

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК: 530.145

### ЭЛЕКТРОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ДИФТОРАЛКАНОВ

А.В.Котомкин<sup>1</sup>, Н.П.Русакова<sup>1</sup>, В.В.Туровцев<sup>1,2</sup>, Ю.Д.Орлов<sup>1</sup>

Тверской государственной университет

<sup>1</sup> Кафедра общей физики

Тверская государственная медицинская академии

<sup>2</sup> Кафедра физики, математики и медицинской информатики

В рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QТАИМ) изучено электронное строение дифторалканов  $F_2C_nH_{2n}$ , где  $0 \leq n \leq 10$ , рассмотрены внутримолекулярные взаимодействия и составлен ряд электроотрицательностей функциональных групп.

**Ключевые слова:** индуктивный эффект, стерический эффект, электроотрицательность, квантовая теория атомов в молекуле, электронная плотность, дифторалканы.

Прогнозирование свойств соединений требует учета невалентных взаимодействий, в том числе индуктивного эффекта (*I*-эффект). Под *I*-эффектом традиционно подразумевается способность атома или группы атомов (*R*) в молекуле (*M*) влиять на распределение электронной плотности ( $\rho(r)$ ). Оттягивая её с ближайших фрагментов на себя, *R* проявляет электрооакцепторные свойства (*-I*), а отдавая часть своей  $\rho(r)$  – электронодонорные (или *+I*) [1].

Электронная плотность  $\rho(r)$  – нормированная на число электронов функция распределения плотности вероятности;  $\rho(r)dV$  есть вероятность нахождения электрона в элементарном объёме  $dV$  около точки с координатами  $r$ . Существует взаимосвязь (функционал) между формой распределения  $\rho(r)$  и свойствами соединения [2], а также между интегральными параметрами  $\rho_R(r)$  атомной группировки *R* и ее вкладом  $P(R)$  в полное экстенсивное свойство  $P(M)$ :

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

Совпадение распределения электронных плотностей  $\rho_R(r)$  в разных *M* позволяет говорить о близости вкладов  $P(R)$  этих фрагментов в общее свойство и о переносимости *R* (а следовательно, и  $P(R)$ ) между рассматриваемыми молекулами. Указанные зависимости суть теоретическая основа схем прогнозирования свойств соединений на основе изучения распределения электронной плотности [3; 4]. В рамках этого формализма можно ввести количественные меры для такого понятия, как «переносимость фрагмента». Поэтому исследование

индуктивного эффекта является одной из центральных задач феноменологического моделирования.

Качественное описание индуктивного эффекта фрагмента базируется на понятии электроотрицательности ( $\chi$ ) [5]. Сравнение электроотрицательностей функциональных групп  $R$  удобнее проводить посредством сопоставления парциальных зарядов  $q(R)$ . Массовые сравнения  $q(R)$  позволяют строить шкалы электроотрицательностей  $\chi(R)$  [9–15]. Ранее [6–16] в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QТАИМ) исследование  $I$ -эффекта и построение шкалы  $\chi(R)$  было проведено для углеводородов с различными заместителями, в том числе для монофторалканов и их радикалов [10; 11], однако исследования взаимного влияния атомов фтора не проводились.

В настоящее время органические соединения фтора получили большое распространение, поскольку значительная электроотрицательность фтора обеспечивает им высокую термическую и химическую стабильность. Благодаря таким свойствам, фторорганические соединения нашли широкое применение в промышленности: на их основе получены негорючие масла и смазочные жидкости, медицинские материалы, термостойкие полимеры и т.д. Условия синтеза и характеристики получения некоторых фторуглеводородов рассмотрены в [17]. Поэтому электронное строение этих соединений требует дальнейшего исследования.

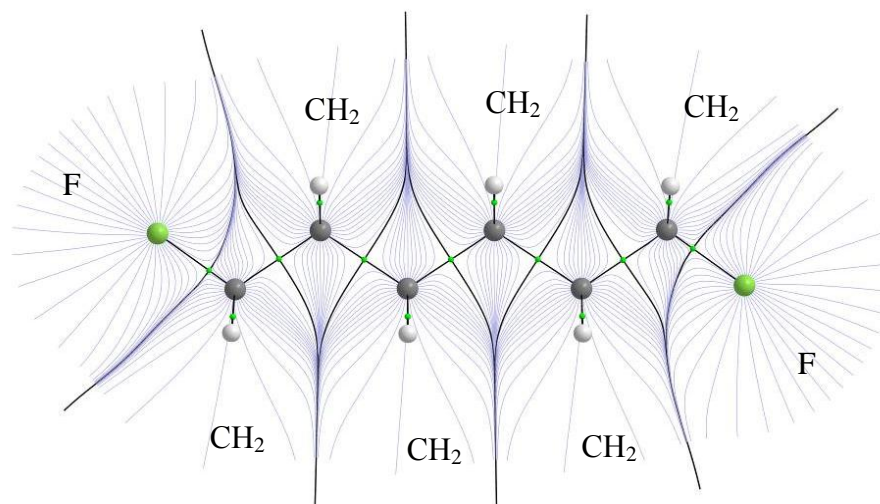
В данной статье изложены результаты изучения и индуктивного влияния F - заместителей в гомологическом ряду  $F_2C_nH_{2n}$ , отвечающем формуле  $F-(CH_2)_n-F$ , где  $1 \leq n \leq 10$ .

Равновесная геометрия и распределение электронной плотности молекул ряда  $F_2C_nH_{2n}$ , где  $0 \leq n \leq 10$ , были получены с помощью программы GAUSSIAN 03 [18] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Использование данного метода для расчёта равновесных состояний соединений обосновано в работе [19].

Заряды  $q$ , энергии  $E$  и объёмы  $V$  «топологических» атомов  $\Omega$  были вычислены в рамках QТАИМ [3] численным интегрированием по атомным бассейнам в пределах межатомных поверхностей и изоповерхностей электронной плотности 0,001 а.е. с использованием программы AIMALL [20]. Электронные параметры атомов были суммированы в параметры функциональных групп –  $q(R)$ ,  $E(R)$  и  $V(R)$ . Погрешность расчёта парциальных зарядов  $q(R)$  составила не более 0,001 а.е. (1 а.е. заряда =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл), энергий  $E(R)$  – не более 10 кДж/моль и объёмов  $V(R)$  не более 0,1  $\text{Å}^3$ .

Величины  $q(R)$ ,  $E(R)$  и  $V(R)$  представлены в табл. 1–3. Результаты квантовохимических расчётов дают одинаковые значения электронных параметров  $CH_2$ , находящихся на одинаковом удалении от концевых атомов F (т.е. характеристики пар соответствующих фрагментов совпадают) в молекулах  $F_2C_nH_{2n}$ , где  $n = 2, 4, 6, 8$  (рисунок). В связи с

этим в табл. 1–3 достаточно указать электронные параметры только одной  $\text{CH}_2$  из каждой пары. Такая же зависимость наблюдается для нечетного числа  $n$ , за исключением того, что центральная группа  $\text{CH}_2$  углеводородной цепи не имеет пары.



Молекулярный граф и векторное поле градиента электронной плотности молекулы 1,6-дифторгексана. Указаны критические точки связывающих путей и межатомные поверхности групп  $\text{CH}_2$ , F

Анализ табл. 1 показывает, что «переносимость» атома F в гомологах  $\text{F}-(\text{CH}_2)_n-\text{F}$  наблюдается при  $n \geq 4$  (в пределах расчётной погрешности, при  $q(\text{F}) \approx 0,663$  а.е.). Таким образом, взаимное индуктивное влияние атомов фтора прекращается при наличии четырёх  $\text{CH}_2$  групп. Появление «стандартной»  $\text{CH}_2$ , начиная с  $\text{F}_2\text{C}_9\text{H}_{18}$ , позволяет говорить о распространении  $-I$ -эффекта фтора на четыре группы  $\text{CH}_2$  вдоль углеводородной цепи. Однако заряд на третьей от фтора  $\text{CH}_2$  меньше, чем на соседних  $\text{CH}_2$  группах (табл. 1); возможно такое изменение  $q$  является проявлением стерического эффекта F.

Таблица 1

Заряды групп  $q(R)$  ряда  $F_2C_nH_{2n}$ , где  $1 \leq n \leq 10$ , в а.е.

$n$	Группы					
	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	F
1	-	-	-	-	1,310	-0,655
2	-	-	-	-	0,656	-0,656
3	-	-	-	0,102	0,607	-0,658
4	-	-	-	0,058	0,604	-0,661
5	-	-	0,013	0,062	0,593	-0,662
6	-	-	0,019	0,053	0,591	-0,662
7	-	0,024	0,009	0,053	0,589	-0,663
8	-	0,014	0,009	0,051	0,588	-0,663
9	0,005	0,015	0,008	0,051	0,587	-0,663
10	0,005	0,013	0,008	0,051	0,587	-0,663

Индивидуальные шкалы электроотрицательности  $\chi(R)$  молекул ряда  $F_2C_nH_{2n}$ , где  $1 \leq n \leq 10$ , были составлены, исходя из сравнения  $q(R)$  (табл. 1). Так для 1,2 дифторэтила параметры зарядов групп составляют  $q(F) = -0,656$  а.е. и  $q(CH_2) = 0,656$  а.е. Следовательно,  $q(F) < q(CH_2)$ , из чего следует:

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

Значения полной энергии молекул и их фрагментов ( $E_{total}$ ) зависят от выбранного базиса и метода квантово-химического расчёта, поэтому в табл. 2 отражены относительные энергии групп ( $E(R)$ ). Это величина,

Таблица 2

Относительная энергия групп  $E(R)$  ряда  $F_2C_nH_{2n}$ , где  $1 \leq n \leq 10$ , в кДж/моль

$n$	Группы					
	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	F
1	-	-	-	-	2180	200
2	-	-	-	-	1000	250
3	-	-	-	60	980	190
4	-	-	-	70	940	150
5	-	-	80	50	910	110
6	-	-	60	20	900	80
7	-	40	40	20	880	60
8	-	20	30	10	870	30
9	10	20	20	0	870	20
10	0	10	10	-10	860	0

на которую отличается энергия групп в изученном заместителе от «переносимого» или «стандартного» значения  $E(R)$ . Представленные данные получены путём вычитания  $E(R)$  «стандартной» группы (т.е.  $E(\text{CH}_2) = -103160$  кДж/моль,  $E(\text{F}) = -263570$  кДж/моль) из соответствующей  $E(R)$  каждого гомолога.

Таблица 3  
Объём групп  $V(R)$  ряда  $\text{F}_2\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , где  $1 \leq n \leq 10$ , в  $\text{Å}^3$

n	Группы					
	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	F
1	-	-	-	-	20,0	16,3
2	-	-	-	-	21,6	16,5
3	-	-	-	22,7	21,9	16,6
4	-	-	-	23,1	21,9	16,6
5	-	-	23,4	23,0	22,0	16,6
6	-	-	23,3	23,1	22,0	16,7
7	-	23,3	23,4	23,1	22,0	16,7
8	-	23,3	23,4	23,1	22,0	16,7
9	23,4	23,3	23,4	23,1	22,0	16,7
10	23,4	23,4	23,4	23,1	22,0	16,7

Сравнение  $E(\text{CH}_2)$  (табл. 2) показывает, что наибольшее возмущение испытывает ближайшая к фтору группа  $\text{CH}_2$ , а возмущением остальных (не подверженных перекрестному влиянию) можно пренебречь. Это предполагает возможность протекания реакций алкилирования в углеводородной цепи дифторалканов по второй  $\text{CH}_2$ .

Возмущение фтором ближайшей группы  $\text{CH}_2$  (табл. 3) приводит к уменьшению ее объема  $V(\text{CH}_2) = 22,0 \text{ Å}^3$ , т.е. в данном случае  $\text{CH}_2$  отдает часть своей электронной плотности (индуктивный эффект). Влияние фтора проявляется в объёмах только двух соседних  $\text{CH}_2$  (объём «стандартного» метилена примерно  $23,4 \text{ Å}^3$ ) (табл. 3).

Сравнение электронных параметров (табл. 1 – 4) с учетом погрешности позволило определить  $q(R)$ ,  $E(R)$ ,  $V(R)$  переносимых групп (табл. 4).

Таблица 4  
Параметры переносимых групп ряда  $\text{F}_2\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , где  $1 < n \leq 10$

Параметр	CH <sub>2</sub>	F
Заряд $q(R)$ , а.е.	0,000	-0,662
Полная энергия $-E(R)$ , а.е.	-39,293	-100,388
Объём $V(R)$ , $\text{Å}^3$	23,4	16,7

Изучено электронное строение молекул ряда  $F_2C_nH_{2n}$ , где  $1 \leq n \leq 10$ , и найдены заряд, энергия и объём переносимых групп. Показано индуктивное влияние F на электронные параметры углеводородной цепи: изменение заряда и энергии прослеживается на четырёх, а объёма – на двух группах вдоль цепи. Построена качественная шкала  $\chi(R)$  для гомологического ряда дифторалканов.

### Список литературы

1. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Наука. 1987. 326 с.
2. Mezey P. G. // *Can. J. Chem.*, 1994. V. 72. P. 928.
3. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
4. Mezey P. G. // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1999, V. 39. P. 224.
5. Паулинг Л. (Полинг) Природа химической связи, М.: Л., 1947, 440 с.
6. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // *ЖФХ*. 2009. Т. 83. № 2. С. 313–321.
7. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *ЖФХ*. 2010. Т. 84. № 6. С. 1074–1080.
8. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *ЖФХ*. 2010. Т. 84. № 7. С. 1296–1303.
9. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *ЖПХ*. 2011. Т. 84(9), С. 1578–1580.
10. Русакова Н.П., Котомкин А.В., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *Вестник ТвГУ Серия: Химия*. 2014. № 1, С. 69–75.
11. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *Вестник ТвГУ Серия: Химия*. 2014. № 2, С. 76–81.
12. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *Вестник ТвГУ Серия: Физика*. 2014. № 1, С. 35–42.
13. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *Вестник ТвГУ Серия: Химия*. 2010. № 10, С. 4–8.
14. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *Вестник ТвГУ Серия: Химия*. 2013. № 16, С. 170–179.
15. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *Вестник ТвГУ Серия: Химия*. 2013. № 16, С. 180–190.
16. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *Вестн. Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого. Сер.: Физико-математические науки*. 2013. Т. 2, № 73, С. 110–113.
17. Беленький Г.Г., Власов В.М. и др. Синтез фторорганических соединений. М.: Химия, 1973. 312 с.
18. Frisch M.J., Trucks G.W. et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
19. Орлов М. Ю., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д. // *Вестн. Башкирского университета*. 2008. Т. 13, № 3 (I), С. 758–760.
20. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2010. URL: <http://aim.tkgristmill.com>.

## THE ELECTRON PARAMETERS OF THE DIFLUORINEALKANES

A.V. Kotomkin<sup>1</sup>, N.P. Rusakova<sup>1</sup>, V.V. Turovtsev<sup>1,2</sup>, Yu.D. Orlov<sup>1</sup>

Tver state university

<sup>1</sup> Department of general physics

Tver state medical academy

<sup>2</sup> Department of physics, mathematics and information science

Within the «quantum theory of atoms in molecules» (QTAIM) the electron structure of molecules of the 1,n difluorinealkane series  $F_2C_nH_{2n}$ , where  $0 \leq n \leq 10$ , was studied. Intramolecular interactions were considered. Series of electronegativity of the functional groups has been made.

**Keywords:** *inductive effect, steric effects, electronegativity, quantum theory of atoms in molecules, electron charge density, effective charge.*

*Об авторах:*

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

РУСАКОВА Наталья Петровна – заведующая базовой учебной лабораторией общей физики Тверского государственного университета, e-mail: [d002186@tversu.ru](mailto:d002186@tversu.ru), [a002186@mail.ru](mailto:a002186@mail.ru)

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – доктор физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной медицинской академии, e-mail: [tursma@Tversu.ru](mailto:tursma@Tversu.ru)

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Тверского государственного университета, e-mail: [Yurij.Orlov@tversu.ru](mailto:Yurij.Orlov@tversu.ru)