

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ БУТАНОВ

А.В. Котомкин, Ю.Д. Орлов, Е.М. Чернова

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

В рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QTAIM) с помощью программного пакета AIMALL рассчитаны заряды (q) и объемы (V) атомных групп (R) фторсодержащих молекул n -бутанов $C_4H_mF_k$. Оптимизация геометрического строения и нахождение распределения электронной плотности молекул выполнены в программе GAUSSIAN 03 методом B3LYP с использованием базиса 6-311++G(3df,3pd) 6d10f. Исследовано влияние атомов фтора на электронное строение. Показано отсутствие переносимых (стандартных) функциональных групп в исследованных соединениях. Энтальпии образования (ΔH_f^θ) n -фторбутанов (55 значений) рассчитаны методом G4.

Ключевые слова: электронное строение, энтальпия образования, квантовая теория атомов в молекуле, электронная плотность, фторалканы.

Эффективным инструментом прогнозирования термодинамических свойств химических соединений являются модели QSPR (Quantitative Structure – Property Relationship - взаимосвязь «строение-свойство»). Значительное их количество основано на принципе аддитивности, согласно которому экстенсивное свойство соединения складывается из парциальных долей (вкладов) отдельных фрагментов. Однако применение таких методов для органических соединений фтора встречает ряд трудностей [1-5]. Так, сильное индуктивное влияние фторов на распределение электронной плотности ($\rho(r)$) приводит к отклонению от аддитивности. Более надежные корреляции «строение-свойство», построение которых возможно на основе «квантовой теории атомов в молекуле» (The quantum theory of atoms in molecules – QTAIM) [6-8], должны учитывать электронное строение соединений. Для создания этих схем так же требуется большое количество значений термодинамических свойств, которые экспериментально найдены лишь для малого числа преимущественно коротких (до 3 углеродных атомов) фторорганических соединений.

Постановка задачи

Ранее в рамках QТАИМ были найдены параметры $\rho(r)$ и построены шкалы электроотрицательности групп для некоторых гомологических рядов фторалканов [7-15]. Было установлено, что в конечном положении атомы фтора оказывают индуктивное влияние на четыре, а в положении внутри цепи – на две идущих подряд группы CH_2 .

В [16] представлены следующие значения энтальпий образования (ΔH_f°) молекул фторалканов (кДж/моль): $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{F})=-234,30$, $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{F}_2)=-452,21\pm 0,92$, $\Delta H_f^\circ(\text{CHF}_3)=-695,4\pm 2,7$, $\Delta H_f^\circ(\text{CF}_4)=-930\pm 20$, $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3-\text{CHF}_2) = -497\pm 4$, $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3-\text{CF}_3) = -748,7\pm 3,2$, $\Delta H_f^\circ(\text{CHF}_2-\text{CH}_2\text{F})=-691\pm 10$, $\Delta H_f^\circ(\text{CHF}_2-\text{CH}_2\text{F})=-1344\pm 4$, $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{F})=-263,6\pm 2,1$, $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3-\text{CHF}-\text{CH}_3) = -315,69\pm 2,09$, $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3-\text{CF}_2-\text{CH}_3)=-543\pm 13$, $\Delta H_f^\circ(\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3)=-2156$. Энтальпии образования ряда фторалканов были найдены в работе [17] методами G2 и G2MP2. Расчет ΔH_f° фторзамещенных этанов и пропанов методом G4 проведен в [18].

Дальнейшее исследование фторсодержащих органических соединений и построение для них феноменологических моделей точной оценки свойств требует дополнительного исследования их электронных и термодинамических свойств.

Целью данной работы является нахождение электронного строения и энтальпий образования ΔH_f° фторзамещенных молекул n -бутана $\text{C}_4\text{H}_m\text{F}_k$, где $0 \leq m \leq 10$, $k = 10 - m$.

Методы и методики

Оптимизация геометрического строения и нахождения $\rho(r)$ молекул $\text{C}_4\text{H}_m\text{F}_k$, где $0 \leq m \leq 10$, $k = 10 - m$, выполнены в программе GAUSSIAN 03 [19] методом B3LYP с базисом 6-311++G(3df,3pd) 6d10f. Заряд q и объем V «топологических» атомов Ω были вычислены в рамках QТАИМ [6] с использованием программного пакета AIMALL [20] и суммированы в групповые параметры групп $q(R)$ и $V(R)$, где $R = \text{CH}_2$, CH_3 , CF_2 , CF_3 , CH_2F , CHF , CHF_2 (см. Таблицы 1 и 2). Погрешность расчёта парциальных зарядов $q(R)$ составила не более 0,001 а.е., объемов $V(R)$ не более 0,01 Å³.

Для расчета энтальпии образования соединений $\Delta H_f^\circ(M)$ использовалось соотношение:

$$\Delta H_f^\circ(M) = H(M) - [\sum H(A) - \sum \Delta H_f^\circ(A)] \quad (1)$$

где $H(A)$ и $H(M)$ – соответственно энтальпии атомов A составляющих соединение M и энтальпии соединения, $\Delta H_f^\circ(A)$ – энтальпия образования атомов. Значения $H(A)$ и $H(M)$ были получены методом G-4. Данный составной метод является на данный момент одним из лучших инструментов для расчета термодинамических свойств органических соединений [21]. Значения $\Delta H_f^\circ(A)$ взяты из [16]: $\Delta H_f^\circ(F) = 79,34$ кДж/моль, $\Delta H_f^\circ(H) = 218,00$ кДж/моль, $\Delta H_f^\circ(H) = 716,67$ кДж/моль.

Результаты и обсуждения

Таблица 1

Заряды групп $q(R)$ фторзамещенных *n*-бутана, в а.е.

№	Молекула	R_1	$q(R_1)$	R_2	$q(R_2)$	R_3	$q(R_3)$	R_4	$q(R_4)$
1	CH ₃ -CHF-CH ₂ -CH ₃	CH ₃	0,020	CH ₂	0,047	CHF	-0,114	CH ₃	0,048
2	CH ₃ -CF ₂ -CH ₂ -CH ₃	CH ₃	0,055	CH ₂	0,077	CF ₂	-0,242	CH ₃	0,110
3	CH ₃ -CF ₂ -CHF-CH ₃	CH ₃	0,114	CHF	-0,051	CF ₂	-0,209	CH ₃	0,146
4	CH ₃ -(CF ₂) ₂ -CH ₃	CH ₃	0,172	CF ₂	-0,172	CF ₂	-0,172	CH ₃	0,172
5	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ F	CH ₂ F	-0,077	CH ₂	0,051	CH ₂	0,022	CH ₃	0,004
6	FCH ₂ -(CH ₂) ₂ -FCH ₂	CH ₂ F	-0,057	CH ₂	0,058	CH ₂	0,058	CH ₂ F	-0,057
7	CH ₂ F-CH ₂ -CHF-CH ₃	CH ₂ F	-0,041	CH ₂	0,082	CHF	-0,105	CH ₃	0,065
8	CH ₂ F-CH ₂ -CF ₂ -CH ₃	CH ₂ F	-0,007	CH ₂	0,112	CF ₂	-0,232	CH ₃	0,126
9	CH ₂ F-CHF-CH ₂ -CH ₃	CH ₂ F	-0,015	CHF	-0,072	CH ₂	0,049	CH ₃	0,039
10	CH ₂ F-CHF-CH ₂ -CH ₂ F	CH ₂ F	-0,022	CH ₂	0,084	CHF	-0,064	CH ₂ F	0,003
11	CH ₂ F-(CHF) ₂ -CH ₃	CH ₂ F	0,019	CHF	-0,041	CHF	-0,077	CH ₃	0,099
12	CH ₂ F-(CHF) ₂ -CH ₂ F	CH ₂ F	0,036	CHF	-0,036	CHF	-0,036	CH ₂ F	0,036
13	CH ₂ F-CF ₂ -CH ₂ -CH ₃	CH ₂ F	0,044	CF ₂	-0,191	CH ₂	0,076	CH ₃	0,071
14	CH ₂ F-CF ₂ -CH ₂ -CH ₂ F	CH ₂ F	0,061	CF ₂	-0,180	CH ₂	0,111	CH ₂ F	0,009
15	CH ₂ F-CF ₂ -CHF-CH ₃	CH ₂ F	0,080	CF ₂	-0,159	CHF	-0,049	CH ₃	0,128
16	CH ₂ F-CF ₂ -CHF-CH ₂ F	CH ₂ F	0,083	CF ₂	-0,126	CHF	-0,022	CH ₂ F	0,064
17	CH ₂ F-(CF ₂) ₂ -CH ₃	CH ₂ F	0,106	CF ₂	-0,121	CF ₂	-0,168	CH ₃	0,185
18	CH ₂ F-(CF ₂) ₂ -CH ₂ F	CH ₂ F	0,118	CF ₂	-0,117	CF ₂	-0,117	CH ₂ F	0,118
19	CHF ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₃	CHF ₂	-0,145	CH ₂	0,071	CH ₂	0,073	CH ₃	0,001
20	CHF ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ F	CHF ₂	-0,124	CH ₂	0,076	CH ₂	0,108	CH ₂ F	-0,059
21	CHF ₂ -CHFCH ₂ CH ₃	CHF ₂	-0,080	CHF	-0,055	CH ₂	0,101	CH ₃	0,034
22	CHF ₂ -(CH ₂) ₂ -CHF ₂	CHF ₂	-0,127	CH ₂	0,128	CH ₂	0,128	CHF ₂	-0,127
23	CHF ₂ CH ₂ CHFCH ₃	CHF ₂	-0,114	CH ₂	0,105	CHF	-0,052	CH ₃	0,061
24	CHF ₂ -(CHF) ₂ -CH ₃	CHF ₂	-0,046	CHF	-0,026	CHF	-0,023	CH ₃	0,095
25	CHF ₂ -(CHF) ₂ -CH ₂ F	CHF ₂	-0,028	CHF	-0,022	CHF	0,016	CH ₂ F	0,033
26	CHF ₂ -(CHF) ₂ -CHF ₂	CHF ₂	-0,031	CHF	0,031	CHF	0,031	CHF ₂	-0,031
27	CHF ₂ -CF ₂ -CHF-CH ₃	CHF ₂	0,013	CF ₂	-0,142	CHF	0,005	CH ₃	0,123
28	CHF ₂ -CF ₂ -CHF-CH ₂ F	CHF ₂	0,029	CF ₂	-0,134	CHF	0,044	CH ₂ F	0,061
29	CHF ₂ -CF ₂ -CHF-CHF ₂	CHF ₂	0,017	CF ₂	-0,071	CHF	0,054	CHF ₂	0,000
30	CHF ₂ -(CF ₂) ₂ -CH ₃	CHF ₂	0,046	CF ₂	-0,113	CF ₂	-0,109	CH ₃	0,178
31	CHF ₂ -(CF ₂) ₂ -CH ₂ F	CHF ₂	0,058	CF ₂	-0,109	CF ₂	-0,060	CH ₂ F	0,112
32	CF ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₃	CF ₃	-0,214	CH ₂	0,126	CH ₂	0,075	CH ₃	0,014

Таблица 1

Заряды групп $q(R)$ фторзамещенных *n*-бутана, в а.е.

№	Молекула	R_1	$q(R_1)$	R_2	$q(R_2)$	R_3	$q(R_3)$	R_4	$q(R_4)$
33	CF ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ F	CF ₃	-0,193	CH ₂	0,131	CH ₂	0,109	CH ₂ F	-0,047
34	CF ₃ -CHF-CH ₂ -CH ₃	CF ₃	-0,148	CHF	0,001	CH ₂	0,102	CH ₃	0,045
35	CF ₃ -(CHF) ₂ -CH ₃	CF ₃	-0,114	CHF	0,031	CHF	-0,023	CH ₃	0,106
36	CF ₃ -(CHF) ₂ -CH ₂ F	CF ₃	-0,096	CHF	0,034	CHF	0,017	CH ₂ F	0,044
37	CF ₃ -(CHF) ₂ -CHF ₂	CF ₃	-0,098	CHF	0,086	CHF	0,032	CHF ₂	-0,020
38	CF ₃ -(CH ₂) ₂ -CHF ₂	CF ₃	-0,196	CH ₂	0,181	CH ₂	0,129	CHF ₂	-0,113
39	CF ₃ -CHF-CH ₂ -CH ₂ F	CF ₃	-0,129	CHF	0,009	CH ₂	0,136	CH ₂ F	-0,015
40	CF ₃ -CHF-CH ₂ -CHF ₂	CF ₃	-0,132	CHF	0,061	CH ₂	0,157	CHF ₂	-0,086
41	CF ₃ -(CH ₂) ₂ -CF ₃	CF ₃	-0,181	CH ₂	0,182	CH ₂	0,182	CF ₃	-0,181
42	CF ₃ -CHF-CH ₂ -CF ₃	CF ₃	-0,119	CHF	0,064	CH ₂	0,207	CF ₃	-0,153
43	CF ₃ -(CHF) ₂ -CF ₃	CF ₃	-0,087	CHF	0,086	CHF	0,086	CF ₃	-0,087
44	CF ₃ -CF ₂ -CH ₂ -CH ₃	CF ₃	-0,087	CF ₂	-0,116	CH ₂	0,127	CH ₃	0,077
45	CF ₃ -CF ₂ -CH ₂ -CH ₂ F	CF ₃	-0,070	CF ₂	-0,106	CH ₂	0,160	CH ₂ F	0,017
46	CF ₃ -CF ₂ -CH ₂ -CHF ₂	CF ₃	-0,077	CF ₂	-0,050	CH ₂	0,171	CHF ₂	-0,045
47	CF ₃ -CF ₂ -CH ₂ -CF ₃	CF ₃	-0,063	CF ₂	-0,045	CH ₂	0,224	CF ₃	-0,114
48	CF ₃ -CF ₂ -CHF-CH ₃	CF ₃	-0,054	CF ₂	-0,085	CHF	0,006	CH ₃	0,132
49	CF ₃ -CF ₂ -CHF-CH ₂ F	CF ₃	-0,037	CF ₂	-0,078	CHF	0,045	CH ₂ F	0,069
50	CF ₃ -CF ₂ -CHF-CHF ₂	CF ₃	-0,048	CF ₂	-0,016	CHF	0,055	CHF ₂	0,008
51	CF ₃ -CF ₂ -CHF-CF ₃	CF ₃	-0,031	CF ₂	-0,021	CHF	0,109	CF ₃	-0,057
52	CF ₃ -(CF ₂) ₂ -CH ₃	CF ₃	-0,022	CF ₂	-0,055	CF ₂	-0,108	CH ₃	0,187
53	CF ₃ -(CF ₂) ₂ -CH ₂ F	CF ₃	-0,009	CF ₂	-0,051	CF ₂	-0,059	CH ₂ F	0,121
54	CF ₃ -(CF ₂) ₂ -CHF ₂	CF ₃	-0,015	CF ₂	0,003	CF ₂	-0,052	CHF ₂	0,061
55	CF ₃ -(CF ₂) ₂ -CF ₃	CF ₃	-0,006	CF ₂	0,005	CF ₂	0,005	CF ₃	-0,006

Анализ $q(R)$ (таблица 1) показал, что добавление атомов фтора значительно увеличивает заряды всех окружающих групп. Так, значение $q(\text{CH}_3)$ изменяется от 0,001 а.е. в CHF₂-(CH₂)₂-CH₃ до 0,187 а.е. в CF₃-(CF₂)₂-CH₃. Заряды фторсодержащих групп так же сильно зависят от окружения. Например, заряд группы CF₂ изменяется от $q(\text{CF}_2) = -0,242$ а.е. в CH₃-CF₂-CH₂-CH₃ до $q(\text{CF}_2) = 0,005$ а.е. в CF₃-(CF₂)₂-CF₃ а заряд группы CF₃ – от $q(\text{CF}_3) = -0,214$ а.е. в CF₃-(CH₂)₂-CH₃ до $q(\text{CF}_3) = -0,006$ а.е. а.е. в CF₃-(CF₂)₂-CF₃.

Таблица 2

Объемы групп V(R) фторзамещенных n-бутана, в Å³.

№	Молекула	R ₁	V(R ₁)	R ₂	V(R ₂)	R ₃	V(R ₃)	R ₄	V(R ₄)
1	CH ₃ -CHF-CH ₂ -CH ₃	CH ₃	32,56	CH ₂	23,24	CHF	29,98	CH ₃	32,32
2	CH ₃ -CF ₂ -CH ₂ -CH ₃	CH ₃	31,99	CH ₂	22,84	CF ₂	36,11	CH ₃	31,56
3	CH ₃ -CF ₂ -CHF-CH ₃	CH ₃	31,26	CHF	29,17	CF ₂	35,76	CH ₃	31,02
4	CH ₃ -(CF ₂) ₂ -CH ₃	CH ₃	30,63	CF ₂	35,34	CF ₂	35,34	CH ₃	30,63
5	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ F	CH ₂ F	38,68	CH ₂	23,13	CH ₂	23,56	CH ₃	32,90
6	FCH ₂ -(CH ₂) ₂ -FCH ₂	CH ₂ F	38,51	CH ₂	23,05	CH ₂	23,05	CH ₂ F	38,51
7	CH ₂ F-CH ₂ -CHF-CH ₃	CH ₂ F	38,19	CH ₂	22,73	CHF	29,89	CH ₃	32,17
8	CH ₂ F-CH ₂ -CF ₂ -CH ₃	CH ₂ F	37,68	CH ₂	22,32	CF ₂	36,07	CH ₃	31,44
9	CH ₂ F-CHF-CH ₂ -CH ₃	CH ₂ F	37,97	CHF	29,42	CH ₂	23,18	CH ₃	32,36
10	CH ₂ F-CHF-CH ₂ -CH ₂ F	CH ₂ F	38,02	CH ₂	22,67	CHF	29,37	CH ₂ F	37,83
11	CH ₂ F-(CHF) ₂ -CH ₃	CH ₂ F	37,44	CHF	29,05	CHF	29,52	CH ₃	31,62
12	CH ₂ F-(CHF) ₂ -CH ₂ F	CH ₂ F	37,30	CHF	29,00	CHF	29,00	CH ₂ F	37,30
13	CH ₂ F-CF ₂ -CH ₂ -CH ₃	CH ₂ F	37,28	CF ₂	35,54	CH ₂	22,79	CH ₃	31,86
14	CH ₂ F-CF ₂ -CH ₂ -CH ₂ F	CH ₂ F	37,17	CF ₂	35,47	CH ₂	22,28	CH ₂ F	37,57
15	CH ₂ F-CF ₂ -CHF-CH ₃	CH ₂ F	36,75	CF ₂	35,20	CHF	29,09	CH ₃	31,17
16	CH ₂ F-CF ₂ -CHF-CH ₂ F	CH ₂ F	36,74	CF ₂	34,87	CHF	28,75	CH ₂ F	36,93
17	CH ₂ F-(CF ₂) ₂ -CH ₃	CH ₂ F	36,37	CF ₂	34,79	CF ₂	35,26	CH ₃	30,56
18	CH ₂ F-(CF ₂) ₂ -CH ₂ F	CH ₂ F	36,32	CF ₂	34,72	CF ₂	34,72	CH ₂ F	36,32
19	CHF ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₃	CHF ₂	44,28	CH ₂	22,91	CH ₂	22,78	CH ₃	32,91
20	CHF ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ F	CHF ₂	44,13	CH ₂	22,84	CH ₂	22,25	CH ₂ F	38,52
21	CHF ₂ -CHF-CH ₂ -CH ₃	CHF ₂	43,60	CHF	29,25	CH ₂	22,36	CH ₃	32,44
22	CHF ₂ -(CH ₂) ₂ -CHF ₂	CHF ₂	44,12	CH ₂	22,05	CH ₂	22,05	CHF ₂	44,12
23	CHF ₂ -CH ₂ -CHF-CH ₃	CHF ₂	43,96	CH ₂	22,42	CHF	29,23	CH ₃	32,16
24	CHF ₂ -(CHF) ₂ -CH ₃	CHF ₂	43,22	CHF	28,85	CHF	28,81	CH ₃	31,62
25	CHF ₂ -(CHF) ₂ -CH ₂ F	CHF ₂	43,08	CHF	28,80	CHF	28,31	CH ₂ F	37,30
26	CHF ₂ -(CHF) ₂ -CHF ₂	CHF ₂	43,06	CHF	28,12	CHF	28,11	CHF ₂	43,06
27	CHF ₂ -CF ₂ -CHF-CH ₃	CHF ₂	42,63	CF ₂	35,01	CHF	28,45	CH ₃	31,18
28	CHF ₂ -CF ₂ -CHF-CH ₂ F	CHF ₂	42,52	CF ₂	34,95	CHF	27,99	CH ₂ F	36,95
29	CHF ₂ -CF ₂ -CHF-CHF ₂	CHF ₂	42,57	CF ₂	34,25	CHF	27,82	CHF ₂	42,73
30	CHF ₂ -(CF ₂) ₂ -CH ₃	CHF ₂	42,26	CF ₂	34,68	CF ₂	34,69	CH ₃	30,53
31	CHF ₂ -(CF ₂) ₂ -CH ₂ F	CHF ₂	42,19	CF ₂	34,60	CF ₂	34,16	CH ₂ F	36,28
32	CF ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₃	CF ₃	50,00	CH ₂	22,31	CH ₂	22,80	CH ₃	32,79

Таблица 2

Объемы групп $V(R)$ фторзамещенных *n*-бутана, в Å^3 .

№	Молекула	R_1	$V(R_1)$	R_2	$V(R_2)$	R_3	$V(R_3)$	R_4	$V(R_4)$
33	$\text{CF}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{F}$	CF_3	49,84	CH_2	22,26	CH_2	22,26	CH_2F	38,41
34	$\text{CF}_3\text{-CHF-CH}_2\text{-CH}_3$	CF_3	49,31	CHF	28,69	CH_2	22,32	CH_3	32,32
35	$\text{CF}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHF}_2$	CF_3	49,83	CH_2	21,49	CH_2	22,05	CHF_2	43,98
36	$\text{CF}_3\text{-CHF-CH}_2\text{-CH}_2\text{F}$	CF_3	49,19	CHF	28,64	CH_2	21,85	CH_2F	38,00
37	$\text{CF}_3\text{-CHF-CH}_2\text{-CHF}_2$	CF_3	49,16	CHF	27,97	CH_2	21,59	CHF_2	43,71
38	$\text{CF}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CF}_3$	CF_3	49,73	CH_2	21,51	CH_2	21,51	CF_3	49,73
39	$\text{CF}_3\text{-CHF-CH}_2\text{-CF}_3$	CF_3	49,08	CHF	27,94	CH_2	21,08	CF_3	49,45
40	$\text{CF}_3\text{-(CHF)}_2\text{-CH}_3$	CF_3	48,91	CHF	28,27	CHF	28,78	CH_3	31,49
41	$\text{CF}_3\text{-(CHF)}_2\text{-CH}_2\text{F}$	CF_3	48,78	CHF	28,24	CHF	28,27	CH_2F	37,20
42	$\text{CF}_3\text{-(CHF)}_2\text{-CHF}_2$	CF_3	48,76	CHF	27,56	CHF	28,08	CHF_2	42,95
43	$\text{CF}_3\text{-(CHF)}_2\text{-CF}_3$	CF_3	48,67	CHF	27,53	CHF	27,53	CF_3	48,67
44	$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	CF_3	48,70	CF_2	34,79	CH_2	21,99	CH_3	31,81
45	$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{F}$	CF_3	48,60	CF_2	34,75	CH_2	21,52	CH_2F	37,54
46	$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CHF}_2$	CF_3	48,56	CF_2	34,17	CH_2	21,32	CHF_2	43,27
47	$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$	CF_3	48,47	CF_2	34,10	CH_2	20,79	CF_3	49,02
48	$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CHF-CH}_3$	CF_3	48,32	CF_2	34,45	CHF	28,38	CH_3	31,09
49	$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CHF-CH}_2\text{F}$	CF_3	48,22	CF_2	34,41	CHF	27,92	CH_2F	36,88
50	$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CHF-CHF}_2$	CF_3	48,27	CF_2	33,72	CHF	27,76	CHF_2	42,66
51	$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CHF-CF}_3$	CF_3	48,10	CF_2	33,76	CHF	27,20	CF_3	48,36
52	$\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$	CF_3	47,95	CF_2	34,10	CF_2	34,60	CH_3	30,45
53	$\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{F}$	CF_3	47,89	CF_2	34,04	CF_2	34,08	CH_2F	36,23
54	$\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_2\text{-CHF}_2$	CF_3	47,88	CF_2	33,56	CF_2	34,00	CHF_2	42,09
55	$\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_2\text{-CF}_3$	CF_3	47,82	CF_2	33,42	CF_2	33,42	CF_3	47,82

Величины объемов групп $V(R)$ (таблица 2) так же сильно зависят от окружения. Так, объем группы CH_2F изменяется от $38,68 \text{ Å}^3$ в $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{F}$, до $36,23 \text{ Å}^3$ в $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{F}$, а объем группы CHF изменяется от $29,98 \text{ Å}^3$ в $\text{CH}_3\text{-CHF-CH}_2\text{-CH}_3$, до $27,20 \text{ Å}^3$ в $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CHF-CF}_3$.

Таким образом, функциональные группы, имеющие идентичный химический состав в разных молекулах *n*-фторбутанов имеют различное электронное строение. Следовательно, разными будут и вклады этих групп в аддитивные свойства соединений, а значит нельзя выделить переносимые фрагменты.

Таблица 3

Энтальпии образования ΔH_f^0 фторзамещенных *n*-бутана, в кДж/моль.

№	Молекула	ΔH_f^0	№	Молекула	ΔH_f^0
1	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ F	-312,3	29	CHF ₂ -(CHF) ₂ -CH ₂ F	-1085,6
2	CH ₃ -CHF-CH ₂ -CH ₃	-334,5	30	CF ₃ -(CH ₂) ₂ -CF ₃	-1453,2
3	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CHF ₂	-543,1	31	CH ₂ F-(CF ₂) ₂ -CH ₂ F	-1306,2
4	CH ₃ -CF ₂ -CH ₂ -CH ₃	-574,6	32	CHF ₂ -(CHF) ₂ -CHF ₂	-1299,8
5	CH ₂ F-(CH ₂) ₂ -CH ₂ F	-496,8	33	CHF ₂ -CF ₂ -CHF-CH ₂ F	-1302,7
6	CH ₂ F-CHF-CH ₂ -CH ₃	-510,0	34	CF ₃ -CHF-CH ₂ -CHF ₂	-1374,6
7	CH ₂ F-CH ₂ -CHF-CH ₃	-517,4	35	CF ₃ -CF ₂ -CH ₂ -CH ₂ F	-1367,3
8	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CF ₃	-794,1	36	CF ₃ -CF ₂ -CHF-CH ₃	-1369,9
9	CH ₂ F-CH ₂ -CF ₂ -CH ₃	-754,6	37	CF ₃ -(CHF) ₂ -CH ₂ F	-1324,4
10	CH ₂ F-(CHF) ₂ -CH ₃	-705,1	38	CF ₃ -CHF-CH ₂ -CF ₃	-1620,2
11	CH ₂ F-CHF-CH ₂ -CH ₂ F	-691,2	39	CF ₃ -CF ₂ -CH ₂ -CHF ₂	-1580,2
12	CH ₃ -CF ₂ -CHF-CH ₃	-766,1	40	CHF ₂ -CF ₂ -CHF-CHF ₂	-1506,9
13	CH ₂ F-CF ₂ -CH ₂ -CH ₃	-736,8	41	CHF ₂ -(CF ₂) ₂ -CH ₂ F	-1507,6
14	CHF ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ F	-726,0	42	CF ₃ -(CHF) ₂ -CHF ₂	-1537,5
15	CHF ₂ -CHF-CH ₂ -CH ₃	-732,0	43	CF ₃ -CF ₂ -CHF-CH ₂ F	-1534,9
16	CF ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ F	-974,9	44	CF ₃ -(CF ₂) ₂ -CH ₃	-1585,7
17	CHF ₂ -(CH ₂) ₂ -CHF ₂	-959,4	45	CF ₃ -(CHF) ₂ -CF ₃	-1773,9
18	CH ₃ -(CF ₂) ₂ -CH ₃	-995,3	46	CF ₃ -CF ₂ -CH ₂ -CF ₃	-1824,3
19	CH ₂ F-(CHF) ₂ -CH ₂ F	-875,7	47	CF ₃ -CF ₂ -CHF-CHF ₂	-1737,4
20	CH ₂ F-CF ₂ -CH ₂ -CH ₂ F	-914,8	48	CF ₃ -(CF ₂) ₂ -CHF ₂	-1710,2
21	CH ₂ F-CF ₂ -CHF-CH ₃	-925,5	49	CF ₃ -(CF ₂) ₂ -CH ₂ F	-1737,5
22	CF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -CH ₃	-959,1	50	CF ₃ -(CF ₂) ₂ -CHF ₂	-1941,3
23	CF ₃ -CHF-CH ₂ -CH ₃	-973,7	51	CF ₃ -CF ₂ -CH ₂ -CH ₃	-1192,6
24	CHF ₂ -(CHF) ₂ -CH ₃	-916,7	52	CF ₃ -(CHF) ₂ -CH ₃	-1157,2
25	CF ₃ -(CH ₂) ₂ -CHF ₂	-1206,9	53	CF ₃ -CHF-CH ₂ -CH ₂ F	-1151,6
26	CH ₂ F-(CF ₂) ₂ -CH ₃	-1152,1	54	CF ₃ -CF ₂ -CHF-CF ₃	-1973,8
27	CF ₂ -CF ₂ -CHF-CH ₃	-1136,2	55	CF ₃ -(CF ₂) ₂ -CF ₃	-2171,6
28	CH ₂ F-CF ₂ -CHF-CH ₂ F	-1093,9			

Значения вычисленных энтальпий образования *n*-фторбутанов приведены в таблице 3. Экспериментальные данные по энтальпиям образования фторбутанов в литературе отсутствуют, однако значения для фторзамещенных пропана и этана, полученные в [18] тем же методом хорошо согласуются с экспериментальными. Значение $\Delta H_f^0(\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_2-\text{CF}_3)$ из [16] оценено полуэмпирическим расчетным методом без указания погрешности и не может служить в качестве эталонного.

Выводы

В работе найдены параметры распределения электронной плотности групп молекул n -фторбутанов $C_4H_mF_k$, где $0 \leq m \leq 10$, $k = 10 - m$. Показано, что все молекулярные группы в исследованных соединениях являются непереносимыми (уникальными). Это говорит о малой эффективности для оценки свойств этих веществ аддитивных схем, не учитывающих их разное электронное строение. Рассчитаны значения энтальпий образования для 55 фторзамещенных n -бутана. Полученные в ходе исследования результаты предполагается использовать для построения корреляционных моделей «строение-свойство», применяемых для оценки термодинамических и термохимических свойств фторсодержащих органических соединений.

Список литературы

1. Колесов В.П., Папина Т.С. // Успехи химии – 1983. – Т. 52. – Вып. 5. – С. 754-776. DOI: 10.1070/RC1983v052n05ABEN002829.
2. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Корсунский Б.Л. // Известия Академии наук СССР. Серия химическая. – 1984. – № 7. – С. 1550-1555.
3. Орлов Ю.Д., Зарипов Р.Х., Лебедев Ю.А. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1998. – №4. – С. 643-646.
4. Орлов Ю.Д., Зарипов Р.Х., Лебедев Ю.А. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1998. – № 4. – С. 643-646.
5. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // ЖФХ. – 1993. – Т. 67. – №5. – С. 925-932.
6. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
7. Mezey P.G. // Canadian Journal of Chemistry. – 1994. – V. 72. – №. 3. – P. 928-935. DOI: 10.1139/v94-120.
8. Mezey P.G. // Journal of Chemical Information and Modeling. – 1999. – V. 39. – I. 2. – P. 224-230. DOI: 10.1021/ci980072y.
9. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2019. – Т. 62. – №1. С. 31-37. DOI:10.6060/ivkkt201962fp.5517.
10. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 13. – С. 23-25.
11. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2016. – № 4. – С. 88-94.
12. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – № 12.. – С. 438-445. DOI: 10.26456/pcascnp/2020.12.XXX
13. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2014. – № 2. – С. 76-81.
14. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2014. – № 1. – С. 69-74.
15. Quiñónez P.V., A. Vila, A.M. Graña, R.A. Mosquera // Chemical Physics. –

2003. – V. 287. – I. 1-2. – P. 227-236. DOI: 10.1016/S0301-0104(02)00993-X.
16. Linstrom P.J. and Mallard W.G. Eds., NIST Chemistry WebBook – Gaithersburg MD: National Institute of Standards and Technology. – 2022. DOI: 10.18434/T4D303
 17. Khursan S.L. // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2004. – V. 78. – S. 1. – P. S34-S42.
 18. А.В. Котомкин, Ю.Д. Орлов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 456-464. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.456.
 19. Frisch M.J., Canceucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). – Pittsburgh PA: Gaussian Inc. – 2007.
 20. Keith, T.A. AIMAll (Version 11.09.18, Professional). – Режим доступа: [www.url: http://aim.tkgristmill.com](http://aim.tkgristmill.com). – 1.08.2020.
 21. Curtiss L.A., Redfern P.C. and Raghavachari K. Gaussian-4 theory // J. Chem. Phys. – 2007. – V. 126. – 084108.

Об авторах:

КОТОМКИН Алексей Викторович – старший преподаватель кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35); e-mail: prospectrobedy@mail.ru.

ОРЛОВ Юрий Димитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35); e-mail: yurij.orlov@tversu.ru.

ЧЕРНОВА Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, заведующая базовой учебной лабораторией общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35); e-mail: chernova.em@tversu.ru.

**QUANTUM-MECHANICAL CALCULATION OF THE STRUCTURAL
AND ENERGETIC CHARACTERISTICS
OF THE FLUORINATED BUTANES**

A.V. Kotomkin, Yu.D. Orlov, E.M. Chernova

Tver State University, Tver

Within the «quantum theory of atoms in molecules» (QTAIM) the charge (q) and volume (V) of atomic groups (R) of fluorinated molecules of n-butaness $C_4H_mF_k$, where $0 \leq m \leq 10$, $k = 10 - m$ has been calculated by AIMALL software package. Optimisation of the geometry and finding of the electron density distribution has been carried out by the GAUSSIAN 03 program with the B3LYP 6-311++G(3df,3pd) 6d10f level of theory. Influence of fluorine atoms on electron structure has been studied. The absence of the transferable functional groups has been showed. The enthalpy of formation (ΔH_f^θ) of 55 molecules of fluorbutanes has been computed by the G4 method.

Keywords: *electron structure, enthalpy of formation, quantum theory of atoms in molecules, electron density, fluorine alkanes.*

Дата поступления в редакцию: 12.01.2024.

Дата принятия в печать: 06.02.2024.