

УДК: 530.145

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ РАДИКАЛОВ ДИФТОРАЛКАНОВ

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

Тверской государственной университет

¹Кафедра общей физики

Тверской государственной медицинский университет Росздрава РФ

²Кафедра физики, математики и медицинской информатики

В рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QTAИМ) изучено электронное строение 1.1-дифторалкильных радикалов $F_2C_nH_{2n-1}$, где $0 \leq n \leq 10$, рассмотрены внутримолекулярные взаимодействия и составлен ряд электроотрицательностей функциональных групп.

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

Электронная плотность $\rho(r)$ – фундаментальная физическая величина, равная вероятности нахождения электрона в единичном объеме около некоего положения r . Существует взаимосвязь между распределением $\rho(r)$ и свойствами молекулы. Так, если молекулярный фрагмент (R) имеет в различных соединениях (M) одинаковое распределение электронной плотности $\rho_R(r)$, то вклад этого фрагмента $P(R)$ в общее аддитивное свойство соединения $P(M)$ также одинаков [1; 2]. Иными словами, переносимость $\rho_R(r)$ эквивалентна переносимости $P(R)$. Отсюда любое экстенсивное свойство соединения $P(M)$ может быть представлено в виде суммы вкладов отдельных фрагментов $P(R)$ в $P(M)$:

$$P(M) = \sum_{R \in M} P(R). \quad (1)$$

Таким образом, зная границы применимости аддитивных моделей, основанных на $\rho(r)$ и $\rho_R(r)$ (определяются переносимостью дескрипторов R), можно осуществлять молекулярный дизайн и прогнозирование свойств неисследованных соединений [3; 4].

Определение границ переносимости моделей основано на исследовании невалентных взаимодействий, влияющих на распределение $\rho(r)$. Важнейшим из них является индуктивный эффект (или I -эффект [5]). Под I -эффектом понимают способность атома (группы атомов) оттягивать на себя ($-I$ -эффект) или отдавать ($+I$ эффект) электронную плотность $\rho_R(r)$ в молекуле или радикале. С I -эффектом тесно связано понятие электроотрицательности (χ), характеризующее способность атома (группы атомов) к

перераспределению $\rho(r)$. Количественной мерой χ обычно служит парциальный заряд (q) атома или группы атомов $q(R)$. На основе сравнения $q(R)$ различных функциональных групп в M можно составить шкалу электроотрицательности данного соединения.

Фтор обладает высокой электроотрицательностью, что определяет высокую химическую и термическую стабильность его органических соединений. Благодаря указанному свойству фторорганические соединения нашли широкое применение в качестве медицинских материалов, термостойких смазок, материалов и покрытий и т. д. [6]. Условия синтеза некоторых фторорганических соединений описаны в [6]. В связи с тем, что получение многих фторорганических соединений проходит стадию радикальных реакций, важно знать свойства возникающих радикалов. Однако их высокая реакционная способность и, как следствие, малое время жизни осложняют вплоть до невозможности исследование интермедиатов в эксперименте, что делает актуальными методы теоретического прогнозирования.

Ранее в рамках QТАИМ [4, 7–17] было проведено исследование электронного строения и построены шкалы электроотрицательности углеводородов с различными заместителями, в том числе для фторалканов и их радикалов [11–13]. Однако исследование дифторалкильных радикалов ранее не проводилось. Целью данной работы является изучение индуктивного влияния F – заместителей и свободной валентности (C^*) в гомологическом ряду 1.1-дифторалкильных радикалов.

Равновесная геометрия и распределение электронной плотности радикалов ряда $F_2C_nH_{2n-1}$, где $0 \leq n \leq 10$, были получены с помощью программы GAUSSIAN 03 [14] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Использование данного метода для расчёта равновесных состояний небольших соединений обосновано в работе [15].

Заряд q , энергия E , объем V и спиновая плотность σ «топологических» атомов Ω были вычислены в рамках QТАИМ [1] численным интегрированием по атомным бассейнам в пределах межатомных поверхностей и изоповерхностей электронной плотности 0.001 а.е. с использованием программы AIMALL [16]. Электронные параметры атомов были суммированы в параметры функциональных групп $R \Rightarrow q(R), E(R), V(R)$ и $\sigma(R)$. Погрешность расчёта парциальных зарядов $q(R)$ составила не более 0.001 а.е. (1 а.е. заряда = $1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл), энергии $E(R)$ – не более 10 кДж/моль, объемов $V(R)$ не более 0.1 \AA^3 и не более 0.01 а.е. для спиновой плотности $\sigma(R)$.

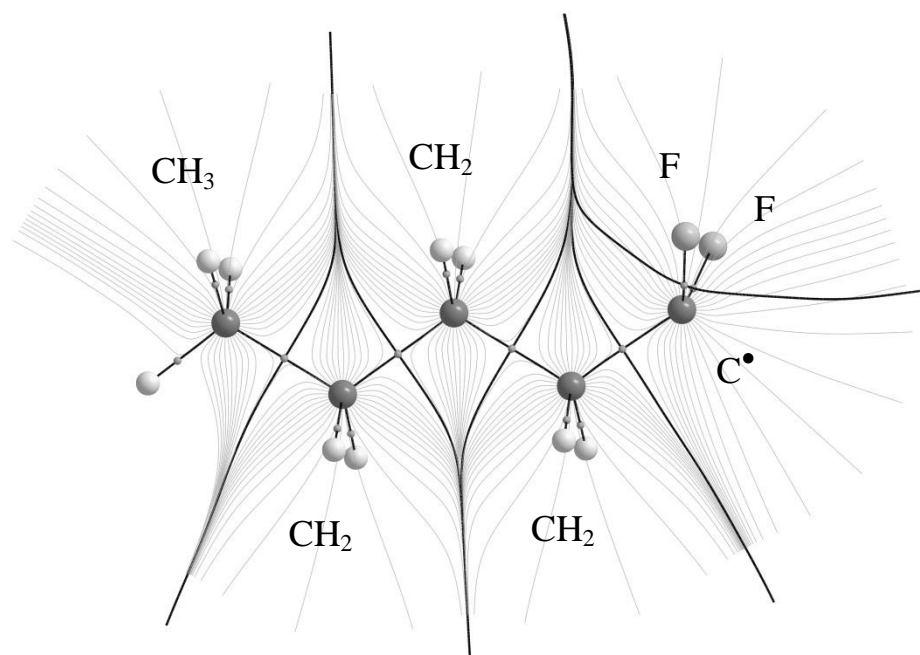


Рис. 1. Молекулярный граф и векторное поле градиента электронной плотности молекулы 1.1-дифторпентильного радикала. Указаны положения критических точек связывающих путей и межатомные поверхности групп CH₂, F, C•

Значения $q(R)$, $E(R)$, $V(R)$ и $\sigma(R)$ функциональных групп радикалов с учетом удлинения углеводородной цепи сведены в табл. 1–4 соответственно. Электронные параметры обоих атомов фторов равны, поэтому в таблицах 1–4 представлены величины только одного из них.

Рассмотрение распределения зарядов $q(R)$ (табл. 1) выявило, что невозбужденная (или «стандартная») группа CH₂ появляется в радикалах данного гомологического ряда, начиная с радикала F₂C₈H₁₅. Это позволяет говорить о распространении индуктивного влияния двух атомов фтора (с учетом свободной валентности на C, т. е. C•) на 4 группы CH₂ вдоль углеводородной цепи, что согласуется с ранее полученными результатами [8–10]. Из табл. 1 также следует, что переносимость F (в границах расчетной погрешности) наблюдается, начиная с 1.1 дифторбутильного радикала, а переносимость C• - с 1.1 дифторпропильного радикала.

Сравнение величин парциальных зарядов (см. табл. 1, откуда $q(F) < q(CH_3) < q(CH_2) < q(C^\bullet)$) позволило построить шкалу электроотрицательностей исследуемого ряда в виде

$$\chi(\text{C}^\bullet) < \chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{F})$$

Таблица 1

Заряды групп $q(R)$ ряда $\text{F}_2\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, где $1 \leq n \leq 10$, в а.е.

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	C^\bullet	F
1										1.214	-0.645
2	0.161									1.139	-0.650
3	0.052	0.131								1.120	-0.651
4	0.010	0.062							0.118	1.121	-0.655
5	0.002	0.025						0.046	0.117	1.120	-0.655
6	-0.007	0.024					0.010	0.045	0.118	1.120	-0.656
7	-0.009	0.018				0.009	0.010	0.046	0.118	1.119	-0.656
8	-0.012	0.018			0.003	0.009	0.010	0.046	0.118	1.119	-0.656
9	-0.012	0.016		0.003	0.002	0.009	0.010	0.046	0.118	1.119	-0.656
10	-0.014	0.016	0.002	0.003	0.003	0.009	0.010	0.045	0.118	1.120	-0.656

Значение полной энергии соединения или его фрагмента зависит как от используемого метода квантовохимического расчета, так и от выбранного набора базисных функций. В табл. 2 представлена относительная энергия функциональных групп $E(R)$ исследованных радикалов. Эта энергия есть разница между полной энергией данной функциональной группы и $E(R)$ такой же «переносимой» группы (так, энергии для переносимых групп в $\text{F}_2\text{C}^\bullet\text{-(CH)}_8\text{-CH}_3$ составляют: $E(\text{CH}_3) = 104\,740$ кДж/моль, $E(\text{CH}_2) = 103\,160$ кДж/моль, $E(\text{F}) = 263\,760$ кДж/моль, $E(\text{C}^\bullet) = 97\,930$ кДж/моль). Отклонение относительной энергии $E(R)$ от нуля суть возмущение.

Таблица 2

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

n	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	C•	F
1												
2												
3	170	200									30	220
4	80	150								130	60	160
5	60	100							90	110	50	120
6	40	80					40	80	100	100	30	90
7	30	70				30	30	70	90	90	20	60
8	20	60			20	20	30	60	80	80	10	40
9	10	50		10	10	20	20	50	70	70	10	20
10	0	40	0	0	0	10	10	40	70	70	0	0

«Стандартная» группа CH₂ имеет объем $V(CH_2) = 23.5 \text{ \AA}^3$. Значение объемов первой и второй от фтора групп CH₂ меньше объема невозбужденной группы на 0.7 \AA^3 и 0.5 \AA^3 соответственно. При этом объем первой от CH₃ метиленовой группы отличается от стандартной CH₂ в пределах погрешности. Учитывая объем и заряд метиленов во всех гомологах, также можно говорить о «существенном» индуктивном влиянии фтора на две соседние группы CH₂.

Таблица 3

Объём групп $V(R)$ ряда $F_2C_nH_{2n-1}$, где $1 \leq n \leq 10$, в \AA^3

n	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	C•	F
1												
2												
3	32.3	22.9									9.0	16.1
4	32.8	23.1								22.8	9.0	16.1
5	32.9	23.5							23.0	22.8	9.0	16.1
6	33.0	23.6					23.4	23.0	22.7	9.0	9.0	16.1
7	33.0	23.6				23.4	23.4	23.0	22.7	9.0	9.0	16.1
8	33.0	23.6			23.5	23.4	23.4	22.9	22.8	9.0	9.0	16.1
9	33.1	23.6		23.5	23.5	23.4	23.4	22.9	22.8	9.0	9.0	16.1
10	33.1	23.6	23.5	23.5	23.5	23.4	23.4	23.0	22.8	9.0	9.0	16.1

Начиная с $F_2C^{\bullet}-(CH_2)_2-CH_3$, распределение спиновой плотности $\sigma(R)$ последующих членов ряда становится постоянным в пределах расчетной погрешности. Спиновая плотность неспаренного электрона σ локализована на атоме C^{\bullet} с небольшим оттоком в сторону фторов, $\sigma(F) = 0.10$.

Таблица 4
Спиновая плотность $\sigma(R)$ ряда $F_2C_nH_{2n-1}$, где $1 \leq n \leq 10$

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	C^{\bullet}	F
1										0.74	0.11
2	0.08									0.72	0.10
3	0.05								0.03	0.72	0.10
4	0.01							0.04	0.03	0.72	0.10
5	0.00	0.00						0.04	0.03	0.72	0.10
6	0.00	0.00					0.01	0.04	0.03	0.72	0.10
7	0.00	0.00				0.00	0.01	0.04	0.03	0.72	0.10
8	0.00	0.00			0.00	0.00	0.01	0.04	0.03	0.72	0.10
9	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.03	0.72	0.10
10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.03	0.72	0.10

Сравнение электронных параметров R изученных радикалов данного гомологического ряда позволило выделить в нем переносимые группы. Указанные величины $q(R)$, $E(R)$, $V(R)$ и $\sigma(R)$ представлены в табл. 5.

Таблица 5
Параметры переносимых групп ряда $F_2C_nH_{2n-1}$, где $1 < n \leq 10$

Параметр	CH_3	CH_2	C^{\bullet}	F
q , а.е.	-0.014	0.002	1.120	-0.656
$-E$, кДж/моль	104740	103160	97930	263760
V , Å^3	33.1	23.5	9.0	16.1
σ	0.00	0.00	0.72	0.10

Итак, получены значения заряда, энергии, объема и спиновой плотности переносимых групп радикалов ряда $F_2C_nH_{2n-1}$, где $0 \leq n \leq 10$. Показано, что индуктивное влияние фтора вдоль углеводородной цепи распространяется на электронные параметры четырех групп CH_2 . Построена качественная шкала $\chi(R)$ для радикалов $F_2C_nH_{2n-1}$, где $0 \leq n \leq 10$.

Список литературы

1. Mezey P.G. // Mol. Phys. 1999. V. 96. P. 169–178.
2. Mezey P.G. // Topics in Current Chemistry. 1999. V. 203. P. 168.
3. Хельтье Х.-Д., Зиппль В., Роньян Д., Фолкерс Г. Компьютерное моделирование: теория и практика. М.: Бином. Лаборатория знаний 2010. 318 с.
4. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
5. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Наука, 1987. 326 с.
6. Беленький Г.Г., Власов В.М., Гребенщикова Г.Ф. и др. Синтез фторорганических соединений. М.: Химия, 1973. 312 с.
7. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журн. физ. хим. 2009. Т. 83. № 2. С. 313–321.
8. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. хим. 2010. Т. 84, № 6. С. 1074–1080.
9. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. хим. 2010. Т. 84, № 7. С. 1296–1303.
10. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. хим 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. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ Серия: «Химия». 2014. № 2. С. 76–81.
13. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ Серия: «Физика». 2014. № 1. С. 35–42.
14. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ Серия: «Химия». 2010. № 10. С. 4–8.
15. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ Серия: «Химия». 2013. № 16. С. 170–179.
16. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ Серия: «Химия». 2013. № 16. С. 180–190.
17. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Новгород. гос. ун-та им. Ярослава Мудрого. Серия: Физико-математические науки. 2013. Т. 2. № 73. С. 110–113.
18. Frisch M.J., Trucks G.W. et all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
19. Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Башкирск. ун-та. 2008. Т. 13, № 3 (I), С. 758–760.

20. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2010.URL: <http://aim.tkgristmill.com>.
21. Mezey P. G. // Can. J. Chem. 1994. V. 72. P. 928.
22. Mezey P. G. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1999. V. 39. P. 224.
23. Паулинг Л. (Полинг) Природа химической связи, М., Л., 1947, 440 с.

THE ELECTRON PARAMETERS OF THE DIFLUORINEALKYL RADICALS

A.V. Kotomkin¹, N.P. Rusakova¹, V.V. Turovtsev^{1,2}, Yu.D. Orlov¹

Tver state university

¹ Department of general physics

Tver state medical university

²Department of physics, mathematics and information science,

Within the «quantum theory of atoms in molecules» (QTAIM) the electron structure of the 1. Tver state medical university

1-difluorinealkyl radicals ($F_2C_nH_{2n-1}$, where $0 \leq n \leq 10$) was studied. Intramolecular interactions were considered. Series of electronegativity of the functional groups has been made up.

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

Об авторах:

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

РУСАКОВА Наталья Петровна – заведующая базовой учебной лабораторией общей физики Тверского государственного университета, e-mail: d002186@tversu.ru, 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

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