

УДК: 530.145

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАРАМЕТРОВ
И ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ ГРУПП РАДИКАЛОВ
МОНОФТОРАЛКАНОВ $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-C}^\bullet\text{HF}$**

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

Тверской государственной 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 внутримолекулярные взаимодействия и составлен ряд электроотрицательностей функциональных групп для радикалов n -фторалканов $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-C}^\bullet\text{HF}$, где $0 \leq n \leq 7$.

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

В настоящее время широко известны методики прогнозирования свойств химических соединений, базирующиеся на изучении распределения электронной плотности ($\rho(r)$) [1]. Однако неопределенность в переносимости составляющих молекулы функциональных групп (R) остается главной причиной, влияющей на корректность химических моделей и приводящей к росту погрешности при расчете характеристик соединений. Свойство переносимости R и связанных с этим вкладов свойств групп ($P(R)$) эквивалентно переносимости их электронной плотности ($\rho_R(r)$) [1], где $\rho(r)$ есть сумма электронных плотностей отдельных групп $\rho_R(r)$. Таким образом, любое прогнозируемое аддитивное свойство соединения (M) может быть представлено в виде суммы $P(R)$:

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

Составляя из R новое соединение M , необходимо учитывать внутримолекулярные взаимодействия, такие, как индуктивный эффект (I - эффект), изменяющий величину $P(R)$. С I - эффектом тесно связано понятие электроотрицательности (χ). Под χ принимается способность атома влиять на перераспределение $\rho(r)$ в молекуле [2–4]. Различают $+I$ и $-I$ эффект (атом отдает или оттягивает $\rho_R(r)$ соседей соответственно). Количественной мерой χ может служить парциальный заряд (q) атома или группы $q(R)$, возникающий под влиянием соседних фрагментов R .

Соотношения между $\chi(R)$ можно получить из изменения зарядов q при замещении R . I -эффект приводит к появлению в молекуле нуклеофильных и электрофильных областей, а распределение $q(R)$ позволяет не только локализовать возможный реакционный центр молекулы, но и указать его ориентацию по отношению к реагенту. Таким образом, знание электронного строения позволяет прогнозировать свойства соединений разных классов [4].

Высокая электроотрицательность фтора определяет термическую и химическую стабильность его органических соединений. Эти свойства материалов находят широкое применение в медицине, технике и многих других отраслях. Условия синтеза и характеристики получения некоторых фторуглеводородов рассмотрены в [5]. Синтез некоторых уже существующих и находящихся в разработке веществ включает стадии радикальных реакций. Однако короткое время жизни свободных радикалов осложняет их изучение классическими методами химии.

Ранее в рамках QТАИМ электронное строение и построение шкалы $\chi(R)$ групп органических молекул с различными заместителями рассматривалось в работах [6 – 14], однако не было учтено влияние групп со свободной валентностью.

Равновесная конфигурация и параметры распределения электронной плотности радикалов ряда $C_nH_{2n}F^\bullet$ были найдены с использованием программы GAUSSIAN 03 методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) [15]. Заряд q , энергия E , объем V и спиновая плотность (σ) атомов (Ω) вычислены в рамках QТАИМ [1] численным интегрированием в пределах межатомных поверхностей и изоповерхности электронной плотности 0.001 а.е. с помощью программы AIMALL [16]. Величины, рассчитанные 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).

Квантово-химическое исследование $C_nH_{2n}F^\bullet$, где $2 \leq n \leq 9$, выявило связь электронных параметров функциональных групп с длиной углеводородной цепи [табл. 1–4]. Наибольший разброс в параметрах наблюдается у метильной группы CH_3 и ближайшей к ней CH_2 . В то же время электронные параметры фтора F стабильны ($q(F) = -0,661$ а.е.), как и, начиная с $C_4H_8F^\bullet$, электронные параметры $C^\bullet H$ ($q(C^\bullet H) = 0,540$ а.е.) (табл. 1).

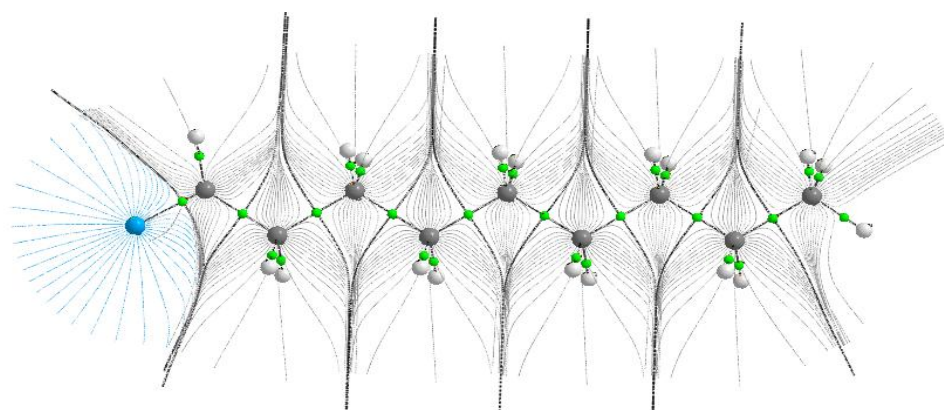


Рис. 1. Молекулярный граф и векторное поле градиента электронной плотности радикала n-нонилфторида $C_8H_{17}-CHF^\bullet$. Указаны положения критических точек связывающих путей и межатомных поверхностей групп CH_3 , CH_2 , F, CH^\bullet

Таблица 1
Заряды $q(R)$ функциональных групп ряда $C_nH_{2n}F^\bullet$, в а.е.

Ради- кал	Функциональные группы										
	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	$C^\bullet H$	F
$C_2H_4F^\bullet$	0,105	-	-	-	-	-	-	-	-	0,55	-0,660
$C_3H_6F^\bullet$	0,026	0,09	-	-	-	-	-	-	-	0,54	-0,661
$C_4H_8F^\bullet$	0,004	0,03	-	-	-	-	-	-	0,07	0,54	-0,661
$C_5H_{10}F^\bullet$	-	0,02	-	-	-	-	-	0,02	0,07	0,54	-0,661
$C_6H_{12}F^\bullet$	-	0,01	-	-	-	0,01	0,02	0,07	0,07	0,53	-0,661
$C_7H_{14}F^\bullet$	-	0,01	-	-	0,00	0,01	0,02	0,07	0,07	0,53	-0,661
$C_8H_{16}F^\bullet$	-	0,01	-	0,00	0,00	0,01	0,02	0,07	0,07	0,53	-0,661
$C_9H_{18}F^\bullet$	-	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,07	0,07	0,53	-0,661

Шкала $\chi(R)$ ряда $C_nH_{2n}F^\bullet$ была составлена, исходя из сравнения $q(R)$. Так, для радикала пропилфторида $C_3H_6F^\bullet$ $q(CH_3) = 0,026$ а.е., а $q(C^\bullet H) = -0,542$ а.е., $q(F) = -0,661$ а.е., $q(CH_2) = 0,094$ а.е. (табл. 1), т.е. $q(CH_2) > q(CH_3) > q(C^\bullet H) > q(F)$, откуда $\chi(R)$ для этих радикалов

$$\chi(C^\bullet H) < \chi(CH_2) < \chi(CH_3) < \chi(F).$$

Итоговая шкала $\chi(R)$ для всего ряда соответствует $\chi(R)$ в $C_3H_6F^\bullet$.

Таблица 2

Энергия $-E(R)$ функциональных групп ряда $C_nH_{2n}F^\bullet$, в а.е.

Ради- кал	Функциональные группы										
	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	C [•] H	F
C ₂ H ₄ F [•]	39,830	-	-	-	-	-	-	-	-	38,277	100,36
C ₃ H ₆ F [•]	39,864	39,239	-	-	-	-	-	-	-	38,304	100,39
C ₄ H ₈ F [•]	39,883	39,260	-	-	-	-	-	-	39,263	38,311	100,41
C ₅ H ₁₀ F [•]	39,891	39,275	-	-	-	-	-	39,282	39,268	38,316	100,42
C ₆ H ₁₂ F [•]	39,896	39,281	-	-	-	39,295	39,286	39,272	39,272	38,320	100,43
C ₇ H ₁₄ F [•]	39,900	39,284	-	-	39,300	39,297	39,288	39,275	39,275	38,323	100,44
C ₈ H ₁₆ F [•]	39,903	39,287	-	39,303	39,302	39,300	39,291	39,278	39,278	38,326	100,44
C ₉ H ₁₈ F [•]	39,905	39,290	39,306	39,304	39,304	39,302	39,293	39,280	39,280	38,328	100,45

Сравнение величин энергий (табл. 2) показало, что в соединениях $C_nH_{2n}F^\bullet$, где $4 \leq n \leq 9$, группа CH_2 , подверженная влиянию F и C[•]H, обладает наименьшим по модулю значением $E(R)$ по сравнению с остальными CH_2 в этом ряду. Тогда как CH_2 , находящаяся под влиянием концевых заместителей и C[•]H, в $C_3H_6F^\bullet$ имеет минимальное значение.

Данные по объемам $V(CH_2)$ (табл. 3) показывают, что группа CH_2 , подверженная влиянию C[•]H, обладает наименьшим объемом $V(CH_2) = 157,3$ а.е., а с уменьшением индуктивного влияния C[•]H и F объем групп CH_2 постепенно увеличивается. Это отражает смещение электронной плотности вдоль углеводородной цепи в сторону F.

Таблица 3

Объем $V(R)$ функциональных групп ряда $C_nH_{2n}F^\bullet$, в а.е.

Ради- кал	Функциональные группы										
	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	C [•] H	F
C ₂ H ₄ F [•]	219,9	-	-	-	-	-	-	-	-	129,6	112,4
C ₃ H ₆ F [•]	221,8	158,4	-	-	-	-	-	-	-	128,6	112,1
C ₄ H ₈ F [•]	222,3	159,0	-	-	-	-	-	-	157,4	128,6	112,1
C ₅ H ₁₀ F [•]	222,9	159,0	-	-	-	-	-	158,1	157,3	128,6	112,1
C ₆ H ₁₂ F [•]	223,1	159,4	-	-	-	158,2	158,1	157,3	128,6	112,1	
C ₇ H ₁₄ F [•]	223,3	159,6	-	-	158,6	158,1	158,0	157,4	128,6	112,1	
C ₈ H ₁₆ F [•]	223,5	159,7	-	158,7	158,5	158,2	158,1	157,3	128,7	112,1	
C ₉ H ₁₈ F [•]	223,4	159,6	158,8	158,6	158,4	158,1	158,0	157,3	128,6	112,1	

Спиновая плотность $\sigma(R)$ неспаренного электрона локализована на группе C[•]H (табл. 4). Начиная с $C_3H_6F^\bullet$ спиновая плотность $\sigma(R)$ постоянна, с небольшим оттоком в сторону фтора, $\sigma(F) = 0,11$ а.е.

Таблица 4

Распределение спиновой плотности $\sigma(R)$ функциональных групп ряда $C_nH_{2n}F^\bullet$.
Полная спиновая плотность нормирована на 1

Радикал	Функциональные группы										
	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	C [•] H	F
C ₂ H ₄ F [•]	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	0,81	0,11
C ₃ H ₆ F [•]	0,01	0,07	-	-	-	-	-	-	-	0,81	0,11
C ₄ H ₈ F [•]	0,00	0,01	-	-	-	-	-	-	0,07	0,81	0,11
C ₅ H ₁₀ F [•]	0,00	0,00	-	-	-	-	0,01	0,07	0,81	0,11	
C ₆ H ₁₂ F [•]	0,00	0,00	-	-	-	0,00	0,01	0,07	0,81	0,11	
C ₇ H ₁₄ F [•]	0,00	0,00	-	-	0,00	0,00	0,01	0,07	0,81	0,11	
C ₈ H ₁₆ F [•]	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,01	0,07	0,81	0,11	
C ₉ H ₁₈ F [•]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,07	0,81	0,11	

Сравнение $q(R)$, $E(R)$, $V(R)$ и $\sigma(R)$ групп (табл. 1–4) с учетом расчётной погрешности дало возможность выделить электронные параметры переносимых групп (табл. 5) и определить, что дальность распространения индуктивного эффекта C[•]H-F составляет не более трех CH₂ групп.

Таблица 5

Параметры «стандартных» функциональных групп радикалов ряда $C_nH_{2n}F^\bullet$,
в а.е.

	CH ₃	CH ₂	C [•] H	F
Заряд, q	-0,013	0,001	0,539	-0,661
Полная энергия, $-E$	39,905	39,304	38,328	100,455
Объём, V	223,4	158,6	128,6	112,1
Спиновая плотность, σ	0,00	0,00	0,81	0,11

На основании вычисленных зарядов для ряда $C_nH_{2n}F^\bullet$ в рамках QTAIM проведено сравнение электроотрицательностей групп $\chi(R)$ и построена качественная шкала $\chi(R)$. Изучен индуктивный эффект от групп F и C[•]H, вычислены параметры переносимых, частично переносимых и уникальных групп.

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. Хельтье Х.-Д., Зипль В., Роньян Д., Фолкерс Г. Молекулярное моделирование: теория и практика. М.: Бинوم. Лаборатория знаний. 2010. 318 с.

5. Бельский Г.Г., Власов В.М. и др. Синтез фторорганических соединений. М.: Химия, 1973. 312 с.
6. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журн. физич. химии. 2009. Т. 83, № 2. С. 313–321.
7. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физич. химии. 2010, Т. 84, № 6. С. 1074–1080.
8. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физич. химии. 2010. Т. 84, № 7. С.1296 – 1303.
9. Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Туровцев Р.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физич. химии. 2012. Т. 86, № 7. С. 1188–1193.
10. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физич. химии. 2011. Т. 84, № 9. С. 1578–1580.
11. Русакова Н.П., Котомкин А.В., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2014. № 1. с. 69–75.
12. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2010. № 10. С. 4–8.
13. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2013. № 16. С. 170–179.
14. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2013. № 16. С. 180–190.
15. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вест. Новгород. гос. ун-та им. Ярослава Мудрого. Сер. «Физико-математические науки». 2013. Т. 2 № 73. С. 110–113.
16. Frisch M.J., Trucks G.W. et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
17. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2010 URL: <http://aim.tkgristmill.com>

Об авторах:

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

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

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики ТвГУ, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной медицинской академии, e-mail: tursma@Tversu.ru

ОРЛОВ Юрий Димитриевич – доктор химических наук, профессор, проректор по информатизации ТвГУ, заведующий кафедрой общей физики ТвГУ, e-mail: Yurij.Orlov@tversu.ru