

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК: 530.145

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАРАМЕТРОВ И ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ ГРУПП РАДИКАЛОВ МОНОФТОРАЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ $C^{\bullet}H_2-(CH_2)_N-CH_2F$

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

¹Тверской государственной университет, 170100 Тверь

Кафедра общей физики

²Тверская государственная медицинская академия Росздрава РФ

Кафедра физики, математики и медицинской информатики

В рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QTAIM) изучены внутримолекулярные взаимодействия и составлен ряд электроотрицательностей функциональных групп для n -фторалканов $C^{\bullet}H_2-(CH_2)_n-F$, где $0 \leq n \leq 9$.

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

Прогнозирование физико-химических свойств веществ и этапов процесса синтеза возможно при исследовании их электронной структуры с помощью расчётных методов квантовой химии. Основанные на нахождении распределения электронной плотности $\rho(r)$, они позволяют определить любое прогнозируемое экстенсивное свойство $P(M)$ соединения (M) как:

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

где $P(R)$ одинаковые или "переносимые" вклады групп R , а переносимость $P(R)$ и R эквивалентна переносимости их электронной плотности $\rho_R(r)$ [1].

Расчётное моделирование молекул осложнено наличием неопределённости в переносимости $P(R)$ и R , связанной с частичным или полным пренебрежением внутримолекулярными взаимодействиями – индуктивными эффектами (I -эффектами) [2-4]. Результатом таких невалентных взаимодействий является смещение $\rho(r)$, приводящее к появлению в рамках одного соединения нуклеофильных ($+I$) и

электрофильных ($-I$) областей. И различия в электроотрицательности ближайших заместителей $\chi(R)$ в молекуле вызывают изменения в $P(R)$. В качестве количественной меры электроотрицательности (χ) можно использовать "эффективный" заряд атома или группы $q(R)$, возникающий под влиянием соседних заместителей. А изменение $q(R)$ при замещении атомных группировок позволяет построить качественную шкалу $\chi(R)$ заменяемых элементов и предсказать реакционный центр молекулы, его строение, локализацию и ориентацию по отношению к реагенту.

Ранее изучение I -эффекта и построение шкалы $\chi(R)$ в рамках QТАИМ рассматривалось в работах [5-13], однако при этом не учитывалась возможность наличия в структурах неспаренного электрона.

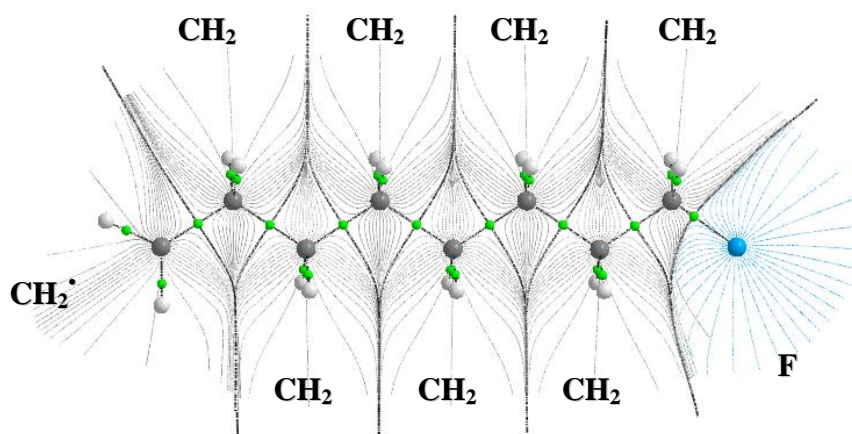
Химическая и термическая стабильность органических соединений фтора определяется высокой электроотрицательностью атомов галогена. Материалы на основе органических фторидов широко применяются в медицине, технике и многих других отраслях, а также находятся в разработке. Синтез таких веществ включает стадии радикальных реакций. Однако короткое время жизни свободных радикалов осложняет их изучение классическими методами химии. Условия синтеза и характеристики получения некоторых фтор углеводородов рассмотрены в [14]. Целью данного исследования является изучение индуктивного влияния группы со свободной валентностью в гомологическом ряду радикалов фторалканов вида $C^{\bullet}H_2-(CH_2)_n-F$, где $0 \leq n \leq 9$ ($C_nH_{2n}F^{\bullet}$, где $1 \leq n \leq 10$).

Равновесная конфигурация и параметры распределения электронной плотности радикалов ряда $C_nH_{2n}F^{\bullet}$ было найдено с использованием программы GAUSSIAN 03 методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) [15]. Заряды q , энергии E , объемы V и спиновая плотность (σ) атомов (Ω) вычислены в рамках QТАИМ численным интегрированием в пределах межатомных поверхностей и изоповерхности электронной плотности 0.001 а.е. с помощью программы AIMALL [16]. Все величины, полученные для Ω , были разнесены по 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).

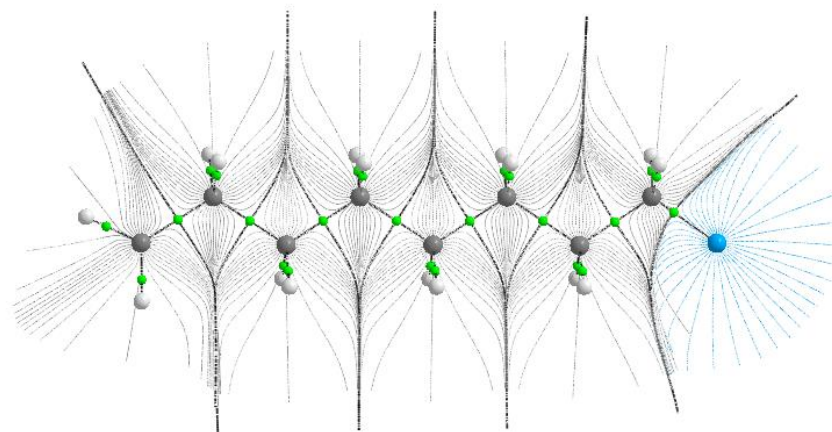
Анализ данных электронного строения [табл. 1-3] показывает, что индуктивный эффект от группы F распространяется на 4 ближайших CH_2 по данному ряду радикалов фторалканов. Идентичные данные по $q(R)$, $E(R)$ и $V(R)$ были получены в [9] для фторалканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{F}$ и исследуемых $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{F}^\bullet$, где $7 \leq n \leq 10$, I-эффект от $\text{C}^\bullet\text{H}_2$ распространяется на ближайшие три CH_2 группы.

В радикалах фторалканов, начиная с $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{F}^\bullet$ появляется "стандартная" CH_2 (табл. 1). В результате, заряд групп, подверженных взаимному индуктивному влиянию (участки цепи $\text{C}^\bullet\text{H}_2-(\text{CH}_2)_2-$ и $-(\text{CH}_2)_4\text{F}$) меняется в пределах расчетной погрешности. Так, $q(\text{C}^\bullet\text{H}_2) = -0,065$ а.е. и на CH_2 , подверженных I-эффекту $\text{C}^\bullet\text{H}_2$: $q(\text{CH}_2^a) = 0,050$ а.е., $q(\text{CH}_2^b) = 0,015$ а.е., а $q(\text{F}) = -0,065$ а.е. и от F CH_2 групп $q(\text{CH}_2^c) = 0,586$ а.е., $q(\text{CH}_2^d) = 0,051$ а.е., $q(\text{CH}_2^e) = 0,007$ а.е., $q(\text{CH}_2^f) = 0,013$ а.е.

Таким образом, в $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{F}^\bullet$, где $8 \leq n \leq 10$ с появлением "невозбужденных" CH_2 (табл. 1) отмечено увеличение заряда на четвертой от F CH_2 группе по сравнению с соседними $q(\text{CH}_2)$. Подобный эффект наблюдается в молекулах фторалканов [9], органических соединениях поливалентной серы [10-13]. Это явление не относится к действию вдоль углеводородной цепи, поскольку отсутствует у ряда алканов. По видимому, данный эффект является проявлением стерического воздействия от заместителя, переданным посредством ближайшей к нему метиленовой группы.



В
Э
Н
И
Ф



Радикал	Функциональные группы											
	C•H2	CH2	CH2	CH2	CH2	CH2	CH2	CH2	CH2	CH2	F	
CH2F•	0,654	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,654
C2H4F•	0,020	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,63 5	- 0,655
C3H6F•	- 0,042	0,10 0	-	-	-	-	-	-	-	-	0,60 5	- 0,663
C4H8F•	- 0,046	0,05 4	-	-	-	-	-	-	-	0,06 5	0,59 0	- 0,662

C ₅ H ₁₀ F	-	0,06	0,02	-	-	-	-	-	0,05	0,58	-
•	0,058	0	0	-	-	-	-	-	2	9	0,663
C ₆ H ₁₂ F	-	0,05	0,02	-	-	-	-	0,00	0,05	0,58	-
•	0,060	0	6	-	-	-	-	8	2	7	0,663
C ₇ H ₁₄ F	-	0,05	0,01	-	-	-	0,01	0,00	0,05	0,58	-
•	0,063	1	6	-	-	-	3	8	1	7	0,663
C ₈ H ₁₆ F	-	0,04	0,01	-	-	0,00	0,01	0,00	0,05	0,58	-
•	0,064	9	6	-	-	4	4	7	1	6	0,663
C ₉ H ₁₈ F	-	0,05	0,01	-	0,00	0,00	0,01	0,00	0,05	0,58	-
•	0,065	0	4	-	4	5	2	7	1	6	0,663
C ₁₀ H ₂₀ F	-	0,04	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,05	0,58	-
•	0,065	9	5	2	5	3	3	7	1	6	0,663

Шкала $\chi(R)$ ряда $(CH_2)_nF^\bullet$ была составлена, исходя из сравнения $q(R)$. Так для радикала этилфторида $C^\bullet H_2-CH_2-F$ группы $(C^\bullet H_2)$, (F) и (CH_2) $q(C^\bullet H_2) = 0,020$ а.е., а $q(F) = -0,655$ а.е., $q(CH_2) = 0,635$ а.е. [табл. 1], т.е. $q(CH_2) > q(C^\bullet H_2) > q(F)$, откуда $\chi(CH_2) < \chi(C^\bullet H_2) < \chi(F)$. Итоговая, шкала $\chi(R)$ для этого ряда есть:

$$\chi(CH_2) < \chi(C^\bullet H_2) < \chi(F).$$

Сравнение энергий (табл. 2) показывает, что наименьшей по модулю величиной энергии по сравнению с остальными обладает наиболее подверженная влиянию фтора CH_2 группа: $E(CH_2) = -38,979$ а.е. Ее величина на 858,5 кДж/моль отличается от значения невозбужденной CH_2 . Подверженная влиянию группы со свободной валентностью $C^\bullet H_2$ имеет величину $E(CH_2) = -39,273$ а.е., что так же несколько выше (на 86,6 кДж/моль) стандартной $E(CH_2) \approx -39,306$ а.е. (табл. 2).

Таблица 2. Энергия функциональных групп $-E(R)$ радикалов ряда $C^\bullet H_2-(CH_2)_n-F$, где $0 \leq n \leq 9$, в а.е.

Радикал	Функциональные группы										
	$C^\bullet H_2$	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	F
л											

$\text{CH}_2\text{F}^\bullet$	38,8 04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100,3 28
$\text{C}_2\text{H}_4\text{F}^\bullet$	39,2 37	-	-	-	-	-	-	-	-	38,9 06	100,3 22
$\text{C}_3\text{H}_6\text{F}^\bullet$	39,2 46	39,25 0	-	-	-	-	-	-	-	38,9 42	100,3 56
$\text{C}_4\text{H}_8\text{F}^\bullet$	39,2 59	39,24 8	-	-	-	-	-	-	39,28 6	38,9 57	100,3 73
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{F}^\bullet$	39,2 69	39,25 5	39,28 2	-	-	-	-	-	39,29 5	38,9 63	100,3 86
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{F}^\bullet$	39,2 73	39,26 3	39,28 9	-	-	-	-	39,29 0	39,29 9	38,9 69	100,3 96
$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{F}^\bullet$	39,2 77	39,26 6	39,29 6	-	-	-	39,2 96	39,29 3	39,30 2	38,9 72	100,4 04
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{F}^\bullet$	39,2 80	39,26 9	39,29 8	-	-	39,30 2	39,2 98	39,29 6	39,30 5	38,9 75	100,4 11
$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{F}^\bullet$	39,2 82	39,27 1	39,30 0	-	39,30 4	39,30 4	39,3 01	39,29 8	39,30 8	38,9 77	100,4 16
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{F}^\bullet$	39,2 84	39,27 3	39,30 2	39,30 6	39,30 5	39,30 6	39,3 03	39,30 0	39,30 9	38,9 79	100,4 21

Данные по объемам $V(\text{CH}_2)$ (табл. 3) показывают, что группа CH_2 , наиболее подверженная влиянию F, обладает наименьшим объемом $V(\text{CH}_2) = 148,8$ 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 , на ней отмечено небольшое уменьшение объема $V(\text{CH}_2) = 158,2$ а.е. по сравнению с соседними, что подтверждает предположение о стерическом воздействии F (табл. 3) и полностью согласуется с данными по молекулам фторалканов [9]. В отличие от находящейся под

влиянием фтора объем группы CH_2 , находящейся под влиянием $\text{C}^\bullet\text{H}_2$ имеет наибольшую величину по сравнению с остальными CH_2 (табл. 3).

Локализация неспаренного электрона на группе $\text{C}^\bullet\text{H}_2$ показана распределением электронной спиновой плотности $\sigma(R)$ (табл. 4). Начиная с $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}^\bullet$, $\sigma(R)$ не меняется с удлинением цепи, значение $\sigma(\text{C}^\bullet\text{H}_2) = 0,91$, при этом наблюдается небольшой отток σ от $\text{C}^\bullet\text{H}_2$ в сторону ближайшей CH_2 группы со значением $\sigma(\text{CH}_2) = 0,07$.

Таблица 3. Объем функциональных групп $V(R)$ радикалов ряда $\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{-(CH}_2)_n\text{-F}$, где $0 \leq n \leq 9$, в а.е.

Радикал	Функциональные группы										
	$\text{C}^\bullet\text{H}_2$	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	F
$\text{CH}_2\text{F}^\bullet$	189, 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	112, 2
$\text{C}_2\text{H}_4\text{F}^\bullet$	201, 2	-	-	-	-	-	-	-	-	149, 6	113, 0
$\text{C}_3\text{H}_6\text{F}^\bullet$	204, 4	157, 2	-	-	-	-	-	-	-	148, 6	112, 5
$\text{C}_4\text{H}_8\text{F}^\bullet$	204, 7	159, 4	-	-	-	-	-	-	156, 0	148, 4	112, 6
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{F}^\bullet$	205, 4	159, 0	-	-	-	-	-	158, 1	156, 1	148, 5	112, 6
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{F}^\bullet$	205, 6	159, 6	157, 8	-	-	-	-	158, 1	156, 2	148, 5	112, 6
$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{F}^\bullet$	205, 8	159, 6	158, 4	-	-	-	157, 9	158, 2	156, 3	148, 5	112, 7
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{F}^\bullet$	205, 9	159, 7	158, 3	-	-	158, 4	157, 9	158, 2	156, 4	148, 6	112, 7
$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{F}^\bullet$	205, 9	159, 7	158, 6	-	158, 4	158, 4	158, 1	158, 3	156, 1	148, 6	112, 7
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{F}^\bullet$	205, 9	160, 1	158, 7	158, 6	158, 5	158, 6	158, 2	158, 5	156, 3	148, 8	112, 9

Таблица 4. Спиновая плотность функциональных групп $\sigma(R)$ радикалов $C^{\bullet}H_2-(CH_2)_n-F$, где $0 \leq n \leq 9$.

Ради- ка л	Функциональные группы											
	C [•] H 2	CH 2	CH 2	CH 2	CH 2	CH 2	CH 2	CH 2	CH 2	CH 2	CH 2	F
CH ₂ F [•]	0,87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1 3
C ₂ H ₄ F [•]	0,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0 8	0,0 2
C ₃ H ₆ F [•]	0,91	0,0 6	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0 2	0,0 0
C ₄ H ₈ F [•]	0,91	0,0 8	0,0 1	-	-	-	-	-	-	-	0,0 0	0,0 0
C ₅ H ₁₀ F [•]	0,91	0,0 7	0,0 1	-	-	-	-	-	-	0,0 0	0,0 0	0,0 0
C ₆ H ₁₂ F [•]	0,91	0,0 7	0,0 1	-	-	-	-	0,0 0	0,0 0	0,0 0	0,0 0	0,0 0
C ₇ H ₁₄ F [•]	0,91	0,0 7	0,0 1	-	-	-	0,0 0	0,0 0	0,0 0	0,0 0	0,0 0	0,0 0
C ₈ H ₁₆ F [•]	0,91	0,0 7	0,0 1	-	-	0,0 0	0,0 0	0,0 0	0,0 0	0,0 0	0,0 0	0,0 0
C ₉ H ₁₈ F [•]	0,91	0,0 7	0,0 1	-	0,0 0	0,0 0	0,0 0	0,0 0	0,0 0	0,0 0	0,0 0	0,0 0
C ₁₀ H ₂₀ F [•]	0,91	0,0 7	0,0 1	0,0 0	0,0 0	0,0 0	0,0 0	0,0 0	0,0 0	0,0 0	0,0 0	0,0 0

Сравнение $q(R)$, $E(R)$, $V(R)$ и $\sigma(R)$ (табл. 1...4] с учетом расчётной погрешности позволило выделить электронные параметры переносимых групп (табл. 5).

Таблица 5. Параметры переносимых функциональных групп радикалов ряда $\sigma(R) C^{\bullet}H_2-(CH_2)_n-F$, где $0 \leq n \leq 9$.

Параметры переносимости	C [•] H ₂	CH ₂	F
Заряд $q(R)$, в а.е.	-0,065	0,001	-0,663
Полная энергия $-E(R)$, в а.е.	39,284	39,305	100,421
Объём $V(R)$, в а.е.	205,9	158,5	112,8
Спиновая плотность, $\sigma(R)$	0,91	0	0

На основании вычисленных зарядов для ряда $(\text{CH}_2)_n\text{F}^\bullet$ в рамках QТАИМ проведено сравнение $\chi(R)$ групп и построена качественная шкала $\chi(R)$. Рассмотрен индуктивный эффект $\text{C}^\bullet\text{H}_2$ и F и стерический F и 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. 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., Котомкин А.В., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.// Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2014. 2014. № 1. С. 69-75.
10. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.// [Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия](#). 2010. [№ 10](#). С. 4-8.
11. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.// Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2013. № 16. С. 170-179.
12. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.// Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2013. № 16. С. 180-190.

**STUDY OF ELECTRON PARAMETERS AND ELECTRONEGATIVITY OF
RADICAL GROUPS OF MONOFLUORINEALKYL RADICALS $C^{\bullet}H_2-$
 $(CH_2)_n-CH_2F$**

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

¹Tver State University, 170100 Tver

Chair of General Physics

²Tver State Medical Academy

Chair of Physics, Mathematics and Medical Informatics

Intramolecular interactions are studied within the framework of quantum theory of atoms and molecules (QTAIM) and the series of electronegativities of functional groups are compiled for n -fluorine alkyls $^{\bullet}H_2-(CH_2)_n-F$, где $0 \leq n \leq 9$.

Keywords: *inductive effect, steric effect, electronegativity, quantum theory of atoms in molecules (QTAIM), 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 – ведущий инженер-лаборант кафедры общей физики Тверского государственного университета, e-mail: d002186@tversu.ru, a002186@mail.ru

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

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