–	–	39,227	39,228	39,210	39,227	39,227	512,747
6	39,834	39,216	–	–	39,234	39,231	39,232	39,215	39,231	39,231	512,806
7	39,838	39,223	–	39,238	39,238	39,236	39,237	39,219	39,237	39,237	512,967
8	39,842	39,227	39,243	39,242	39,242	39,240	39,241	39,223	39,241	39,241	513,020

n	CH ₃	CH ₂	CSOH							
CH₃-(CH₂)_n-C(S)-OH										
0	39,769	–	–	–	–	–	–	–	–	512,354
1	39,780	39,184	–	–	–	–	–	–	–	512,488
2	39,806	39,177	–	–	–	–	–	–	39,208	512,588
3	39,812	39,203	–	–	–	–	–	39,201	39,214	512,678
4	39,822	39,205	–	–	–	–	39,225	39,206	39,220	512,758
5	39,827	39,214	–	–	–	39,227	39,229	39,211	39,226	512,829
6	39,833	39,218	–	–	39,235	39,231	39,234	39,216	39,231	512,893
7	39,838	39,223	–	39,239	39,239	39,235	39,239	39,221	39,235	512,951
8	39,842	39,227	39,243	39,242	39,242	39,239	39,243	39,225	39,239	513,004
CH₃-(CH₂)_n-C≡S-OH										
0	39,719	–	–	–	–	–	–	–	–	512,320
1	39,802	39,111	–	–	–	–	–	–	–	512,455
2	39,806	39,200	–	–	–	–	–	–	39,134	512,557
3	39,817	39,202	–	–	–	–	–	39,224	39,143	512,556
4	39,825	39,206	–	–	–	–	39,225	39,229	39,148	512,628
5	39,830	39,213	–	–	–	39,228	39,229	39,234	39,153	512,693
6	39,835	39,217	–	–	39,234	39,233	39,234	39,238	39,158	512,751
7	39,838	39,223	–	39,239	39,238	39,236	39,238	39,243	39,161	512,919
8	39,842	39,227	39,243	39,242	39,242	39,240	39,242	39,247	39,165	512,972
CH₃-(CH₂)_n-CH=S=O										
0	39,732	–	–	–	–	–	–	–	–	512,359
1	39,789	39,139	–	–	–	–	–	–	–	512,491
2	39,804	39,187	–	–	–	–	–	–	39,164	512,591
3	39,813	39,204	–	–	–	–	–	39,214	39,176	512,660
4	39,821	39,206	–	–	–	–	39,223	39,216	39,176	512,760
5	39,827	39,213	–	–	–	39,228	39,228	39,221	39,181	512,831
6	39,833	39,218	–	–	39,235	39,232	39,232	39,226	39,186	512,895
7	39,838	39,223	–	39,239	39,238	39,236	39,237	39,231	39,191	512,953
8	39,842	39,227	39,244	39,242	39,242	39,240	39,241	39,235	39,195	513,006
CH₃-(CH₂)_n-C≡SH=O										
0	39,709	–	–	–	–	–	–	–	–	512,268
1	39,781	39,124	–	–	–	–	–	–	–	512,400
2	39,805	39,179	–	–	–	–	–	–	39,148	512,502
3	39,813	39,202	–	–	–	–	–	39,202	39,154	512,590
4	39,822	39,206	–	–	–	–	39,224	39,208	39,160	512,670
5	39,827	39,214	–	–	–	39,228	39,229	39,213	39,166	512,741
6	39,833	39,218	–	–	39,235	39,232	39,234	39,218	39,171	512,805
7	39,838	39,224	–	39,239	39,239	39,236	39,238	39,222	39,175	512,863
8	39,842	39,228	39,242	39,243	39,243	39,240	39,242	39,226	39,179	512,924

n	CH ₃	CH ₂	CSOH								
CH ₃ -(CH ₂) _n -S(O)CH											
0	39,753	—	—	—	—	—	—	—	—	—	512,230
1	39,764	39,183	—	—	—	—	—	—	—	—	512,365
2	39,796	39,167	—	—	—	—	—	—	—	39,204	512,479
3	39,808	39,196	—	—	—	—	—	—	39,191	39,211	512,568
4	39,819	39,204	—	—	—	—	—	39,219	39,197	39,216	512,648
5	39,826	39,213	—	—	—	—	39,225	39,224	39,202	39,222	512,719
6	39,832	39,218	—	—	—	39,234	39,230	39,228	39,207	39,227	512,783
7	39,837	39,223	—	—	39,238	39,238	39,234	39,233	39,211	39,231	512,841
8	39,842	39,227	—	39,243	39,242	39,241	39,238	39,237	39,216	39,235	512,893

Таблица 3. 2. 2. 4.:

Энергия групп $-E(R)$ в молекулах $CH_3-(CH_2)_n-SO_2H$, где $0 \leq n \leq 9$, в а.е.

n	CH ₃	CH ₂	SO ₂ H									
CH ₃ -(CH ₂) _n -O-S ^{II} -OH												
0	39,523	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	549,697
1	39,796	38,942	—	—	—	—	—	—	—	—	—	549,813
2	39,800	39,197	—	—	—	—	—	—	—	—	38,956	549,934
3	39,811	39,196	—	—	—	—	—	—	—	39,220	38,963	550,025
4	39,820	39,203	—	—	—	—	—	—	39,218	39,225	38,969	550,107
5	39,826	39,212	—	—	—	—	—	39,225	39,223	39,230	38,974	550,182
6	39,831	39,216	—	—	—	—	39,233	39,229	39,227	39,235	38,978	550,249
7	39,836	39,221	—	—	—	39,237	39,236	39,233	39,232	39,239	38,983	550,310
8	39,840	39,225	—	—	39,241	39,240	39,240	39,237	39,236	39,243	38,987	550,365
CH ₃ -(CH ₂) _n -S ^{IV} (O)OH												
0	39,808	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	549,438
1	39,774	39,224	—	—	—	—	—	—	—	—	—	549,577
2	39,799	39,176	—	—	—	—	—	—	—	—	39,248	549,679
3	39,811	39,195	—	—	—	—	—	—	—	39,200	39,254	549,770
4	39,819	39,205	—	—	—	—	—	—	39,217	39,205	39,260	549,852
5	39,826	39,211	—	—	—	—	—	39,227	39,222	39,210	39,265	549,926
6	39,831	39,217	—	—	—	—	39,232	39,231	39,226	39,215	39,270	549,993
7	39,836	39,221	—	—	—	39,237	39,236	39,235	39,231	39,219	39,274	550,053
8	39,840	39,225	—	—	39,241	39,240	39,239	39,239	39,235	39,223	39,278	550,109
9	39,844	39,229	—	39,245	39,244	39,244	39,243	39,243	39,238	39,226	39,282	550,160

n	CH ₃	CH ₂	SO ₂ H									
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}$												
0	39,807	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	549,420
1	39,766	39,225	–	–	–	–	–	–	–	–	–	549,572
2	39,796	39,172	–	–	–	–	–	–	–	–	39,250	549,673
3	39,809	39,194	–	–	–	–	–	–	–	39,196	39,256	549,764
4	39,818	39,204	–	–	–	–	–	–	39,217	39,201	39,262	549,845
5	39,825	39,212	–	–	–	–	–	39,226	39,221	39,205	39,267	549,918
6	39,831	39,216	–	–	–	–	39,232	39,230	39,226	39,210	39,272	549,985
7	39,836	39,222	–	–	–	39,237	39,236	39,234	39,230	39,215	39,276	550,045
8	39,840	39,226	–	–	39,242	39,240	39,240	39,238	39,234	39,219	39,280	550,100
9	39,844	39,230	39,245	39,245	39,244	39,243	39,241	39,238	39,222	39,284	550,151	

Таблица 3.2.2.5.:

Энергия групп $-E(R)$ в молекулах $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CSH}_3$, где $0 \leq n \leq 8$, в а.е.

n	CH ₃	CH ₂	CSH ₃									
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{SH}$											CH ₂	S ^{II} H
0	39,739	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	399,014
1	39,769	–	–	–	–	–	–	–	–	–	39,145	399,170
2	39,793	39,171	–	–	–	–	–	–	–	–	39,173	399,276
3	39,804	39,191	–	–	–	–	–	–	–	39,197	39,182	399,367
4	39,815	39,199	–	–	–	–	–	–	39,215	39,204	39,189	399,447
5	39,822	39,208	–	–	–	–	–	39,222	39,221	39,210	39,196	399,516
6	39,829	39,214	–	–	–	–	39,230	39,228	39,227	39,217	39,202	399,578
7	39,835	39,220	–	–	–	39,236	39,235	39,233	39,232	39,222	39,208	399,633
8	39,840	39,225	–	–	39,241	39,240	39,239	39,238	39,237	39,227	39,212	399,682
9	39,844	39,231	39,245	39,245	39,244	39,244	39,244	39,242	39,241	39,229	39,217	399,726
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{SH}_2$											CH	S ^{IV} H ₂
0	39,758	–	–	–	–	–	–	–	–	–	38,603	399,616
1	39,802	–	–	–	–	–	–	–	–	39,145	38,605	399,755
2	39,810	39,197	–	–	–	–	–	–	–	39,170	38,611	399,847
3	39,817	39,203	–	–	–	–	–	–	39,220	39,177	38,619	399,926
4	39,824	39,209	–	–	–	–	–	39,225	39,226	39,184	38,626	399,996
5	39,830	39,215	–	–	–	–	39,231	39,231	39,232	39,190	38,632	400,058
6	39,836	39,221	–	–	–	39,237	39,236	39,236	39,238	39,195	38,637	400,113
7	39,840	39,225	–	–	39,241	39,241	39,240	39,241	39,243	39,200	38,641	400,162
8	39,845	39,230	39,246	39,246	39,245	39,245	39,245	39,245	39,247	39,204	38,645	400,206

Таблица 3.2.2.6.:

Энергия групп $-E(R)$ в молекулах $HS-(CH_2)_n-SH$, где $1 \leq n \leq 10$, в а.е.

n	SH	CH ₂	SH									
1	398,941	–	–	–	–	–	–	–	–	–	39,104	398,930
2	399,019	39,133	–	–	–	–	–	–	–	–	39,133	399,019
3	399,088	39,151	–	–	–	–	–	–	–	39,155	39,151	399,088
4	399,151	39,158	39,172	–	–	–	–	–	–	39,172	39,158	399,151
5	399,208	39,165	39,178	–	–	–	–	–	39,188	39,178	39,165	399,208
6	399,260	39,170	39,185	39,193	–	–	–	–	39,193	39,185	39,170	399,260
7	399,308	39,175	39,189	39,200	–	–	–	39,199	39,200	39,189	39,175	399,308
8	399,353	39,180	39,194	39,204	39,205	–	–	39,205	39,204	39,194	39,180	399,353
9	399,395	39,184	39,198	39,209	39,209	–	39,211	39,209	39,209	39,198	39,184	399,395
10	399,434	39,188	39,202	39,213	39,213	39,215	39,215	39,213	39,213	39,202	39,188	399,434

Таблица 3.2.2.7.:

Энергия групп $-E(R)$ в радикалах $CH_3-(CH_2)_n-(CH-COSH)^\bullet$, где $0 \leq n \leq 7$, в а.е.

n	CH ₃	CH ₂	CH	COSH						
$CH_3-(CH_2)_n-(-CH-C(O)SH)^\bullet$										
0	39,748	–	–	–	–	–	–	–	38,606	512,458
1	39,790	–	–	–	–	–	–	39,158	38,630	512,561
2	39,820	39,174	–	–	–	–	–	39,183	38,636	512,653
3	39,817	39,203	–	–	–	–	39,209	39,189	38,642	512,734
4	39,825	39,211	–	–	–	39,225	39,214	39,194	38,648	512,806
5	39,831	39,216	–	–	39,232	39,229	39,218	39,200	38,653	512,871
6	39,836	39,222	–	39,237	39,236	39,233	39,224	39,204	38,657	512,930
7	39,841	39,226	39,242	39,240	39,239	39,238	39,227	39,208	38,661	512,984
$CH_3-(CH_2)_n-(-CH-C(S)OH)^\bullet$										
0	39,754	–	–	–	–	–	–	–	38,605	512,451
1	39,792	–	–	–	–	–	–	39,162	38,629	512,554
2	39,809	39,190	–	–	–	–	–	39,186	38,635	512,645
3	39,818	39,204	–	–	–	–	39,212	39,192	38,641	512,726
4	39,825	39,211	–	–	–	39,226	39,217	39,197	38,647	512,798
5	39,831	39,217	–	–	39,232	39,230	39,222	39,202	38,651	512,864
6	39,836	39,222	–	39,237	39,236	39,234	39,226	39,206	38,656	512,922
7	39,841	39,226	39,242	39,241	39,240	39,238	39,230	39,211	38,660	512,976

n	CH ₃	CH ₂	CH	COSH							
CH₃-(CH₂)_n-(-CH-C≡S-OH)[•]											
0	39,764	–	–	–	–	–	–	–	–	38,537	512,447
1	39,798	39,167	–	–	–	–	–	–	–	38,559	512,552
2	39,811	39,194	–	–	–	–	–	–	39,191	38,566	512,643
3	39,819	39,205	–	–	–	–	–	39,216	39,196	38,572	512,724
4	39,826	39,212	–	–	–	–	39,227	39,222	39,202	38,571	512,801
5	39,832	39,217	–	–	–	39,233	39,231	39,226	39,207	38,582	512,861
6	39,837	39,222	–	–	39,238	39,236	39,236	39,231	39,211	38,586	512,920
7	39,841	39,226	39,242	39,241	39,240	39,240	39,240	39,235	39,215	38,591	512,973
CH₃-(CH₂)_n-(-CH-C≡SH=O)[•]											
0	39,753	–	–	–	–	–	–	–	–	38,559	512,395
1	39,791	39,162	–	–	–	–	–	–	–	38,582	512,500
2	39,809	39,190	–	–	–	–	–	–	39,186	38,589	512,591
3	39,818	39,205	–	–	–	–	–	39,212	39,191	38,594	512,671
4	39,825	39,211	–	–	–	–	39,226	39,217	39,197	38,600	512,744
5	39,831	39,217	–	–	–	39,232	39,231	39,222	39,202	38,605	512,809
6	39,836	39,222	–	–	39,238	39,236	39,235	39,227	39,206	38,609	512,868
7	39,841	39,226	39,242	39,241	39,239	39,239	39,239	39,231	39,210	38,613	512,921

Таблица 3.2.2.8.:
Энергия групп $-E(R)$ в радикалах $CH_3-(CH_2)_n-(COS)^\bullet$, где $0 \leq n \leq 9$, в а.е.

n	CH ₃	CH ₂	(COS) [•]								
CH₃-(CH₂)_n-C(O)S[•]											
0	39,758	–	–	–	–	–	–	–	–	–	511,734
1	39,773	–	–	–	–	–	–	–	–	39,178	511,870
2	39,801	39,172	–	–	–	–	–	–	–	39,202	511,973
3	39,810	39,198	–	–	–	–	–	–	39,196	39,208	512,064
4	39,817	39,205	–	–	–	–	–	39,220	39,202	39,214	512,201
5	39,825	39,212	–	–	–	–	–	39,226	39,225	39,207	512,217
6	39,831	39,217	–	–	–	–	39,233	39,230	39,230	39,212	512,282
7	39,836	39,222	–	–	–	39,237	39,237	39,234	39,235	39,216	512,341
8	39,840	39,226	–	–	39,240	39,240	39,241	39,238	39,238	39,220	512,389
9	39,845	39,230	39,246	39,245	39,244	39,245	39,245	39,242	39,242	39,224	512,444

n	CH ₃	CH ₂	(COS) [•]								
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-(-C}\equiv\text{S=O)}^\bullet$											
0	39,685	–	–	–	–	–	–	–	–	–	511,727
1	39,774	–	–	–	–	–	–	–	–	39,103	511,863
2	39,800	39,175	–	–	–	–	–	–	–	39,128	511,966
3	39,809	39,198	–	–	–	–	–	–	39,199	39,134	512,056
4	39,819	39,204	–	–	–	–	–	39,221	39,205	39,140	512,137
5	39,825	39,212	–	–	–	–	39,226	39,226	39,210	39,146	512,209
6	39,831	39,217	–	–	–	39,233	39,230	39,231	39,215	39,151	512,274
7	39,836	39,222	–	–	39,238	39,237	39,234	39,235	39,219	39,155	512,332
8	39,841	39,226	–	39,242	39,241	39,240	39,238	39,239	39,223	39,159	512,386

Таблица 3.2.2.9.:

Энергия групп $-E(R)$ в радикалах $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-(CS)}^\bullet\text{H}_2$, где $0 \leq n \leq 8$, в а.е.

n	CH ₃	CH ₂	(CSH ₂) [•]									
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-(-C=SH}_2\text{)}^\bullet$											C	SH ₂
0	39,749	–	–	–	–	–	–	–	–	–	37,922	399,642
1	39,792	–	–	–	–	–	–	–	–	39,149	37,952	399,747
2	39,804	39,190	–	–	–	–	–	–	–	39,174	37,960	399,840
3	39,813	39,199	–	–	–	–	–	–	39,214	39,181	37,968	399,921
4	39,821	39,207	–	–	–	–	39,221	39,220	39,188	39,188	37,975	399,991
5	39,828	39,213	–	–	–	39,227	39,227	39,226	39,194	39,194	37,981	400,055
6	39,833	39,219	–	–	39,234	39,233	39,232	39,231	39,199	39,199	37,986	400,111
7	39,838	39,224	–	39,239	39,239	39,237	39,237	39,236	39,205	39,205	37,991	400,161
8	39,843	39,228	39,244	39,243	39,243	39,242	39,242	39,241	39,209	39,209	37,995	400,206
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-(-CH=SH)}^\bullet$											CH	SH
0	39,743	–	–	–	–	–	–	–	–	–	38,579	399,105
1	39,792	39,145	–	–	–	–	–	–	–	–	38,606	399,212
2	39,804	39,189	–	–	–	–	–	–	–	39,170	38,614	399,306
3	39,813	39,200	–	–	–	–	–	–	39,213	39,177	38,622	399,387
4	39,821	39,206	–	–	–	–	39,223	39,219	39,184	39,184	38,629	399,457
5	39,828	39,213	–	–	–	39,228	39,228	39,225	39,190	39,190	38,635	399,520
6	39,833	39,219	–	–	39,235	39,233	39,234	39,230	39,196	39,196	38,640	399,576
7	39,838	39,223	–	39,239	39,239	39,238	39,238	39,235	39,200	39,200	38,645	399,621
8	39,843	39,228	39,244	39,243	39,243	39,242	39,243	39,240	39,205	39,205	38,649	399,670

Таблица 3.2.2.10.:

Энергия групп $-E(R)$ в радикалах $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{SO}_2)^\bullet$, где $0 \leq n \leq 9$, в а.е.

n	CH ₃	CH ₂	SO ₂									
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{-S(O)O})^\bullet$												
0	39,761	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	548,845
1	39,755	–	–	–	–	–	–	–	–	–	39,190	548,997
2	39,793	39,162	–	–	–	–	–	–	–	–	39,216	549,100
3	39,805	39,193	–	–	–	–	–	–	–	39,186	39,222	549,192
4	39,816	39,201	–	–	–	–	–	–	39,216	39,192	39,228	549,275
5	39,823	39,210	–	–	–	–	39,223	39,220	39,197	39,233	39,233	549,350
6	39,829	39,215	–	–	–	39,231	39,227	39,225	39,202	39,238	39,238	549,417
7	39,834	39,220	–	–	39,235	39,235	39,231	39,229	39,206	39,242	39,242	549,478
8	39,839	39,224	–	39,240	39,239	39,238	39,235	39,233	39,210	39,246	39,246	549,534
9	39,843	39,228	39,244	39,243	39,242	39,242	39,239	39,237	39,214	39,250	39,250	549,585
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{-O-S-O})^\bullet$												
0	39,495	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	549,114
1	39,782	–	–	–	–	–	–	–	–	–	38,924	549,247
2	39,796	39,190	–	–	–	–	–	–	–	–	38,942	549,353
3	39,808	39,194	–	–	–	–	–	–	–	39,213	38,948	549,445
4	39,818	39,201	–	–	–	–	–	–	39,216	39,218	38,954	549,528
5	39,824	39,210	–	–	–	–	39,223	39,221	39,223	39,223	38,960	549,603
6	39,830	39,215	–	–	–	39,231	39,227	39,225	39,228	39,228	38,965	549,671
7	39,834	39,220	–	–	39,235	39,235	39,231	39,230	39,233	39,233	38,969	549,732
8	39,839	39,224	–	39,240	39,239	39,239	39,235	39,234	39,237	39,237	38,973	549,789

3.2.3. Объемы групп в $n\text{-Alk-CSH}_3$, $n\text{-Alk-SO}_2\text{H}$, $\text{SH}-(\text{CH}_2)_n\text{-SH}$, $n\text{-Alk}-(\text{-CH-CSOH})^\bullet$, $n\text{-Alk}-(\text{CSH}_2)^\bullet$, $n\text{-Alk}-(\text{SO}_2)^\bullet$, $n\text{-Alk}-(\text{CSO})^\bullet$, и $n\text{-Alk-CSOH}$

Объёмы групп $V(R)$ изомеров в рядах $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{-CSOH}$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CSO})^\bullet$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{-SO}_2\text{H}$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{SO}_2)^\bullet$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{-CSH}_3$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CSH}_2)^\bullet$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n\text{-SH}$, и $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{-CH-CSOH})^\bullet$, где $0 \leq n \leq 10$, представлены в таблицах 3.2.3.1.-3.2.3.10. Полученные данные объединены в группы по изомерам, как и в п. 3.2.3.

Сравнение $V(R)$ (табл. 3.2.3.3.-3.2.3.10.) позволило выделить «переносимые» V для CH , CH_3 , CH_2 и R (табл. 3.2.3.2.). В таблице 3.2.3.2. сгруппированы V серо-

содержащих R по отношению к фрагментам CH_2 или CH . Отмечено небольшое увеличение $V(\text{CH}_2)$, подверженных индуктивному влиянию соседней CH_3 (табл. 3.2.3.1.).

Таблица 3.2.3.1.:
Объем групп $V(R)$ фрагмента $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-(\text{CH}_2)_2R$, где $2 \leq n \leq 7$, в Å^3

n	CH_3	CH_2						
2	33,0	23,6	—	—	—	—	—	23,5
3	33,0	23,6	—	—	—	—	23,4	23,4
4	33,1	23,6	—	—	—	23,5	23,4	23,4
5	33,1	23,6	—	—	23,5	23,5	23,4	23,4
6	33,1	23,6	—	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4
7	33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4

Индуктивное влияние серосодержащих групп выражается в изменениях объемов метиленов. Объемы $V(R)$ стандартных CH_2 в $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-R$, где $4 \leq n \leq 9$ и $R = \text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{-OH}$, $\text{C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$, $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}$, $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}$, $\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}$, $\text{O-S}^{\text{II}}\text{-OH}$, $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}$, $\text{C}(\text{O})\text{S}^\bullet$, $(\text{C}\equiv\text{S}=\text{O})^\bullet$, $(\text{-S}(\text{O})\text{O})^\bullet$, $(\text{-O-S-O})^\bullet$ (табл. 3.2.3.3., 3.2.3.4., 3.2.3.9. и 3.2.3.10.) больше объемов двух групп CH_2 , ближайших к серосодержащему фрагменту. В $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-R$, где $4 \leq n \leq 9$ и $R = (\text{-CH-C}(\text{O})\text{SH})^\bullet$, $(\text{-CH-C}(\text{S})\text{OH})^\bullet$, $(\text{-CH-C}\equiv\text{SH}=\text{O})^\bullet$ (табл.3.2.3.7.) и $(\text{-C}=\text{SH}_2)^\bullet$ (табл.3.2.3.8.) уменьшается объем только одной ближайшей CH_2 ; в $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-R$, где $4 \leq n \leq 9$ и $R = \text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$, $\text{CH}_2\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$ (табл. 3.2.3.5), $(\text{-CH}=\text{SH})^\bullet$ (табл. 3.2.3.8) и в $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n\text{-SH}$, с $n \leq 10$ (табл. 3.2.3.6), наблюдается снижение величины объема только второй по счету от R CH_2 . В $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{-CH-C}\equiv\text{S-OH})^\bullet$ (табл. 3.2.3.7.) не замечено воздействия R на $V(\text{CH}_2)$.

Таблица 3.2.3.2.
«Переносимые» объемы групп $V(R)$, где $R = \text{COSH}$, CSH_3 , SO_2H , $(\text{SO}_2)^\bullet$, $(\text{CSH}_2)^\bullet$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$, $(\text{CSO})^\bullet$ соединений $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-R$, где $4 \leq n \leq 9$, и $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n\text{-SH}$, с $5 \leq n \leq 10$, в Å^3

—	COSH						CSH ₃	
	$\text{C}(\text{O})\text{SH}$	$\text{C}(\text{S})\text{OH}$	$\text{C}\equiv\text{SH}=\text{O}$	$\text{C}\equiv\text{S-OH}$	$\text{CH}=\text{S}=\text{O}$	$\text{S}(\text{O})\text{CH}$	$\text{CH}=\text{SH}_2$	SH
CH_2	65,5	65,3	64,2	65,6	63,0	64,5	62,4	39,5
CH^\bullet	66,1	65,8	65,8	65,9	—	—	—	—

CH ₂	SO ₂ H			(SO ₂) [•]		(CSH ₂) [•]		
	S(O)OH	OS-OH	S(O)(O)H	S(O)O [•]	(-OS-O) [•]	(C=SH ₂) [•]	CH=S [•] H	CH [•]
	59,1	62,6	57,1	54,2	57,5	60,5	59,1	19,3
	CH ₃ -(CH ₂) _n -		(CSO) [•]					
	CH ₂	CH ₃	C(O)S [•]	C≡S-O [•]	-			
	23,4	33,1	61,8	60,6				

Сопоставление $V(R)$ переносимых фрагментов, содержащих серу, показало, что объём группы, обладающей свободной валентностью (расчетная модель получена путем отрыва одного атома водорода в соответствующей группе) меньше, чем у группы такого же атомного состава $V(\text{CH}) > V(\text{CH})^{\bullet}$. (табл.3.2.3.5., 3.2.3.7.).

В рассмотренных соединениях $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-R$, где $0 \leq n \leq 9$, $R = \text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{-OH}$, $\text{C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$, $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}$, $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}$, $\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}$, $\text{O-S}^{\text{II}}\text{-OH}$, $\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}$, $\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2$, $\text{CH}_2\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{C}(\text{O})\text{S}^{\bullet}$, $(-\text{CH-C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H})^{\bullet}$, $(-\text{CH-C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH})^{\bullet}$, $(-\text{CH-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH})^{\bullet}$, $(-\text{CH-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O})^{\bullet}$, $(-\text{C}\equiv\text{S}=\text{O})^{\bullet}$, $(-\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^{\bullet}$, $(\text{CH}=\text{SH})^{\bullet}$, $(-\text{OS}^{\text{II}}\text{O})^{\bullet}$, $(-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^{\bullet}$ и $\text{HS}^{\text{II}}-(\text{CH}_2)_n\text{-S}^{\text{II}}\text{H}$, с $n \leq 10$, выделены переносимые параметры $V(R)$ и $V(R)^{\bullet}$. Показано распространение I – эффекта серосодержащих и/или обладающих свободной валентностью групп на две соседних CH_2 углеводородной цепи. Проведено разбиение $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-R$, где $n \geq 3$, на фрагменты $(\text{CH}_2)_2-R$ и алкильный заместитель $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$, где $n \geq 1$. При наличии спиновой плотности на формально одинаковой группе в различных соединениях обнаружено одинаковое уменьшение её $V(R)$ по сравнению с исходной молекулой.

Таблица 3.2.3.3.:

Объём групп $V(R)$ в молекулах $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{-COSH}$, где $0 \leq n \leq 8$, в Å^3

n	CH ₃	CH ₂	COSH								
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{-C}(\text{O})\text{-SH}$											
0	31,9	–	–	–	–	–	–	–	–	–	65,6
1	32,1	–	–	–	–	–	–	–	–	23,1	65,3
2	33,0	22,9	–	–	–	–	–	–	–	22,9	65,4
3	32,9	23,6	–	–	–	–	–	–	22,7	23,0	65,4
4	33,0	23,7	–	–	–	–	23,5	22,7	23,0	65,4	
5	33,1	23,6	–	–	–	23,5	23,5	22,6	23,0	65,5	
6	33,1	23,6	–	–	23,6	23,5	23,5	22,7	23,0	65,5	
7	33,1	23,7	–	23,5	23,5	23,4	23,5	22,7	23,0	65,5	
8	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,4	23,5	22,7	23,0	65,5	

n	CH ₃	CH ₂	COSH							
<i>CH₃-(CH₂)_n-C(S)-OH</i>										
0	31,9	–	–	–	–	–	–	–	–	66,0
1	32,1	–	–	–	–	–	–	–	23,1	65,2
2	32,9	22,8	–	–	–	–	–	–	23,0	65,2
3	32,9	23,6	–	–	–	–	–	22,7	23,0	65,3
4	33,0	23,5	–	–	–	–	23,5	22,7	22,9	65,3
5	33,0	23,6	–	–	–	23,4	23,5	22,7	23,0	65,3
6	33,1	23,6	–	–	23,5	23,4	23,5	22,7	22,9	65,3
7	33,1	23,6	–	23,5	23,5	23,4	23,5	22,7	23,0	65,3
8	33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,4	23,5	22,7	23,0	65,3
<i>CH₃-(CH₂)_n-C≡S-OH</i>										
0	32,4	–	–	–	–	–	–	–	–	65,9
1	32,8	–	–	–	–	–	–	–	23,1	65,8
2	32,9	23,5	–	–	–	–	–	–	23,0	65,6
3	33,1	23,7	–	–	–	–	–	23,4	23,0	65,6
4	33,1	23,6	–	–	–	–	23,5	23,3	23,0	65,6
5	33,1	23,7	–	–	–	23,6	23,6	23,4	23,0	65,6
6	33,2	23,7	–	–	23,6	23,6	23,6	23,4	23,0	65,6
7	33,1	23,6	–	23,5	23,5	23,4	23,5	23,3	23,0	65,6
8	33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,3	22,9	65,6
<i>CH₃-(CH₂)_n-CH=S=O</i>										
0	32,1	–	–	–	–	–	–	–	–	63,6
1	32,2	–	–	–	–	–	–	–	23,2	63,0
2	32,8	23,1	–	–	–	–	–	–	23,1	63,0
3	32,9	23,5	–	–	–	–	–	22,9	23,1	62,9
4	33,0	23,6	–	–	–	–	23,4	22,9	23,1	63,0
5	33,0	23,6	–	–	–	23,4	23,4	22,9	23,1	63,0
6	33,0	23,6	–	–	23,5	23,4	23,4	22,9	23,1	63,0
7	33,0	23,6	–	23,5	23,5	23,4	23,4	22,9	23,1	63,0
8	33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	22,9	23,0	63,0
<i>CH₃-(CH₂)_n-C≡SH=O</i>										
0	32,2	–	–	–	–	–	–	–	–	64,4
1	32,6	–	–	–	–	–	–	–	23,4	64,2
2	32,9	23,4	–	–	–	–	–	–	23,2	64,2
3	32,9	23,6	–	–	–	–	–	23,3	23,2	64,2
4	33,0	23,6	–	–	–	–	23,5	23,3	23,2	64,3
5	33,1	23,7	–	–	–	23,4	23,5	23,3	23,2	64,3
6	33,1	23,6	–	–	23,5	23,4	23,5	23,3	23,2	64,2
7	33,1	23,6	–	23,5	23,5	23,4	23,4	23,2	23,2	64,2
8	33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	23,2	23,2	64,2

n	CH ₃	CH ₂	COSH								
<i>CH₃-(CH₂)_n-S(O)CH</i>											
0	31,8	–	–	–	–	–	–	–	–	–	64,6
1	31,8	–	–	–	–	–	–	–	–	23,3	64,5
2	32,7	22,8	–	–	–	–	–	–	–	23,1	64,5
3	32,8	23,5	–	–	–	–	–	–	22,6	23,1	64,5
4	32,9	23,5	–	–	–	–	–	23,4	22,6	23,1	64,5
5	33,0	23,6	–	–	–	–	23,3	23,4	22,6	23,1	64,5
6	33,0	23,6	–	–	–	23,5	23,3	23,4	22,6	23,1	64,5
7	33,0	23,6	–	–	23,5	23,5	23,3	23,4	22,6	23,1	64,5
8	33,1	23,6	–	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	22,6	23,1	64,6

Таблица 3.2.3.4.:

Объём групп $V(R)$ в молекулах $CH_3-(CH_2)_n-SO_2H$, где $0 \leq n \leq 9$, в Å^3

n	CH ₃	CH ₂	SO ₂ H									
<i>CH₃-(CH₂)_n-S^{IV}(O)OH</i>												
0	32,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	59,3
1	32,2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	23,1	59,1
2	32,8	23,0	–	–	–	–	–	–	–	–	22,9	59,1
3	32,9	23,5	–	–	–	–	–	–	–	22,9	22,9	59,1
4	33,0	23,6	–	–	–	–	–	–	23,4	22,9	23,0	59,1
5	33,0	23,6	–	–	–	–	–	23,4	23,4	22,9	22,9	59,1
6	33,0	23,6	–	–	–	–	23,5	23,4	23,4	22,9	22,9	59,1
7	33,1	23,7	–	–	–	23,5	23,5	23,4	23,4	22,9	22,9	59,1
8	33,1	23,7	–	–	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	22,9	22,9	59,1
9	33,1	23,7	–	23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	22,9	22,9	59,1
<i>CH₃-(CH₂)_n-O-S^{II}-OH</i>												
0	30,8	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	62,9
1	32,3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	22,1	62,6
2	32,9	23,0	–	–	–	–	–	–	–	–	22,0	62,7
3	32,9	23,6	–	–	–	–	–	–	–	22,9	21,9	62,6
4	33,0	23,5	–	–	–	–	–	–	23,5	22,9	21,9	62,6
5	33,0	23,6	–	–	–	–	–	23,4	23,5	22,9	21,9	62,6
6	33,1	23,6	–	–	–	–	23,5	23,4	23,4	22,9	21,9	62,6
7	33,1	23,6	–	–	–	23,5	23,5	23,4	23,4	22,9	21,9	62,6
8	33,1	23,7	–	–	23,5	23,5	23,5	23,4	23,5	22,9	21,9	62,6

n	CH ₃	CH ₂	SO ₂ H									
<i>CH₃-(CH₂)_n-S(O)(O)H</i>												
0	31,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	57,2
1	32,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	23,1	57,1
2	32,7	22,9	—	—	—	—	—	—	—	—	23,0	57,1
3	32,8	23,5	—	—	—	—	—	—	—	22,8	23,0	57,1
4	32,9	23,5	—	—	—	—	—	—	23,4	22,8	23,0	57,1
5	33,0	23,6	—	—	—	—	—	23,4	23,4	22,8	23,0	57,1
6	33,0	23,7	—	—	—	—	23,5	23,4	23,4	22,8	23,0	57,1
7	33,1	23,7	—	—	—	23,5	23,5	23,4	23,4	22,8	23,0	57,1
8	33,1	23,7	—	—	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	22,8	23,0	57,1
9	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	22,8	23,0	57,1

Таблица 3.2.3.5.:

Объём групп $V(R)$ в молекулах $CH_3-(CH_2)_n-CSH_3$, где $0 \leq n \leq 8$, в Å^3

n	CH ₃	CH ₂	CSH ₃									
<i>CH₃-(CH₂)_n-CH₂SH</i>											CH ₂	SH
0	32,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	39,4
0	32,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	23,7	39,5
1	32,9	23,3	—	—	—	—	—	—	—	—	23,5	39,5
2	33,0	23,6	—	—	—	—	—	—	—	23,2	23,5	39,5
3	33,0	23,6	—	—	—	—	—	—	23,5	23,2	23,5	39,6
4	33,0	23,6	—	—	—	—	—	23,4	23,4	23,2	23,5	39,5
5	33,1	23,6	—	—	—	—	23,5	23,4	23,4	23,2	23,5	39,5
6	33,1	23,6	—	—	—	23,5	23,5	23,4	23,4	23,2	23,5	39,5
7	33,1	23,6	—	—	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	23,2	23,5	39,5
8	33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	23,2	23,5	39,5
<i>CH₃-(CH₂)_n-CH=SH₂</i>											CH	SH ₂
0	33,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22,5	40,2
1	32,8	—	—	—	—	—	—	—	—	23,8	22,5	39,9
2	33,1	23,4	—	—	—	—	—	—	—	23,6	22,4	39,9
3	33,1	23,6	—	—	—	—	—	—	23,2	23,5	22,4	40,0
4	33,1	23,7	—	—	—	—	—	23,5	23,2	23,5	22,4	40,0
5	33,1	23,7	—	—	—	—	23,5	23,5	23,2	23,5	22,4	40,0
6	33,1	23,6	—	—	—	23,5	23,5	23,5	23,2	23,5	22,4	40,0
7	33,1	23,7	—	—	23,5	23,5	23,5	23,5	23,2	23,5	22,4	40,0
8	33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,2	23,5	22,4	40,0

Таблица 3.2.3.6.:
Объём групп $V(R)$ в молекулах $HS-(CH_2)_n-SH$, где $1 \leq n \leq 10$, в Å^3

n	SH	CH ₂	SH									
1	39,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	23,5	38,5
2	39,2	23,2	–	–	–	–	–	–	–	–	23,2	39,2
3	39,3	23,4	–	–	–	–	–	–	–	22,8	23,4	39,3
4	39,4	23,4	23,1	–	–	–	–	–	–	23,1	23,4	39,4
5	39,5	23,4	23,1	–	–	–	–	–	23,4	23,1	23,4	39,5
6	39,5	23,4	23,1	23,4	–	–	–	–	23,4	23,1	23,4	39,5
7	39,5	23,5	23,1	23,4	–	–	–	23,4	23,4	23,1	23,5	39,5
8	39,5	23,5	23,1	23,4	23,4	–	–	23,4	23,4	23,1	23,5	39,5
9	39,6	23,5	23,2	23,4	23,4	–	23,5	23,4	23,4	23,2	23,5	39,6
10	39,6	23,5	23,2	23,4	23,4	23,5	23,5	23,4	23,4	23,2	23,5	39,6

Таблица 3.2.3.7.:
Объём групп $V(R)$ в радикалах $CH_3-(CH_2)_n-(-CH-COSH)^\bullet$, где $0 \leq n \leq 7$, в Å^3

n	CH ₃	CH ₂	CH	COSH						
$CH_3-(CH_2)_n-(-CH-C(O)SH)^\bullet$										
0	31,8	–	–	–	–	–	–	–	19,4	65,9
1	32,8	–	–	–	–	–	–	22,7	19,3	66,0
2	32,8	23,5	–	–	–	–	–	22,6	19,2	66,0
3	33,0	23,5	–	–	–	–	23,4	22,6	19,2	66,1
4	33,0	23,6	–	–	–	23,4	23,4	22,6	19,2	66,1
5	33,1	23,6	–	–	23,5	23,4	23,4	22,6	19,2	66,1
6	33,1	23,7	–	23,5	23,5	23,4	23,4	22,6	19,2	66,0
7	33,1	23,6	23,5	23,5	23,4	23,3	23,4	22,6	19,2	66,0
$CH_3-(CH_2)_n-(-CH-C(S)OH)^\bullet$										
0	31,9	–	–	–	–	–	–	–	19,4	65,7
1	32,8	–	–	–	–	–	–	22,8	19,2	65,7
2	32,8	23,7	–	–	–	–	–	22,6	19,2	65,8
3	33,0	23,5	–	–	–	–	23,5	22,6	19,2	65,8
4	33,0	23,6	–	–	–	23,4	23,5	22,6	19,2	65,8
5	33,1	23,6	–	–	23,5	23,4	23,5	22,6	19,2	65,8
6	33,1	23,7	–	23,5	23,5	23,4	23,5	22,6	19,2	65,8
7	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,4	23,5	22,6	19,2	65,8

n	CH ₃	CH ₂	CH	COSH						
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{-CH-C}\equiv\text{S-OH})^\bullet$										
0	32,6	–	–	–	–	–	–	–	19,5	65,9
1	32,9	–	–	–	–	–	–	23,5	19,4	65,9
2	33,0	23,6	–	–	–	–	–	23,4	19,4	65,9
3	33,0	23,6	–	–	–	–	23,5	23,4	19,4	65,9
4	33,1	23,6	–	–	–	23,5	23,5	23,4	19,4	65,8
5	33,1	23,7	–	–	23,5	23,5	23,4	23,4	19,4	65,9
6	33,1	23,7	–	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	19,4	65,9
7	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	19,4	65,9
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{-CH-C}\equiv\text{SH=O})^\bullet$										
0	32,4	–	–	–	–	–	–	–	19,4	65,7
1	32,7	–	–	–	–	–	–	23,4	19,2	65,8
2	32,9	23,5	–	–	–	–	–	23,3	19,2	65,8
3	32,9	23,6	–	–	–	–	23,4	23,3	19,2	65,8
4	33,0	23,6	–	–	–	23,4	23,4	23,2	19,2	65,8
5	33,1	23,7	–	–	23,5	23,4	23,4	23,2	19,2	65,8
6	33,1	23,6	–	23,5	23,4	23,4	23,4	23,3	19,2	65,8
7	33,1	23,7	23,5	23,5	23,4	23,4	23,4	23,2	19,2	65,8

Таблица 3.2.3.8.:
Объём групп $V(R)$ в радикалах $C_nH_{2n}-(COS)^\bullet$, где $0 \leq n \leq 9$, в Å^3

n	CH ₃	CH ₂	(COS) [•]								
$C_nH_{2n}-C(O)S^\bullet$											
0	32,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	62,0
1	32,1	–	–	–	–	–	–	–	–	23,3	61,8
2	32,9	22,9	–	–	–	–	–	–	–	23,1	61,8
3	32,9	23,6	–	–	–	–	–	–	22,8	23,1	61,8
4	33,1	23,6	–	–	–	–	–	23,5	22,8	23,1	61,8
5	33,1	23,6	–	–	–	–	23,4	23,5	22,8	23,1	61,8
6	33,1	23,6	–	–	–	23,5	23,4	23,4	22,8	23,1	61,8
7	33,1	23,7	–	–	23,5	23,5	23,4	23,4	22,8	23,1	61,8
8	33,1	23,7	–	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	22,8	23,1	61,8
9	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	22,8	23,1	61,8

n	CH ₃	CH ₂	(COS) [•]								
$CH_3-(CH_2)_n-(-C\equiv S=O)^{\bullet}$											
0	31,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60,7
1	32,5	—	—	—	—	—	—	—	—	23,1	60,6
2	32,8	23,4	—	—	—	—	—	—	—	22,9	60,6
3	32,9	23,6	—	—	—	—	—	—	23,3	22,9	60,6
4	33,0	23,6	—	—	—	—	—	23,4	23,2	22,9	60,6
5	33,0	23,6	—	—	—	—	23,4	23,4	23,2	22,9	60,6
6	33,1	23,6	—	—	—	23,5	23,4	23,4	23,2	22,9	60,6
7	33,1	23,7	—	—	23,5	23,5	23,4	23,4	23,2	22,9	60,6
8	33,1	23,7	—	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	23,2	22,9	60,6

Таблица 3.2.3.9.:
Объём групп $V(R)$ в радикалах $CH_3-(CH_2)_n-(CS)^{\bullet}H_2$, где $0 \leq n \leq 8$, в Å^3

n	CH ₃	CH ₂	(CS) [•] H ₂								
										C [•]	SH ₂
$CH_3-(CH_2)_n-(-C=SH_2)^{\bullet}$											
0	33,1	—	—	—	—	—	—	—	—	20,5	40,3
1	32,9	—	—	—	—	—	—	—	23,7	20,3	40,2
2	33,0	23,5	—	—	—	—	—	—	23,5	20,3	40,2
3	33,1	23,6	—	—	—	—	—	23,4	23,5	20,3	40,2
4	33,1	23,6	—	—	—	—	23,4	23,4	23,5	20,3	40,2
5	33,1	23,6	—	—	—	23,5	23,4	23,4	23,5	20,3	40,2
6	33,1	23,6	—	—	23,5	23,5	23,4	23,4	23,5	20,3	40,2
7	33,1	23,6	—	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	23,5	20,3	40,2
8	33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	23,5	20,3	40,2
$CH_3-(CH_2)_n-(-CH=SH)^{\bullet}$											
0	32,8	—	—	—	—	—	—	—	—	21,0	38,3
1	33,2	—	—	—	—	—	—	—	23,5	20,8	38,3
2	33,0	23,7	—	—	—	—	—	—	23,4	20,8	38,3
3	33,1	23,6	—	—	—	—	—	23,6	23,4	20,8	38,3
4	33,1	23,7	—	—	—	—	23,5	23,6	23,3	20,8	38,3
5	33,1	23,7	—	—	—	23,5	23,5	23,6	23,3	20,8	38,3
6	33,1	23,7	—	—	23,5	23,5	23,5	23,6	23,3	20,8	38,3
7	33,1	23,7	—	23,5	23,5	23,5	23,5	23,6	23,3	20,8	38,3
8	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,6	23,3	20,8	38,3

Таблица 3.2.3.10.:
Объём групп $V(R)$ в радикалах $CH_3-(CH_2)_n-(SO_2)^\bullet$, где $0 \leq n \leq 8$, в Å^3

n	CH ₃	CH ₂	(SO ₂) [•]									
$CH_3-(CH_2)_n-(-S(O)-O)^\bullet$												
0	31,7	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	54,2
1	31,7	–	–	–	–	–	–	–	–	–	23,2	54,2
2	32,7	22,6	–	–	–	–	–	–	–	–	23,1	54,2
3	32,8	23,5	–	–	–	–	–	–	–	22,5	23,1	54,2
4	32,9	23,5	–	–	–	–	–	–	23,4	22,5	23,1	54,2
5	33,0	23,6	–	–	–	–	–	23,3	23,3	22,5	23,1	54,2
6	33,0	23,6	–	–	–	23,5	23,3	23,3	23,3	22,5	23,1	54,2
7	33,0	23,6	–	–	23,4	23,4	23,3	23,3	23,3	22,5	23,1	54,2
8	33,1	23,6	–	23,5	23,5	23,5	23,3	23,3	23,4	22,5	23,1	54,2
9	33,1	23,6	23,5	23,5	23,4	23,5	23,3	23,3	23,4	22,5	23,1	54,2
$CH_3-(CH_2)_n-(-O-S-O)^\bullet$												
0	30,6	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	57,7
1	32,3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	21,8	57,6
2	32,8	–	–	–	–	–	–	–	–	23,1	21,5	57,5
3	32,9	23,6	–	–	–	–	–	–	–	23,0	21,5	57,5
4	33,0	23,5	–	–	–	–	–	–	23,4	23,0	21,5	57,5
5	33,0	23,6	–	–	–	–	–	23,4	23,4	23,0	21,5	57,5
6	33,0	23,6	–	–	–	23,5	23,4	23,4	23,4	23,0	21,5	57,5
7	33,1	23,6	–	–	23,5	23,5	23,4	23,4	23,4	23,0	21,5	57,5
8	33,1	23,6	–	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	23,4	23,0	21,5	57,5

3.3. КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ И РАДИКАЛОВ

Перекрытое индуктивное влияние функциональных групп в малых молекулах очень интенсивно, что приводит к изменению их геометрических параметров и возникновению внутримолекулярных связей. Наличие в некоторых группах фрагментов с кратными связями обеспечивает жёсткость соединения. Таким образом, функциональные группы коротких молекул являются уникальными (непере-

носимыми). Тем не менее, именно такие структуры могут дать точное представление о характере внутримолекулярных влияний и указать энергетически более выгодные конформеры при органическом синтезе соединений с увеличенным количеством углеводородных звеньев.

Нами было рассмотрены внутренние вращения и изучены конформеры и переходные состояния (TS) в молекулах: *n*-пропилтиола, 1, 3-пропилдитиола, 1,2-этилдитиола, метилидин-пропил-сульфина, *n*-пропилтиала, тиоуксусной кислоты, радикала тиомасляной кислоты. Исследованы возможности перехода атома водорода внутри группы CSOH, содержащей одну и более кратных связей, в изомерах CH₃-CSOH и в таутомерных формах тиоуксусной кислоты. Оптимизация структур, получаемых при волчках, вокруг связи C-S на каждые 10° осуществлялась с помощью программы GAUSSIAN 03 методом B3LYP.

3.3.1. Вращение вокруг C-S связи в молекулах тиолов и дитиолов

*Внутреннее вращение в 1-*n*-пропилтиоле.*

Исходная конформация *n*-пропилтиола (CH₃-CH₂-CH₂-SH) (с начальным значением двугранного угла $\varphi = 0^\circ$, рис. 3.3.1) обозначена 1 (рис. 3.3.2). В результате поворота фрагментов C₃H₅-SH вокруг связи C-S получено три ротамера [рис. 3.3.1, 3.3.2]: одна цисоидная (1) и две *gash* конформации (g^+ , g^-), с меньшим значением полной энергии (E_{total}) у последних.

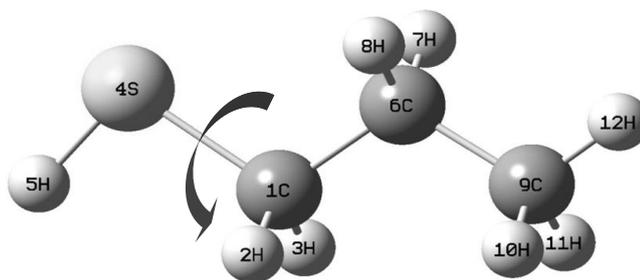


Рисунок 3.3.1.: Модель транс ротамера пропилтиола

Переходные состояния между конфигурациями 1 и g^+ , 1 и g^- , g^+ и g^- , обозначены соответственно TS1⁺, TS1⁻ и TS2 [рис. 3.3.2].

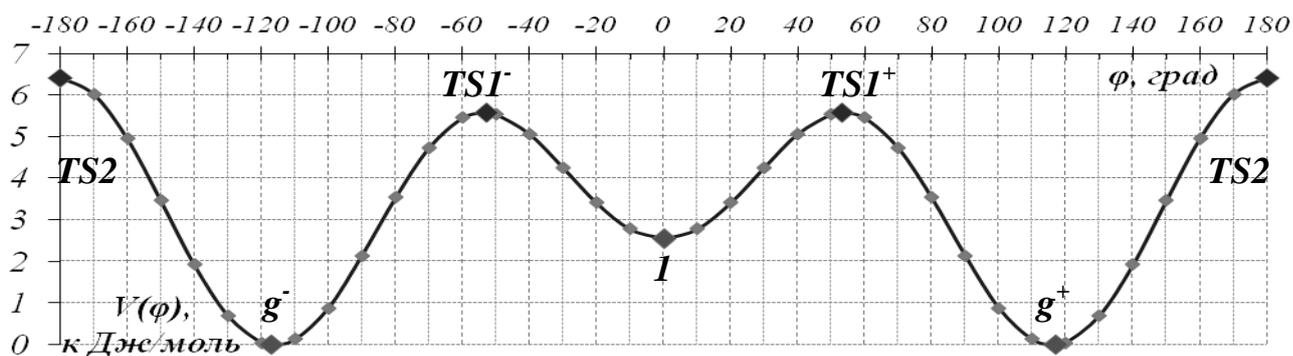


Рисунок 3.3.2:

Потенциальная функция $V(\varphi)$ внутреннего вращения в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{-SH}$ вокруг связи С-С. Минимумы (1, g^+ и g^-) и переходные состояния (TS1^+ , TS1^- и TS2) отмечены увеличенными маркерами.

Энергия $E_{total}(g^+)$ была принята за начало отсчёта, а относительная энергия V (в кДж/моль) всех состояний пересчитана по отношению к $E_{total}(1)$. Энергии активационных барьеров (V_{max}) составили:

$$V_{1\ max} = 3,1 \text{ кДж/моль, где } V_{1\ max} = E_{total}(\text{TS1}^+) - E_{total}(1) = E_{total}(\text{TS1}^-) - E_{total}(1);$$

$$V_{2\ max} = 5,6 \text{ кДж/моль, где } V_{2\ max} = E_{total}(\text{TS1}^+) - E_{total}(g^+) = E_{total}(\text{TS1}^-) - E_{total}(g^-);$$

$$V_{3\ max} = 6,4 \text{ кДж/моль, где } V_{3\ max} = E_{total}(\text{TS2}) - E_{total}(g^+) = E_{total}(\text{TS2}) - E_{total}(g^-).$$

Величины энергий активации (E_a) и высота барьеров [рис. 3.3.3] свидетельствуют о существовании равновесных структур 1, g^- и g^+ в виде отдельных конформаций. Величины E_{total} всех конформаций (а также разности $E_{total}(1) - E_{total}(g^-) = E_{total}(1) - E_{total}(g^+) = 2,5 \text{ кДж/моль}$) свидетельствуют о равных возможностях реализации ротамеров в органическом синтезе, с преобладанием *гош*-форм.

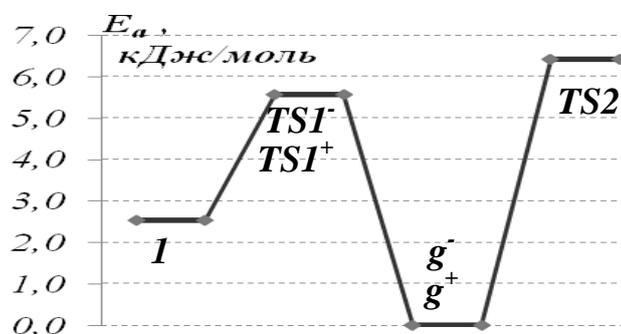


Рисунок 3.3.3: Энергия переходных состояний и высоты активационных барьеров ротамеров 1 g^- и g^+ молекулы $\text{C}_3\text{H}_5\text{-SH}$.

Внутреннее вращение в 1,2-этилдитиоле.

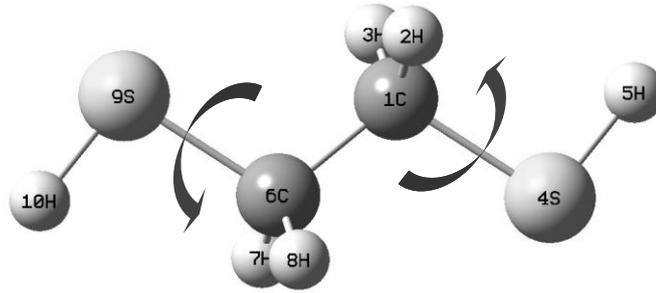


Рисунок 3.3.4: Модель *цис*-конформации молекулы этилдитиола SH-(CH₂)₂-SH

На данном этапе работы нами рассмотрено вращение около связей C-S в молекуле 1, 2-этилдитиола (HS-(CH₂)₂-SH), исходная *цис*-форма HS-(CH₂)₂-SH (с начальным значением двугранного угла $\varphi = 0^\circ$) обозначена цифрой 1 [рис. 3.3.4 и 3.3.5]. Поворот вокруг связи C-S приводит к двум зеркально симметричным *гош* конформерам g^+ , g^- [рис. 3.3.5. и 3.3.6.], с меньшим значением E_{total} , чем 1. Переходные состояния между конфигурациями 1 и g^+ , 1 и g^- , g^+ и g^- , обозначены соответственно TS1⁺, TS1⁻ и TS2.

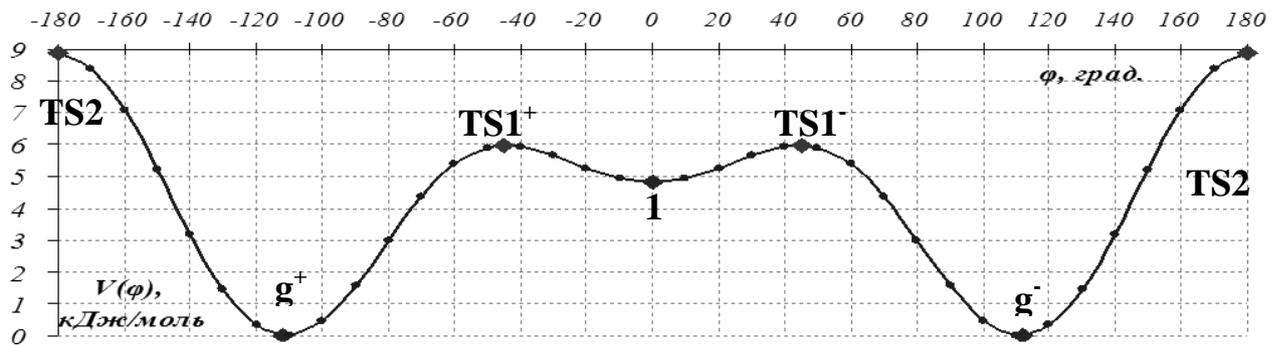


Рисунок 3.3.5: Потенциальная функция $V(\varphi)$ внутреннего вращения в дитиолэтаноле SH(CH₂)₂SH вокруг связи C-S. Отмечены минимумы (1, g^+ и g^-) и переходные состояния (TS1⁺, TS1⁻ и TS2).

Энергия $E_{total}(g^+)$ была принята за начало отсчёта, и относительная энергия V (в кДж/моль) всех состояний пересчитана по отношению к $E_{total}(g^+)$. Энергии активационных барьеров (V_{max}) [рис. 3.3.6.] составили:

$$V_{1max} = 1,2 \text{ кДж/моль, где } V_{1max} = E_{total}(TS1^+) - E_{total}(1) = E_{total}(TS1^-) - E_{total}(1);$$

$$V_{2max} = 6,0 \text{ кДж/моль, где } V_{2max} = E_{total}(TS1^+) - E_{total}(g^+) = E_{total}(TS1^-) - E_{total}(g^-);$$

$$V_{3max} = 8,9 \text{ кДж/моль, где } V_{3max} = E_{total}(TS2) - E_{total}(g^+) = E_{total}(TS2) - E_{total}(g^-).$$

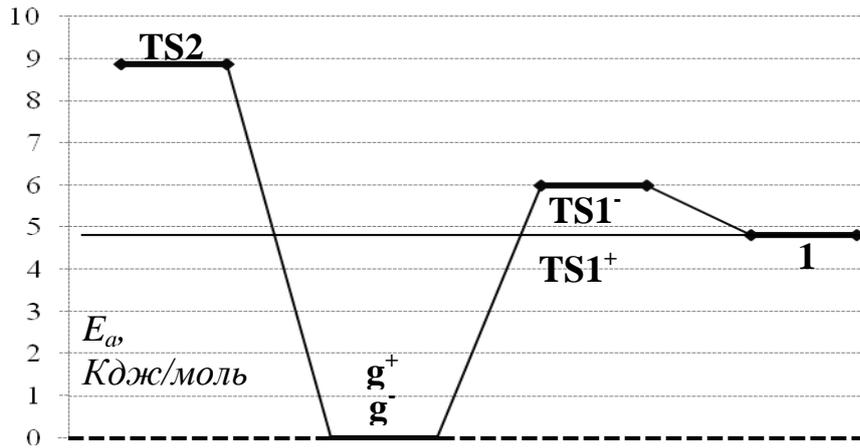


Рисунок 3.3.6.: Энергия переходных состояний и высоты активационных барьеров ротамеров 1, g^+ и g^- молекулы SH-(CH₂)₂-SH

Наличие глобального минимума (конформации g^+ и g^-) на рис. 3.3.5 потребовало рассмотрения поворота вокруг второй связи C-S. Асимметричная потенциальная функция $V(\varphi)$ этого внутреннего вращения изображена на рис. 3.3.7.

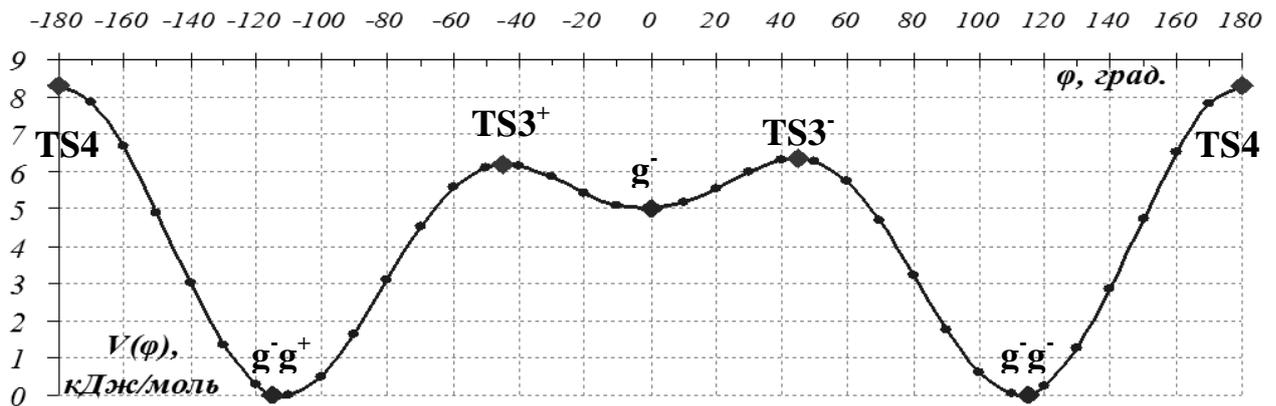


Рисунок 3.3.7.:

Потенциальная функция $V(\varphi)$ внутреннего вращения вокруг второй связи C-S в g^- . Отмечены минимумы (g^- , g^-g^+ и g^-g^-) и переходные состояния (TS3⁺, TS3⁻ и TS4).

Положение конформеров g^-g^+ и g^-g^- оказались ниже на кривой $V(\varphi)$ по сравнению с $E_{total}(g^+)$ [рис. 3.3.6.]. Величина $E_{total}(g^-g^-)$ была принята за начало отсчёта. Пересчёт E_{total} всех состояний произведён по отношению к этому значению и получены величины энергий активации состояний (E_a) [рис. 3.3.8.] и энергии барьеров (V_{max}), равные:

$$V_{4max.} = 6,4 \text{ кДж/моль, где } V_{4max.} = E_{total}(TS3^+) - E_{total}(g^-g^+);$$

$$V_{5max.} = 8,3 \text{ кДж/моль, где } V_{5max.} = E_{total}(TS4) - E_{total}(g^-g^+) = E_{total}(TS4) - E_{total}(g^-g^-);$$

$$V_{6max.} = 6,2 \text{ кДж/моль, где } V_{6max.} = E_{total}(TS3^-) - E_{total}(g^-g^-);$$

$V_{7max} = 1,4$ кДж/моль, где $V_{7max} = E_{total}(TS3^+) - E_{total}(g^-)$

$V_{8max} = 1,2$ кДж/моль, где $V_{8max} = E_{total}(TS3^-) - E_{total}(g^-)$

При вращении вокруг второй S-C связи конформации g^+ получены ротамеры g^+g^- и g^+g^+ . Данные по положению g^+g^- и g^+g^+ на кривой $V(\varphi)$ и величины барьеров совпадают с результатами, рассчитанными для g^-g^+ и g^-g^- соответственно. Величины активационных барьеров свидетельствуют о существовании равновесных структур g^-g^- , g^+g^- , g^-g^+ и g^+g^+ в виде отдельных конформаций. Однако одинаковые величины E_{total} состояний g^-g^- , g^+g^- , g^-g^+ и g^+g^+ свидетельствуют о возможности реализации ротамеров в органическом синтезе в равных соотношениях.

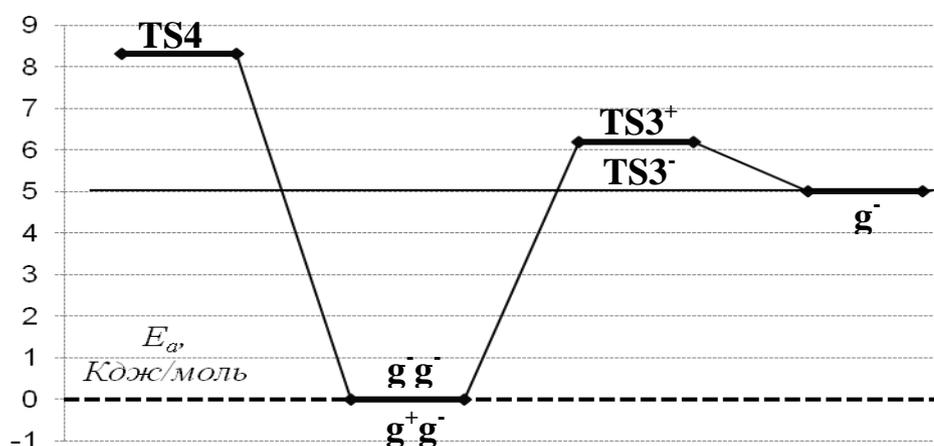


Рисунок 3.3.8: Энергия переходных состояний и высоты активационных барьеров между ротамерами g^- , g^-g^+ и g^-g^- молекулы SH-(CH₂)₂-SH

Низкая величина активационных барьера V_{1max} , V_{7max} и V_{8max} свидетельствует о незначительной концентрации в смеси 1,2-этилдитиола g^- и g^+ конформеров и преобладание состояний g^-g^- , g^+g^- , g^-g^+ и g^+g^+ .

Внутреннее вращение в 1,3-пропилдитиоле

Исходная конформация *n*-пропилдитиола HS-(CH₂)₃-SH [рис. 3.3.9.] (с начальным значением двугранного угла $\varphi = 0^\circ$) обозначена цифрой 1 [рис. 3.3.10.].

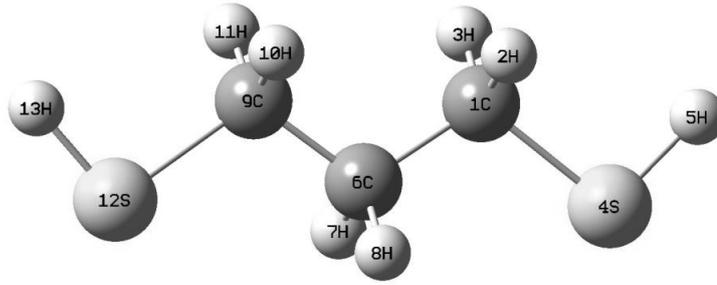


Рисунок 3.3.9.: 1,3-пропилдитиол

Поворот вокруг связи C-S приводит к двум *gauche* конформерам g^+ , g^- , с меньшим значением E_{total} . Переходные состояния между конфигурациями 1 и g^+ , 1 и g^- , g^+ и g^- , обозначены соответственно $TS1^+$, $TS1^-$ и $TS2$. Энергия $E_{total}(g^+)$ была принята за начало отсчёта, и относительная энергия V (в кДж/моль) всех состояний пересчитана по отношению к $E_{total}(g^+)$. Энергии активационных барьеров (V_{max}) составили:

$$V_{1\ max.} = 2,7 \text{ кДж/моль, где } V_{1\ max.} = E_{total}(TS1^+) - E_{total}(1);$$

$$V_{2\ max} = 5,8 \text{ кДж/моль, где } V_{2\ max} = E_{total}(TS1^+) - E_{total}(g^+);$$

$$V_{3\ max} = 6,8 \text{ кДж/моль, где } V_{3\ max} = E_{total}(TS2) - E_{total}(g^+).$$

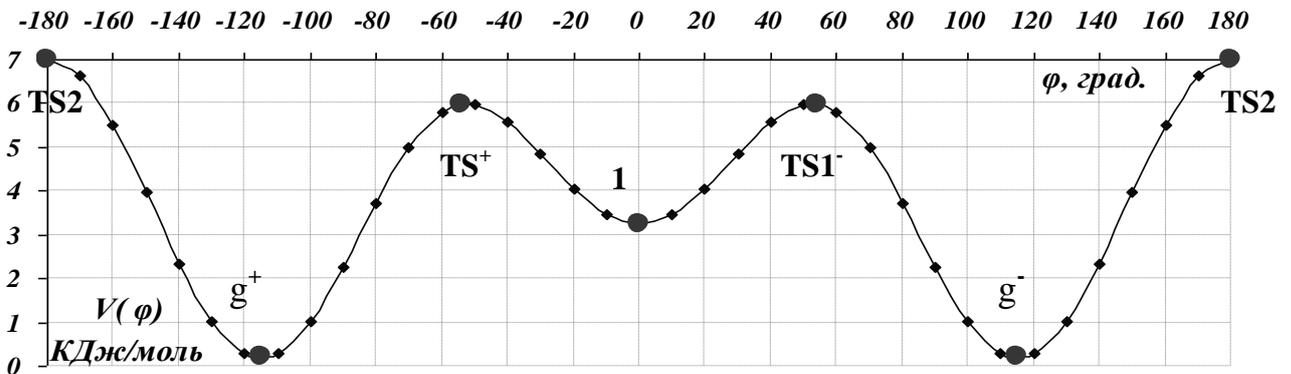


Рисунок 3.3.10: Потенциальная функция $V(\varphi)$ внутреннего вращения в 1,3-пропилдитиоле вокруг связи C-S. Обозначены положения конформеров (1, g^+ и g^-) и переходные состояния ($TS1^+$, $TS1^-$ и $TS2$).

Наличие глобального минимума (конформации g^+) на Рисунке 3.3.10 потребовало рассмотрения поворота вокруг второй связи C-S. Потенциальная функция $V(\varphi)$ этого внутреннего вращения изображена на рис. 3.3.11.

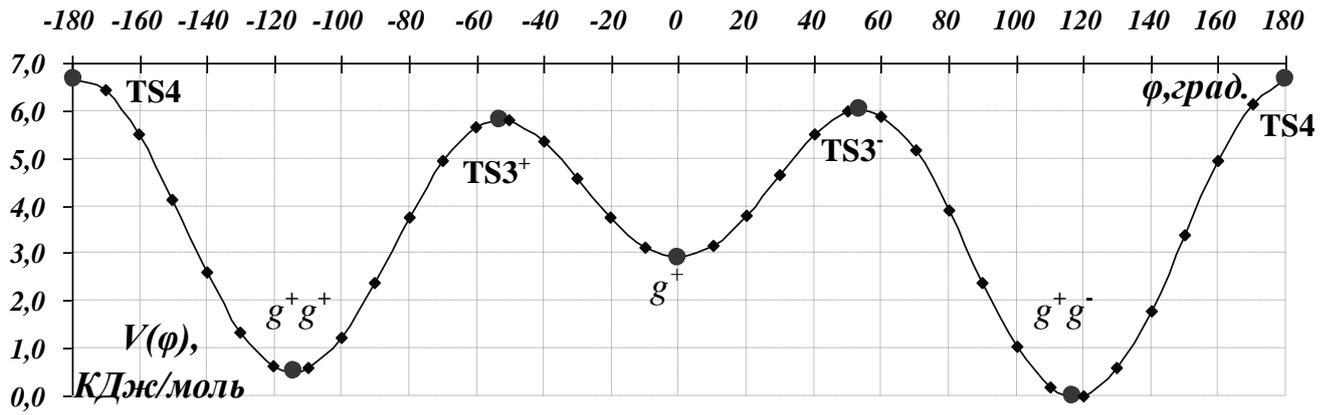


Рисунок 3.3.11.: Потенциальная функция $V(\varphi)$ внутреннего вращения вокруг второй связи C-S в конформере g^+ . Отмечены минимумы (g^+ , g^+g^+ и g^+g^-) и переходные состояния ($TS3^+$, $TS3^-$ и $TS4$).

Положение конформеров g^+g^+ и g^+g^- оказались ниже на кривой $V(\varphi)$ по сравнению с $E_{total}(g^+)$. В структуре g^+g^+ группы SH расположены по одну сторону плоскости углеводородной цепи, а в g^+g^- [рис. 3.3.12.] - по разные от стороны. Величина $E_{total}(g^+g^-)$ была принята за начало отсчёта. Пересчёт E_{total} всех состояний произведён по отношению к этому значению и получены величины энергий барьеров V_{max} [рис. 3.3.11.], равные:

$$V_{4max} = 6,1 \text{ кДж/моль, где } V_{4max} = E_{total}(TS3^-) - E_{total}(g^+g^-);$$

$$V_{5max} = 6,7 \text{ кДж/моль, где } V_{5max} = E_{total}(TS4) - E_{total}(g^+g^-);$$

$$V_{6max} = 5,3 \text{ кДж/моль, где } V_{6max} = E_{total}(TS3^+) - E_{total}(g^+g^+)$$

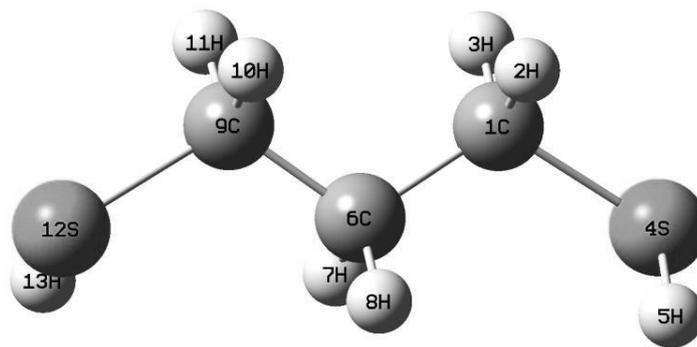


Рисунок 3.3.12.: g^+g^- -1,3-пропилдитиол

Сравнение результатов внутреннего вращения по C-S связи в малых молекулах дитиолов и тиолов показало, что *goin*-формы более энергетически выгодны, по сравнению с цисоидными структурами. Анализ величин активационных барьеров

ров конформаций для *1,2-этилдитиола* и *1,3-пропилдитиола* выявил в HS-(CH₂)₂-SH меньшее число ротамеров по сравнению с HS-(CH₂)₃-SH.

3.3.2. Внутреннее вращение вокруг С-С связи в *n*-пропилтиале

Двойная связь на функциональной тиаловой группе (=SH₂) в *n*-пропилтиале (CH₃-CH₂-CH=SH₂) требует выделение единого фрагмента -CH=SH₂. Это определило поиск ротамеров и переходных состояний по С-С связям в CH₃-CH₂-CH=SH₂.

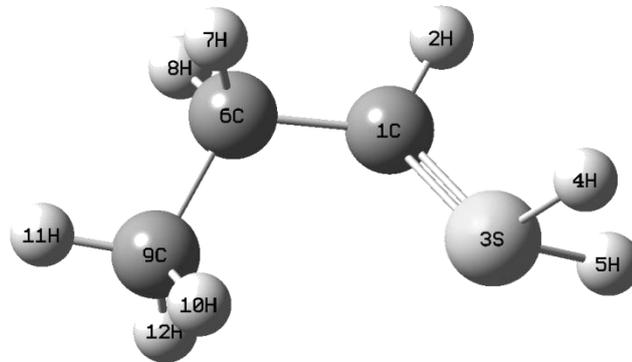


Рисунок 3.3.13.: Модель молекулы пропилтиала CH₃-CH₂-CH=SH₂

Потенциальная функция внутреннего вращения в молекуле CH₃-CH₂-CH=SH₂ была получена при повороте волчка C₂H₅ (торсионный угол φ образован атомами 9C-6C-1C-3S). Исходная конформация пропилтиала [рис. 3.3.13.] (с начальным значением двугранного угла $\varphi = 0^\circ$) обозначена цифрой 1 [рис. 3.3.14]. В результате найдено 6 ротамеров, включая исходную форму 1, соответствующие глобальным и локальным минимумам на графике $V(\varphi)$ [рис. 3.3.14.]. Полная энергия (E_{total}) состояния 2 ($E_{total}(2)$) равна значению $E_{total}(1)$, также $E_{total}(3) = E_{total}(6)$ и $E_{total}(4) = E_{total}(5)$ [рис. 3.3.14.]. Однако энергии $E_{total}(1) = E_{total}(2)$ больше величин полной энергии конформеров 6 и 3 [рис. 3.3.14] на 5,8 кДж/моль, а 4 и 5 на 5,1 кДж/моль.

Полученные переходные состояния TS1, TS2, TS3, TS4, TS5 и TS6 [рис. 3.3.14.] попарно зеркально симметричны.

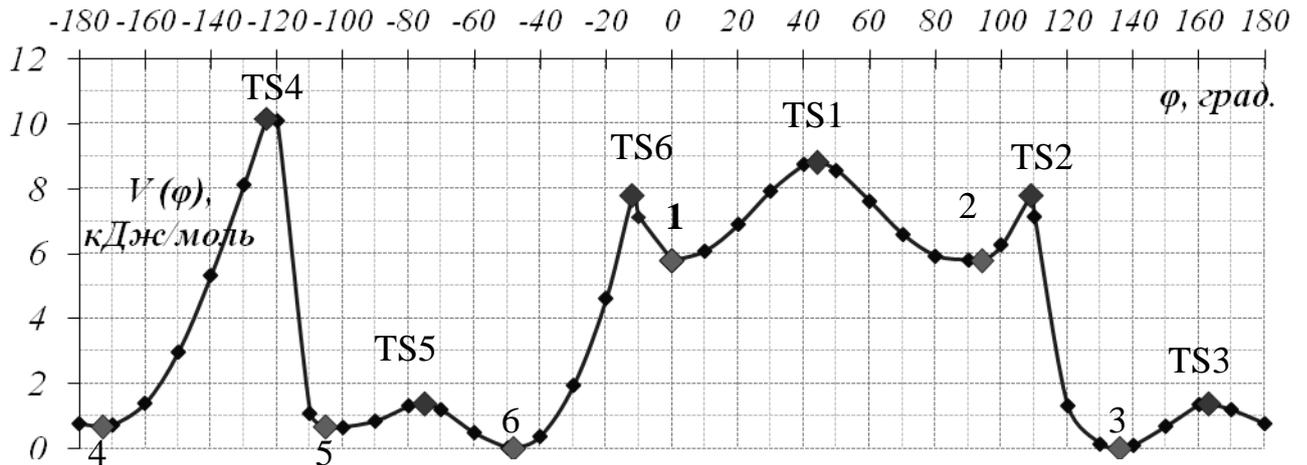


Рисунок 3.3.14.: Потенциальная функция $V(\varphi)$ внутреннего вращения вокруг связи С-С в $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH=SH}_2$. Отмечены минимумы (1, 2, 3, 4, 5 и 6) и переходные состояния (TS1, TS2, TS3, TS4, TS5 и TS6).

Полная энергия 6 (E_{total}) была принята за нуль. Пересчёт E_{total} всех состояний был произведён по отношению к этой величине [рис. 3.3.15.]. Разница E_{total} основных и переходных состояний (V_{max} - барьеры превращений) составляет:

$$V_{1max} = 3,0 \text{ кДж/моль, где } V_{1max} = E_{total}(\text{TS1}) - E_{total}(1) = E_{total}(\text{TS1}) - E_{total}(2)$$

$$V_{2max} = 2,0 \text{ кДж/моль, где } V_{2max} = E_{total}(\text{TS2}) - E_{total}(2) = E_{total}(\text{TS6}) - E_{total}(1)$$

$$V_{3max} = 7,8 \text{ кДж/моль, где } V_{3max} = E_{total}(\text{TS2}) - E_{total}(3) = E_{total}(\text{TS6}) - E_{total}(6)$$

$$V_{4max} = 1,4 \text{ кДж/моль, где } V_{4max} = E_{total}(\text{TS3}) - E_{total}(3) = E_{total}(\text{TS5}) - E_{total}(6)$$

$$V_{5max} = 0,7 \text{ кДж/моль, где } V_{5max} = E_{total}(\text{TS3}) - E_{total}(4) = E_{total}(\text{TS5}) - E_{total}(5)$$

$$V_{6max} = 9,5 \text{ кДж/моль, где } V_{6max} = E_{total}(\text{TS4}) - E_{total}(4) = E_{total}(\text{TS4}) - E_{total}(5)$$

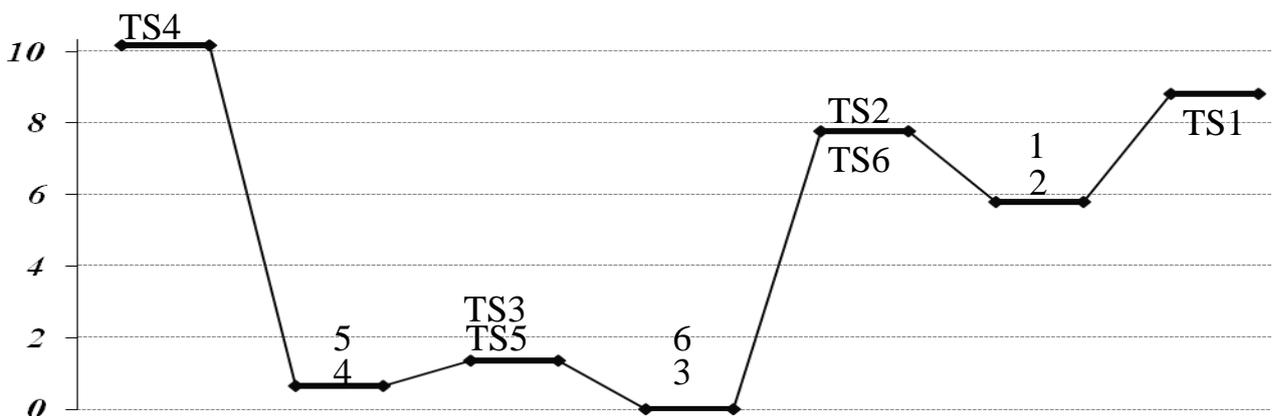


Рисунок 3.3.15.: Энергия переходных состояний и высоты барьеров ротамеров 1, 2, 3, 4, 5 и 6 при вращении в $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH=SH}_2$.

Величины V_{max} свидетельствуют о существовании равновесных структур 1, 2, 3 и 6 в виде отдельных конформаций. Однако E_{total} состояний 1, 2, 3 и 6 [где

$E_{total}(1) - E_{total}(6) = E_{total}(2) - E_{total}(3) = 5,8$ кДж/моль] говорят о преобладании 3 и 6. Низкая величина барьера $V_{5max} = 0,7$ кДж/моль свидетельствует о свободных взаимных переходах при нормальных условиях конформаций 4 и 5 в 3 и 6.

Полученные данные по внутреннему вращению вокруг С-С связи в молекуле *n*-пропилтиала показали отсутствие в веществе *цис*- или *транс*-форм. Это явление вероятно связано с жесткостью двойной тиаловой связи, индуктивным влиянием функциональной тиаловой группы =SH₂ на углеводородную цепь и перекрытием её *I*-эффекта с *I*-эффектом -CH₃ на атоме С группы CH₂, входящем в центральную ось торсионного угла.

3.3.3. Вращение в малых молекулах и радикалах тиокарбоновых кислот

Монотиокарбоновые кислоты используются в качестве исходных блоков при построении большого числа биоорганических соединений. В природе они существуют в виде смеси двух таутомеров R-C(S)OH (тионная формы) и R-C(O)SH (тиольная форма), с преобладанием тиольной. Радикалы таутомеров в качестве интермедиат участвуют во многих реакциях клеточного и органического синтеза. Наличие кратных связей и сильные индуктивные эффекты в малых молекулах и радикалах тиокарбоновых кислот делают необходимым проведение конформационного анализа структур.

Конформационное исследование тиольной и тионной форм тиоуксусной кислоты

В тиоуксусной кислоте в связи с короткой длиной углеводородной цепи индуктивные эффекты групп CH₃ и COSH очень сильны и взаимно перекрываются. Поэтому представляется наиболее интересным изучение их конформационного разнообразия и возможности внутримолекулярного перехода атома Н от S в CH₃-C(O)SH к О в CH₃-C(S)OH.

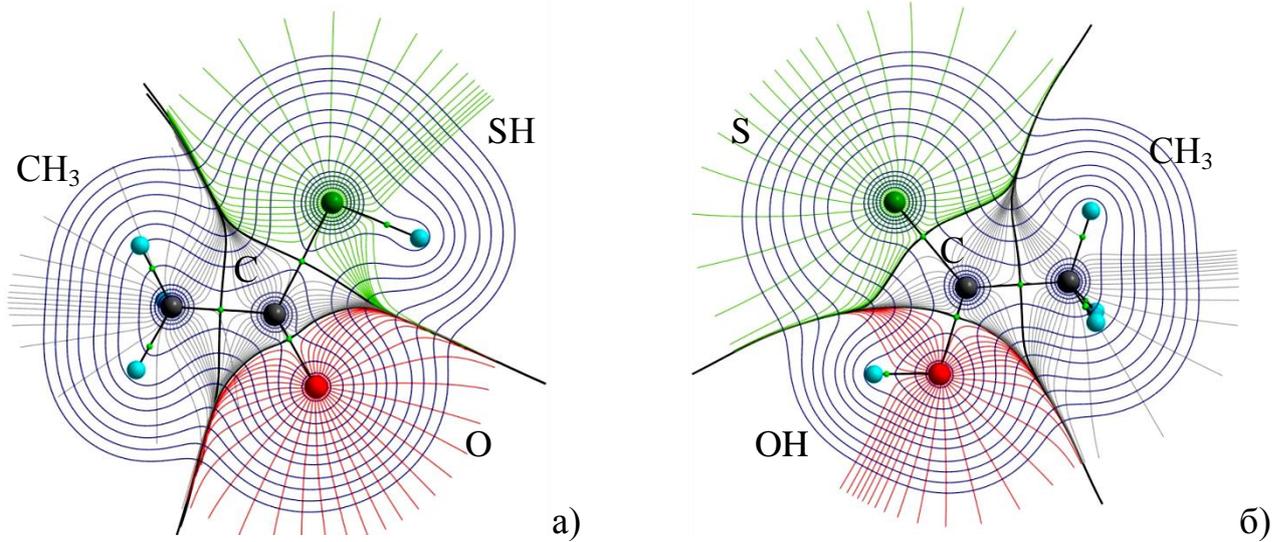


Рисунок 3.3.16.:

Молекулярный граф и векторное поле градиента электронной плотности $\text{CH}_3\text{-C(O)SH}$ в а)-тиольной и б)-тионовой формах тиоуксусной кислоты с обозначением положения критических точек связей и поверхностей нулевого потока градиента электронной плотности (межатомных поверхностей) для групп и атомов CH_3 , C, SH, S, OH и O.

Исходная тиольная конформация [а] на рис. 3.3.16.] имеет значение торсионного угла $\varphi = 0^\circ$ и обозначена, как Γ^a [рис. 3.3.17., рис. 3.3.18. - а)]. В результате вращения получен еще один конформер **I** [рис. 3.3.17., рис. 3.3.18. - с)], полная энергия которого (E_{total}) больше $E_{\text{total}}(\Gamma^a)$ на 4,3 кДж/моль.

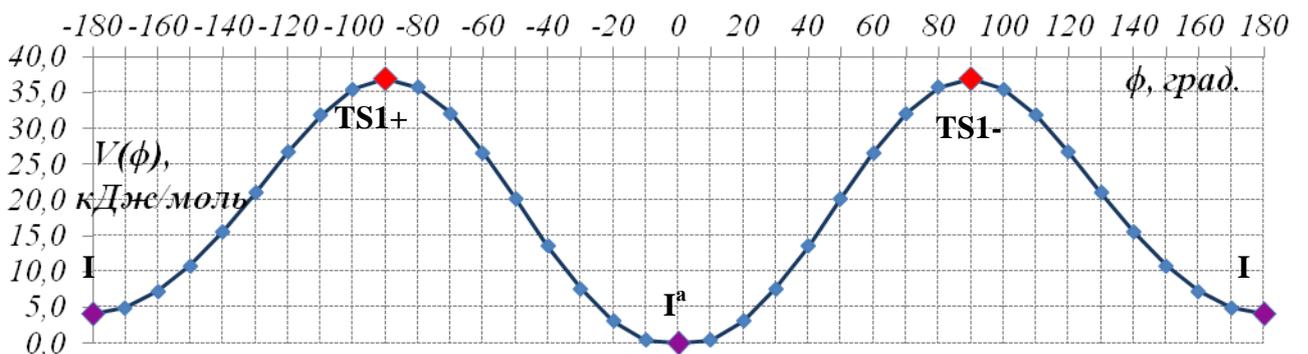


Рисунок 3.3.17.:

Потенциальная функция $V(\varphi)$ внутреннего вращения вокруг связи C-S в $\text{CH}_3\text{-C(O)SH}$. Отмечены минимумы (Γ^a и **I**) и переходные состояния (TS1+ и TS1-).

Полученные переходные состояния TS1+ [рис. 3.3.18. - б)] и TS1- зеркально симметричны относительно плоскости (двугранный угол $\varphi = \pm 90^\circ$).

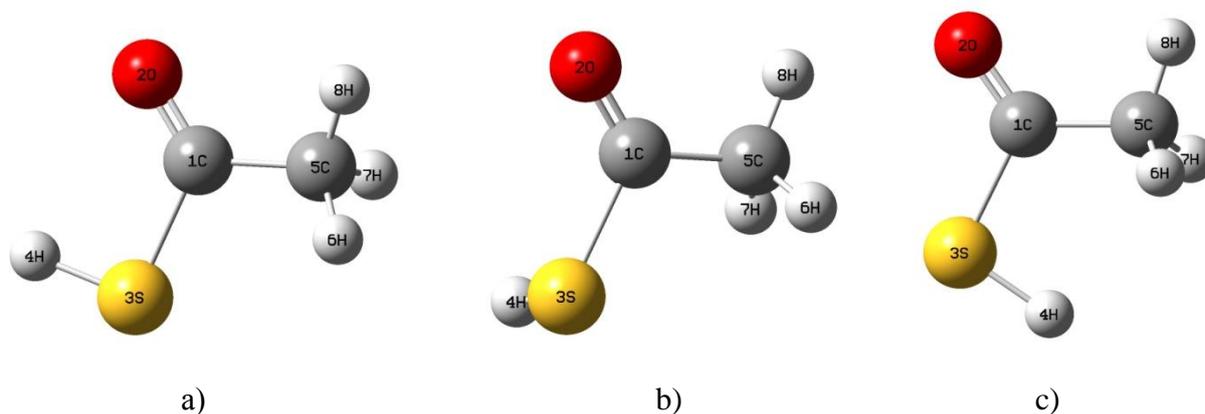


Рисунок 3.3.18.: Конформеры тиольной формы тиоуксусной кислоты, образующиеся при повороте вокруг связи C-S **a) форма I^a, b) переходное состояние TS-1⁺, c) форма I**

Полная энергия I^a (E_{total}) была принята за нуль. Пересчёт E_{total} всех состояний был произведён по отношению к этой величине [рис. 3.3.19.]. Разница E_{total} основных и переходных состояний (V_{max} – активационные барьеры превращений) составляет:

$$V_{1max} = 32,8 \text{ кДж/моль, где } V_{1max} = E_{total}(TS1\pm) - E_{total}(I)$$

$$V_{2max} = 37,1 \text{ кДж/моль, где } V_{2max} = E_{total}(TS1\pm) - E_{total}(I^a)$$

Величины активационных барьеров свидетельствуют о существовании равновесных структур I и I^a в виде отдельных конформаций. Однако близкие величины E_{total} состояний I^a и I [где $E_{total}(I) - E_{total}(I^a) = 4,3$ кДж/моль] свидетельствуют о практически равных возможностях реализации конформеров в органическом синтезе, с незначительным преобладанием ротамера I^a .

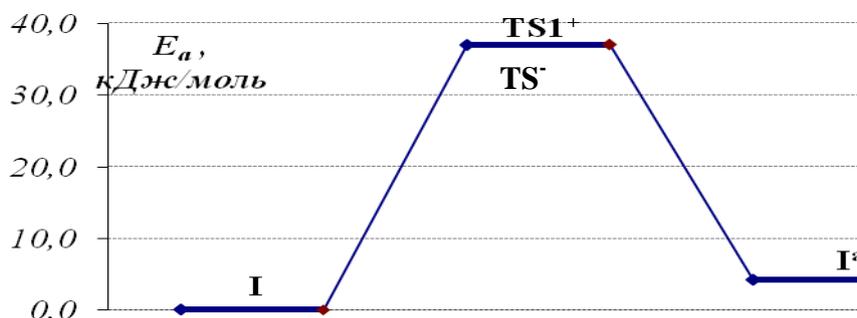


Рисунок 3.3.19.: Энергия переходных состояний и высоты активационных барьеров ротамеров I и I^a молекулы $\text{CH}_3\text{-C}(\text{O})\text{SH}$

Конформационный поиск в $\text{CH}_3\text{-C}(\text{S})\text{OH}$ [b) на рис. 3.3.18.] проведен при повороте вокруг связи C-O с шагом угла 10° . На потенциальной кривой также наблюдаются два зеркально симметричных переходных состояния TS-2^+ [– b) на

рис. 3.3.20.] и TS-2⁻, отвечающие максимумам на графике [рис. 3.3.21.], с величиной торсионных углов $\varphi = \pm 97.8^\circ$ [рис. 3.3.21.].

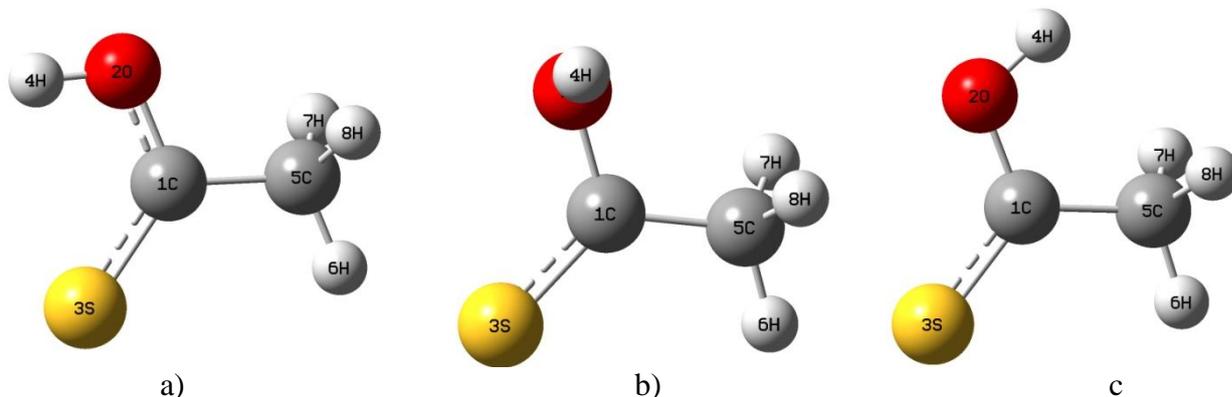


Рисунок 3.3.20.:

Конформеры тионной формы тиоуксусной кислоты, образующиеся при повороте вокруг связи C-O а) форма II^a, б) переходное состояние TS-2⁺, в) форма II.

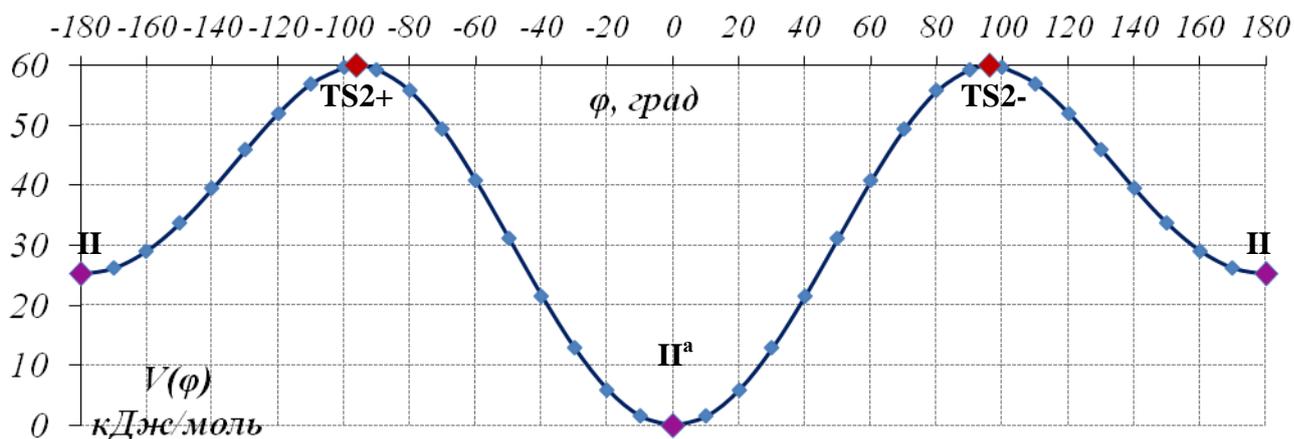


Рисунок 3.3.21.:

Потенциальная функция $V(\varphi)$ внутреннего вращения вокруг связи C-O в $\text{CH}_3\text{-C(S)OH}$. Отмечены минимумы (II^a и II) и переходные состояния (TS2⁺ и TS2⁻).

Конформер II [с) на рис. 3.3.20.] в $\text{CH}_3\text{-C(S)OH}$ соответствует глобальному минимуму на графике [рис. 3.3.21.] с $\varphi = \pm 180.0^\circ$.

Величина $E_{total} II^a$ была принята за нуль. Пересчёт E_{total} всех состояний был произведён по отношению к этой величине [рис. 3.3.22.]. Активационные барьеры превращений (V_{max}) для тионовой формы тиоуксусной кислоты составляют:

$$V_{3max} = 34,7 \text{ кДж/моль, где } V_{3max} = E_{total}(TS2^\pm) - E_{total}(II)$$

$$V_{4max} = 60,0 \text{ кДж/моль, где } V_{4max} = E_{total}(TS2^\pm) - E_{total}(II^a)$$

Величины V_{max} указывают на существование равновесных соединений II и II^a в виде отдельных фаз. Однако более низкая энергия состояния II^a по сравнению с II $E_{total}(II) - E_{total}(II^a) = 25,3$ кДж/моль свидетельствует о преимущественной реализации конформера II^a .

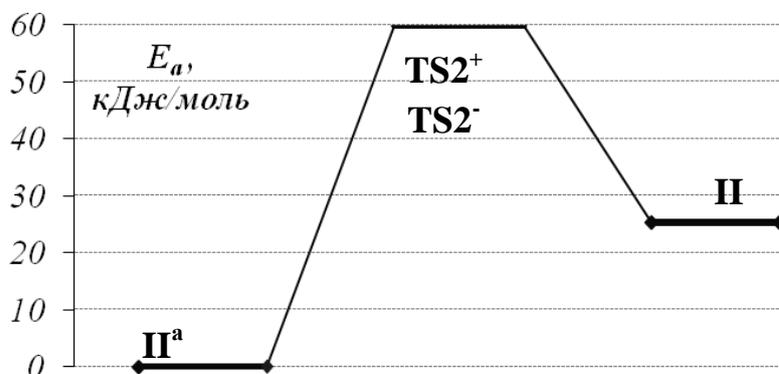


Рисунок 3.3.22.: Энергия переходных состояний и высоты активационных барьеров ротамеров II и II^a молекулы $CH_3-C(S)OH$

При изучении вращений в $CH_3-C(O)SH$ был отмечен переход атома Н от тиольного I^a к тионному II^a таутомеру CH_3-CSOH с очень низкой величиной барьера $V_{max} = 0,3$ кДж/моль, отвечающего переходному состоянию TS-3 [a] на рис. 3.3.23.]. В TS-3 тиокарбонная группа расположена в плоскости, образуемой атомами 1C, 5C и 6H углеводородного скелета. Исходя из этого, было осуществлено моделирование перехода атома Н от S в $CH_3-C(O)SH$ к O в $CH_3-C(S)OH$ через состояние TS-4 [b] на рис. 3.3.23.]. Таким образом, реализация перехода Н внутри группы CSOH происходит в два шага.

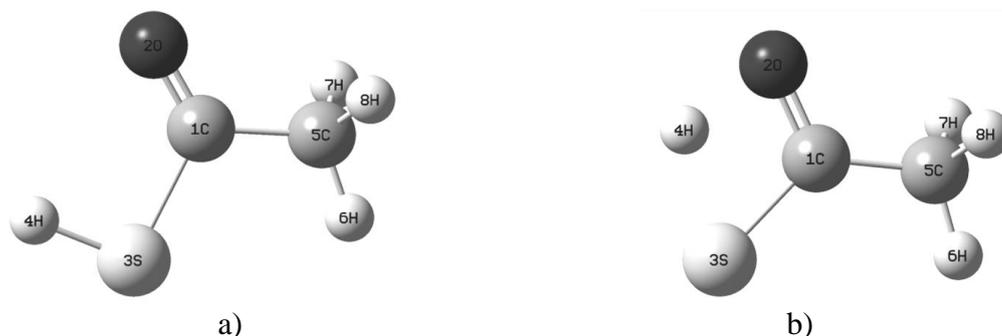


Рисунок 3.3.23.: Переход атома Н внутри группы CSOH от S в $CH_3-C(O)SH$ (I^a) к O в $CH_3-C(S)OH$ (II^a). a) TS-3 в $CH_3-C(O)SH$, b) TS-4.

Величина E_{total} в I^a была принята за нуль. Пересчёт E_{total} всех структур был произведён по отношению к этой величине [рис. 3.3.24.]. V_{max} превращений тионовой в тиольную форму тиоуксусной кислоты составляют:

$$V_{5max} = 121,0 \text{ кДж/моль, где } V_{5max} = E_{total}(TS4) - E_{total}(II^a)$$

$$V_{6max} = 133,9 \text{ кДж/моль, где } V_{6max} = E_{total}(TS4) - E_{total}(TS3)$$

$$V_{7max} = 0,3 \text{ кДж/моль, где } V_{7max} = E_{total}(TS3) - E_{total}(I^a)$$

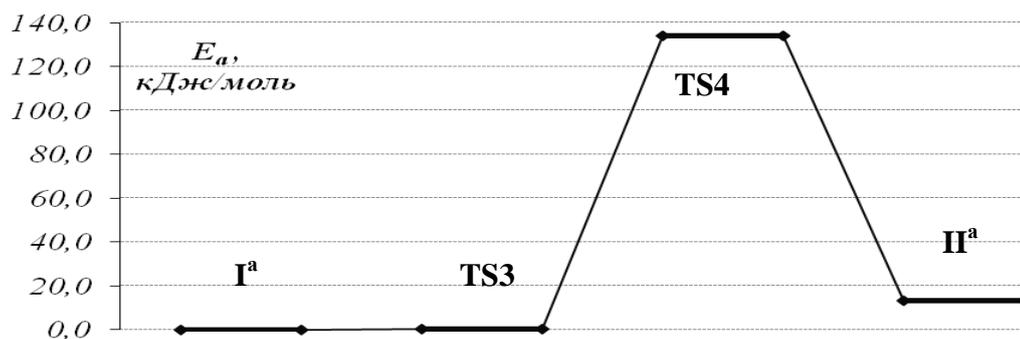


Рисунок 3.3.24.:

Энергия переходных состояний и высоты активационных барьеров перехода молекулы $CH_3-C(O)SH$ (I^a) в $CH_3-C(S)OH$ (II^a)

Величины V_{max} указывают на реализацию равновесных структур тиоуксусной кислоты в виде отдельных конформеров I , I^a и II^a . Более низкая величина энергий состояния I и I^a по сравнению с II^a ($E_{total}(II^a) - E_{total}(I^a) = 13,2$ КДж/моль и $E_{total}(II^a) - E_{total}(I) = 9,9$ КДж/моль) свидетельствует о значительном преобладании в смеси таутомеров тиольной формы I^a .

Изучение внутреннего вращения около C-C связи в радикале тиомасляной кислоты

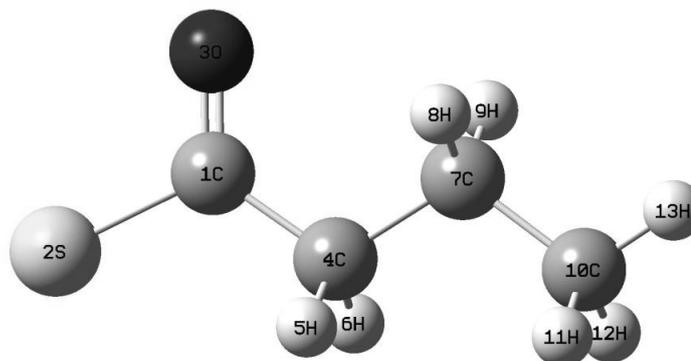


Рисунок 3.3.25.: Модель радикала тиомасляной кислоты

Внутреннее вращение в тиомаляной кислоте осуществляется только по связям С-С. Исходная конформация $C_3H_5-C(O)S^\bullet$ (с начальным значением двугранного угла $\varphi = 0^\circ$) обозначена g^+ [рис. 3.3.26.]. В результате вращения найдены ещё две конформации: g^- и 1 . Обе *gauche* формы симметричны относительно *цис*-структуры 1 [рис. 3.3.25], и обладают полной энергией (E_{total}) меньшей, чем $E_{total}(1)$ на 0,6 кДж/моль. Полученные переходные состояния $TS1^+$ и $TS1^-$ [рис. 3.3.26.] обладают симметрией двугранного угла φ ($\varphi = \pm 53^\circ$) относительно 1 и с равными значениями E_{total} .

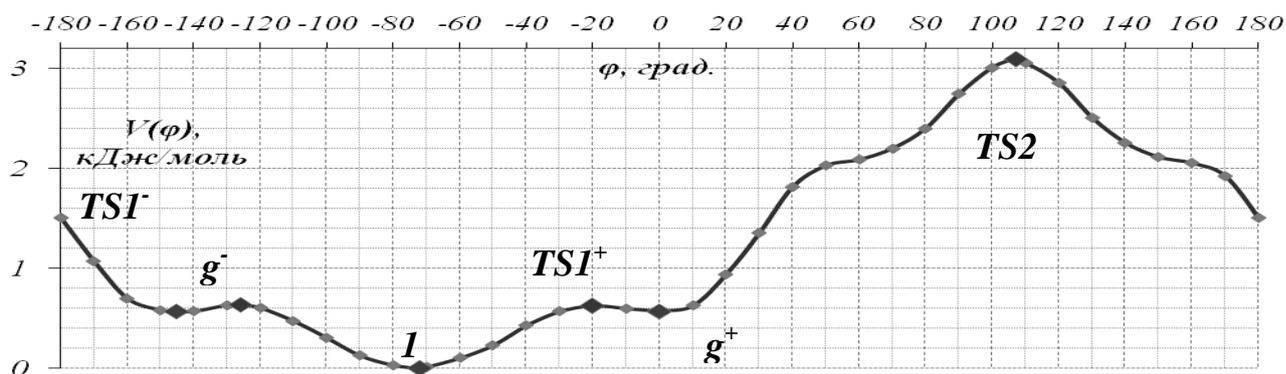


Рисунок 3.3.26.: Потенциальная функция $V(\varphi)$ внутреннего вращения пропилового фрагмента вокруг связи С-С в $C_3H_7-C(O)S^\bullet$. Отмечены минимумы (1 , g^+ и g^-) и переходные состояния ($TS1^+$, $TS1^-$ и $TS2$).

Полная энергия 1 (E_{total}) была принята за нуль. Пересчёт E_{total} всех состояний был произведён по отношению к этой величине [рис. 3.3.27.]. Разница E_{total} основных и переходных состояний (V_{max} –барьеры переходов) составляет:

$$V_{1max} = 0,6 \text{ кДж/моль, где } V_{1max} = E_{total}(TS1^+) - E_{total}(1) = E_{total}(TS1^-) - E_{total}(1);$$

$$V_{2max} = 0,05 \text{ кДж/моль, где } V_{2max} = E_{total}(TS1^+) - E_{total}(g^+) = E_{total}(TS1^-) - E_{total}(g^-);$$

$$V_{3max} = 2,5 \text{ кДж/моль, где } V_{3max} = E_{total}(TS2) - E_{total}(g^+) = E_{total}(TS2) - E_{total}(g^-).$$

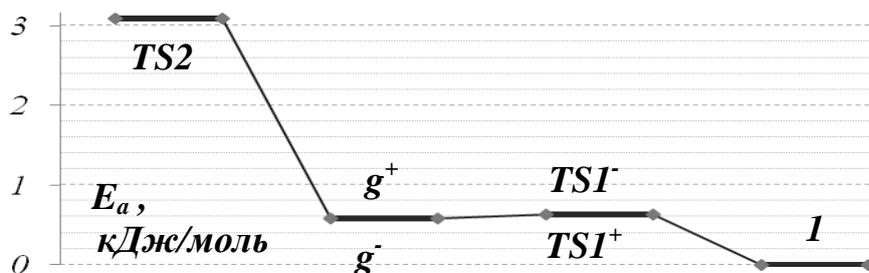


Рисунок 3.3.27.:

Энергия переходных состояний и высоты активационных барьеров ротамеров 1 , g^+ и g^- молекулы $C_3H_7-C(O)S^\bullet$.

Низкая величина активационного барьера V_{2max} свидетельствует о наличии свободного превращения равновесных структур g^+ и g^- в *цис*-конформер.

3.3.4. Внутреннее вращение в метилидин-пропил-сульфине

Кратная связь метилидиновой группы ($\equiv\text{CH}$) в метилидин-пропил-сульфине ($\text{C}_3\text{H}_5\text{-S(O)CH}$) придает жёсткость всему фрагменту и препятствует внутреннему вращению внутри в группе $\text{S(O)}\equiv\text{CH}$. Поэтому поиск ротамеров и переходных состояний был проведен при вращении около C-S связи.

Исходная конформация $\text{C}_3\text{H}_5\text{-S(O)CH}$ (с начальным значением двугранного угла $\varphi = 0^\circ$) обозначена g^- [рис. 3.3.28.]. В результате поворота волчков в молекуле $\text{C}_3\text{H}_5\text{-S(O)CH}$ вокруг связи C-S получено три ротамера [рис. 3.3.28.]: две *гош* конформации (g^+ , g^-) и одна *цис* [рис. 3.3.28.], обозначенная цифрой 1, с меньшим значением полной энергии (E_{total}). Переходные состояния между конфигурациями 1 и g^+ , 1 и g^- , g^+ и g^- , обозначены соответственно TS1^+ , TS1^- и TS2 [рис. 3.3.28.].

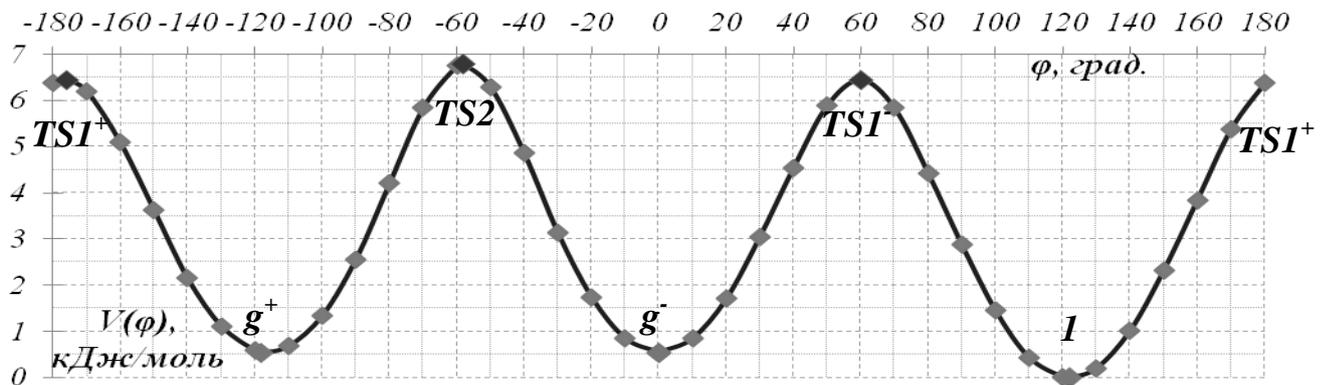


Рисунок 3.3.28.: $V(\varphi)$ внутреннего вращения в $\text{C}_3\text{H}_5\text{-S(O)CH}$ вокруг связи C-S. Отмечены минимумы (1, g^+ и g^-) и переходные состояния (TS1^+ , TS1^- и TS2).

Энергия $E_{total}(1)$ была принята за начало отсчёта, и относительная энергия V (в кДж/моль) всех состояний пересчитана по отношению к $E_{total}(1)$. Получены энергии активации конформаций (E_a) [рис. 3.3.29.]. Энергии барьеров (V_{max}) составили:

$V_{1\ max} = 6,4$ кДж/моль, где $V_{1\ max} = E_{total}(TS1^+) - E_{total}(1) = E_{total}(TS1^-) - E_{total}(1)$;
 $V_{2\ max} = 5,9$ кДж/моль, где $V_{2\ max} = E_{total}(TS1^+) - E_{total}(g^+) = E_{total}(TS1^-) - E_{total}(g^-)$;
 $V_{3\ max} = 6,2$ кДж/моль, где $V_{3\ max} = E_{total}(TS2) - E_{total}(g^+) = E_{total}(TS2) - E_{total}(g^-)$.

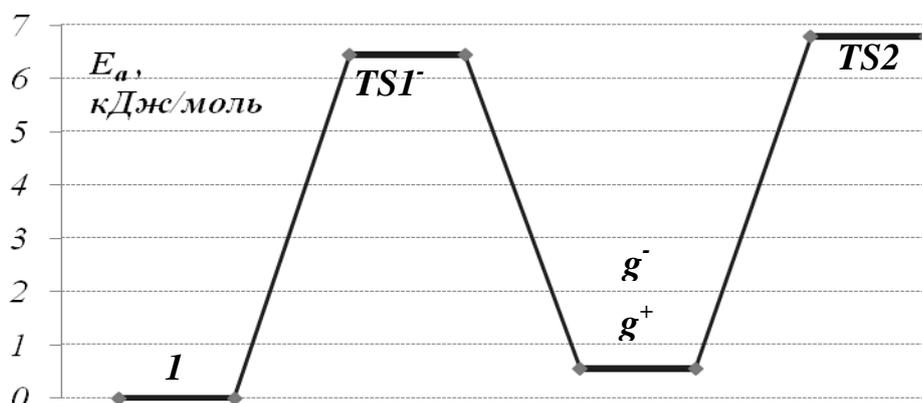


Рисунок 3.3.29.: Энергия переходных состояний и высоты x барьеров ротамеров 1 g^- и g^+ молекулы $C_3H_5-S(O)CH$.

Величины барьеров свидетельствуют о существовании 1, g^- и g^+ в виде отдельных структур. Однако разность E_{total} всех конформаций [$E_{total}(1) - E_{total}(g^-) = E_{total}(1) - E_{total}(g^+) = 0,5$ кДж/моль] свидетельствуют о почти равных возможностях реализации ротамеров в органическом синтезе, с незначительным преобладанием *цис*-формы.

3.3.5. Изучение конформационного разнообразия изомеров CH_3-CSON

Проведённый конформационный поиск химических структур, отвечающих формуле $CSONH_2$, показал для них возможность реализации 8 изомеров, содержащих поливалентную серу [глава 3.1.]. При этом, существование $HC\equiv S^{IV}-OH$ и $HC\equiv S^{VI}H=O$ на данный момент с достоверностью не установлено и подтверждено только квантово-химическим моделированием.

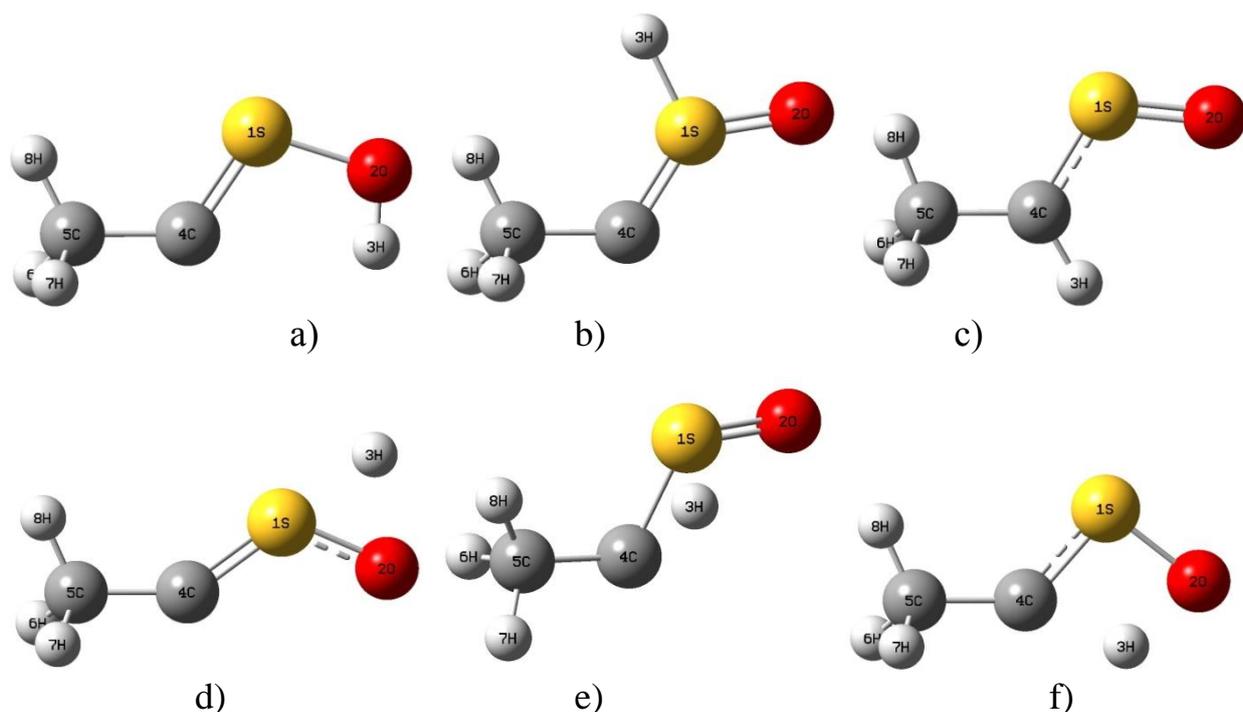


Рисунок 3.3.30.: Показаны равновесные состояния: а) $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$, б) $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$, в) $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$, и переходные состояния: д) TS-1 е) TS-3 и ф) TS-2.

Сравнение геометрий и полных энергий (E_{total}) органических сульфидов $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$, $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$ и $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$ [рис. 3.3.30. -а), -в)] позволило предположить вероятность перехода атома Н (с низким активационным барьером) внутри группировки CSON от S в $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$ к C в $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$, от S в $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$ к O в $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$ и от O в $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$ к C в $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$. Переход атома от одной структуры к другой проходит через переходные состояния [см. рис. 3.3.30.]. Так конформационное превращение $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$ [рис. 3.3.30. - а)] в $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$ [рис. 3.3.30. - б)] осуществляется через переходное состояние TS-1 [рис. 3.3.30. - д), рис. 3.3.31.]; от $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$ [рис. 3.3.30. - б)] к $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$ [рис. 3.3.30. - в)] через состояние TS-3 [рис. 3.3.30. - е), рис. 3.3.31.], а от $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$ [рис. 3.3.30. - а)] к $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$ [рис. 3.3.30. - в)] через состояние TS-2 [рис. 3.3.30. - ф), рис. 3.3.31.]. Полная энергия $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$ была принята за нуль. Пересчёт E_{total} всех конформеров и переходных состояний был проведён по отношению к этой величине.

Разница E_{total} основных и переходных состояний (E_a - активационные барьеры превращений [рис. 3.3.31.]) составляет:

$E_{a1} = 124.3$ КДж/моль, где $E_{a1} = E_{total}(TS-1) - E_{total}(CH_3-C\equiv S^{VI}H=O)$

$E_{a2} = 289.4$ КДж/моль, где $E_{a2} = E_{total}(TS-1) - E_{total}(CH_3-C\equiv S^{IV}-OH)$

$E_{a3} = 87.8$ КДж/моль, где $E_{a3} = E_{total}(TS-2) - E_{total}(CH_3-C\equiv S^{IV}-OH)$

$E_{a4} = 224.8$ КДж/моль, где $E_{a4} = E_{total}(TS-2) - E_{total}(CH_3-CH=S^{IV}=O)$

$E_{a5} = 39.1$ КДж/моль, где $E_{a5} = E_{total}(TS-3) - E_{total}(CH_3-C\equiv S^{VI}H=O)$

$E_{a6} = 341.1$ КДж/моль, где $E_{a6} = E_{total}(TS-3) - E_{total}(CH_3-CH=S^{IV}=O)$

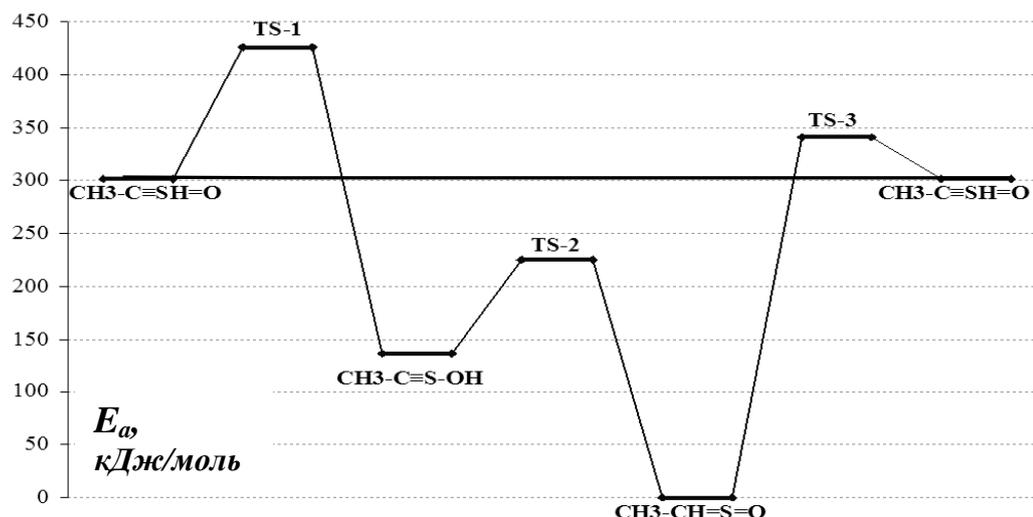


Рис. 3.3.31.: Энергия переходных состояний и высоты активационных барьеров превращений молекул $CH_3-C\equiv S^{IV}-OH$, $CH_3-C\equiv S^{VI}H=O$ и $CH_3-CH=S^{IV}=O$

В работе проведён анализ конформационных превращений среди изомеров $CSOH_2$, рассмотрены переходные состояния между структурами $CH_3-C\equiv S^{IV}-OH$, $CH_3-C\equiv S^{VI}H=O$ и $CH_3-CH=S^{IV}=O$ и получены энергии активационных барьеров. Величины барьеров указывают на существование равновесных структур в виде отдельных фаз.

В ходе изучения внутренних вращений в серосодержащих соединениях отмечен высокий барьер перехода атома Н внутри фрагмента $(CSO)H$ и, следовательно, возможность выделения в отдельные фракции структур с тройной связью между С и S ($R-C\equiv S-OH$, $R-C\equiv SH=O$ и $R-S(O)\equiv CH$).

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ И ИНДУКТИВНЫХ ЭФФЕКТОВ АТОМНЫХ ГРУПП В СОЕДИНЕНИЯХ ПОЛИВАЛЕНТНОЙ СЕРЫ

4.1. АЛГОРИТМ ПОСТРОЕНИЯ ШКАЛЫ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ ГРУПП

Сравнения электроотрицательностей χ проводились в соединениях, представимых в виде совокупности двух функциональных групп $R-R'$ (для части из них возможны разные разбиения $R-R'$). Группа, обладающая большей электроотрицательностью, имеет отрицательный заряд ($\chi(R') > \chi(R) \rightarrow q(R') < 0$), и наоборот. Поэтому для составления шкалы электроотрицательностей групп были использованы их парциальные заряды (глава 3.2.).

Своя шкала $\chi(R)$ была составлена для каждого соединения. И чем больше $q(R)$, тем левее располагается группа R на индивидуальной шкале. Далее, индивидуальные шкалы были объединены в общую шкалу.

Поскольку в коротких цепочках наблюдалось перекрывание индуктивных эффектов, конкретные численные значения электроотрицательностей групп различались, и таким образом, для $\chi(R)$ имело смысл только соотношение «больше/меньше», т.е. относительные положения R на шкале. С удлинением углеводородного скелета в изученных рядах возможно введение «стандартных групп», не испытывающих заметного влияния со стороны соседей.

Качественная шкала $\chi(R)$ была составлена следующим образом. На первом этапе были рассчитаны следующие характеристики:

1. $q(R_i)$ – заряд группы R_i . Молекула разбивается на группы, к каждой группе в рамках QTAIM относится заряд, анализируется изменение заряда групп под действием окружения. Наименьший по величине заряд определяет наиболее электроотрицательную группу. Процедура проводится для каждой структуры.

2. $\Delta q = q(R_k) - q(R_i)$ – разница зарядов групп показывает положение группы R_i на создаваемой шкале по отношению к реперной группе R_k , принимаемой за

начало отсчёта. R_k для каждой индивидуальной шкалы $\chi(R)$ – это группа имеющая наименьший по величине $q(R)$. По количеству R_k определяется количество выборок.

3. $l_{k;i} = |q(R_k) - q(R_i)| = |\Delta q|$ - модуль разности зарядов между группами в атомных единицах, соответствует расстоянию на шкале электроотрицательностей между R_k и R_i . Чем меньше $|\Delta q|$, тем ближе R_i к R_k и наоборот.

Второй этап заключался в сборке индивидуальных $\chi(R)$ (для каждой пары) в общую шкалу $\chi(R)$ для всех изомеров изученного ряда:

4. Шкалы с одинаковыми R_k совмещались между собой, исходя из $l_{k;i}$ одинаковых R_i на индивидуальных шкалах.

5. Положение формально одинаковых R_i для нивелирования индуктивных эффектов на общей шкале предполагалось одинаковым (независимо от их $l_{k;i}$ на индивидуальных шкалах).

6. Далее уточнялись места других групп, расположенных между одинаковыми R_i и R_k , но на разных индивидуальных шкалах, поскольку $l_{k;i}$ между ними в некоторых случаях значительно расходились. Требуемый пересчёт этих расстояний в масштаб одной шкалы проводился в три шага:

- а) выбиралась одна шкала $\chi(R)$, с наибольшим количеством групп между одинаковыми R_i и R_k ;
- б) расстояние по шкале $\chi(R)$ между R_i и R_k принималось за единицу, после чего рассчитывалось положение ($l_{k;i}$) промежуточных групп на ней;
- в) далее с помощью пропорций высчитывалось положение на общей шкале $\chi(R)$ групп из других шкал.

Третий этап заключался в объединении шкал разных изомеров и рядов, и проводился, как и в п.п. 5-6. За основу при совмещении шкал и определения точного положения выбранной группы на общей шкале $\chi(R)$ была взята наиболее длинная шкала, и по ней проводился пересчёт $l(k; i)$ групп.

В результате с помощью алгоритма сборки была создана качественная шкала $\chi(R)$ большинства распространенных функциональных групп в соединениях, содержащих атомы поливалентной серы и кислорода.

4.2. АНАЛИЗ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ ГРУПП В МАЛОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ И РАДИКАЛАХ ПОЛИВАЛЕНТНОЙ СЕРЫ

Согласно первому этапу были вычислены Δq атомных групп изомеров CSOH_2 , SO_2H_2 , CSH_4 , $\text{C}_2\text{S}_2\text{H}_2$, $\text{CH}_3\text{-OH}$, C(O)H-OH и $\text{CH}_3\text{-S(O)(O)H}$ (их электронные характеристики рассмотрены в главе 3.2.) по отношению к R_k . В качестве R_k , как правило, бралась группа с наименьшим значением $q(R)$, т.е. с наибольшей $\chi(R)$, за исключением соединений CSH_4 и $\text{C}_2\text{S}_2\text{H}_2$, в которых за R_k была взята группа SH (табл. 4.2.1.), и получены l между соседними R для каждой молекулы (табл. 4.2.1.). Во всех случаях была учтена поливалентность серы (изомеризм валентности).

Были выделены семь наборов структур, где за R_k последовательно принимались группы $=\text{CH-}$, $\equiv\text{CH}$, $=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, $=\text{O}$, $-\text{SH}$ и $-\text{OH}$ (табл. 4.2.2.). Подобные расчёты дали качественные шкалы для каждого изомера, при этом расстояние $l_{k,i}$ между R_k и R_i в каждом отдельном случае зависело от выбора начала отсчета. Для каждой выбранной R_k составлялась свои шкалы с учетом $l_{k,i}$.

В соединении HO-S-OH (табл. 4.2.1.) часть электронной плотности S «перетекает» к двум группам OH . Следовательно, чтобы высчитать $|\Delta q|$ между $-\text{S-}$ и одной $-\text{OH}$ на шкале $\chi(R)$, необходимо брать половину величины $q(-\text{S-})$ и $|\Delta q|_{(-\text{S-}, -\text{OH})} = l_{(-\text{S-}, -\text{OH})} = 1,044$ а.е. В соединении $\text{SH-C}\equiv\text{C-SH}$ также необходимо брать только половину $q(-\text{C}\equiv\text{C-})$ для правильного учёта ее положения и тогда $l_{(\text{SH-}, -\text{C}\equiv\text{C-})} = 0,905$ а.е.

Таблица 4.2.1.:

Разбиение молекул на группы (R) и расстояние (l) между ними в а.е., заряды $q(R)$ и индивидуальные шкалы электроотрицательности $\chi(R)$

	R	l	R	l	R	l	R	l	R
O=CH-SH	CH-SH	0,076	CH	0,982	SH	0,152	C(O)H	1,059	O=
$q(R)$	1,134		1,058		0,076		-0,076		-1,135
$\chi(R)$	$\chi(\text{CH-SH}) < \chi(=\text{CH-}) < \chi(-\text{SH}) < \chi(-\text{C(O)H}) < \chi(\text{O=})$								
O=CH-OH	CH	0,535	CH-OH	0,634	C(O)H-	1,07	OH	0,634	O=
$q(R)$	1,704		1,169		0,535		-0,535		-1,169
$\chi(R)$	$\chi(=\text{CH-}) < \chi(=\text{CH-OH}) < \chi(-\text{C(O)H}) < \chi(\text{OH}) < \chi(\text{O=})$								
O=SH-OH	SH	1,261	SH-OH	0,737	SH(O)-	1,048	OH	0,737	O=
$q(R)$	1,785		1,261		0,524		-0,524		-1,261
$\chi(R)$	$\chi(=\text{SH-}) < \chi(=\text{SH-OH}) < \chi(\text{SH(O)-}) < \chi(-\text{OH}) < \chi(\text{O=})$								

	R	l	R	l	R	l	R	l	R
S=CH-OH	C(S)H-	0,216	S=	0,083	CH	0,515	CH-OH	0,216	OH
$q(R)$	0,515		0,299		0,216		-0,299		-0,515
$\chi(R)$	$\chi(\text{C(S)H-}) < \chi(\text{S=}) < \chi(\text{=CH-}) < \chi(\text{=CH-OH}) < \chi(\text{-OH})$								
CH=S-OH	$\equiv\text{S-}$	0,457	CH $\equiv\text{S}$	0,051	$\equiv\text{S-OH}$	0,926	CH \equiv	0,051	OH
$q(R)$	0,977		0,514		0,463		-0,463		-0,514
$\chi(R)$	$\chi(\equiv\text{S-}) < \chi(\text{CH}\equiv\text{S}) < \chi(\equiv\text{S-OH}) < \chi(\text{CH}\equiv) < \chi(\text{-OH})$								
CH $\equiv\text{SH=O}$	$\equiv\text{SH=}$	0,236	CH $\equiv\text{SH}$	1,007	SH=O	0,472	CH \equiv	1,007	=O
$q(R)$	1,479		1,243		0,236		-0,236		-1,243
$\chi(R)$	$\chi(\equiv\text{SH=}) < \chi(\text{CH}\equiv\text{SH=}) < \chi(\equiv\text{SH=O}) < \chi(\text{CH}\equiv) < \chi(\text{=O})$								
SH-O-OH	SH	0,586	SH-O-	0,012	OH	0,580	-O-	0,006	-O-OH
$q(R)$	0,592		0,006		-0,006		-0,586		-0,592
$\chi(R)$	$\chi(\text{-SH}) < \chi(\text{SH-O-}) < \chi(\text{-OH}) < \chi(\text{-O-}) < \chi(\text{-O-OH})$								
SH-C $\equiv\text{C-SH}$	SH	0,452	SH-C \equiv	0,452	-C \equiv	0,000	-C $\equiv\text{C-SH}$	0,453	-C $\equiv\text{C-}$
$q(R)$	0,452		0,000		-0,452		-0,452		-0,905
$\chi(R)$	$\chi(\text{-SH}) < \chi(\text{SH-C}\equiv) < \chi(\text{-C}\equiv) < \chi(\text{-C}\equiv\text{C-SH}) < \chi(\text{-C}\equiv\text{C-})$								
O=S-CH ₂	S=CH ₂	0,719	O=S	0,901	CH ₂	0,818	O=		
$q(R)$	1,219		0,400		-0,401		-1,219		
$\chi(R)$	$\chi(\text{=S=}) < \chi(\text{O=S=}) < \chi(\text{=CH}_2) < \chi(\text{O=})$								
HO-S-OH	S	0,522	-S-OH	1,044	OH				
$q(R)$	1,044		0,522		-0,522				
$\chi(R)$	$\chi(\text{-S-}) < \chi(\text{-S-OH}) < \chi(\text{-OH})$								
	R	Δq	R		R	Δq	R		
S(C)H-OH	S(C)H	0,924	OH		SH-OH	SH	1,026	OH	
$q(R)$	0,462		-0,462		$q(R)$	0,513		-0,513	
$\chi(R)$	$\chi(\text{-S(C)H}) < \chi(\text{-OH})$				$\chi(R)$	$\chi(\text{-SH}) < \chi(\text{-OH})$			
SH-CH=C=S	SH	0,202	CH=C=S		CH ₃ -SH	CH ₃	0,076	SH	
$q(R)$	0,101		-0,101		$q(R)$	0,038		-0,038	
$\chi(R)$	$\chi(\text{-SH}) < \chi(\text{-CH=C=S})$				$\chi(R)$	$\chi(\text{-CH}_3) < \chi(\text{SH-})$			
CH ₃ -S(O)(O)H	CH ₃	0,122	S(O)(O)H		CH ₂ =SH ₂	SH ₂ =	0,590	CH ₂ =	
$q(R)$	0,061		-0,061		$q(R)$	0,295		-0,295	
$\chi(R)$	$\chi(\text{-CH}_3) < \chi(\text{-S(O)(O)H})$				$\chi(R)$	$\chi(\text{SH}_2=) < \chi(\text{CH}_2=)$			
CH $\equiv\text{SH}_3$	SH ₃ \equiv	0,776	CH \equiv		CH ₃ -OH	CH ₃	1,09	OH	
$q(R)$	0,388		-0,388		$q(R)$	0,545		-0,545	
$\chi(R)$	$\chi(\text{SH}_3\equiv) < \chi(\text{CH}\equiv)$				$\chi(R)$	$\chi(\text{CH}_3-) < \chi(\text{-OH})$			
CH ₂ =O	CH ₂ =	2,19	=O		SH ₂ =O	SH ₂ =	2,532	=O	
$q(R)$	1,095		-1,095		$q(R)$	1,266		-1,266	
$\chi(R)$	$\chi(\text{CH}_2=) < \chi(\text{=O})$				$\chi(R)$	$\chi(\text{SH}_2=) < \chi(\text{=O})$			

В O=CH-OH и O=SH-OH индуктивные эффекты концевых групп -OH и =O перекрываются на группе =CH- в первой молекуле и на =SH- во второй. При сравнении зарядов групп =CH- и =SH- отмечен более сильный сдвиг электронной плотности в сторону -OH и =O от =SH-фрагмента, чем от =CH- ($q(=CH-) < q(=SH-)$), а $\chi(=SH-) < \chi(=CH-)$. Это отражается в изменении зарядов =CH- и =SH- групп (табл. 4.2.1.). Поэтому здесь оценить индуктивное влияние =O и -OH затруднительно, так как в разных соединениях заряды $q(=O)$ и $q(-OH)$ разные. Исходя из сказанного, при составлении $\chi(R)$ были исключены топологические группы, на которых пересекаются *I*-эффекты концевых фрагментов.

Наличие в структуре разных соединений формально одинаковых групп (с классической точки зрения) позволило объединить молекулы в шесть разных выборок (табл. 4.2.2.). Для соединений из каждой выборки собиралась общая шкала $\chi(R)$.

Таблица 4.2.2.: Разбиение соединений по группам CH, CH₂, CH₃, O, SH и OH

-CH ₃	=O	=CH ₂	CH≡	SH-	-OH
CH ₃ -OH	O=CH-OH	O=S=CH ₂	CH≡S ^{VI} H ₃	SH-OH	CH ₃ -OH
CH ₃ -SH	O=SH-OH	CH ₂ =SH ₂	CH≡S-OH	SH-O-OH	SH-OH
CH ₃ -S ^{VI} (O)(O)H	O=CH-SH	—	CH≡SH=O	O=CH-SH	SH-O-OH
—	O=S=CH ₂	—	—	SH-CH=C=S	CH≡S-OH
—	O=CH ₂	—	—	SH-C≡C-SH	O=CH-OH
—	O=SH ₂	—	—	SH-CH ₃	O=SH-OH
—	—	—	—	—	S=CH-OH
—	—	—	—	—	HO-S-OH
—	—	—	—	—	S ^{VI} H(C)-OH

Величины $q(R_i)$ $q(R_k)$ позволили сравнить индуктивных эффекты групп R_i и R_k через сравнение зарядовых расстояний между ними $l_{(R_k;R_i)}$. Чем больше $l_{(R_k;R_i)}$, тем сильнее *I*-эффект. В молекулах CH₃-OH, CH₃-SH и CH₃-S^{VI}(O)(O)H (табл. 4.2.2., первый столбик) в качестве репера выбрана группа CH₃. Сдвиг электронной плотности с CH₃ в бассейны атомов O или S групп OH, SH и S^{VI}(O)(O)H приводит

к $q(S^{VI}(O)(OH)) < 0$. Заряд CH_3 в этих молекулах различен и зависит от состава соседней группы. Его наибольшее значение $q(CH_3) = 0,545$ а.е. в CH_3-OH . Однако для нивелирования индуктивных эффектов положение CH_3 во всех индивидуальных шкалах считается одинаковым. Поскольку расстояние между CH_3 и остальными группами на индивидуальных шкалах разное, добавление группы в общую шкалу сделано из сравнения величин $l_{(CH_3; R_i)}$. Чем меньше l , тем ближе CH_3 находится к R_i и наоборот. Таким образом, общая шкала $\chi(R)$ для молекул CH_3-OH , CH_3-SH , $CH_3-S^{VI}(O)(OH)$ (табл. 4.2.1. и 4.2.2. (второй столбик)) и $CH_3-CH=O$ [196] имеет вид:

$$\chi(-CH_3) < \chi(-SH) < \chi(-S(O)(OH)) < \chi(-CH=O) < \chi(-OH) \quad (4.2.1.)$$

Группа $CH\equiv$ позволила объединить шкалы для $CH\equiv SH=O$, $CH\equiv S^{VI}H_3$ и $CH\equiv S-OH$ (табл. 4.2.2., четвертый столбик) в неравенство:

$$\chi(\equiv S-OH) < \chi(\equiv SH_3) < \chi(\equiv SH=O) < \chi(CH\equiv) \quad (4.2.2.)$$

Группа $CH_2=$ входит в состав соединений $O=S=CH_2$ и $CH_2=SH_2$ (табл. 4.2.2., третий столбик). Для них была получена шкала:

$$\chi(O=S=) < \chi(SH_2=) < \chi(CH_2=) \quad (4.2.3.)$$

В соединениях $SH-OH$, $SH-O-OH$, $O=CH-SH$, $SH-CH=C=S$, $SH-C\equiv C-SH$ и $SH-CH_3$ присутствует общая тиольная группа SH (табл. 4.2.2., предпоследний столбик). Здесь шкала $\chi(R)$ выглядит следующим образом:

$$\chi(CH_3) < \chi(SH) < \chi(O=CH) < \chi(S=C=CH) < \chi(C\equiv C-SH) < \chi(-OH) < \chi(-O-OH) \quad (4.2.4.)$$

Наличие гидроксила OH в составе CH_3-OH , $SH-OH$, $SH-O-OH$, $CH\equiv S-OH$, $O=CH-OH$, $O=SH-OH$, $S=CH-OH$, $HO-S-OH$ и $S^{VI}H(C)-OH$ (табл. 4.2.2., последний столбик) позволило объединить эти соединения в одну выборку и получить шкалу:

$$\chi(-CH_3) < \chi(O=CH-) < \chi(O=SH-) < \chi(-S-OH) < \chi(S=CH-) < \chi(CH\equiv S-) < \chi(SH-) < < \chi(S(C)H-) < \chi(-O-SH) < \chi(OH-) \quad (4.2.5.)$$

В молекулах O=CH-OH, O=SH-OH, O=CH-SH, C(O)H₂, S(O)H₂ и O=S=CH₂ присутствует =O (табл. 4.2.2., второй столбик). В результате сборки их индивидуальных шкал $\chi(R)$ в единую $\chi(R)$ было получено следующее соотношение:

$$\chi(\text{SH}_2) < \chi(\text{OH-SH=}) < \chi(\text{CH}_2=\text{S=}) < \chi(\text{OH-CH=}) < \chi(\text{CH-SH=}) < \chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{O=}) \quad (4.2.6.)$$

Для объединения индивидуальных шкал в общую учитывалось, что расчетная погрешность $q(R)$ около 0,001 а.е., и при составлении $l_{(R_k;R_i)}$ она удваивается (вычисления проводятся, исходя из двух $q(R)$). И, как результат, расстояние l между одинаковыми группами на разных шкалах немного отличается (ошибка может накапливаться по всей $\chi(R)$ или на её определенном участке). Таким образом, если разница в l между R_i составляет не более 0,006 а.е., то их $\chi(R)$ можно считать одинаковыми. После этого появилась возможность объединить шкалы.

Так вначале объединялись $\chi(R)$, полученные для групп -SH (неравенство 4.2.4.), -OH (4.2.5.) и -CH₃ (4.2.1.). Во всех шкалах (4.2.1., 4.2.5. и 4.2.4.) место групп SH, CH₃ и OH полагалось одинаково относительно друг друга. Все расстояния согласно п.6 б, в (§ 4.1.) пересчитывали по неравенству 4.2.4. для групп SH. И затем, с использованием (4.2.1) и (4.2.5), остальные группы переносились в (4.2.4).

Например: чтобы найти $l_{(-\text{S(O)OH}; -\text{SH})}$ из $\chi(R)$ (4.2.1) на (4.2.4) была составлена пропорция:

$$\begin{aligned} l_{(\text{SH};\text{OH})} &= 1,014 \text{ а.е. (4.2.1.);} & l_{(\text{SH};\text{OH})} &= 1,026 \text{ а.е. (4.2.4.);} \\ l_{(-\text{S(O)OH}; -\text{SH})} &= 0,046 \text{ а.е. (4.2.1.);} & l_{(-\text{S(O)OH}; -\text{SH})} &= x \text{ а.е. (4.2.4.).} \end{aligned}$$

$$1,014 \text{ а.е./} 0,046 \text{ а.е.} = 1,026 \text{ а.е./} x$$

$$x = (0,046 \text{ а.е.} \times 1,026 \text{ а.е.})/1,014 \text{ а.е.} = 0,047 \text{ а.е.}$$

Следовательно, -S(O)OH на (4.2.4) находится на 0,047 а.е. правее от SH и левее O=CH- на 0,040 а.е. Выразив все расстояния между группами из (4.2.5) в масштабе шкалы (4.2.4), получили следующее соотношение:

$$\begin{aligned} \chi(\text{CH}_3) < \chi(-\text{SH=O}) \approx \chi(-\text{S-OH}) < \chi(-\text{CH=S}) \approx \chi(-\text{S}\equiv\text{CH}) \approx \chi(\text{SH}) < \chi(-\text{S(O)OH}) < \chi(- \\ & \text{S(C)H}) < \chi(\text{O=CH}) < \chi(\text{S=C=CH}) < \chi(-\text{C}\equiv\text{C-SH}) < \\ & < \chi(\text{SH-O-}) < \chi(-\text{OH}) < \chi(-\text{O-OH}) \end{aligned} \quad (4.2.7.)$$

Таким же образом масштаб шкалы (4.2.3) был переведен в масштаб (4.2.6) и для них было составлено общее неравенство $\chi(R)$:

$$\begin{aligned} \chi(=S=O) < \chi(SH_2) < \chi(=SH-OH) < \chi(CH\equiv SH=) < \chi(=S=CH_2) < \chi(=CH-OH) < \\ < \chi(=CH-SH) < \chi(=CH_2) < \chi(=O) \end{aligned} \quad (4.2.8.)$$

Объединение неравенств (4.2.7) и (4.2.8) в одно происходило с помощью шкалы $\chi(R)$ для $O=CH-OH$ (табл. 4.2.1.). Расстояния в (4.2.8) и $O=CH-OH$ (табл. 4.2.1.) переводились в масштаб (4.2.7). Определение $l_{(-OH;=O)}$ для (4.2.7) происходило следующим образом:

$$l_{(O=CH;OH)} = 0,874 \text{ а.е. (4.2.7.);} \quad l_{(O=CH;OH)} = 1,07 \text{ а.е. (табл.4.2.1.);}$$

$$l_{(-OH;=O)} = x \text{ а.е. (4.2.7.);} \quad l_{(-OH;=O)} = 0,634 \text{ а.е. (табл. 4.2.1.).}$$

$$1,07 \text{ а.е.} / 0,874 \text{ а.е.} = 0,634 \text{ а.е./}x$$

$$x = (0,643 \text{ а.е.} \times 0,874 \text{ а.е.}) / 1,07 \text{ а.е.} = 0,518 \text{ а.е.}$$

Так же в масштаб (4.2.7) были пересчитаны $l_{(O=CH;CH_2)} = 0,397 \text{ а.е.}$ и $l_{(SH-CH;CH_2)} = 0,065 \text{ а.е.}$ и с остальными R объединены в общую шкалу $\chi(R)$:

$$\begin{aligned} \chi(=S=O) < \chi(SH_2) < \chi(=SH-OH) < \chi(CH\equiv SH=) < \chi(=S=CH_2) < \chi(=CH-OH) < \\ < \chi(=CH-SH) < \chi(=CH_2) < \chi(CH_3) < \chi(-SH=O) \approx \chi(-S-OH) < \chi(-CH=S) \approx \chi(-S\equiv CH) \approx \\ \chi(SH) < \chi(-S(O)OH) < \chi(-S(C)H) < \chi(O=CH) < \chi(S=C=CH) < \chi(-C\equiv C-SH) < \\ \chi(SH-O-) < \chi(-OH) < \chi(-O-OH) < \chi(=O) \end{aligned} \quad (4.2.9.)$$

После пересчета всех l между R из соотношений (4.2.2) в масштаб неравенства (4.2.9) через индивидуальные шкалы для $CH\equiv SH=O$ и $CH\equiv S-OH$ (табл. 4.2.1.) были получены следующие расстояния на шкале (4.2.9): $l_{(-OH;\equiv CH)} = 0,028 \text{ а.е.}$, $l_{(\equiv CH;\equiv SH=O)} = 0,256 \text{ а.е.}$ и $l_{(\equiv S-OH;\equiv SH=O)} = 0,246 \text{ а.е.}$ Затем данные по $l_{(R;R_i)}$ объединены в общую шкалу электроотрицательностей групп соединений $CSOH_2$, SO_2H_2 , CSH_4 , $C_2S_2H_2$, CH_3-OH , $C(O)H-OH$ и $CH_3-S(O)(O)H$:

$$\begin{aligned} \chi(=S=O) < \chi(SH_2) < \chi(=SH-OH) < \chi(CH\equiv SH=) < \chi(=S=CH_2) < \chi(=CH-OH) < \\ < \chi(=CH-SH) < \chi(=CH_2) < \chi(CH_3) < \chi(-SH=O) \approx \chi(-S-OH) < \chi(-CH=S) \approx \chi(-S\equiv CH) \approx \\ \chi(SH) < \chi(-S(O)OH) < \chi(-S(C)H) < \chi(O=CH) < \chi(S=C=CH) < \chi(\equiv S-OH) < \chi(\equiv SH_3) < \\ \chi(\equiv SH=O) < \chi(-C\equiv C-SH) < \chi(CH\equiv) < \chi(SH-O-) < \chi(-OH) < \chi(-O-OH) < \chi(=O) \end{aligned} \quad (4.2.10.)$$

Изомеры CSOH^\bullet , согласно последовательностям S-C-O и C-S-O (за исключением радикалов, образованных из циклических форм), были разделены на две группы.

Поскольку близкие значения зарядов групп отвечают примерному равенству электроотрицательностей, то эти группы можно объединить одним выражением. Близкие значения зарядов групп $R = \text{CSH}$ отвечают примерному равенству электроотрицательностей: $\chi(\text{CH-S}^\bullet) \approx \chi(\text{C=SH}^\bullet) \approx \chi(\text{C}^\bullet\text{-SH}) \approx \chi(\text{CH}^\bullet\text{=S})$, что позволило обозначить их как $\chi(\text{H(C-S)}^\bullet)$. В других случаях были сделаны следующие сокращения: $\chi(\text{C}\equiv\text{SH}) \approx \chi(\text{CH}\equiv\text{S})$ записаны как $\chi((\text{C}\equiv\text{S})\text{H})$; $\chi(\text{C}\equiv\text{S}^\bullet) \approx \chi(\text{C}^\bullet\equiv\text{S}) \approx \chi(\text{C}^\bullet=\text{S})$ обозначены как $\chi(\text{C-S})^\bullet$; $\chi(\text{S}^{\text{II}}) \approx \chi(\text{S}^{\text{IV}})$ и $\chi(\text{S}^{\text{II}})^\bullet \approx \chi(\text{S}^{\text{IV}})^\bullet$ объединены в $\chi(\text{S})$ и $\chi(\text{S})^\bullet$ соответственно; $\chi(\text{SH}^{\text{II}}) \approx \chi(\text{SH}^{\text{IV}})$ и $\chi(\text{SH}^{\text{IV}})^\bullet \approx \chi(\text{SH}^{\text{II}})^\bullet \approx \chi(\text{SH}^{\text{VI}})^\bullet$ определены на шкале как $\chi(\text{SH})$ и $\chi(\text{SH})^\bullet$; $\chi(\text{C}^\bullet\text{-OH}) \approx \chi(\text{CH}^\bullet\text{-O})$ как $\chi\text{H(C-O)}^\bullet$; $\chi(\text{C-O}^\bullet) \approx \chi(\text{C}^\bullet=\text{O}) \approx \chi(\text{C}^\bullet\text{-O})$ обозначены в виде $\chi(\text{C-O})^\bullet$; $\chi(\text{SH-O}^\bullet) \approx \chi(\text{S}^\bullet\text{-OH})$ и $\chi(\text{SH-O}) \approx \chi(\text{S-OH})$ как $\chi\text{H(S-O)}^\bullet$ и $\chi((\text{S-O})\text{H})$, соответственно. Что позволило несколько сократить запись и итоговые шкалы $\chi(R)$ выглядят для цепочки S-C-O следующим образом:

$$\begin{aligned} \chi((\text{C}\equiv\text{S})\text{H}) < \chi(\text{H(C-S)}^\bullet) < \chi(\text{CH}) \approx \chi(\text{CH})^\bullet < \chi((\text{C}^\bullet\text{-S}) < \chi(\text{S}) \approx \chi(\text{S})^\bullet < \chi(\text{C}) \approx \\ \approx \chi(\text{C})^\bullet < \chi(\text{SH}) \approx \chi(\text{SH})^\bullet < \chi(\text{CH=O}) \approx \chi\text{H(C-O)}^\bullet < \chi\text{OH} < \chi(\text{C=O}) \approx \chi(\text{C-O})^\bullet < \\ < \chi(\text{O}) \approx \chi(\text{O})^\bullet \end{aligned} \quad (4.2.11.)$$

и для C-S-O:

$$\begin{aligned} \chi(\text{S})^\bullet < \chi\text{SH} < \chi\text{H(C-S)}^\bullet < \chi(\text{C-S})^\bullet < \chi(\text{S=O}) \approx \chi(\text{S-O})^\bullet < \chi((\text{S-O})\text{H}) \approx \chi\text{H(S-O)}^\bullet < \\ < \chi(\text{C})^\bullet < \chi(\text{CH})^\bullet < \chi\text{OH} < \chi(\text{O})^\bullet \end{aligned} \quad (4.2.12.)$$

Объединение этих двух неравенств было проведено на основании общих переносимых атомных групп O^\bullet , OH , C^\bullet , S^\bullet , опираясь на пересчитанные "эффективные" заряды. Общая качественная шкала $\chi(R)$ для CSOH^\bullet есть:

$$\chi(\text{S})^\bullet < \chi(\text{S-O})^\bullet < \chi(\text{H(S-O)}^\bullet) < \chi(\text{C})^\bullet < \chi(\text{H(C-O)}^\bullet) < \chi(\text{OH}) < \chi(\text{C-O})^\bullet < \chi(\text{O})^\bullet \quad (4.2.13.)$$

Противоречия в положениях идентичных фрагментов разных изомеров при сравнении неравенств $\chi(R)$ (4.2.11. и 4.2.12.) объясняются индуктивным эффектом наиболее электроотрицательных концевых групп. В тех случаях, когда индуктивный эффект распространялся на все соединение, изменение заряда в ближайшем окружении концевых групп было очень значительным, и их положение на шкале относительно соседей изменялось, что затрудняло корректное сопоставление.

Таким образом, в рамках QТАИМ проведено сравнение электроотрицательностей атомных групп $\chi(R)$ в соединениях, содержащих атомы S, C и O, и построена качественная шкала $\chi(R)$. Во всех рассмотренных изомерах максимальной электроноакцепторностью ($-I$ -эффектом) обладают группы =O и O[•].

4.3. ШКАЛА ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ ГРУПП ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ПОЛИВАЛЕНТНОЙ СЕРЫ

В этой части главы рассмотрена сборка $\chi(R)$ для рядов с разными серосодержащими заместителями $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-X}$, где $5 \leq n \leq 9$, $X = \text{C(S}^{\text{II}}\text{)OH}$, $\text{C(O)S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{S}^{\text{VI}}\text{(O)CH}$, $\text{C=S}^{\text{IV}}\text{-OH}$, $\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$, $\text{CH=S}^{\text{IV}}\text{=O}$, $\text{O-S}^{\text{II}}\text{-OH}$, $\text{S}^{\text{IV}}\text{(O)OH}$, $\text{S}^{\text{VI}}\text{(O)(O)H}$, $\text{S}^{\text{II}}\text{H}$ и $\text{CH=S}^{\text{IV}}\text{H}_2$. Индуктивное влияние внутри H-X рассмотрено в § 3.1.3., а шкала $\chi(R)$ представлена в § 4.2.

В длинных органических молекулах возможно составление шкалы $\chi(-R)$ путём выделения в качестве реперной точки «стандартной» группы CH_2 с $q(-\text{CH}_2-) = 0,000$ а.е. Стандартная R_k появляется в молекулах с неразветвлённым углеводородным скелетом, включающим в себя фрагмент $(-\text{CH}_2-)_5$ и более. По ней проводится пересчёт всех Δq . Это возможность связана с тем, что по мере увеличения количества CH_2 в структуре коротких органических соединений серы исчезают изменения величин $q(R)$, связанные с перекрыванием индуктивных влияний концевых групп. Таким образом, для разных рядов при наличии в структуре "стандартных" CH_2 , не подверженных I -эффекту ближних групп, возможно составление общих $\chi(R)$ на основе сопоставления $q(R)$ всех молекул со «стандартной» $q(\text{CH}_2)$. Эта часть работы была разбита на этапы:

1. Положение одинаковых R_i на общей шкале предполагалось одинаковым. Сравнение $q(\text{CH}_3)$ и "невозбуждённой" $q(\text{CH}_2)$ в выбранных соединениях показало отклонение их $q(R)$ от "стандартных" в пределах расчётной погрешности (0,001 а.е.) [см. §. 3.2.1.]. Это позволило считать расстояние между ними ($l_{\text{CH}_2,i}$) для разных шкал равными.

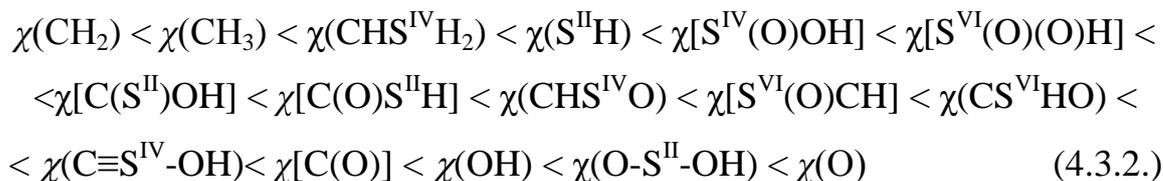
2. Уточнение места остальных групп на общей $\chi(R)$, расположенных правее CH_3 на разных индивидуальных шкалах, определялось из величины $l_{k,i}$ между ними.

Согласно второму пункту при объединении индивидуальных $\chi(R)$ в общую шкалу относительно "невозбуждённой" группы CH_2 (в соотношениях $\chi(R)$ для гомологических рядов (из § 3.2.1.1.-3.2.1.4.)) положение CH_2 на итоговой $\chi(R)$ считалось одинаковым. Разница в величине l_{k,CH_2} концевых фрагментов R_k и "невозбуждённой" CH_2 показывает, что наибольшее индуктивное влияние на углеводородный скелет оказывает группа $\text{O-S}^{\text{II}}\text{-OH}$, как наиболее электроотрицательная, а наименьшее - $\text{CHS}^{\text{IV}}\text{H}_2$. Исходя из соответствующих сопоставлений l_{k,CH_2} общая шкала $\chi(R)$ данной группы изученных молекул есть:

$$\begin{aligned} \chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CHS}^{\text{IV}}\text{H}_2) < \chi(\text{S}^{\text{II}}\text{H}) < \chi[\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}] < \chi[\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}] < \\ < \chi[\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}] < \chi[\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}] < \chi(\text{CHS}^{\text{IV}}\text{O}) < \chi[\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}] < \chi(\text{CS}^{\text{VI}}\text{HO}) < \chi(\text{CS}^{\text{IV}}\text{OH}) < \\ < \chi(\text{O-S}^{\text{II}}\text{-OH}) \end{aligned} \quad (4.3.1.)$$

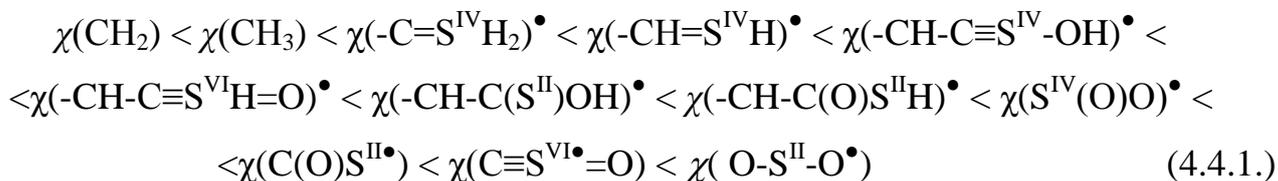
Проведённый анализ позволил выделить "непереносимые" группы, $\rho_R(r)$ которых подвержена сильным I -эффектам соседних R_i . Среди них группа $\text{S}^{\text{II}}\text{H}$, являясь функциональным заместителем в тиолах $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-SH}$, обладает отрицательным зарядом и более электроотрицательна, чем CH_3 и CH_2 . В тиокарбоновых кислотах ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}$) группа $\text{S}^{\text{II}}\text{H}$ входит в состав заместителя $\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}$ и находится под воздействием атомов C и O . Вследствие смещения электронной плотности в бассейн атома O , она становится электроположительной по отношению к CH_3 и CH_2 . Такие топологические группы не учитываются, поскольку их $l_{k,i}$ не позволяет достаточно корректно вычислить их место на общей шкале $\chi(R)$. Тем не менее, совокупность электронных параметров атома O и группы OH позволяют определить

их положение на итоговой $\chi(R)$. В результате, с учётом "непереносимых" групп дополнения сводная шкала $\chi(R)$ представлена неравенством:



4.4. ШКАЛА ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ ГРУПП ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ ПОЛИВАЛЕНТНОЙ СЕРЫ

Здесь рассматривается сборка $\chi(R)$ для радикалов $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{-X}^\bullet$, где $5 \leq n \leq 9$, $\text{X}^\bullet = (-\text{CH}-\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH})^\bullet$, $(-\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H})^\bullet$, $\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}\bullet}$, $(-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}-\text{OH})^\bullet$, $(-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O})^\bullet$, $(-\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}=\text{O})^\bullet$, $(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^\bullet$, $(-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet$, $(-\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet$ и $(-\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet$. В этих гомологах характерна локализация сптновой плотности на серосодержащем фрагменте. Электронные свойства $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{-X}^\bullet$ изучены в главе 3. Шкала $\chi(R)$ для $\text{H}-(\text{CSO})^\bullet$ представлена в § 4.2. Электронное строение изомеров $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CH}-\text{COSH})^\bullet$ (§ 3.2.1.5.) показало необходимость введение единого фрагмента $(-\text{CH}-\text{COSH})^\bullet$ при сопоставлении $\chi(R)$. В остальном построение шкалы для рядов радикалов было аналогичным § 4.3, и итоговая шкала $\chi(R)$ для $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{-X}^\bullet$ представлена соотношением:



Из неравенства (4.4.1) также следует



4.5. ОБЩАЯ ШКАЛА ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ ГРУПП

Объединение шкалы для коротких молекул (§.4.2.) со шкалой для молекулярных (§.4.3.) и радикальных (§.4.4.) рядов проводится, как и в п.п. 5-6 (§.4.1.) с пересчетом l по группе CH_2 . Объединение неравенств (4.3.2) и (4.4.1) привело к:

$$\begin{aligned} \chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CH})^\bullet < \chi(\text{CHS}^{\text{IV}}\text{H}_2) < \chi(-\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet \approx \chi(\text{S}^{\text{II}}\text{H}) < \chi(\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{OH}) < \\ < \chi(-\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet < \chi(-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}-\text{OH})^\bullet \approx \chi(\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})(\text{O})\text{H}) < \chi(-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O})^\bullet \approx \\ \approx \chi(\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}) < \chi(-\text{CH}-\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH})^\bullet \approx \chi(\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H}) < \chi(\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}) < \chi(-\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}}\text{H})^\bullet \\ \approx \chi(\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})\text{CH}) < \chi(-\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{O})^\bullet \approx \chi(\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}) \approx \chi(\text{C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}-\text{OH}) \approx \chi(\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}\bullet}) < \\ < \chi(\text{C}(\text{O})) < \chi(-\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}=\text{O})^\bullet < \chi(\text{OH}) < \chi(\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{OH}) < \chi(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^\bullet < \chi(\text{O}) \quad (4.5.1) \end{aligned}$$

Пересчет в масштаб (4.5.1) коротких соединений поливалентной серы (4.2.10) дал общее соотношение для $\chi(R)$ в виде:

$$\begin{aligned} \chi(=\text{S}=\text{O}) < \chi(\text{SH}_2) < \chi(=\text{SH}-\text{OH}) < \chi(\text{CH}\equiv\text{SH}=\text{O}) < \chi(=\text{S}=\text{CH}_2) < \chi(=\text{CH}-\text{OH}) < \\ < \chi(=\text{CH}-\text{SH}) < \chi(=\text{CH}_2) < \chi(-\text{CH}_2-) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CH})^\bullet < \chi(\text{CHS}^{\text{IV}}\text{H}_2) < \chi(-\text{SH}=\text{O}) \approx \\ \approx \chi(-\text{S}-\text{OH}) < \chi(-\text{C}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet \approx \chi(-\text{CH}=\text{S}) \approx \chi(-\text{S}\equiv\text{CH}) \approx \chi(\text{SH}) < \chi(-\text{S}(\text{O})\text{OH}) < \\ < \chi(-\text{CH}=\text{S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet \approx \chi(-\text{S}(\text{C})\text{H}) < \chi(-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{S}^{\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{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O})^\bullet \approx \chi(\text{C}(\text{S}^{\text{II}})\text{OH}) \approx \chi(\text{S}=\text{C}=\text{CH}) < \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 \chi(\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H}=\text{O}) \approx \\ \approx \chi(\text{C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}-\text{OH}) \approx \chi(\text{C}(\text{O})\text{S}^{\text{II}\bullet}) < \chi(\text{C}(\text{O})) < \chi(-\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}=\text{O})^\bullet < \chi(\equiv\text{S}-\text{OH}) < \chi(\equiv\text{SH}_3) < \\ < \chi(\equiv\text{SH}=\text{O}) < \chi(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SH}) < \chi(\text{CH}\equiv) < \chi(\text{SH}-\text{O}-) < \chi(-\text{OH}) < \chi(\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{OH}) < \\ < \chi(-\text{O}-\text{S}^{\text{II}}-\text{O})^\bullet < \chi(-\text{O}-\text{OH}) < \chi(=\text{O}) \quad (4.5.2) \end{aligned}$$

Серосодержащие фрагменты органических молекул и радикалов CSH_3 , COSH , SO_2H , $(\text{CS})^\bullet\text{H}_2$, $(\text{COS})^\bullet$ и $(\text{SO}_2)^\bullet$ можно, в свою очередь, разбить на топологические группы согласно формализму QTAIM, т.е. на $-\text{SH}$, $\text{S}(\text{O})\text{H}$, $=\text{S}=\text{O}$, $-\text{OH}$, $=\text{O}$ и т.д. Однако при прогнозировании свойств больших органических соединений требуется учитывать внутримолекулярные взаимодействия внутри фрагмента, включающего в себя как всю серосодержащую группу, так и две ближайшие CH_2 алкильной цепи.

4.6. КРИТЕРИИ ПЕРЕНОСИМОСТИ ГРУПП ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ И РАДИКАЛОВ ПОЛИВАЛЕНТНОЙ СЕРЫ

Переносимость свойств групп R эквивалентна переносимости относящейся к ним электронной плотности $\rho_R(r)$, что выражается в переносимости связанных с ней зарядов $q(R)$, полных энергий $E_{total}(R)$ и объёмов $V(R)$. Поиск переносимых групп необходим для параметризации феноменологических моделей, в том числе QSPR и QSAR. Сравнение интегральных характеристик электронной плотности формально одинаковых фрагментов в различных соединениях и гомологических рядах позволяет выделять переносимые, частично-переносимые и непереносимые группы. Если $q(R)$, $E_{total}(R)$ и $V(R)$ группы в разных соединениях отличаются в пределах расчётной погрешности, то такая группа называется переносимой или стандартной. Частично-переносимыми, или возмущёнными, считаются функциональные и топологические группы, $\rho_R(r)$ которых подвержена влиянию только более электроотрицательных групп, но их структура и парциальные свойства остаются одинаковыми в сходном положении относительно фрагмента, являющегося источником смещения $\rho_R(r)$. Если $\rho_R(r)$ группы подвержена близким, перекрывающимся воздействиям концевых групп (как правило – это короткие молекулы или топологические фрагменты функциональных групп), то это непереносимые группы. Их характеристики чрезвычайно выходят за пределы параметров переносимых и частично-переносимых групп

Сравнение зарядов, энергий и объёмов групп органических серосодержащих соединений $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-X}$, где $5 \leq n \leq 9$ и $X = \text{C(S}^{\text{II}}\text{)OH}$, $\text{C(O)S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{S}^{\text{VI}}\text{(O)CH}$, $\text{S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{C=S}^{\text{IV}}\text{-OH}$, $\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$, $\text{CH=S}^{\text{IV}}\text{=O}$, $\text{O-S}^{\text{II}}\text{-OH}$, $\text{S}^{\text{IV}}\text{(O)OH}$, $\text{S}^{\text{VI}}\text{(O)(O)H}$, $(\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{=O})^\bullet$, $\text{C(O)S}^{\text{II}}^\bullet$, $(\text{-CH-C(S}^{\text{II}}\text{)OH})^\bullet$, $(\text{-CH-C(O)S}^{\text{II}}\text{H})^\bullet$, $(\text{-CH-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH})^\bullet$, $(\text{-CH-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O})^\bullet$, $(\text{-O-S}^{\text{II}}\text{-O})^\bullet$, $(\text{-S}^{\text{IV}}\text{(O)O})^\bullet$, $(\text{-CH=S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet$, $(\text{-C=S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet$ и $\text{CH=S}^{\text{IV}}\text{H}_2$ позволило (с учетом расчётной погрешности) выделить фрагменты различной степени переносимости, которые отражены в таблице 4.6.1.

Таблица 4.6.1.:

Параметры переносимых групп $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-X}$, где $n \leq 9$, $X = \text{C(S}^{\text{II}}\text{)OH}$, $\text{C(O)S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{S}^{\text{VI}}\text{(O)CH}$, $\text{C=S}^{\text{IV}}\text{-OH}$, $\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$, $\text{CH=S}^{\text{IV}}\text{=O}$, $\text{O-S}^{\text{II}}\text{-OH}$, $\text{S}^{\text{IV}}\text{(O)OH}$, $\text{S}^{\text{VI}}\text{(O)(O)H}$, $\text{S}^{\text{II}}\text{H}$, $(\text{-CH-C(S}^{\text{II}}\text{)OH})^\bullet$, $(\text{-CH-C(O)S}^{\text{II}}\text{H})^\bullet$, $\text{C(O)S}^{\text{II}}\bullet$, $(\text{-CH-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH})^\bullet$, $(\text{-CH-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O})^\bullet$, $(\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{=O})^\bullet$, $(\text{-O-S}^{\text{II}}\text{-O})^\bullet$, $(\text{-S}^{\text{IV}}\text{(O)O})^\bullet$, $(\text{-CH=S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet$, $(\text{-C=S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet$ и $\text{CH=S}^{\text{IV}}\text{H}_2$.

№	Группы	$q(R)$, в а.е.	$E(R)$, в а.е.	$V(R)$, в \AA^3
1	$\text{S}^{\text{VI}}\text{(O)CH}$	-0,163	-512,893	64,5
2	$\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$	-0,167	-512,924	64,2
3	$\text{C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$	-0,168	-512,972	65,6
4	$\text{CH=S}^{\text{IV}}\text{=O}$	-0,155	-513,006	63,0
5	$(\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{=O})^\bullet$	-0,247	-512,386	60,6
6	$\text{C(S}^{\text{II}}\text{)OH}$	-0,137	-513,004	65,3
7	$\text{C(O)S}^{\text{II}}\text{H}$	-0,151	-513,020	65,5
8	$\text{C(O)S}^{\text{II}}\bullet$	-0,170	-512,389	61,8
9	$(\text{-CH-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O})^\bullet$	-0,138	-551,634	85,0
10	$(\text{-CH-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH})^\bullet$	-0,101	-551,564	85,3
11	$(\text{-CH-C(O)S}^{\text{II}}\text{H})^\bullet$	-0,162	-551,645	85,2
12	$(\text{-CH-C(S}^{\text{II}}\text{)OH})^\bullet$	-0,150	-551,636	85,0
13	$\text{O-S}^{\text{II}}\text{-OH}$	-0,570	-550,365	62,6
14	$(\text{-O-S}^{\text{II}}\text{-O})^\bullet$	-0,605	-549,789	57,5
15	$\text{S}^{\text{IV}}\text{(O)OH}$	-0,067	-550,109	59,1
16	$\text{S}^{\text{VI}}\text{(O)(O)H}$	-0,101	-550,100	57,1
17	$(\text{-S}^{\text{IV}}\text{(O)O})^\bullet$	-0,165	-549,534	54,2
18	$\text{CH=S}^{\text{IV}}\text{H}_2$	-0,040	-438,851	62,4
19	$(\text{-C=S}^{\text{IV}}\text{H}_2)^\bullet$	-0,057	-438,201	60,5
20	$(\text{-CH=S}^{\text{IV}}\text{H})^\bullet$	-0,090	-438,319	59,1
21	$\text{S}^{\text{II}}\text{H}$	-0,061	-339,682	39,5
22	CH_3	-0,012	-39,842	33,1
23	CH_2	0,000	-39,243	23,4
24	$(\text{CH})^\bullet$	-	-	19,3

Построение качественной шкалы $\chi(R)$ для коротких соединений CSOH_2 , SO_2H_2 , CSH_4 , $\text{C}_2\text{S}_2\text{H}_2$, $\text{CH}_3\text{-OH}$, C(O)H-OH , $\text{CH}_3\text{-S(O)(O)H}$ и $(\text{CSOH})^\bullet$, а так же рассчитанных на их основе органических рядов $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-X}$, где $n \leq 9$, $X = \text{C(S}^{\text{II}}\text{)OH}$, $\text{C(O)S}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{S}^{\text{VI}}\text{(O)CH}$, $\text{C=S}^{\text{IV}}\text{-OH}$, $\text{C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$, $\text{CH=S}^{\text{IV}}\text{=O}$, $\text{O-S}^{\text{II}}\text{-OH}$, $\text{S}^{\text{IV}}\text{(O)OH}$,

$S^{VI}(O)(O)H$, $S^{II}H$, $(-CH-C(S^{II})OH)^{\bullet}$, $(-CH-C(O)S^{II}H)^{\bullet}$, $(-CH-C\equiv S^{IV}-OH)^{\bullet}$, $(-C\equiv S^{VI}=O)^{\bullet}$, $C(O)S^{II\bullet}$, $(-CH-C\equiv S^{VI}H=O)^{\bullet}$, $(-O-S^{II}-O)^{\bullet}$, $(-S^{IV}(O)O)^{\bullet}$, $(-CH=S^{IV}H)^{\bullet}$, $(-C=S^{IV}H_2)^{\bullet}$ и $CH=S^{IV}H_2$ определило соотношение электроотрицательностей составляющих их групп. Были выделены наиболее электроотрицательные группы: $-OH$, $O-S^{II}-OH$, $(-O-S^{II}-O)^{\bullet}$, $=O$ и $O-OH$. Кроме того, показано, что группы коротких соединений и одинаковые с ними топологические фрагменты органических рядов (к примеру, SH , $S-OH$) и др.) обладают разными отношениями $\chi(R)$ к остальным рассмотренным R .

Данные качественные соотношения $\chi(R)$ (неравенство 4.5.2.) и параметры переносимости (табл. 4.6.1.), учитывающие невалентные внутримолекулярные взаимодействия, позволяют более точно рассчитать экстенсивные свойства, а, следовательно, и биологическую активность прогнозируемых веществ, их можно использовать в проектировании органических соединений *in-silico*.

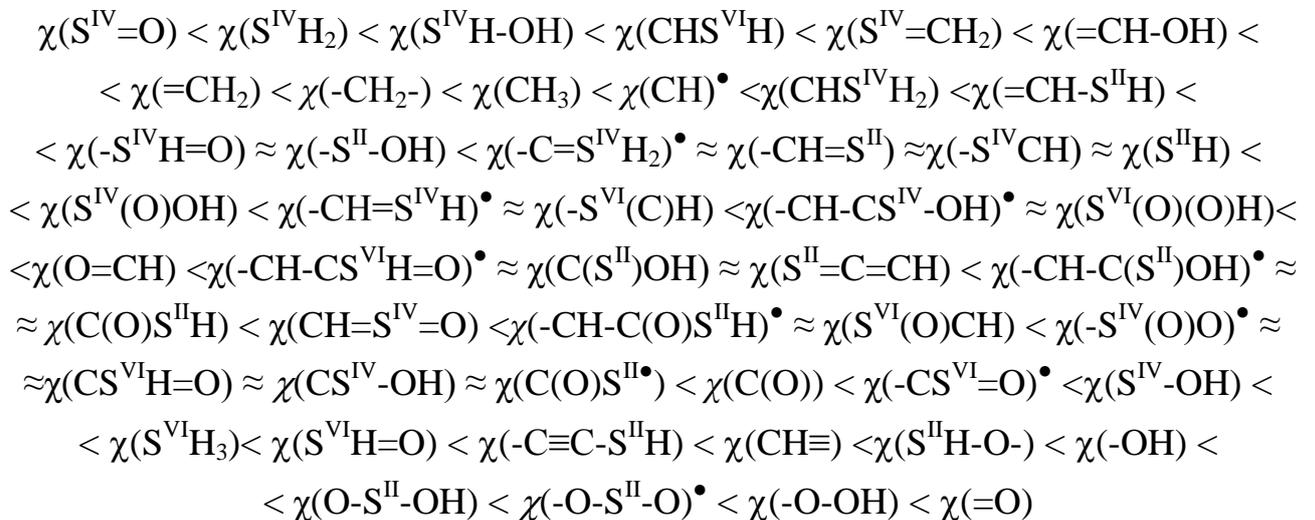
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найденная шкала электроотрицательности позволяет определить перераспределение электронной плотности между группами внутри молекул при ее конструировании *in silico* и может быть применена для качественного сравнения групповых зарядов внутри макромолекулы. Это даст возможность установить положение возможных реакционных центров и взаимное пространственное распределение зарядов 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 QТАИМ проведено сравнение электроотрицательностей атомных групп $\chi(R)$ и предложена общая шкала $\chi(R)$ для групп в молекулах и радикалах, содержащих серу:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

СТАТЬИ АВТОРА:

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 сульфоксидовой 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. Электроотрицательность групп серосодержащих изомеров CSOH_2 и CSOH^\bullet / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Новгородского государственного университета. Серия: «Физико-математические науки». - 73/2013. - Т2. - с. 110-113.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. Котомкин, А.В. Исследование электронных параметров и электроотрицательностей групп радикалов монофторалканов $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}^*\text{F}$ / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. - 2014. - № 2. - с. 76-81.
 9. 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.
 10. 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.
 11. 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.
 12. 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.

Статьи в других научных журналах

13. Котомкин, А.В. Исследование электронных параметров и электроотрицательностей групп монофторалкильных радикалов $\text{C}^*\text{H}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{F}$ / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Физика. - 2014. - № 1. - с. 35-42.
14. Русакова, Н.П. Сравнение электроотрицательности групп гомологических рядов $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH}$ и $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{SH}$. / Н.П. Русакова, В.В. Ту-

- ровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. - 2010. - № 10. - с. 4-8.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.

ТЕЗИСЫ НАУЧНЫХ КОНФЕРЕНЦИЙ:

19. Русакова, Н.П. Электроотрицательности групп гомологического ряда тиокарбонных кислот. / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Сборник материалов Всероссийской конференции с международным участием, посвящённой 75-летию со дня рождения В.В. Кормачева (Чебоксары, 19-20 апреля 2012 г.). - 2012. - Т. 1. - с. 165-166.
20. Русакова, Н.П. Сравнение электроотрицательности групп некоторых производных лекарственных препаратов./ Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Сборник материалов Всероссийской конференции с международным участием, посвящённой 75-летию со дня рождения В.В. Кормачева (Чебоксары, 19-20 апреля 2012 г.). – 2012. - Т. 1. - с. 167-168.

21. Русакова, Н.П. Интегральные характеристики электронной плотности атомных групп тиокарбоновых кислот $\text{CH}_3\text{-(CH)}_n\text{-C(SOH)}$. / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов, Е.М. Чернова // Межвузовский сборник научных трудов Всероссийской школы-конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Химия биологически активных веществ» (25-27 сентября 2012). – Саратов: Изд-во «КУБиК», - 2012. - с. 193-194.
22. Русакова, Н.П. Электроотрицательность групп гомологического ряда кетонтиолов $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-C(O)SH}$. / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов, Е.М. Чернова // Тезисы докладов XV Симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. (14-18 июня 2010г) Петрозаводск, - 2010 г. - с. 111.
23. Чернова, Е.М. Влияние гидроксила на электронное строение алкильных цепей / Е.М. Чернова, Н.П. Русакова, Ю.Д. Орлов, В.В. Туровцев // Тезисы докладов XV Симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. (14-18 июня 2010г) Петрозаводск, - 2010 г. - с.112.
24. Stepnikov, Ivan V. The explorations of internal hindered barrier of rotation in the CNOH_3 isomers. / Ivan V. Stepnikov, Natalia P. Rusakova, Vladimir V. Turovtsev, Yuri D. Orlov / Book of abstracts of 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. Sponsored by EuChemS. Velikiy Novgorod, - 2005. - p. 44.
25. Туровцев, В.В. Затухание индуктивного эффекта радикального центра в молекулярной цепи и его связь с изменениями в свойствах молекул. / В.В. Туровцев, Е.М. Чернова, Н.П. Русакова, Ю.Д. Орлов // XV Российский национальный конгресс «Человек и лекарство». Сборник материалов конгресса, тезисы Симпозиума «Биоинформатика и компьютерное моделирование лекарств» - М. - 2008. - с. 420-421.
26. Туровцев, В.В. «WFN-EXTRACTOR» и «Расчеты» - программы извлечения данных из квантово-химических вычислений. / В.В. Туровцев, Е.М. Чернова, Н.П. Русакова, Ю.Д. Орлов // Теоретические и прикладные вопросы современ-

- ных информационных технологий. X Всероссийская научно-техническая конференция. Улан-Удэ. - 2008. - Т 2. – с. 238-241.
27. Чернова, Е.М. Индуктивный эффект простых спиртов / Е.М. Чернова, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов / Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. Межвузовский сборник научных трудов. VII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием. Саратов. - 2010. - с. 329-330.
 28. Орлов, Ю.Д. Влияние гидроксила на электронное строение алкильных цепей / Ю.Д. Орлов, Е.М. Чернова, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев // Тезисы докладов XV симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Петрозаводск. - 2010. - с. 112.
 29. Русакова, Н.П. Электроотрицательность групп гомологического ряда $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-C}\equiv\text{S-OH}$ / Н.П. Русакова, Е.М. Чернова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. Межвузовский сборник научных трудов. VII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием. Саратов. - 2010. - с. 326-328.
 30. Русакова, Н.П. Электроотрицательность гомологического ряда тиоловых кислот $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-C(O)SH}$./ Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Тезисы докладов XVII региональных Каргинских чтений. Тверь. - 2010. - с. 94.
 31. Русакова, Н.П. Исследование структуры, энергетических и топологических свойств основных радикальных производных лекарственных препаратов, содержащих атомы N, O, S./ Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Материалы III съезда фармакологов России. Психофармакология и биологическая наркология, - 2007. - Т. 7, - № 4 – Спец. Вып.; 7 (Ч 2): 2-1925–2-1925 (Тез 557)
 32. Русакова, Н.П. Исследование индуктивного эффекта в изомерах CNOH_3 / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Тезисы докладов XII региональных Каргинских чтений. Тверь. - 2005. - с. 75.
 33. Русакова, Н.П. Квантово-механические исследования строения и свойств изомерных радикалов H_3CS^* / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Тезисы докладов XIII региональных Каргинских чтений. Тверь. - 2006. - с. 65.

34. Русакова, Н.П. Изучение внутримолекулярных взаимодействий и электроотрицательности групп в сульфонах / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Сборник материалов юбилейной научной школы-конференции «Кирпичниковские чтения по химии и технологии высокомолекулярных соединений». Казань, изд-во: КНИТУ, - 2013. - с. 140-142.
35. Русакова, Н.П. Сравнение электроотрицательностей в гомологических рядах $\text{Alk}-\text{CH}=\text{S}=\text{O}$ и $\text{Alk}-\text{CSH}=\text{O}$ / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // На стыке наук. Физико-химическая серия: сборник трудов I международной Интернет-конференции. (Казань, 24-25 января 2013 г). Казань: Изд-во "Казанский университет", - 2013. – с. 244-245.
36. Русакова, Н.П. Внутримолекулярные взаимодействия и электроотрицательность групп в гомологическом ряду $\text{Alk}-\text{S}(\text{O})\text{OH}$ / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Химическая наука: современные достижения и историческая перспектива: мат-лы I всероссийской научной Интернет-конференции с международным участием (Казань, 29 марта 2013 г.), Казань: ИП Синяев Д.Н., - 2013.– с. 130-132.
37. Русакова, Н. П. Сравнение полных энергий молекул и радикалов серосодержащих изомеров CSOH_2 и CSOH^\bullet / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Третья Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика». (Великий Новгород, 27-31 мая 2013 г.) - 2013. - с. 133-135.
38. Rusakova, N.P. Database electronegativity of functional groups of organic connections of sulfur / N.P. Rusakova, A.A. Repin, V.V. Turovtsev, Yu.D. Orlov//Kazan Summer School on Chemoinformatics (Kazan, august 26-29). – 2013. - p.30.
39. Русакова, Н. П. Электронное строение органических эфиров сульфоксиловой кислоты / Исследование электронного строения конформеров спиртов в рамках модели QTAIM/ Н. П. Русакова, Ю. Д. Орлов, В. В. Туровцев, Е.М. Чернова // IX Всероссийская интерактивная (с международным участием) конференция молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов, 2013 г.). Изд-во: «Кубик», - 2013. - с. 199-202, 219-221.

40. Русакова, Н. П. Сравнение электроотрицательности групп изомеров CSOH_2 и CSOH^\bullet / Н. П. Русакова, Ю. Д. Орлов, В. В. Туровцев, Е.М. Чернова // Квантово-химические расчеты: материалы VI всероссийской молодёжной школы-конференции. ИГХТУ. (Иваново 30.09-04.10.2013), - 2013. - с. 309-313.
41. Rusakova, N.P. Enthalpies of Formation of the Sulfur Contain Radicals / N.P. Rusakova, E.M. Chernova, Yu.D. Orlov, V.V. Turovtsev / Abstracts of XIX International Conference of Chemical Thermodynamics in Russia, (June 24-28, 2013, Moscow), - MITHT Publisher, - 2013. - p. 150.
42. Русакова, Н.П. Анализ электроотрицательности для качественной оценки групповых зарядов внутри макромолекулы / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Материалы XI Международного семинара «Физико-математическое моделирование систем», (Воронеж, 29-30.11.2013), Воронеж, - 2014. - Ч I. - с. 51-56.
43. Русакова, Н.П. Анализ индуктивного влияния серосодержащих групп в рядах молекул изомеров $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-SO}_2\text{H}$ / Н.П. Русакова, Е.М. Чернова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Физико-химическая биология: материалы II Международной научной Интернет – конференции, Ставрополь, СтГМУ, - 2014. -с. 128-132.
44. Русакова, Н.П. Квантово-химическое изучение электронных эффектов в изомерах SO_2H_2 и их радикалах $\text{SO}_2\text{H}^\bullet$ / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // На стыке наук. Физико-химическая серия: материалы II международной Интернет-конференции. (Казань, 28 января 2014 г.) Казань: Изд-во "Казанский университет", - 2014. - с 91-93.
45. Rusakova, N.P. Quantum chemical study of the electron structure of dithiols, thiols and their radicals/ N.P. Rusakova, V.V. Turovtsev, A.V. Kotomkin, Y.D. Orlov // High-Tech in Chemical Engineering – 2014. Abstracts of XV International Scientific Conference (Zvenigorod, September 22-26, 2014). М.: Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies (MITHI Publisher), - 2014. -p. 59.
46. Русакова, Н.П. Изучение конформационного разнообразия изомеров $\text{CH}_3\text{-CSOH}$. / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, А.В. Котомкин, Ю.Д. Орлов //XIV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим

- свойствам веществ. (PKTC- 14). Материалы конференции в двух томах. (Казань, 15-17 октября 2014 г) Казань. – 2014. - Т. 2. - с. 92-94.
47. Русакова, Н.П. Построение качественной шкалы электроотрицательности для оценки зарядов групп в макромолекулах / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Материалы XII Международного семинара «Физико-математическое моделирование систем», (Воронеж, 27-28 июня 2014). Воронеж: ФГБОУ ВПО "Воронежский государственный технический университет", - 2014. - Ч. 1. - с. 118-124.
48. Русакова, Н.П. Исследование электроотрицательности групп радикалов ряда метилидинсульфонгидрида / Н.П. Русакова, А.В. Котомкин, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Материалы всероссийской научной Интернет - конференции с международным участием «Физические процессы в биологических системах» (Казань, 11 июня 2014 г.). Изд-во: "Казанский университет", - 2014. - с 57-59.
49. Русакова, Н.П. Внутреннее вращение радикала тиомасляной кислоты / Н.П. Русакова, А.В. Котомкин, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Материалы всероссийской научной Интернет - конференции с международным участием «Математическое и компьютерное моделирование в биологии и химии» (Казань, 25 сентября 2014 г.). Изд-во: "Казанский университет", - 2014. - с. 112-115.
50. Котомкин, А.В. Изучение изомерии тиокарбоновых кислот $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COSH}$ / Квантово-химическое изучение фторалканов и их радикалов / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, Ю.Д. Орлов // Тезисы докладов XXI региональных Каргинских чтений. Тверь. - 2014. – с. 50, 51.
51. Чернова, Е.М. Исследование взаимосвязи электронного строения алифатических n-углеводородов и кратности связей / Е.М. Чернова, В.Н. Ситников, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Материалы II Всероссийской научной Интернет - конференции с международным участием «Фундаментальные и прикладные аспекты новых высокоэффективных материалов» (Казань, 28 - 28.10.2014), Изд-во: "Казанский университет", 2014. с.85-86.
52. Русакова, Н.П. Внутреннее вращение этилдитиола / Н.П. Русакова, А.В. Котомкин, Е.М. Чернова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Материалы XXXII все-

- российского симпозиума молодых ученых по химической кинетике. (Моск. обл, «Берёзки», 17-20.11.2014).-М., - 2014. - с.84.
53. Русакова, Н.П. Шкала электроотрицательностей сульфоновых кислот / Н.П. Русакова, А.В. Котомкин, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов, Е.М. Чернова // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. - 2014. - Т. 2. - № 5-2 (10-2). - с. 91-94.
54. Русакова, Н.П. Квантовохимическое изучение электронных эффектов в изомерах SO_2H_2 и их радикалах $\text{SO}_2\text{H}^\bullet$ / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // III-На стыке наук. Физико-химическая серия (Казань, 29 января 2015 г), Казань: Изд-во "Казанский университет", - 2015. - Т.2. - с.46-49.
55. Русакова, Н.П. Электронное строение радикалов тиокарбоновых кислот $p\text{-Alk-C}^\bullet\text{H-C(S)OH}$ / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Материалы VII Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантовохимические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 14-17 апреля 2015 г) – Иваново. – 2015. – с. 260-262.
56. Котомкин, А.В. Электронные эффекты в молекулах 1,n –дифторалканов / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Материалы VII Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантовохимические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 14-17 апреля 2015 г) – Иваново. – 2015. – с.142-143.
57. Русакова, Н.П. Изучение электронного строения радикалов тиокарбоновых кислот $p\text{-Alk-CH}^\bullet\text{C(S)OH}$ / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов, А.В. Котомкин // Сборник материалов III Всероссийской научной Интернет-конференция с международным участием «Химическая наука: современные достижения и историческая перспектива» (Казань, 31 марта 2015). Изд-во: ИП Синяев Д. Н.. Казань, - 2015. – с. 110-112.
58. Котомкин, А.В. Изучение внутреннего вращения фторбутана и его радикалов / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, Ю.Д. Орлов, В.В. Туровцев // Сборник материалов III Международной научной интернет-конференции «На стыке наук.

- Физико-химическая серия» (Казань, 29 января 2015 г.). Казань: Изд-во "Казанский университет", - 2015. - Т.1. - с. 143-145.
59. Русакова, Н.П. Изучение электронного строения н-нонана с фтор-, сера- и кислород-содержащими заместителями / Н.П. Русакова, Ю.Д. Орлов, В.В. Туровцев, Е.М. Чернова, А.В. Котомкин // Материалы Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск 21–22 мая 2015 г.). Издательский Дом ТГУ, - 2015. – Т. 2. - с. 200-202.
60. Русакова, Н.П. Внутримолекулярные невалентные взаимодействия в изомерах тиокарбоновых кислот / Н.П. Русакова, А.В. Котомкин, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Материалы Международной Российско-казахстанской школы-конференции студентов и молодых ученых «Химические технологии функциональных материалов». Новосибирский государственный технический университет Казахский национальный университет имени аль-Фараби Сибирское отделение Российской Академии наук. Новосибирск, - 2015. - с. 175-177 (Intramolecular nonvalence interactions in isomers of thiocarboxylic acids/ - 2015. – p. 239-241.).
61. N.P. Rusakova, A.V. Kotomkin, V.V. Turovtsev, Yu.D. Orlov./ Comparison of electron structure of the radical isomers of thiocarboxylic acids n-Alk-CH[•]-CSOH/ Book of Abstracts and Scientific Program Second Kazan Summer School on Chemoinformatics, (Kazan, Juli 6-9, 2015), Kazan 2015. p. 56.
62. Русакова, Н.П. Электронное строение тиалов в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Сборник докладов Пятой Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика», г. Великий Новгород (25-29 мая 2015 г.), Великий Новгород, - 2015. - с. 273-274.
63. Котомкин, А.В. Исследование электронного строения дифторалканов / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов / Сборник докладов Пятой Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (г. Великий Новгород, 25-29 мая 2015 г.), Великий Новгород, - 2015 - с. 270-271.

64. Kotomkin, A.V. Enthalpies of formation of acyclic saturated halogencontaining radicals / A.V. Kotomkin, N.P. Rusakova, E.M. Chernova, Yu.D. Orlov, V.V. Turovtsev // XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015) (June 22-26, 2015, Nizhni Novgorod): Abstracts. – Nizhni Novgorod.: NNGU Publisher, - 2015. - p. 123.
65. Котомкин, А.В. Исследование внутреннего вращения во фторалканах и их радикалах / А.В. Котомкин, Ю.Д. Орлов, В.В. Туровцев, Н.П. Русакова // Тезисы докладов XXII региональных Каргинских чтений. Тверь: Тверской государственный университет, - 2015. – с. 66.
66. Котомкин, А.В. Исследование внутреннего вращения в молекуле фторгексана / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи – 2015: тез. докл. Международный науч. конф., посвящ. 70-летию Победы в Великой Отечеств. войне. (Иркутск, 18–22 мая 2015 г.) Иркутск: Изд-во ИГУ, - 2015. - с. 259-260.
67. Котомкин, А.В. Внутреннее вращение 1,1-дифторпентана / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Материалы X Всероссийской конференции «Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций» (Московская область, пансионат «Юность» 12-15 октября 2015 г.), - 2015. - с. 22.
68. Русакова, Н.П. Внутреннее вращение пропилтиала / Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Материалы XXXIII всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике. (Моск.обл, «Берёзки», 16-19.11.2015).- М., - 2015. - с. 78.
69. Котомкин, А.В. Электронные параметры дифторалкановых радикалов / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Тезисы докладов VI всероссийской молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии». (Москва, 11-12.11.2015).-М.:МИТХТ, - 2015. - с.15.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

70. Бейдер, Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория / Р. Бейдер // - М.; Мир, - 2001. - 528 с.
71. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов / В.Г. Цирельсон //-М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, - 2010.-496с.
72. Татевский, В.М. Квантовая механика и теория строения молекул / В.М. Татевский // - М.: МГУ, - 1965. - 164 с.
73. Минкин, В.И. Теория строения молекул / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев // - Ростов-на дону: Феникс, - 1997. - 600 с.
74. Грибов, Л.А. Квантовая химия / Л.А. Грибов, С.П. Муштакова // - М.: Гардарики, - 1999. - 390 с.
75. Гельман, Г. Г. Квантовая химия / Г.Г. Гельман // - М.: Бином. Лаборатория знаний, - 2012. - 533 с.
76. Паулинг, Л. Природа химической связи / Л. Паулинг (Полинг) // - М., - Л., - 1947. - 440 с. [Pauling L., The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals, 3 ed., -N. Y., Ithaca, - 1960.]
77. Степанов, Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия /Н.Ф. Степанов // - М.; Мир, - 2001. - 519 с.
78. Frisch, M.J. Gaussian 03 (Revision E 0.1) / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr.T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X.Li Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, A.D. Daniels, O. Farkas, A.D. Rabuck, K. Raghavachari and J.V. Ortiz // Gaussian Inc., - Pittsburgh PA, - 2007.
79. Hehre,W.J. Ab initio molecular orbital theory/ W.J. Hehre, m L. Rado, O. Schleyer fon R., J.A. Pople // - New Yotk: Wiley, - 1986. - 356 p.

80. Koch, W. A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd - ed. / W. Koch, M.C. Holthausen // -New York: Wiley-VCH, - 2001. - 293 p.
81. Becke, A.D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories / A.D. Becke // J.Chem.Phys. - 1993. - Vol. 98. - №2. - p. 1372-1378.
82. Воловик, С.В. Toward density-functional theory interpretation of a nature of chemical-reactions / С.В. Воловик, В.И. Станинец, Н.С. Зефирова // - ДАН. - 1993. - Т. 330. - № 3. - с. 321-323.
83. Becke, A.D. Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange / A.D. Becke // J.Chem.Phys. - 1993. - Vol. 98. - №7. - p. 5648-5652.
84. Cioslowski, Jerzy Electron flow and electronegativity equalization in the process of bond formation / J. Cioslowski, B.B. Stefanov // The Journal of Chemical Physics. - Vol. 99. - Issue 7. - 1993. - pp. 5151-5163.
85. De Proft, Frank Calculation of ionization energies, electron affinities, electronegativities, and hardnesses using density functional methods / F. de Proft and P. Geerlings // The Journal of Chemical Physics. - 1997. - Vol. 106. - Issue 8. - pp. 3270 – 3279.
86. Cioslowski, Jerzy Response properties and stability conditions in density matrix functional theory / J. Cioslowski and K. Pernal // The Journal of Chemical Physics. - 2001. - Vol. 115. - Issue 13. - pp. 5784-5789.
87. Татевский, В.М. Квантово-механическая теория традиционных и новых понятий и постулатов классической теории химического строения, закономерностей и методов расчета свойств молекул и веществ. I. Исключение кинетической энергии. Атом в молекуле. Квантово-механическая формула строения / В.М. Татевский // Журн. физ. химии. - 1994. - Т. 68. - № 5. - с. 773 - 783.
88. Татевский, В.М. Классическая теория строения и квантовая механика / В.М. Татевский // - М: Химия, - 1973. - 520 с.
89. Татевский, В.М. Атомы в молекулах. Квантово-химические модели / В.М. Татевский, Н.Ф. Степанов // Журн. физ. химии. - 1995 г., - Т. 69. - № 2. - с. 298 – 325.

90. Татевский, В.М. Атомы в молекулах и квантово-механическая интерпретация понятий классической теории химического строения / В.М. Татевский / Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. - 1999. - Т. 40. - № 2. - с. 75 - 79.
91. Татевский, В.М. Понятия эффективных атомов и молекул в квантовой механике и свойства макротел, молекул и молекулярных ионов / В.М. Татевский / Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. - 1978 г. - Т. 19. - №6. - с. 635 - 641.
92. Татевский, В.М. Аналогия между классической теорией химического строения и квантовой механикой / В.М. Татевский / Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. - 1971. - Т. 12. - № 2. - с. 131 - 147.
93. Татевский, В.М. Квантово-механическая теория традиционных и новых понятий и постулатов классической теории химического строения, закономерностей и методов расчета свойств молекул и веществ. II. Геометрическая конфигурация, электронная плотность, плотность двухчастичной вероятности для структурных элементов определенного вида / В.М. Татевский // Журн. физ. химии. - 1994. - Т. 68. - № 7. - с. 1157 - 1170.
94. Bader, R.F.W. Virial field relationship for molecular charge distributions and the spatial partitioning of molecular properties / R.F.W. Bader, P.M. Beddall // J.Chem.Phys. - 1972. - Vol. 56. - с. 3320 - 3330.
95. Popelier, P. Atoms in Molecules: An Introduction / P. Popelier // - London: Prentice Hall, - 2000. - 164 p.
96. Matta, C.F. An experimentalist's reply to "What is an atom in a molecule?" / C.F. Matta, R.F.W. Bader // J. Phys. Chem. A. - 2006. - Vol. 110. - Issue 19. - pp. 6365-6371.
97. Бушмаринов, И.С. Энергия атомов в теории "атомы в молекулах" и её использование для решения химических задач / И.С. Бушмаринов, К.А. Лысенко, М.Ю. Антипин // Успехи химии. - 2009. - Т. 78. - № 4. - с.307-327.
98. Сайфуллин, Р.С. Универсальный лексикон: химия, физика и технология (на русском и английском языках) / Р.С. Сайфуллин, А.Р. Сайфуллин // Справочник. -М.: Логос, - 2001. - 448 стр.: ил. (Saifullin, R.S. Universal concise diction-

- ary chemistry, physics and technology / R.S. Saifullin, A.R. Saifullin // (English and Russian)).
99. Kang, S. Y. Three point method to characterize low-pressure electronegative discharges using electrostatic probe / S. Y. Kang, T. H. Chung, K.-S. Chung // *The Review of Scientific Instruments*. - 2009.- Vol. 80. - Issue 1. – p. 013502 (1-5).
 100. Oliferenko, Alexander A. Atomic Charges via Electronegativity Equalization: Generalizations and Perspectives / A.A. Oliferenko, S.A. Pisarev, V.A. Palyulin and N.S. Zefirov // *Advances in quantum chemistry*. - Elsevier Inc. – 2006. – V. 51, - pp. 139-154.
 101. Сироткин, О.С. Уточненная шкала электроотрицательностей и её цикличность / О.С. Сироткин, А.М. Трубачева, С.Н. Иванова // *Циклы. Материалы VII Международной конференции. Ставрополь (25.05.05 - 27.05.05):* - Сев-КавГТУ, - 2005. - Т. 2. - с. 54–59.
 102. Черкасов, А.Р. Концепция электроотрицательности. Современное состояние проблемы / А.Р. Черкасов, В.И. Галкин, Е.М. Зуева, Р.А. Черкасов // *Успехи химии*. - 1998. - Т. 67. - №5. - с. 423-441.
 103. Трофимов, М.И. Применение индексов электроотрицательности органических молекул в задачах химической информатики / М.И. Трофимов, Е.А. Смоленский // *Известия Академии наук. Серия химическая*. - 2005. - № 9. - с. 2166-2176.
 104. Яковлев, В.М. Определение степени ионности и энергии гетерополярной химической связи в терминах электроотрицательности / В.М. Яковлев, В.А. Терентьев // *Вестник СамГУ- Естественнонаучная серия*. - 2001. - № 4 (22). - с. 152-174.
 105. Бенсон, С. Термохимическая кинетика / С. Бенсон // - М.: Мир, - 1971. - 306 с.
 106. Mulliken, R.S. A new Electronegativity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence ionization Potentials and Electron Affinities / R.S. Mulliken // *J. Chem. Phys.* - 1934. – V. 2. - Issue 11. -pp. 782-794.

107. Cherkasov, A.R. A novel approach to the analysis of substituent effects quantitative description of ionization energies and gas basicity of amines / A.R. Cherkasov, M. Jonsson, V.I. Galkin // *J. Mol. Graph. Model.* -1999. -V. 17. –Iss. 1. -pp. 28-42.
108. Cherkasov, A. A new method for estimation of hemolytic C-H bond dissociation enthalpies / A. Cherkasov, M. Jonsson // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* – 2000. - V. 40. - Issue 5. - pp. 1222-1226.
109. Cherkasov, A. Three-dimensional correlation analysis – a novel approach to the quantification of substituent effects / A. Cherkasov, D.G. Sprou, R. Chen // *The Journal of Physical Chemistry A (Dynamics, Kinetics, Environmental Chemistry, Spectroscopy, Structure, Theory)*. - 2003. - Т. 107. - № 45. - с. 9695-9704.
110. Зуева, Е.М. Концепция групповой электроотрицательности в теории химического строения молекулы и квантовой химии. / Е.М. Зуева, В.И. Галкин, А.Р. Черкасов, Р.А. Черкасов // *РХЖ.*, - 1999. - Т. XLIII. - № 1. - с. 39-49.
111. Liu, T. The theory of the electronegativities / T. Liu // *Phys. Rev.* – 1930. – v. 36. - p. 57.
112. Урусов, В.С. Концепция орбитальных электроотрицательностей и ее место в энергетической кристаллохимии / В.С. Урусов // *ЖСХ.* - 1994. - Т. 35. - № 1. - с. 111–127.
113. Lee, Jin Y. Intramolecular charge transfer of π -conjugated push–pull systems in terms of polarizability and electronegativity / J. Y. Lee, K. S. Kim, B. J. Mhin // *The Journal of Chemical Physics.* - 2001. - Vol. 115. - Issue 20. -pp. 9484-9490.
114. Gordy, W. Electronegativities and the structure of atoms / W. Gordy // *J. Chem. Phys.*–1946. – v. 14–p. 305 – 307.
115. Pritchard, H. The concept of electronegativities / H. Pritchard, H. Skinner // *Chem. Rev.* – 1955. – v. 55, - №4 – p. 745–786.
116. Оллед, А. Взаимосвязь электроотрицательности и строения элементов. / А. Оллед, Е.В. Рохов // *Ж. Неорг. Химии.* – 1958. - т. 5, - № 6. – с. 264
117. Sanderson, R.T. *Chemical Bonds and Bond Energy.* / R.T. Sanderson // - N.Y.: Acad.Press, - 1976. - 222 p.

118. Sanderson, R.T. Electronegativities in inorganic chemistry / R.T. Sanderson // *J. Chem. Educ.* - 1952. - vol. 29. - Issue 11. - pp. 539 - 544.
119. Бацанов, С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь / С.С. Бацанов // - Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения АН СССР, - 1962. - 196 с.
120. Tang, J. X. Electronegativity equalization model for interface barrier formation at reactive metal/organic contacts / J.X. Tang, Y.Q. Li, S.D. Wang, C.S. Lee and S.T. Lee // *Applied Physics Letters*. - 2009. - Vol. 95. - pp.173303 (1-3).
121. Wang, Chang-Sheng Atom–bond electronegativity equalization method. II. Lone-pair electron model / Ch.-Sh. Wang and Zh.-Zh. Yang / *The Journal of Chemical Physics*. - 1999. - Vol. 110. - Issue 13. – pp. 6189-6197.
122. Chen, Jiahao Charge conservation in electronegativity equalization and its implications for the electrostatic properties of fluctuating-charge models / J. Chen and T.J. Martínez // *The Journal of Chemical Physics*. - 2009.- Vol. 131. - p. 044114 (1-3).
123. Mortier , Wilfried J. Electronegativity equalization: application and parametrization / W.J. Mortier , K. van Genechten , J. Gasteiger // *J. Am. Chem. Soc.*, - 1985. - Vol. 107. - Issue 4. - pp 829–835.
124. Bultinck, Patrick Negative Fukui functions: New insights based on electronegativity equalization / P. Bultinck, R. Carbó-Dorca, .W. Langenaeker // *The Journal of Chemical Physics*. - 2003. - Vol. 118. - Issue 10. - pp. 4349-4356.
125. Verstraelen, Toon The electronegativity equalization method and the split charge equilibration applied to organic systems: Parametrization, validation, and comparison / T. Verstraelen, V. van Speybroeck, M. Waroquier // *The Journal of Chemical Physics*. - 2009. - Vol. 131. –pp. 044127 (1-19).
126. Bell, J. Liner phosphory absorption relationship / J. Bell, J. Heister, H. Tannenbaum, A. Goldensen // *J. Amer. Chem. Soc.*–1954. – v. 76. –p. 5185–5189.
127. Pankratov, A.N. Electronic structure and reactivity of inorganic, organic, organoelement and coordination compounds: an experience in the area of applied quantum chemistry / A.N. Pankratov / Nova Science Publishers, Inc., - New York. - 2007. - 125 p.

128. Панкратов, А.Н. Электроотрицательность, индуктивные и мезомерные параметры атомных групп: полуэмпирическая квантовохимическая оценка / А.Н. Панкратов, А.Е. Щавелев // ЖСХ. - 1999. - т. 40. - № 6. - с. 1059-1066.
129. Хельтье, Х.-Д. Компьютерное моделирование: теория и практика / Х.-Д. Хельтье, В. Зиппль, Д. Роньян, Г. Фолкерс // - М.: Бином. Лаборатория знаний, - 2010. - 318 с.
130. Raghavachari, K. G2, G3 and Associated Quantum Chemical Models for Accurate Theoretical Thermochemistry. [ред.] G.Frenking, K.S.Kim, G.E.Scuseria C.E.Dykstra. Theory and Applications of Computational Chemistry. The First Forty Years / K. Raghavachari, L.A. Curtiss // Amsterdam-Boston. - 2005. - Issue 27. - 785 p.
131. Верещагин, А.Н. Индуктивный эффект / А.Н. Верещагин // М.: Наука, 1987. 326 с.
132. Туровцев, В.В. Индуктивный эффект радикального центра и переносимость свойств функциональных групп в н-алкильных радикалах / В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов, Ю.А. Лебедев // ЖФХ. - 2009. - т. 83. - № 2. - с. 313–321.
133. Туровцев, В.В. Квантово-механическое изучение индуктивного и стерического эффектов на примере трет-бутилалканов / В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // ЖФХ. - 2010. - т. 84. - № 6. - с. 1074–1080.
134. Туровцев, В.В. Квантово-механическое изучение индуктивного и стерического эффектов в изоалканах / В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // ЖФХ. - 2010. - т. 84. - № 7. - с. 1296–1303.
135. Cioslowski, J. Electronegativities in Situ, Bond Hardnesses, and Charge-Transfer Components of Bond Energies from the Topological Theory of Atoms in Molecules / J. Cioslowski, S.T. Mixon // J. Am. Chem. Soc. - 1993. - V. 115. - № 3. - p. 1084-1088.
136. Орлов, Ю.Д. Термохимия органических свободных радикалов / Ю.Д. Орлов, Ю.А. Лебедев, И.Ш. Сайфулин // - М.: Наука, - 2001. - 304 с.
137. Mezey, P.G. The Holographic Electron Density Theorem and Quantum Similarity Measures / P.G. Mezey // Mol. Phys. 1999. V. 96. P.169–178.

138. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* 1964. V. B136. P. 864-871.
139. Todeschini, R. Handbook of Molecular Descriptors / R. Todeschini, V. Consonni // WILEY-VCH Publishers, Weinheim, 2000.
140. Karelson, M. Molecular Descriptors in QSAR/QSPR / M. Karelson // Wiley: New York, 2000. P.448.
141. Оценка и использование дескрипторов ВСИТ в исследованиях QSAR и QSPR // *Химия: РЖ.*-1999. - №20.-№ 20Б1117. –Реф.: Estimation and use of descriptors VSIT in researches QSAR and QSPR / Stanton David T. // *Chem. Inf. And Comput. Sci.* –1999.-39, №1.-с.11-20.
142. Раевский, О.А. Дескрипторы молекулярной структуры в компьютерном дизайне биологически активных веществ / О.А. Раевский // *Успехи химии.* – 1999. – Т. 68, № 6. – С. 555-575.
143. Раевский, О.А. Дескрипторы водородной связи в компьютерном молекулярном дизайне / О.А. Раевский // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева)* (2006). L (2): 97-107.
144. Kubinyi, H. 3D QSAR in Drug Design / H. Kubinyi, G. Folkers, Y.C. Martin // Kluwer: Dordrecht, - 2002.
145. Baskin, I. Fragment Descriptors in SAR/QSAR/QSPR Studies, Molecular Similarity Analysis and in Virtual Screening / I. Baskin, A. Varnek // *Chemoinformatic Approaches to Virtual Screening*, RCS Publishing, - 2008. - p. 1-43.
146. Голованов, И. Б. Корреляционное соотношение структура – свойство. XII. Простой вид выражения, определяющего свойство любых органических соединений, содержащих неразветвлённые алкильные заместители / И. Б. Голованов, С. М. Женодарова // *ЖОХ.* - 2003. - Т. 73. Вып. 3. - с. 400-403.
147. Дашевский, В.Г. Конформационный анализ органических молекул / В.Г. Дашевский // М.: Химия, - 1982. - 273с.
148. Орлов, М.Ю. Зависимость расчетных значений длин связей от метода расчёта и базиса / М.Ю. Орлов, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // *Вестник Башкирского университета.* - 2008. - Т. 13, № 3 (I). - с. 758-760.

149. Dealer Academic HyperChem Release 8.0 for Windows 98/ME/NT/2000/XP Standalone Version (Serial №: 12-800-1501799227). www.hyper.com
150. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, -2011. (<http://aim.tkgristmill.com>).
151. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов // – М.: Высш. Шк, - 1981. – 769 с.
152. Оаз, С. Химия органических соединений серы / С. Оаз // М.: Химия, - 1975. - 512 с.
153. Альфонсов, В.А. Получение и свойства органических соединений серы / В.А. Альфонсов, Л.И. Беленький, Н.Н. Власова // М.: Химия, - 1998. - 560 с.
154. Большаков, Г. Ф. Сераорганические соединения нефти / Г. Ф. Большаков // Новосиб.: Наука, - 1986. - 243 с.
155. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 4: Полимерные-Трипсин / Редкол.: Зефиров Н. С. (гл. ред.) и др. - М.: Большая Российская энцикл., - 1995. - 639 с.
156. Lunt, Sharon R. Chemical studies of the passivation of GaAs surface recombination using sulfides and thiols / S.R. Lunt, G.N. Ryba, P.G. Santangelo and N.S. Lewis // Journal of Applied Physics, - 1991. - Vol. 70, Issue 12. - pp. 7449-7467.
157. NIST Scientific and Technical Databases –
URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.htm>. - 2008 г.
158. Chen, Jiahao A unified theoretical framework for fluctuating-charge models in atom-space and in bond-space / J. Chen, D. Hundertmark and T.J. Martínez // The Journal of Chemical Physics, - 2008. - Vol. 129, Issue 21. – p. 214113.
159. Behyan, Shirin Sulfur 1s near-edge x-ray absorption fine structure (NEXAFS) of thiol and thioether compounds / S. Behyan, Y. Hu and S. G. Urquhart // The Journal of Chemical Physics - 2011. - Vol. 134, - p. 244304 (1-7).
160. Qin, Zhengbo Photoelectron velocity-map imaging spectroscopic and theoretical study on the reactivity of the gold atom toward CH₃SH, CH₃OH, and H₂O / Zh. Qin, R. Cong, X. Wu, Zh. Liu, H. Xie, Z. Tang, L. Jiang and H. Fan // The Journal of Chemical Physics. - 2013. - Vol. 139. - p. 034315 (1-7).

161. Morris, J. C. Purification and Properties of Ten Organic Sulfur Compounds / J. C. Morris, W. J. Lanum, R. V. Helm, W. E. Haines, G. L. Cook, J. S. Ball // *Journal of Chemical and Engineering Data*. - 1960. - Vol. 5, Issue 1. - pp. 112-116.
162. Uusi-Kyyny, Petri Vapor–Liquid Equilibrium for Methoxymethane + Thiophene, + Diethylsulfide, + 2-Methyl-2-propanethiol and 1-Hexene, + 1-Propanethiol / P. Uusi-Kyyny, E. Sapei, J.-P. Pokki, M. Pakkanen, K.I. Keskinen and V. Alopaeus // *Journal of Chemical and Engineering Data*. - 2013. - Vol. 58, Issue 4. -pp. 956 – 963.
163. Li, Huimin Studies of virus structure by Raman spectroscopy. Cysteine conformation and sulfhydryl interactions in proteins and viruses. 1. Correlation of the Raman sulfur-hydrogen band with hydrogen bonding and intramolecular geometry in model compounds / H. Li, George J. Thomas Jr. // *Journal of the American Chemical Society*. - 1991. - Vol. 113. - Issue 2. - pp. 456 – 462.
164. Li, Huimin Structural studies of viruses by laser Raman spectroscopy. Part XXXVI. Cysteine conformation and sulfhydryl interactions in proteins and viruses. 2. Normal coordinate analysis of the cysteine side chain in model compounds /H. Li, C.J. Wurrey, George J. Thomas Jr. // *Journal of the American Chemical Society*. - 1992. - Vol. 114. Issue 19. - pp. 7463 – 7469.
165. Teslenko, L. A. The change of the characteristics temperature in a polymorphic transformation / L. A. Teslenko // *Russian Journal of Physical Chemistry*. - 1972. - Vol. 46. Issue 4. - p. 1085 (1884).
166. Janousek, Bruce K. Electron photodetachment from mercaptyl anions (RS⁻). Electron affinities of mercaptyl radicals and the sulfur-hydrogen bond strength in mercaptans / B.K. Janousek , K.J. Reed , J.I. Brauman// *Journal of the American Chemical Society*. - 1980. - Vol. 102. Issue 9. - pp. 3125 – 3129.
167. Орлов, Ю.Д. Расчет энтальпий образования свободных радикалов и энергий диссоциации химических связей по методу групповых вкладов. Сообщение 2. Радикалы, содержащие атомы O, N, и S / Ю.Д. Орлов, Ю.А. Лебедев // *Известия Академии наук СССР. Серия химическая*, - 1984. - № 6, - с. 1335-1339. [Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.), - 1984. - **33**. - 1227].

168. Bernasconi, Claude F. Reactions of [Aryloxy(phenyl)carbene]pentacarbonylchromium Complexes with Thiolate Ions. Decreasing Reactivity with Increasing Basicity of the Nucleophile / C.F. Bernasconi, M. Pérez-Lorenzo and S.J. Coddling // *Journal of Organic Chemistry*. - 2007. - Vol. 72, Issue 25. - pp. 9456 – 9463.
169. Pogliani, L. Model with dual indices and complete graphs. The heterogeneous description of the dipole moments and polarizabilities / L. Pogliani // *New Journal of Chemistry*. - 2003. - Vol. 27, Issue 6. - pp. 919 – 927.
170. Calvente, Juan José Reorientation of Thiols during 2D Self-Assembly: Interplay between Steric and Energetic Factors / J.J. Calvente, G. López-Pérez, J.M. Jurado, R. Andreu, M. Molero and E. Roldán // *Langmuir*. - 2010. - Vol. 26. Issue 4. - pp. 2914 – 2923.
171. Loutfy, R.O. Free energy of adsorption of some organic additives as a function of the molar free energy of dissolution / R.O. Loutfy // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. - 1973. - Vol. 41. Issue 1. - pp. 27-30.
172. Shakiryaynov, R. G. Liquid-vapor equilibrium in the system isopentane-ethanethiol-n-pentane-dimethyl sulfide / R. G. Shakiryaynov, E. Sh. Telyakov, M. G. Ibragimov, L. A. Serafimov // *J. Appl. Chem. USSR (Engl. Transl.)*. - 1981. - Vol. 54. Issue 5. - pp. 1021 - 1023, 833 – 835.
173. Li, San FT-IR spectra of matrix isolated complexes between some alkanethiols and sulfur dioxide / San Li, Ying-Sing Li // *Journal of Molecular Structure*. - 1991. - Vol. 248. Issue 1. - pp. 79 – 88.
174. Pacioni, Giovanni Composition of commercial truffle flavored oils with GC–MS analysis and discrimination with an electronic nose / G. Pacioni, L. Cerretani, G. Procida, A. Cichelli // *Food Chemistry*. - 2014. - Vol. 146. - pp. 30 – 35.
175. Whangbo, Myung-Hwan A Correlation between Bond Length and Ionic Bond Order. Application to the Ylide–Ylene Problem / M.-Hw. Whangbo, S. Wolfe, F. Bernardi // *Canadian Journal of Chemistry*. - 1975. - Vol. 53. Issue 20. - pp. 3040-3043.

176. Jackowski, A. W. Vapor-liquid equilibria in binaries composed of methanol, methanethiol and 2-thiopropane / A. W. Jackowski // Polish Journal of Chemistry. - 1980. - Vol. 54. Issue 9. - pp. 1765 – 1773.
177. Mochalski, Pawel Product ion distributions for the reactions of NO^+ with some physiologically significant volatile organosulfur and organoselenium compounds obtained using a selective reagent ionization time-of-flight mass spectrometer / P. Mochalski, K. Unterkofler, P. Spanel, D. Smith, A. Amann // Rapid Communications in Mass Spectrometry. - 2014. - Vol. 28, Issue 15. - pp. 1683 – 1690.
178. Vila, Antonio Are the hydrogen bonds involving sulfur bases inverse or anomalous? / A. Vila and R. A. Mosquera // International Journal of Quantum Chemistry – 2006. - Volume 106, Issue 4, - pp. 928–934.
179. Thanh, Hung Potential energy surfaces related to thioxy-hydroxy-carbene (HS-C-OH) and its radical cation / H. Thanh, Th. L. Nguyen, Dr. Lahem, R. Flammang and M. Th. Nguyen // Phys. Chem. Chem. Phys., - 1999. - 1. - 755-760
180. Wilson, Craig Ab initio study of the reaction of chlorine atoms with H_2S , CH_3SH , CH_3SCH_3 , and CS_2 / Cr. Wilson and D. M. Hirst // J. Chem. Soc., Faraday Trans., - 1997. - 93(16). - 2831-2837.
181. Qi, Jian-Xin Potential-energy surface of HSO_2 / J.-X. Qi, W.-Q. Deng, Ke-Li Han and G.-Zh. He // J. Chem. Soc., Faraday Trans., - 1997, - Vol. 93, - pp. 25-28.
182. Ballester, M.Y. A theoretical study on the HSO_2 molecular system / M.Y. Ballester and A.J.C. Varandas // Universidade de Coimbra. Departamento de Quimica.: Coimbra, - 2008. -162 p.
183. Ballester, M.Y. Double many-body expansion potential energy surface for ground state HSO_2 / M.Y. Ballester and A.J.C. Varandas // **Phys. Chem. Chem. Phys.**, - 2005. – 7. – pp. 2305-2317.
184. Napolion, Brian A coupled-cluster study of the HOSO and HSO_2 radicals / B. Napolion, J.D. Watts // Chemical Physics Letters – 2006. - Volume 421, Issues 4. –6. – pp. 562–565.
185. McCarthy, Michael C. Spectroscopic Detection and Structure of Hydroxidooxidosulfur (HOSO) Radical, An Important Intermediate in the Chemis-

- try of Sulfur-Bearing Compounds / M.C. McCarthy, V. Lattanzi, Osc. Martinez , Jr., J. Gauss, Sv. Thorwirth // *J. Phys. Chem. Lett.*, - **2013**. - 4. - pp. 4074–4079.
186. Freitas, Gabriel N. Connection between the Upper and Lower Energy Regions of the Potential Energy Surface of the Ground Electronic State of the HSO₂ System / G.N. Freitas, J.D. Garrido, M.Y. Ballester, M.A.Ch. Nascimento // *J. Phys. Chem. A*, - **2012**. - 116 (29). - pp. 7677–7685.
187. Isonemi, Esa HSO₂ isomers in rare-gas solids / Esa Isonemi, L. Khriachtchev, J. Lundell, M. Räsänen // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, - 2002. - V. 4. - pp. 1549-1554.
188. Vila, A. AIM characterization of hydrogen bonds in dimers of methoxymethane / A. Vila, R.A. Mosquera, J.M. Hermida-Ramón // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. - 2001. - Volume 541, Issues 1–3. - pp. 149–158.
189. Gámez, José A. Electron capture activation of the disulfide bond. The role of the asymmetry and electronegativity / J.A. Gámez, L. Serrano-Andrés , M. Yáñez // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2010. - Vol. 12. - pp. 1042-1050.
190. Rees, Robert J. Predicting properties of new ionic liquids: density functional theory and experimental studies of tetra-alkylammonium salts of (thio)carboxylate anions, RCO₂⁻, RCOS⁻ and RCS₂⁻ / R.J. Rees, G.H. Lane, A.F. Hollenkamp, A.S. Best // *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol. 13, 2011. Pp. 10729-10740.
191. Szabó, Dénes Spiro-λ⁴-sulfanes with O-ligands of different electronegativity in axial positions. A comparison of CH₂O–S^{IV}–OCO and CH₂O–S^{+IV} ····· O=C bond systems / D. Szabó, I. Kapovits, G. Argay, M. Czugler, A. Kálmán, T. Koritsánszky // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* - 1997. - Vol. 2. - pp.1045-1054.
192. Resende, Stella M. Thermodynamical analysis of the atmospheric fate of the radical CH₃SCH₂O₂ / *Phys. Chem. Chem. Phys.*, - 1999. - Vol. 1. - pp. 2953-2959.
193. Kieninger, Martina Computational determination of the enthalpy of formation of alkylthial S-oxides and alkylthione S-oxides: a study of (Z)-propanethial-S-oxide, the lachrymatory factor of the onion (*Allium cepa*) / M. Kieninger and O.N. Ventura // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, - 2002. - Vol. 4. - pp. 4328–4333.
194. Bernardi, Fernando The Irrelevance of d-Orbital Conjugation. I. The a-Thiocarbanion. A Comparative Quantum Chemical Study of the Static and Dy-

- amic Properties and Proton Affinities of Carbanions Adjacent to Oxygen and to Sulfur / F. Bernardi, I.I.G. Csizmadia, A. Mangini, H.B. Schlegel, M.-H. Whangbo, S. Wolfe // *Journal of the American Chemical Society* - 1975. – Vol. 97(8). - pp. 2209-2218.
195. Abdoul-Carime, Hassan Dissociation of dimethyl sulfide on water ice initiated by low-energy (<20 eV) electrons / H. Abdoul-Carime, L. Sanche // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, - 2004. – Vol. 6. – pp. 1043-1048.
196. Чернова, Е.М. Взаимосвязь электронного строения и энтальпийных свойств кислородсодержащих органических радикалов /Е.М. Чернова// Дисс. на соискание ученой степени к-та физ.-мат. наук /Тверской государственный университет. Тверь, -2011. - 118 с.