

**Квантовохимическое сравнение индуктивного эффекта серосодержащих групп радикалов алкилсульфинатов и радикалов эфиров сульфоксиловой кислоты**

*Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов.*

**Актуальность**

На скорость химических реакций оказывает влияние не только строение молекул реагирующих веществ, но и внутримолекулярные взаимодействия, такие как индуктивный и стерический эффекты. Информацию о данных эффектах можно получить при исследовании электронной плотности соединений. Реакционная способность свободных радикалов позволяет найти электронные характеристики только с помощью методологии квантовой химии.

Целью работы стало сравнение индуктивного и стерического влияния серо- и кислородсодержащего фрагмента на углеводородную цепь в радикалах нонилового эфира сульфоксиловой кислоты ( $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S-O}'$ ) и нонилсульфината ( $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S}'(\text{O})$ ) на основании интегральных групповых характеристик электронного строения (зарядов  $q(R)$  и объемов  $V(R)$ ).

**Методология**

Равновесная геометрия и распределение электронной плотности радикалов были получены с помощью программы GAUSSIAN 03 методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Заряды  $q$  и объемы  $V$  «топологических» атомов были вычислены в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» QTAIM с использованием программы AIMALL. Интегральные электронные атомные характеристики  $q$  и  $V$  суммированы в параметры групп  $q(R)$  и  $V(R)$  и снесены в таблицы 1 и 2. Погрешность расчёта зарядов составила не более 0,001 а.е. (1 а.е. заряда =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл), объемов – не более 0,01 Å<sup>3</sup>.

**Анализ интегральных характеристик распределения электронной плотности и внутримолекулярные эффекты**

Дальность влияния серосодержащей группы в  $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S}'(\text{O})$  и  $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S-O}'$  составляет четыре ближайшие группы CH<sub>2</sub>, что отмечается в уменьшении их  $V(R)$  и увеличении их  $q(R)$  (табл. 1,2) по сравнению со стандартными параметрами ( $q(\text{CH}_2)_{\text{ст}} = 0,001$  а.е. и  $V(\text{CH}_2)_{\text{ст}} = 23,49$  Å<sup>3</sup>). Данное явление связано с оттоком электронной плотности из атомных бассейнов «возмущенных» CH<sub>2</sub>. Сравнение  $q(R)$  концевых функциональных фрагментов O-S'(O) и O-S-O' структур показывает различие в их электроотрицательности и в индуктивном эффекте. Сопоставление  $q(R)$  изученных радикалов позволило составить для них индивидуальные шкалы групповых электроотрицательностей  $\chi(R)$ , а затем объединить их в общую:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{-O-S}'(\text{O})) < \chi(\text{-O-S-O}')$$

В  $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S}'(\text{O})$  и  $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S-O}'$  на четвертой CH<sub>2</sub> от (OSO)' фрагментов отмечен только стерический эффект (OSO)', который проявляется в большей величине  $q(\text{CH}_2)$  и меньшей  $V(\text{CH}_2)$  по сравнению с аналогичными параметрами третьей CH<sub>2</sub> (табл. 1,2).

*Таблица 1.: Заряд групп  $q(R)$  в  $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S}'(\text{O})$  и  $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S-O}'$  в а.е.*

CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	-O-S'(O)	-O-	-S'-	=O
-0,013	0,017	0,002	0,004	0,004	0,014	0,009	0,072	0,483	-0,590	-1,099	1,673	-1,163	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	-O-S-O'	-O-	-S-	-O'
-0,014	0,016	0,001	0,003	0,003	0,013	0,007	0,063	0,511	-0,605	-1,124	1,692	-1,173	

'-классическое представление места отрыва протона

*Таблица 2.: Объем групп  $V(R)$  в  $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S}'(\text{O})$  и  $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-O-S-O}'$  в Å<sup>3</sup>*

CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	-O-S'(O)	-O-	-S'-	=O
33,11	23,65	23,49	23,46	23,47	23,39	23,42	22,93	22,14	57,67	15,29	22,04	20,35	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	-O-S-O'	-O-	-S-	-O'
33,06	23,63	23,50	23,47	23,47	23,38	23,41	22,99	21,48	57,53	15,46	21,84	20,23	

'-классическое представление места отрыва протона

