

УДК: 530.145

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ В МОЛЕКУЛАХ ФТОРАЛКАНОВ

Н. П. Русакова¹, А. В. Котомкин¹, В. В. Туровцев^{1,2}, Ю. Д. Орлов¹

Тверской государственный университет

¹ Кафедра общей физики

Тверская государственная медицинская академия

² Кафедра физики, математики и медицинской информатики

В рамках квантовой теории атомов в молекулах (QТАИМ) изучены внутри-молекулярные взаимодействия и составлен ряд электроотрицательностей функциональных групп для n -фторалканов $C_nH_{2n+1}F$, где $1 \leq n \leq 7$.

Ключевые слова: индуктивный эффект, стерический эффект, электроотрицательность, шкала электроотрицательности, квантовая теория атомов в молекуле (QТАИМ), электронная плотность, эффективный заряд.

В методиках прогнозирования свойств соединений на основе распределения электронной плотности $\rho(r)$ [1] большое внимание уделяется изучению электростатических внутримолекулярных взаимодействий, которые удобнее всего описывать в терминах индуктивного эффекта (I - эффект) и связанного с ним понятия электроотрицательности [2–4]. Под электроотрицательностью (χ) принимают свойство атомов или групп в молекуле перераспределять $\rho(r)$ заместителей (отдавать $\rho(r)$ (+ I) или оттягивать её на себя (- I)). Это ведёт к появлению в пределах одной молекулы нуклеофильных и электрофильных областей. Количественной мерой χ может служить парциальный заряд атома или группы $q(R)$. На основании сравнений $q(R)$ для одинаковых и различных групп строятся шкалы $\chi(R)$. Таким образом, зная электронное строение соединений, можно осуществлять «молекулярный дизайн» структур разных классов [4].

Любое прогнозируемое экстенсивное свойство соединения (M) можно представить в виде суммы вкладов парциальных свойств групп $P(R)$ с учётом I – эффекта, который может оказывать влияние на величину переносимого свойства

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

Переносимость функциональных групп R и их свойств $P(R)$ есть следствие аналогии их электронной плотности $\rho_R(r)$.

Ранее в рамках квантовой теории атомов в молекулах (QТАИМ) изучение I -эффекта и построение шкалы $\chi(R)$ было проведено для углеводородов и их радикалов с различными заместителями [5–10]. Однако органические соединения фтора не рассматривались.

В настоящее время химия органических соединений фтора насчитывает несколько тысяч производных. Это связано с возросшей технологической ролью органических соединений фтора. На основе фторорганических соединений получены негорючие термостойкие и неокисляющиеся смазочные масла, гидравлические жидкости. В качестве исходных блоков они используются для построения большого количества соединений: пластиковые массы, термостойкие каучуки, покрытия. На основе фторорганических соединений изготавливаются новые материалы и для медицины – искусственные сосуды, клапаны для сердца. Высокая электроотрицательность фтора влияет на прочность связи C-F и C-C в соединениях, обеспечивая их высокую химическую и термическую стабильность по сравнению с соответствующими алканами [11–15]. Квантово-химическое исследование структуры фторэтана проводилось в [16; 17]. Условия синтеза и характеристики получения некоторых фторуглеводородов рассмотрены в [11].

Целью данного исследования является изучение индуктивного влияния F - заместителей в гомологическом ряде фторалканов.

Равновесное строение и распределение электронной плотности [рис. 1] молекул ряда $C_nH_{2n+1}F$, где $1 \leq n \leq 7$, было найдено с использованием программы GAUSSIAN 03 [18] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Заряды q , энергии E и объемы V атомов Ω вычислены в рамках QTAIM [1] численным интегрированием в пределах межатомных поверхностей и изоповерхности электронной плотности 0,001 а.е. с помощью программы AIMALL [19]. Все величины, полученные для Ω , были разнесены по функциональным группам R . Погрешность расчёта парциальных зарядов $q(R)$ и энергий $E(R)$ составила не более 0,001 а.е., а для объемов $V(R)$ не более 0,1 а.е. (1 а.е. заряда = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, 1 а.е. энергии = 2625,4999 кДж/моль, 1 а.е. объёма = 0,08926 см³/моль).

В длинных цепях ($n \geq 6$) отмечено увеличение заряда на четвертой от F группе CH_2 по сравнению с соседними $q(CH_2)$. В цепях алканов такого явления не наблюдается, поэтому его можно рассматривать как воздействие атома фтора. Это явление нельзя отнести к действию вдоль углеводородной цепи. Таким образом, изменение свойств четвертой группы CH_2 , по-видимому, есть проявление стерического воздействия, переданное посредством метиленовой группы, ближайшей к атому фтора (рис. 1).

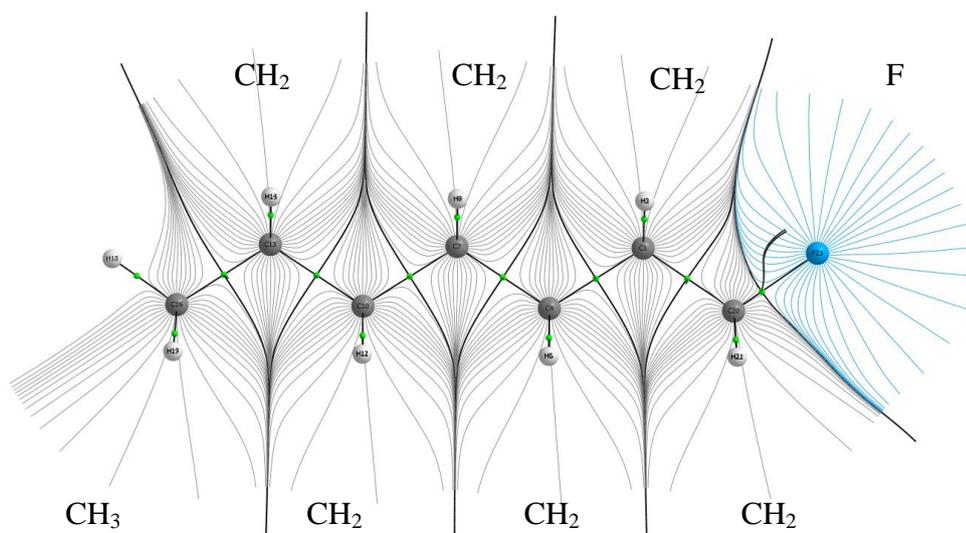


Рис. 1: Молекулярный граф и векторное поле градиента электронной плотности n -фторгептана $C_7H_{15}-F$. Указаны положения критических точек связывающих путей и межатомных поверхностей групп CH_3 , CH_2 , F

Шкала $\chi(R)$ ряда $CH_3-(CH_2)_n-F$ была составлена, исходя из сравнения $q(R)$. Так для метилфторида FC_3H_7 $q(CH_3) = 0,655$ а.е., а $q(F) = -0,655$ а.е. (табл. 1), т.е. $q(CH_3) > q(F)$, откуда $\chi(CH_3) < \chi(F)$. Итоговая шкала $\chi(R)$ для этого ряда есть

$$\chi(CH_2) < \chi(CH_3) < \chi(F).$$

Таблица 1

Заряды $q(R)$ групп ряда $CH_3-(CH_2)_n-F$, где $n \leq 6$, в а.е.

Молекула	Функциональные группы							
	CH_3-	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-F$
FC_3H_7	0,655							-0,655
FC_2H_5	0,058						0,600	-0,658
FC_3H_7	0,009	0,067					0,588	-0,664
FC_4H_9	0,004	0,022				0,051	0,586	-0,663
FC_5H_{11}	-0,007	0,027			0,007	0,051	0,586	-0,663
FC_6H_{13}	-0,009	0,018		0,013	0,006	0,051	0,586	-0,663
FC_7H_{15}	-0,012	0,018	0,002	0,012	0,006	0,051	0,586	-0,663

Сравнение энергий (табл. 2) показывает, что наиболее подверженная влиянию концевых заместителей CH_2 группа обладает наименьшей по модулю величиной энергии по сравнению с остальными: под влиянием фтора $E(CH_2) = -38,975$ а.е., а подверженная влиянию CH_3

имеет величину $E(\text{CH}_2) = -39,287$ а.е. (стандартная $E(\text{CH}_2) \approx -39,303$ а.е.) (табл. 2).

Таблица 2
Энергия групп $E(R)$ ряда $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{F}$, где $n \leq 6$, в а.е.

Молекула	Функциональные группы							
	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	F
FCH_3	-39,498							-100,302
F_2CH_5	-39,862						-38,932	-100,342
FC_3H_7	-39,873	-39,272					-38,957	-100,365
FC_4H_9	-39,886	-39,269				-39,295	-38,964	-100,381
FC_5H_{11}	-39,895	-39,277			-39,290	-39,299	-38,968	-100,394
FC_6H_{13}	-39,899	-39,284		-39,297	-39,293	-39,302	-38,972	-100,403
FC_7H_{15}	-39,902	-39,287	-39,303	-39,299	-39,296	-39,305	-38,975	-100,411

Сравнение данных по объемам $V(\text{CH}_2)$ (табл. 3) показывает, что группа CH_2 , наиболее подверженная влиянию F, обладает наименьшим объемом $V(\text{CH}_2) = 148,6$ а.е., а с уменьшением индуктивного влияния F объем групп CH_2 постепенно увеличивается. Это отражает смещение электронной плотности вдоль углеводородной цепи в сторону F. Исключение составляет четвертая по счету от F группа CH_2 , ней отмечено небольшое уменьшение объема $V(\text{CH}_2) = 158,0$ а.е. по сравнению с соседними, что также подтверждает предположение о стерическом воздействии F (табл. 3). В отличие от действия фтора, объем группы CH_2 , находящейся под влиянием CH_3 , увеличивается $V(\text{CH}_2) = 159,6$ а.е. (табл. 3).

Таблица 3:
Объем групп $V(R)$ ряда $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{F}$, где $n \leq 6$, в а.е.

Молекула	Функциональные группы							
	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	F
FCH_3	207,3							113,1
F_2CH_5	219,7						149,3	112,6
FC_3H_7	222,0	157,1					148,6	112,8
FC_4H_9	222,3	159,2				156,3	148,6	112,7
FC_5H_{11}	223,0	158,9			158,3	156,3	148,6	112,7
FC_6H_{13}	223,1	159,5		158,0	158,3	156,3	148,6	112,7
FC_7H_{15}	223,3	159,6	158,6	158,0	158,4	156,2	148,6	112,7

Сравнение зарядов, энергий и объемов групп (табл. 1–3) с учетом расчётной погрешности дало возможность выделить переносимые груп-

пы и их параметры (табл. 4) и определить, что дальность распространения индуктивного эффекта F составляет четыре CH₂ группы.

Т а б л и ц а 4

Параметры «стандартных» функциональных групп ряда n-фторалканов
CH₃-(CH₂)_n-F, где n ≤ 6, в а.е.

Стандартные (переносимые) фрагменты/ величина парциального свойства	CH ₃	CH ₂	F
Полная энергия, -E	39,902	39,303	100,411
Заряд, q	-0,013	0,001	-0,663
Объём, V	223,5	158,7	112,7

На основании вычисленных зарядов для ряда CH₃-(CH₂)_n-F, где n ≤ 6, в рамках QТАИМ проведено сравнение электроотрицательностей групп χ(R) и построена качественная шкала χ(R). Рассмотрен индуктивный и стерический эффект F и вычислены параметры переносимых, частично переносимых и уникальных групп.

Работа поддержана грантом: 14.В37.21.0835 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг.

Список литературы

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
2. Паулинг Л. (Полинг) Природа химической связи. М., Л., 1947. 440 с.
3. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Наука, 1987. 326 с.
4. Черкасов А.Р., Галкин В.И., Зуева Е.М., Черкасов Р.А. // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 5. С. 423–441.
5. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // ЖФХ. 2009. Т. 83, № 2. С. 313–321.
6. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // ЖФХ. 2010. Т. 84, № 6. С. 1074–1080.
7. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 7. С. 1296–1303.
8. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // ЖПХ. 2011. Т. 84(9), С. 1578–1580.
9. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2010. № 10, С. 4–8.
10. Cioslowski J., Mixon S.T. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 3. P. 1084–1088.
11. Беленький Г.Г., Власов В.М. и др. Синтез фторорганических соединений. М.: Химия, 1973. 312 с.
12. O'Hagan D. // Chem. Soc. 2008. Rev. 37 (2). P. 308–319.
13. Lemal D.M. // J. of Organic Chemistry. 2004, 69 (1). P. 1–11.
14. Lewandowski G., Meissner E., Milchert E. Hazard. // J. Special applications of fluorinated organic compounds. 2006. 136(3). P. 385–391.
15. Zhang W., Curran D.P. // Synthetic Application of Fluorous. Tetrahedron 2006, 62. P. 11837–11865.

16. Shimanouchi Takehiko. Tabbs of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I. Department of Chemistry Faculty of Science University of Tokyo, Tokyo, 1972. 164 p.
17. Mc Kean D. C. // J. of Molecular Structure. 2002. V. 642, Issue 1, P. 25–39
18. Frisch M.J., Trucks G.W. at all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
19. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2010 (<http://aim.tkgristmill.com>).

QUANTUM CHEMICAL STUDY OF THE ELECTRON EFFECTS IN FLUOROALKANES

N. P. Rusakova¹, A. V. Kotomkin¹, V. V. Turovtsev^{1,2}, Yu.D. Orlov¹
¹Tver State University
² Tver State Medical Academy

The analysis of intramolecular interactions and scale of electronegativity in *n*-fluoroalkanes C_nH_{2n+1}F, where 1 < *n* < 7, were made in framework of "quantum theory of atoms in molecules» (QTAIM).

Keywords: electronegativity, scale of electronegativity, inductive effect, steric effect, quantum theory of atoms in molecules, QTAIM, electronic density, effective charge

Об авторах:

РУСАКОВА Наталья Петровна – ведущий инженер-лаборант кафедры общей физики тверского государственного университета, *e-mail:* d002186@tversu.ru, a002186@mail.ru

КОТОМКИН Алексей Викторович – ведущий инженер-лаборант кафедры общей физики тверского государственного университета, *e-mail:* prospectpobedy@mail.ru

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – кандидат физико-математических наук, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной медицинской академии, *e-mail:* turtsma@tversu.ru

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, проректор по информатизации Тверского государственного университета, заведующий кафедрой общей физики Тверского государственного университета, *e-mail:* Yurij.Orlov@tversu.ru