

Лящук С.Н., Дорошенко Т.Ф. (ИнФОУ им. Л.М.Литвиненко НАНУ)

О НЕКОТОРЫХ АСПЕКТАХ ПРИМЕНЕНИЯ AB INITIO РАСЧЕТОВ И ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ СУЛЬФЕНОВ

Квантово-химические расчеты строения ряда замещенных сульфенов $RHC=SO_2$ и теплового эффекта их изодесмической реакции ΔE с использованием ab initio расчетов и полуэмпирических приближений MNDO-d, AM1, PM3, PM6, RM1 свидетельствуют, что увеличение электроотрицательности заместителя дестабилизирует сульфены. При этом длина связи $C=S$ и ΔE коррелируют с величиной групповой электроотрицательности заместителей χ_{VE} . Результаты ab initio и полуэмпирических расчетов по влиянию природы заместителя в сульфенах на ΔE хорошо согласуются.

Введение

Анализ литературы [1–8] показывает, что тиокарбонил-S,S-диоксиды (сульфены $R^1R^2C=SO_2$) — реакционноспособные серосодержащие гетерокумулены — можно рассматривать как аналоги кетенов или производные серного ангидрида. Их существование было доказано в ряде работ [3–8], хотя первые предположения об их промежуточном участии в некоторых реакциях были сделаны гораздо раньше [1, 2]. Химические реакции сульфенов исследуются только in situ, в отличие от их ближайших аналогов — тиокарбонил-S-оксидов (сульфинов $R^1R^2C=SO$), которые более устойчивы при нормальных условиях [9] и могут быть изучены с применением физических и химических методов. В настоящее время имеются лишь косвенные доказательства существования сульфенов, в частности, синтезированы относительно стабильные аддукты сульфенов с третичными аминами и охарактеризовано их строение [4, 10–12]. В отдельных работах отмечалось, что структура сульфенов является плоской [13–14], однако систематические исследования влияния заместителей на структуру и стабильность этих соединений начаты совсем недавно [15].

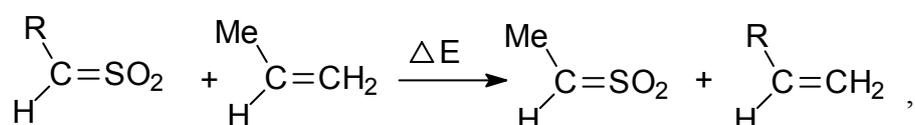
Целью данной работы являлось изучение влияния различных заместителей R на структуру и стабильность монозамещенных сульфенов общей формулы $RHC=SO_2$, где R = ВеН (1); AlH_2 (2); SiH_3 (3); BH_2 (4); PH_2 (5); H (6); Me (7); цикло-Pr (8); Ph (9); CHO (10); $H_2C=CH$ (11); SH (12); $HC\equiv C$ (13); CF_3 (14); CN (15); Cl (16); NH_2 (17); NO_2 (18); OH (19); F (20) с использованием ряда полуэмпирических квантово-химических методов и сравнение с результатами ab initio расчетов. Дополнительная задача, которая решалась в работе — определение оптимального базисного набора при ab initio расчетах сульфенов и необходимости учета эффектов электронной корреляции.

Методы расчета

Полуэмпирические квантово-химические расчеты с полной оптимизацией геометрии молекул проводили с использованием программы MOPAC2007 [16] в приближениях MNDO-d [17], AM1 [18], PM3 [19], PM6 [20], RM1 [21]. В случае

метода RM1 из-за отсутствия соответствующей параметризации из расчетов исключались соединения, содержащие атомы бериллия, алюминия, кремния и бора. Для определения глобального энергетического минимума и наиболее устойчивых конформеров находили и анализировали все стационарные точки на поверхности потенциальной энергии молекул. Наиболее энергетически выгодные конформеры рассматривали в расчетах тепловых эффектов изодесмической реакции. Неэмпирические расчеты с полной оптимизацией геометрии молекул в различных базисах проводили с использованием программы PC GAMESS-7.1 (Tornado) [22] и интерфейса программы Facio-11.8.4 [23]. Регрессионный анализ и статистическую обработку проводили методом наименьших квадратов [24].

Для оценки влияния природы заместителя R на стабильность сульфенов при использовании полуэмпирических квантово-химических методов рассматривали изодесмическую реакцию:



которая была предложена в работе [15]. Она была выбрана для корректного сравнения результатов, полученных полуэмпирическими методами и методом *ab initio* в базисе HF/6-311+G(2d,p) [15]. Подобные реакции, в которых сохраняется тип связей при переходе от реагентов к продуктам, успешно используют для предсказания стабильности соединений, поскольку систематические ошибки в энергиях реагентов и продуктов, возникающие при расчетах, компенсируются. Оценку теплоты изодесмической реакции проводили по уравнению [25]:

$$\Delta E = (H_{(\text{RHC}=\text{SO}_2)}^f + H_{(\text{MeHC}=\text{CH}_2)}^f) - (H_{(\text{MeHC}=\text{SO}_2)}^f + H_{(\text{RHC}=\text{CH}_2)}^f),$$

где $H_{(\text{RHC}=\text{SO}_2)}^f$, $H_{(\text{MeHC}=\text{CH}_2)}^f$, $H_{(\text{MeHC}=\text{SO}_2)}^f$, $H_{(\text{RHC}=\text{CH}_2)}^f$ — энтальпии образования соответствующих соединений; ΔE — тепловой эффект реакции. При этом делалось следующее допущение: если изодесмическая реакция является экзотермической ($\Delta E > 0$), то замещенный продукт одного типа более стабилен, чем замещенные реагенты другого типа и наоборот.

Для кумулированных систем, типа кетенов, кетениминов, алленов, изоцианатов, diaзометанов и карбодиимидов, при оценке влияния заместителей наилучшие корреляции наблюдаются при использовании для расчетов шкалы групповой электроотрицательности Бойда-Эджекомбе [26], которая была выбрана из ряда шкал электроотрицательности [27] и использовалась в настоящей работе. Все рассмотренные соединения содержат заместители, существенно различающиеся по величине своей групповой электроотрицательности χ_{BE} . Значение электроотрицательности водорода (2,0) использовали из шкалы Полинга, как и в работе [15], ввиду отсутствия такового в шкале Бойда-Эджекомбе.

Результаты и обсуждение

Согласно результатам полуэмпирических и неэмпирических квантово-химических расчетов, выполненных в настоящей работе, а также *ab initio* расчетов в базисе HF/6-311+G(2d,p) [15], монозамещенные сульфены (1)–(20) имеют планарное строение фрагмента $>\text{C}=\text{SO}_2$, что хорошо согласуется с

классическими представлениями о сульфенах как представителях серосодержащих гетерокумуленов, в которых атом углерода имеет частичный отрицательный заряд, а атом серы — положительный. Это подтверждается результатами *ab initio* расчетов в различных базисах для простейших представителей (тиоальдегид-S,S-диоксид и тиоальдегид-S-оксид) (табл.1).

Таблица 1. Результаты *ab initio* расчетов некоторых характеристик (длины (r) и порядка (W) связи C=S, зарядов на атомах) сульфенов (6) и (20), сульфина и тиоформальдегида

Базис	$r(\text{C}=\text{S}), \text{Å}$	$W(\text{C}=\text{S})$	Эффективные заряды на атомах, а.е.			
			по Малликену		по Левдину	
			C	S	C	S
		$\text{H}_2\text{C}=\text{SO}_2$				
HF/6-31G	1,619	1,573	-0,616	1,279	-0,399	1,232
HF/6-311G	1,607	1,560	-0,534	1,137	-0,311	1,204
HF/6-311G(3d,3p)	1,558	1,795	-0,223	1,236	-0,204	0,871
HF/6-311+G(2d,p)	1,562 [15]	1,747	-0,458	1,524	-0,515	1,195
HF/6-311+G(3d,3p)	1,558	1,759	-0,152	1,510	-0,231	1,052
HF/6-311++G(3d,3p)	1,558	1,776	-0,134	1,498	-0,210	1,061
B3LYP5/6-311+G(3d,3p)	1,589	1,710	-0,274	1,311	-0,240	0,943
B3LYP5/6-311++G(3d,3p)	1,589	1,734	-0,264	1,295	-0,217	0,953
		$\text{FHC}=\text{SO}_2$				
HF/6-31G	1,628	1,524	0,004	1,167	-0,013	1,098
HF/6-311G	1,617	1,517	0,082	0,983	0,023	1,048
HF/6-311+G(2d,p)	1,568 [15]	1,826	-0,045	1,479	-0,366	1,218
HF/6-311+G(3d,3p)	1,564	1,780	0,413	1,405	-0,272	1,097
B3LYP5/6-311+G(3d,3p)	1,601	1,695	0,270	1,207	-0,297	0,977
		$\text{H}_2\text{C}=\text{SO}$				
HF/6-31G	1,633	1,665	-0,575	0,804	-0,363	0,739
HF/6-311G	1,623	1,686	-0,523	0,715	-0,283	0,750
HF/6-311G(3d,3p)	1,578	1,839	-0,080	0,653	-0,254	0,715
HF/6-311+G(2d,p)	1,581	1,803	-0,308	0,778	-0,514	0,848
HF/6-311+G(3d,3p)	1,578	1,767	0,019	0,749	-0,321	0,870
HF/6-311++G(3d,3p)	1,578	1,761	0,038	0,727	-0,296	0,887
B3LYP5/6-311+G(3d,3p)	1,610	1,663	-0,093	0,622	-0,338	0,799
B3LYP5/6-311++G(3d,3p)	1,610	1,669	-0,084	0,603	-0,312	0,817
эксперимент [29]	1,610	-	-	-	-	-
		$\text{H}_2\text{C}=\text{S}$				
HF/6-31G	1,642	1,842	-0,498	0,063	-0,286	0,012
B3LYP5/6-311+G(3d,3p)	1,609	2,052	-0,144	-0,030	-0,454	0,391
эксперимент [30]	1,610	-	-	-	-	-

Известно, что вычисленные величины зарядов на атомах в неэмпирических расчетах сильно зависят от выбора базиса, а в полуэмпирических — от выбора метода. Однако качественная картина (знак и относительная величина заряда) обычно остается одинаковой. Анализ полученных результатов показывает, что при *ab initio* расчетах более достоверными являются величины эффективных зарядов на атомах, полученные в базисах HF/6-31G и HF/6-311G, поскольку при включении в базис поляризационных d-, p- и диффузных sp-функций атому приписывается электронная плотность, которая в действительности от него значительно удалена.

В сульфене, по сравнению с сульфином, связь C=S более полярна (атом углерода имеет больший отрицательный заряд, а атом серы — больший положительный). Это способствует значительному увеличению реакционной способности и дестабилизации молекулы, прежде всего в растворах. Наличие в молекуле сильного электроноакцепторного заместителя (например, фтора)

приводит, как и для замещенных сульфидов $R^1R^2C=SO$ [28], практически к полному исчезновению отрицательного заряда на углероде и заметному снижению положительного — на атоме серы.

Величины зарядов на атомах углерода и серы, рассчитанные в полуэмпирических приближениях, качественно согласуются, а количественно существенно превышают значения, полученные при *ab initio* расчетах. Так, при изменении заместителя R от BeH к F эффективный заряд на атоме углерода $q(C)$ составляет: при R = BeH: -1,18 (MNDO-d), -1,54 (AM1), -1,33 (PM3), -1,46 а.е. (PM6); при R = F: -0,65 (MNDO-d), -1,12 (AM1), -0,86 (PM3), -0,96 а.е. (PM6). Заряд на атоме серы $q(S)$ во всех случаях незначительно уменьшается: при R = BeH: 2,20 (MNDO-d), 2,87 (AM1), 2,29 (PM3), 2,52 а.е. (PM6); при R = F: 2,05 (MNDO-d), 2,70 (AM1), 2,27 (PM3), 2,39 а.е. (PM6). Отмеченные тенденции характерны и для результатов, полученных методом RM1, хотя абсолютные значения эффективных зарядов на атомах в этом случае сильно завышены: $q(C) = -2,01$ (R = PH₂), -1,35 а.е. (R = F); $q(S) = 3,34$ (R = PH₂), 3,10 а.е. (R = F).

Для оценки относительной реакционной способности сульфенов важное значение имеет зависимость стабильности молекул от изменения длины связи C=S при варьировании заместителя R, поскольку при увеличении $r(C=S)$ прочность π -связывания уменьшается. В связи с этим следует отметить, что при переходе от тионов к сульфидам $R_2C=S=O$ длина связи C=S заметно не меняется. В работе [29] на основе анализа микроволновых спектров изотопомеров сульфида получены следующие значения его геометрических параметров: $r(C=S) = 1,61 \text{ \AA}$; $r(S=O) = 1,47 \text{ \AA}$; $\angle(C=S=O) = 114,7^\circ$. Кроме асимметрии конфигурации связей при атоме углерода интересным представляется идентичность длин связей $r(C=S)$ в сульфине и тиоформальдегиде ($r(C=S) = 1,61 \text{ \AA}$ [30]). Неэмпирические расчеты, проведенные в работе [31], и полученные нами результаты в базисе V3LYP5/6-311+(3d,3p) (табл.1) также воспроизводят это.

Ранее было показано [31], что при образовании π -связи S=O в сульфине в основном участвует неподеленная электронная пара атома кислорода, а вклад серы очень мал, то есть связь сера–кислород можно рассматривать как координационную. С уменьшением электроотрицательности заместителя X в ряду молекул $X=S=O$ (SO₂, HNSO, S₂O, CH₂SO) длина связи $r(S=O)$ увеличивается и тип связи изменяется от $X=S=O$ до $X=S(+)-O(-)$ [29], что согласуется с неизменностью длины связи C=S при переходе от CH₂=S к CH₂=S=O (присоединение кислорода к фрагменту CH₂=S практически не изменяет характер связывания в остальной части молекулы). При переходе от сульфида к сульфену длина связи C=S несколько уменьшается, порядок ее возрастает, что должно уменьшать реакционную способность. Однако наблюдается и иная тенденция: значительно возрастает разделение эффективных зарядов между атомами углерода и серы, усиливается полярность этой связи. Это приводит к сильному увеличению реакционной способности сульфена, особенно в средах с высокой диэлектрической проницаемостью.

Количественное соответствие между результатами неэмпирических расчетов сульфида и тиоформальдегида и экспериментальными данными достигается лишь при использовании расширенных базисов, дополненных поляризационными и диффузные функциями, и с учетом электронной корреляции в рамках теории функционала плотности (вариант V3LYP5 [32,33]). Причем наилучшее согласие наблюдается при использовании базиса V3LYP5/6-311+(3d,3p), который следует, по-видимому, применять и для прецизионных расчетов сульфенов. Отметим, что во всех случаях добавление

поляризационных d- и p-функций приводит к уменьшению рассчитанного значения $r(\text{C}=\text{S})$, а учет эффекта электронной корреляции — к его увеличению (табл.1). В то же время включение в расчет диффузных функций не сказывается на длине связи $\text{C}=\text{S}$.

Полуэмпирические расчеты для простейшего сульфена (6) дают следующие значения $r(\text{C}=\text{S})$, Å: 1,583 (MNDO-d); 1,416 (AM1); 1,488 (PM3); 1,502 (PM6); 1,417 (RM1). Оценка этого параметра методом MNDO-d очень хорошо согласуется с результатом, полученным в базе B3LYP5/6-311+(3d,3p) ($\Delta r = -0,007$ Å) и немного превышает величину, полученную в [15] (базис HF/6-311+(2d,p)) ($\Delta r = +0,021$ Å). Остальные полуэмпирические методы сильно занижают значение этого параметра.

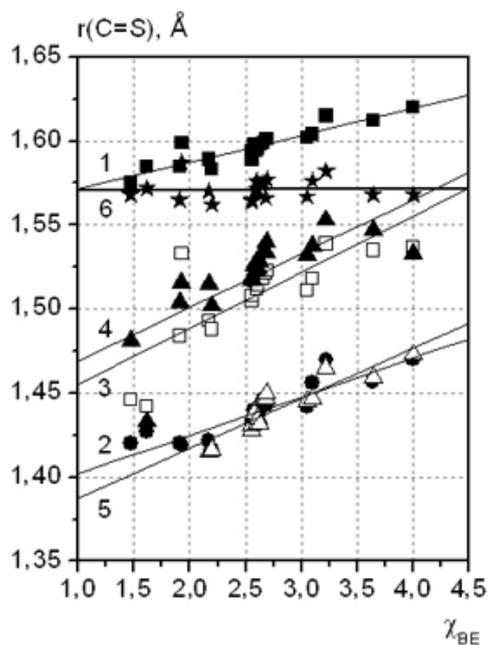


Рис.1. Влияние электроотрицательности заместителя R на длину связи $\text{C}=\text{S}$ в сульфенах $\text{RHC}=\text{SO}_2$, рассчитанной различными методами: 1 — MNDO-d (■); 2 — AM1 (●); 3 — PM3 (□); 4 — PM6 (▲); 5 — RM1 (Δ); 6 — ab initio [15] (★)

замещенному сульфену (20), согласно результатам расчетов в базе B3LYP5/6-311+(3d,3p), сопровождается заметным увеличением длины связи $\text{C}=\text{S}$ ($\Delta r = +0,012$ Å) (табл.1).

Для сравнения, согласно экспериментальным данным по структуре замещенных сульфенов [34,35], длина связи $\text{C}=\text{S}$ заметно увеличивается с увеличением электроотрицательности заместителя у углеродного атома. Следуя принципу «реакционная способность — селективность», можно предположить, что чувствительность структурных параметров сульфенов к природе заместителя должна быть выше, чем у сульфенов. Поэтому результаты полуэмпирических расчетов, по-видимому, больше соответствуют реальной ситуации, поскольку эффекты электронной корреляции в полуэмпирических методах учтены в неявном виде при параметризации по известным экспериментальным данным.

Корреляционный анализ зависимостей длины связи $\text{C}=\text{S}$ в сульфенах и теплового эффекта ΔE изодесмической реакции, рассчитанных полуэмпирическими методами, от величины групповой электроотрицательности

Анализ зависимостей длины связи $\text{C}=\text{S}$ в замещенных сульфенах (1)–(20), рассчитанной в различных полуэмпирических приближениях (рис.1), от электроотрицательности заместителей R показывает, что при увеличении $\chi_{\text{ВЕ}}$ во всех случаях закономерно возрастает $r(\text{C}=\text{S})$. Это отличается от результата ab initio расчетов, приведенного в работе [15], согласно которому длина связи $\text{C}=\text{S}$ изменяется очень незначительно. Это связано, по-видимому, с пренебрежением в последнем случае эффектом электронной корреляции, учет которого приводит к усилению чувствительности геометрических параметров сульфенов к природе заместителя. Действительно, переход от сульфена (6) к фтор-

заместителей χ_{BE} , представленных на рис.1, 2, показал, что они описываются линейным уравнением:

$$Y = a + b \cdot \chi_{\text{BE}}$$

где $Y = r(\text{C}=\text{S}), \Delta E$; a и b — коэффициенты регрессии.

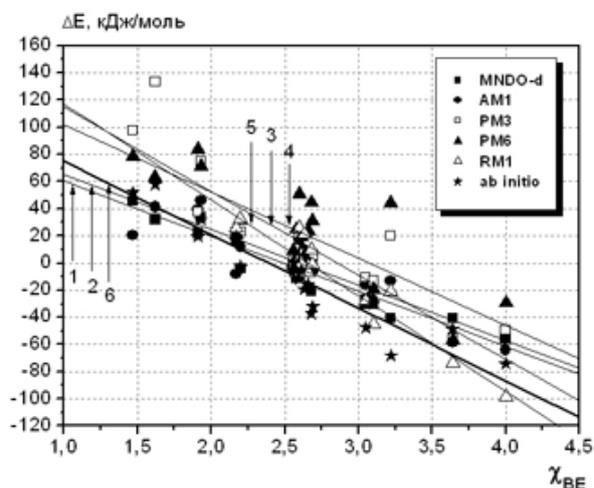


Рис.2. Влияние электроотрицательности заместителя R в сульфенах $\text{RHC}=\text{SO}_2$ на тепловой эффект ΔE изодесмической реакции при использовании различных методов: 1 — MNDO-d; 2 — AM1; 3 — PM3; 4 — PM6; 5 — RM1; 6 — ab initio [15]

$Y = r(\text{C}=\text{S})$. Рассчитанное среднее значение b (чувствительности параметра ΔE к природе заместителя) для полуэмпирических методов (-52,7) хорошо согласуется с величиной, полученной при ab initio расчетах (-53,9) [15].

Таблица 2. Результаты регрессионного анализа зависимостей $r(\text{C}=\text{S})$ (\AA) и ΔE (кДж/моль) от электроотрицательности χ_{BE} заместителя в сульфене

Y	Метод	Коэффициенты регрессии		R	s ₀	n	N _T
		a	b				
r(C=S)	MNDO-d	1,555±0,005	0,016±0,002	0,906	0,005	20	
		1,551±0,004	0,017±0,001	0,948	0,004	19	4
	AM1	1,379±0,007	0,023±0,003	0,888	0,008	20	
		1,551±0,004	0,017±0,001	0,903	0,006	19	18
	PM3	1,423±0,017	0,033±0,006	0,782	0,017	20	
		1,409±0,013	0,038±0,005	0,887	0,013	19	4
PM6	1,437±0,017	0,032±0,006	0,762	0,017	20		
	1,463±0,011	0,023±0,004	0,817	0,010	19	2	
RM1	1,357±0,011	0,030±0,004	0,902	0,007	16		
	1,355±0,010	0,030±0,004	0,923	0,007	15	15	
ΔE	MNDO-d	101,0±7,6	-40,6±2,8	0,960	7,62	20	
	AM1	106,0±12,3	-40,7±4,6	0,902	12,54	20	
		129,2±9,1	-48,3±3,3	0,964	8,01	18	1,5
	PM3	176,5±21,4	-61,8±8,0	0,875	21,89	20	
		157,6±14,4	-56,7±5,4	0,935	13,25	18	2,18
	PM6	151,0±22,5	-49,2±8,4	0,809	22,97	20	
		160,7±19,5	-54,1±7,4	0,870	19,63	19	18
	RM1	187,4±18,0	-70,5±6,3	0,948	11,91	16	
	ab initio [15]	128,8±12,2	-53,9±4,6	0,941	12,44	20	

Примечание. N_T — номера наиболее отклоняющихся точек, исключенных из расчета и соответствующих номерам соединений.

Этот факт свидетельствует о возможности применения полуэмпирических методов для качественной и количественной оценки стабильности сульфенов вместо более сложных неэмпирических расчетов.

Стабильность сульфенов уменьшается с увеличением электроотрицательности заместителя, о чем свидетельствует отрицательный наклон зависимостей $\Delta E = f(\chi_{\text{BE}})$ (рис.2). Наличие электроотрицательного заместителя дестабилизирует сульфены (область отрицательных значений ΔE), а электроположительного — стабилизирует (область положительных значений ΔE). Качественно сходная картина наблюдается и для других гетерокумуленов, как отмечается в работе [15]. Поэтому можно предположить существование единого механизма влияния заместителей на стабильность и реакционную способность молекулярных систем с кумулированными связями. Для проверки данной гипотезы требуются дальнейшие исследования в этой области.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- монозамещенные сульфены имеют плоскую структуру и сильно полярную связь C=S;
- стабильность сульфенов зависит от природы заместителя (величины его электроотрицательности);
- для корректного описания структуры сульфенов в рамках неэмпирических расчетов необходим учет электронной корреляции и применение расширенных базисов. Полуэмпирические методы качественно правильно описывают влияние заместителей, а метод MNDO-d можно использовать в качестве альтернативы неэмпирическим расчетам для этих целей;
- оценку стабильности сульфенов по величине теплового эффекта изодесмических реакций можно провести полуэмпирическими методами с точностью, близкой к неэмпирическим расчетам.

Литература

1. **Wedekind E., Schenk D.** Uber das verhalten von sulfochloriden gegen starke tertiarbasen // Ber., 1911. — V. 44. — № 1. — P. 198–202.
2. **Staudinger H., Pfenninger F.** Uber die einwirkung von schwefeldioxyd auf diphenyl-diazomethan // Ber., 1916. — V. 49. — № 2. - P. 1941–1951.
3. **Opitz G., Rieth K.** Uber die bildung von thioketon-S,S-dioxyden aus sulfochloriden // Tetrahedron Lett., 1965. — V. 6. — № 45. — P. 3977–3978.
4. **Opitz G., Bucher D.** Isolierung eines sulfens als trimethylamin-adduct // Tetrahedron Lett., 1966. — V. 7. — № 43. — P. 5263–5267.
5. **Opitz G., Rieth K., Walz G.** Cycloaddition von vinylathern an mesylsulfen // Tetrahedron Lett., 1966. — V. 7. — № 43. — P. 5269–5272.
6. **King J.F., Durst T.** The existence of sulfenes // J. Amer. Chem. Soc., 1964. — V. 86. — № 2. — P. 287–288.
7. **King J.F., Lee T.W.S.** The mechanism of formation of sulfenes by dehydrohalogenation of alkanesulfonyl chlorides // J. Amer. Chem. Soc., 1969. — V. 91. — № 23. — P. 6524–6525.
8. **King J. F., Marty R. A., de Mayo P., Verdun D. L.** Flash thermolysis. The reactivity and infrared spectrum of sulfene // J. Amer. Chem. Soc., 1971. — V. 93. — № 14. — P. 6304.
9. **Zwanenburg B.** The chemistry of sulfines // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 1982. — V. 107. — № 1. — P. 1–27.
10. **Hartwig U., Pritzkow H., Sundermeyer W., Waldi J.** Synthese und struktur eines aminstabilisierten sulfens, $\text{RHC}=\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH}$ // Z. Naturforsch., 1988. — V. B43. — № 3. — C. 271–274.
11. **Hartwig U., Pritzkow H., Rall K., Sundermeyer W.** Bis-(trifluormethyl)-sulfen $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{SO}_2$ als addukt isoliert // Angew. Chem., 1989. — V. 101. — № 2. — C. 224–225.
12. **Лящук С.Н.** О структуре аддуктов сульфенов с третичными аминами // Вопросы химии и химической технологии, 2008. — № 2. — С. 25–30.

13. **Snyder J.P.** Sulfine and sulfene reactivity // *J. Org. Chem.*, 1973. — V. 38. — № 22. — P. 3965–3967.
14. **Houk K.N., Strozier R.W., Hall J.A.** Heterocumulene molecular orbitals: ketenes, isocyanates, sulfenes and sulfonylamines // *Tetrahedron Lett.*, 1974. — V. 15. — № 11. — P. 897–900.
15. **Tahmassebi D.** Substituent effects on the stability of sulfenes // *Phosph., Sulfur and Silicon and Relat. Elem.*, 2006. — V. 181. — № 12. — P. 2745–2755.
16. **Stewart J.J.P.** MOPAC2007. - Colorado Springs: Stewart Computational Chemistry, USA.
17. **Thiel W., Voityuk A.** Extension of the MNDO. Formalism to d orbitals: Integral approximations and preliminary numerical results // *Theor. Chim. Acta*, 1992. — V. 81. — № 6. — P. 391–404.
18. **Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P.** Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Model // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985. — V. 107. — № 13. — P. 3902–3909.
19. **Stewart J.J.P.** Optimization of parameters for semi-empirical methods. I-Method // *J. Comp. Chem.*, 1989. — V. 10. — № 1. — P. 209–220.
20. **Stewart J.J.P.** Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements // *J. Mol. Modeling*, 2007. — V. 13. — № 12. — P. 1173–1213.
21. **Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M., Stewart J.J.P.** RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I // *J. Comp. Chem.*, 2006. — V. 27. — № 10. — P. 1101–1111.
22. **Nemukhin A.V., Grigorenko B.L., Granovsky A.A.** Molecular modeling by using the PC GAMESS program: From diatomic molecules to enzymes // *Moscow University Bulletin. Ser. Chemistry.*, 2004. — V. 45. — № 2. — P. 75–102.
23. **Suenaga M.** Facio: new computational chemistry environment for PC GAMESS // *J. Comput. Chem. Jpn.*, 2005. — V. 4. — № 1. — P. 25–32.
24. **Батунер Л.М., Позин М.Е.** Математические методы в химической технике. — М.-Л.: Химия, 1968. — 824 с.
25. **George P., Trachtman M., Bock C. W., Brett A. M.** An alternative approach to the problem of assessing destabilization energies (strain energies) in cyclic hydrocarbons // *Tetrahedron.*, 1976. — V. 32. — № 3. — P. 317–323.
26. **Boyd R.J., Edgecombe K.E.** Atomic and group electronegativities from the electron-density distributions of molecules // *J. Am. Chem. Soc.*, 1988. — V. 110. — № 13. — P. 4182 – 4186.
27. **Pearson R.G.** Electronegativity scales // *Acc. Chem. Res.*, 1990. — V. 23. — № 1. — P. 1–2.
28. **Lierop J. van, Avoird A. van der, Zwanenburg B.** Ab initio and INDO molecular orbital calculations of the geometries and electronic structures of substituted sulfines // *Tetrahedron.*, 1977. — V. 33. — № 5. — P. 539–545.
29. **Penn R.E., Olsen R.J.** Microwave spectrum, centrifugal, distortion, substitution structure and dipole moment of sulfine, CH₂SO // *J. Mol. Spectrosc.*, 1976. — V. 61. — № 1. — P. 21–28.
30. **Johnson D.R., Powell F.X., Kirchhoff W.H.** Microwave spectrum, ground state structure and dipole moment of thioformaldehyde // *J. Mol. Spectrosc.*, 1971. — V. 39. — № 1. — P. 136–145.
31. **Flood E., Boggs J.E.** Geometries and electronic structures of sulfine and thioformaldehyde // *J. Mol. Struct.*, 1976. — V. 34. — № 1. — P. 147–151.
32. **Lee C., Yang W., Parr R.G.** Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.*, 1988. — V. 37. — № 2. — P. 785–789.
33. **Becke A.D.** Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.*, 1993. — V. 98. — № 7. — P. 5648–5652.
34. **Jarchow O.H.** Die kristall- und molekulstruktur von thioacetanilid-S-oxid // *Acta Cryst.*, 1969. — V. 25B. — № 1. — P. 267–275.
35. **Hummelink Th. W.** Crystal and molecular structure of cis-mesityl(phenylsulphonyl)sulphine // *J. Cryst. Mol. Struct.*, 1974. — V. 4. — № 2. — P. 87–96.

© Лящук С.Н., Дорошенко Т.Ф., 2009

Рецензенты к.х.н., ст.н.сопр. ИнФОРУ НАНУ Смоляр Н.Н.,
к.х.н., доцент ДонНТУ Волкова Е.И.