

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗОМЕРОВ ДЕКАНСУЛЬФОНА

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

Тверской государственный университет, г. Тверь

Рассмотрено электронное строение пяти линейных сульфонов: метилнонилсульфона, этилоктилсульфона, пропилгептилсульфона, бутилгексилсульфона и дипентилсульфона в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QTAIM). Для групп CH_3 , CH_2 , $\text{S}(\text{O})_2$ рассматриваемых изомеров проведено сравнение зарядов, объемов и полной электронной энергии с аналогичными параметрами *n*-декансульфона-1. Выявлена дальность влияния сульфонильной группы ($\text{S}(\text{O})_2$) на интегральные электронные характеристики групп CH_3 и CH_2 . Составлена общая качественная шкала групповых электроотрицательностей.

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

Сульфоны – это большая группа веществ, имеющая широкий спектр применения: в фармакологии, сельском хозяйстве, нефтяной промышленности и т.д. Так противомикробное и бактериостатическое свойства белого стрептоцида используют для лечения гнойно-воспалительных процессов, на овицидном действии дефинилсульфона основано его использование в качестве пестицида [1]. Для медикаментозного лечения различных заболеваний получена целая группа лекарственных препаратов на основе сульфонов, биологическую активность и физико-химические свойства которых стали активно исследовать с середины прошлого века [2-4]. Высокая химическая активность сульфонов делает затруднительным точное определение некоторых свойств, поэтому на данном этапе их определение носит уточняющий характер [5]. Часть таких исследований проводится с помощью разных квантово-химических подходов, в том числе теории функционала плотности DFT; так в материалах [6] используется метод B3PW91.

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

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

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

Объекты и методы квантово-химического исследования

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

Поиск равновесной геометрии изомеров $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_k-\text{S}(\text{O})_2-(\text{CH}_2)_l-\text{CH}_3$, где $0 \leq k \leq 4$, $4 \leq l \leq 8$, осуществлен в программе GAUSSIAN 03 [10]. Оптимизация состояний и вычисление частот нормальных колебаний ядер проведены с применением трехпараметрового корреляционного гибридно-обменного функционала плотности Ли Янга, Парра V3LYP [11], в базисе аналитических функций 6-311++G(3df,3pd) [12, 13]. Надежность используемого подхода показана в работе [14]. Распределение электронной плотности (изолинии), связующие пути, поле градиента, межатомные поверхности, критические точки ядер и связевых путей молекул 1 – 5 (на Рис показано для изомера 5), выделение атомов С, Н, S и О в молекулах и соотнесение им интегральных электронных характеристик (заряда, полной электронной энергии и объема) осуществлено в рамках QTAIM [7] с помощью программного пакета AIMALL [15]. Атомные параметры суммированы в соответствующие электронные свойства ($q(R)$, $E(R)$, $V(R)$) функциональных групп CH_3 , CH_2 , $\text{S}(\text{O})_2$ и сведены в Таблицу. Погрешность расчета $q(R)$ и $E(R)$ составила не более 0,001 а.е., $V(R)$ не более $0,01 \text{ \AA}^3$ (1 а.е. заряда = $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$, 1 а.е. энергии = 2625,5

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

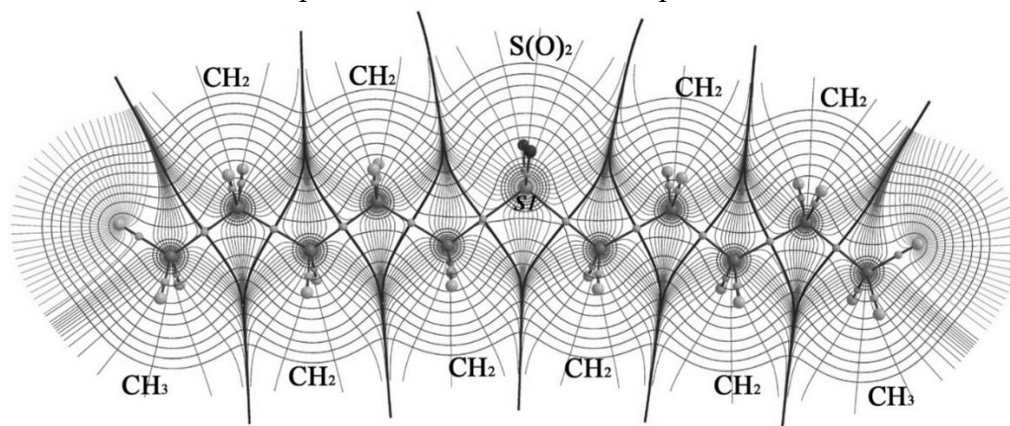


Рис. 1. Молекула дипентилсульфона

Увеличенными сферами показаны ядра атомов; линиями, соединяющими ядра, обозначены связевые пути; малыми сферами на связующих линиях отображены критические точки связи (КТ (3;-1)); электронная плотность – замкнутыми изолиниями; линии градиента зарисованы перпендикулярно изолиниям электронной плотности и оканчиваются на ядрах; межатомные поверхности проходят через КТ (3;-1) и выделены для групп: CH_3 , CH_2 и $\text{S}(\text{O})_2$.

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

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

Поскольку полные электронные энергии изомеров 1 – 5 одинаковы (изменяются в рамках расчетной погрешности), $E(R)$ групп CH_3 , CH_2 и $\text{S}(\text{O})_2$ состояния 1 приняты за «стандартные». Данный выбор определило наличие у 1 в алкильной цепи трех метиленов, обладающих «стандартными» величинами заряда и объема: $q(\text{CH}_2)_{cm} = 0,000$ а.е. и $V(\text{CH}_2)_{cm} = 23,5 \text{ \AA}^3$, аналогичными [8]. Значения $E(R)_{cm}$ в рассмотренных соединениях составили: $E(\text{S}(\text{O})_2)_{cm} = -1442834$ кДж/моль, $E(\text{CH}_3)_{cm} = -104611$ кДж/моль, и $E(\text{CH}_2)_{cm} = -103039$ кДж/моль. В связи с отклонением вириального коэффициента от 2,000 высчитанные $\Delta E(R)$ округлены до десятков.

Результаты и их обсуждение

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

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

Т а б л и ц а

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

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

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

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

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

величина заряда на CH_2 , соседних с $\text{S}(\text{O})_2\text{H}$ (молекула *) и $\text{S}(\text{O})_2$ (1 – 5) вызвана тем, что доля $\rho(r)$ перераспределяемая от второй, третьей и четвертой CH_2 в сторону $\text{S}(\text{O})_2\text{H}$ и $\text{S}(\text{O})_2$, «задерживается» в атомном бассейне ближайшей к ним CH_2 . В соединениях 2 – 5 на первом от $\text{S}(\text{O})_2$ метиле фрагмента $-(\text{CH}_2)_{(k,l)}-\text{CH}_3$ величина $q(\text{CH}_2)$ снижена на 0,030 а.е. (в 1 – на 0,028 а.е., а в левой цепи 2 – на 0,015 а.е.) по сравнению с $q(\text{CH}_2)$ аналогичного положения в*. Заряд второй CH_2 от $\text{S}(\text{O})_2$ в структурах 1 – 5 выше на 0,026 а.е., чем $q(\text{CH}_2)$ такой же группы декансульфона-1. Заряд левого от $\text{S}(\text{O})_2$ метилена в 2 выше, чем заряд правого, что свидетельствует о меньшем перетоке $\rho(r)$ к $\text{S}(\text{O})_2$ со стороны CH_3 , чем с $-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$.

Соотнесение $q(R)$ четырех CH_2 от $\text{S}(\text{O})_2\text{H}$ и $\text{S}(\text{O})_2$ (Таблица) показывает более сильным акцептором электронной плотности $\text{S}(\text{O})_2$: меньшая электроакцепторная способность $\text{S}(\text{O})_2\text{H}$ связана с ее краевым положением в молекуле и ограничением количества групп-доноров (CH_2 и CH_3). Так параметр $q(\text{S}(\text{O})_2\text{H})$ изомера * можно представить в виде суммы $q(\text{S}(\text{O})_2)$ и $q(\text{H})$, в этом случае $q(\text{S}(\text{O})_2) = -0,032$ а.е., а $q(\text{H}) = -0,069$ а.е. Выделив долю электронного заряда, вносимую в $q(\text{S}(\text{O})_2\text{H})$ сульфонильной группой, и сравнив с $q(\text{S}(\text{O})_2)$ в изомерах 1 – 5, можно отметить уменьшение значения $q(\text{S}(\text{O})_2)$ на 0,093 а.е. с появлением метила в 1 и стабилизацией параметра до $q(\text{S}(\text{O})_2) = -0,160$ а.е. при появлении CH_2 левой цепи в 2 – 5.

Влияние сульфонила на заряды метиленов вдоль алкильной цепи составило четыре группы CH_2 (Таблица) в обе стороны от $\text{S}(\text{O})_2$. На пятой и шестой CH_2 изменение $q(\text{CH}_2)$ незначительно, на четвертой CH_2 отмечено увеличение электронного заряда по сравнению с третьей, что является следствием стерического эффекта $\text{S}(\text{O})_2$.

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

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

«Стандартное» значение $q(\text{CH}_2)$, отличное от нуля в рамках вычислительной ошибки, $V(\text{CH}_2)_{\text{cm}} = 23,5 \text{ \AA}^3$ и $E(\text{CH}_2)_{\text{cm}} = -103039$ кДж/моль ($\Delta E(\text{CH}_2) = 0$ кДж/моль) отмечены в декансульфоне – 1 и его изомерах 1 – 3, т.е. возмущающее электронную плотность CH_2 действие со стороны $\text{S}(\text{O})_2$ и правой CH_3 отсутствует (Таблица). Для этих же молекул выявлена переносимость параметров $q(\text{CH}_3)$, $E(\text{CH}_3)$ и $V(\text{CH}_3)$ правого метила: $q(\text{CH}_3)_{\text{cm}} = -0,013$ а.е., $E(\text{CH}_3)_{\text{cm}} = -104611$ кДж/моль ($\Delta E(\text{CH}_3) = 0$ кДж/моль) и $V(\text{CH}_3)_{\text{cm}} = 33,0 \text{ \AA}^3$. В изомере * в величину $V(\text{S}(\text{O})_2\text{H})$ вклад $V(\text{S}(\text{O})_2)$ равен $49,1 \text{ \AA}^3$, что значительно выше $V(\text{S}(\text{O})_2)_{\text{cm}}$

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

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

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

50 кДж/моль. В случаях, когда на величину $E(\text{CH}_2)$ оказывают влияние и $\text{S}(\text{O})_2$ и CH_3 (это этильный и пропильный заместители рассматриваемых сульфонов) характер дестабилизации CH_2 несколько меняется (Таблица). Результаты $\Delta E(R)$ показывают влияние $\text{S}(\text{O})_2$ на энергию четырех групп CH_2 в обе стороны алкильной цепи.

Выводы

Проведено отнесение пяти рассмотренных изомеров к разным группам симметрии: метилнонилсульфон, этилоктилсульфон, пропилгептилсульфон и бутилгексилсульфон соответствуют точечной группе C_v , дипентилсульфон – C_{2v} . Получены заряды, энергии и объемы групп CH_3 , CH_2 , $\text{S}(\text{O})_2$ и выделены для них переносимые параметры. Показана зависимость электроноакцепторной способности сульфонильной группы от донорной способности заместителей: наличие CH_2 в обеих алкильных цепях молекул 2 – 5 позволяет $\text{S}(\text{O})_2$ оттянуть в свой атомный бассейн максимум электронного заряда. Рассмотрено перераспределение электронной плотности между CH_3 , CH_2 и $\text{S}(\text{O})_2$ в этильном фрагменте структуры 2: совместное влияние со стороны CH_3 и $\text{S}(\text{O})_2$, увеличивает величину $q(\text{CH}_2)$. Построена общая качественная шкала электроотрицательностей для CH_2 , CH_3 , $\text{S}(\text{O})_2\text{H}$, $\text{S}(\text{O})_2$ оптимизированных соединений, определяющая наиболее электроотрицательную группу $\text{S}(\text{O})_2$.

Описано влияние заместителей на изменение объема сульфонильной группы: наименьшее значение $V(\text{S}(\text{O})_2)$ получено при наличии в структуре изомера двух алкильных цепочек с CH_2 группами, наибольшая величина $V(\text{S}(\text{O})_2)$ в декансульфоне – 1, в котором одним из заместителей является атом водорода. Рассмотрено стерическое влияние сульфонила на $V(R)$ второй и четвертой групп (CH_3 и/или CH_2) от $\text{S}(\text{O})_2$. Показана дальность влияния $\text{S}(\text{O})_2$, затрагивающая объемы восьми метиленов (по четыре в обе стороны). Отмечен разный характер дестабилизирующего действия $\text{S}(\text{O})_2$ на ближайшие метилены с двух сторон, приводящий к значительному уменьшению электронной энергии первых и повышению $E(\text{CH}_2)$ вторых, третьих и четвертых групп от $\text{S}(\text{O})_2$.

Список литературы

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

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

Об авторах:

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

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

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

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

INTEGRAL ELECTRONIC CHARACTERISTICS OF DECANSULPHONE ISOMERS

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

Tver State University, Tver

The Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) has been applied to study the electronic structure of five linear sulfones: methyl nonyl sulfone, ethyl octyl sulfone, propyl heptyl sulfone, butyl hexyl sulfone, and dipentyl sulfone. The topological groups CH_3 , CH_2 , $\text{S}(\text{O})_2$ were identified in the isomers; their charges, volumes, and total electron energy were compared with the analogous parameters of n-decanesulfone-1. The range of influence of the sulfonyl group on the integral electronic characteristics of methylenes and methyls was revealed. A general qualitative scale of group electronegativity has been compiled

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