

## ЭЛЕКТРОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ МОНОФТОРАЛКАНОВ

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>

<sup>1</sup>Тверской государственный университет  
Кафедра общей физики

<sup>2</sup>Тверской государственный медицинский университет  
Кафедра физики, математики и медицинской информатики

В рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QТАИМ) изучено электронное строение *n*-фторундекана и структурных изомеров *n*-монофтороктана (*n*-FC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), рассмотрены внутримолекулярные взаимодействия и составлен ряд электроотрицательностей функциональных групп.

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

Электронная плотность  $\rho(r)$  является одной из фундаментальных величин квантовой химии. Распределение  $\rho(r)$  есть вероятность нахождения электрона в единичном объеме около точки  $r$ . Существует прямая взаимосвязь между  $\rho(r)$  и свойствами молекулы, выраженная теоремой Хоэнберга–Кона. Так, если структурный фрагмент ( $R$ ) в различных соединениях ( $M$ ) имеет одинаковое распределение электронной плотности  $\rho_R(r)$ , то вклад этого фрагмента  $P(R)$  в общее экстенсивное 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  $P(M)$ :

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

Таким образом, зная границы применимости аддитивных моделей, основанных на  $\rho(r)$  и  $\rho_R(r)$  (границы определяются критериями переносимости  $\rho_R(r)$ ), можно осуществлять молекулярный дизайн и прогнозировать свойства неисследованных соединений [3; 4].

Погрешности аддитивных моделей проистекают из невалентных взаимодействий между  $R$  в  $M$ , влияющих на распределения  $\rho_R(r)$  и в итоге на  $\rho(r)$ . Одним из этих взаимодействий 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 ( $\chi$ ),

характеризующее способность атома (группы атомов) к перераспределению  $\rho(r)$ . Количественной мерой  $\chi$ , как правило, 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, хладагентов и т.д. [6]. В работе [6] также рассмотрены условия синтеза некоторых фторорганических соединений.

Ранее в рамках QTAIM [4; 7–22] были проведены исследования электронного строения и построены шкалы электроотрицательности углеводородов с различными заместителями, в том числе для фторалканов и их радикалов [11–18]. Так, в [11] были исследованы электронные параметры молекул 1-монофторалканов  $1\text{-FC}_n\text{H}_{2n+1}$ , где  $1 \leq n \leq 7$ , и установлено, что фтор оказывает индуктивное влияние на четыре идущих подряд  $\text{CH}_2$  группы. Однако исследование влияния F-заместителя в положении, отличном от концевом, не проводилось. Целью данной работы является изучение индуктивного эффекта фтора, находящегося в различном положении по отношению к углеводородному скелету.

Равновесная геометрия и распределение электронной плотности молекулы  $n$ -6-фторундекана ( $n\text{-6-FC}_{11}\text{H}_{23}$ ) и молекул  $n$ - $k$ -монофтороктанов ( $n\text{-}k\text{-FC}_8\text{H}_{17}$ , а  $1 \leq k \leq 8$ ), где  $k$  – положение фтора в углеводородной цепи, были получены с помощью программы GAUSSIAN 03 [23] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 6d 10f. Использование данного метода для расчёта равновесных состояний небольших соединений обосновано в [24].

Заряд  $q$ , энергия  $E$ , объем  $V$  и спиновая плотность  $\sigma$  «топологических» атомов  $\Omega$  были вычислены в рамках QTAIM [4] численным интегрированием по атомным бассейнам в пределах межатомных поверхностей и изоповерхностей электронной плотности 0,001 а.е. с использованием программы AIMALL [25]. 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  $0.1 \text{ \AA}^3$  и не более 0.01 а.е. для спиновой плотности  $\sigma(R)$ .

Электронные параметры групп ( $q(R)$ ,  $E(R)$  и  $V(R)$ ) для  $n\text{-6-FC}_{11}\text{H}_{23}$  приведены в табл. 1. Группы, одинаково удаленные от центральной группы CHF в силу симметрии молекул, имеют одинаковые

электронные параметры, поэтому в табл. 1 приведено расположение фрагментов только с одной стороны углеводородной цепи. В молекуле *n*-6-монофторундекана атом фтора валентно связан с центральным атомом углерода. Такое расположение фторсодержащего фрагмента CHF позволило выделить невозмущённые («стандартные») группы CH<sub>2</sub>. Из данных по *q*(*R*) молекулы *n*-6-FC<sub>11</sub>H<sub>23</sub> (табл. 1) видно, что третья от CHF группа CH<sub>2</sub> является невозмущённой (ее заряд примерно равен 0). Отсюда можно сделать вывод о том, что фтор, находясь внутри углеводородного скелета, оказывает влияние на две CH<sub>2</sub> в каждую сторону.

Таблица 1

Электронные параметры групп молекулы 6-фторундекана *n*-6-FC<sub>11</sub>H<sub>23</sub>

	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CHF	CH	F
<i>q</i> , а.е.	-0.014	0.019	0.001	0.028	0.032	-0.131	0.536	-0.667
- <i>E</i> , а.е.	39.910	39.294	39.310	39.303	39.323	138.817	38.383	100.433
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	33.1	23.6	23.5	23.0	23.1	29.7	13.5	16.2

Параметры групп *q*(*R*), *E*(*R*) и *V*(*R*) изомеров *n*-*k*-FC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> приведены в таблицах 1 – 4 только для молекул с *k* = 2,3,4, так как с *k* = 2 и *k* = 8 они совпадают в силу симметрии, такой же результат получен для *k* = 3 и 7; *k* = 4 и 6.

Индуктивное влияние фтора в *n*-1-фторалканах ограничивается тремя группами CH<sub>2</sub> [11]. В *n*-фтороктанах, где положение фтора в углеводородной цепи (*k*) меняется в пределах  $2 \leq k \leq 7$ , дальность индуктивного влияния ограничивается двумя ближайшими группами CH<sub>2</sub> каждой стороны. При появлении одной CH<sub>2</sub> между фторсодержащей метильной группой (CHF) и CH<sub>3</sub> заряд CHF перестает меняться и остается постоянным при дальнейшем удлинении этой ветви углеводородной цепи (*q*(FCH) = -0.131 а.е.). Заряд фтора при этом меняется незначительно, от *q*(F) = -0.663 а.е. в *n*-1-FC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> до *q*(F) = 0.667 а.е. в остальных гомологах.

Сравнение зарядов групп с зарядом стандартной группы CH<sub>2</sub> позволило составить шкалу электроотрицательностей групп исследованных молекул в виде  $\chi(CH_2) < \chi(CH_3) < \chi(CH_2F) < \chi(CHF) < \chi(F)$ .

Таблица 2

Заряды групп  $q(R)$ \* молекул  $n-k-FC_8H_{17}$ , где  $1 \leq k \leq 4$ 

$k$	FCH <sub>2</sub>	CHF	CHF	CHF	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	F
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>					CH	
1	-0.078	0.051	0.006	0.012	0.002	0.003	0.016	-0.013	0.586	-0.663
2	0.047	-0.115	0.032	0.029	0.001	0.005	0.015	-0.013	0.550	-0.665
3	0.019	0.046	-0.131	0.031	0.028	0.001	0.019	-0.013	0.536	-0.667
4	-0.009	0.044	0.031	-0.132	0.031	0.029	0.016	-0.010	0.535	-0.667

\*Двойной линией обведены группы, содержащие фтор (FCH<sub>2</sub>, CHF) и соответствующие им значения  $q(R)$ .

Расчетное значение полной энергии соединения зависит от использованного метода и базиса, поэтому в табл. 3 представлена относительная энергия функциональных групп  $E(R)$  исследованных молекул. Она равна разнице между полной энергией данной группы  $E(R)$  и полной энергией переносимой группы. Энергии переносимых групп в исследованных соединениях составляют:  $E(CH_3) = 104770$  кДж/моль,  $E(CH_2) = -103200$  кДж/моль,  $E(F) = -263690$  кДж/моль (из  $n-6-FC_{11}H_{23}$ ),  $E(CH_2F) = -366000$  кДж/моль (из [11]),  $E(CHF) = -364460$  кДж/моль (из  $n-6-FC_{11}H_{23}$ ). Значительное отклонение относительной энергии  $E(R)$  от нуля суть возмущение.

Таблица 3

Энергии групп  $E(R)$ \* молекул  $n-k-FC_8H_{17}$ , где  $1 \leq k \leq 4$ 

$k$	FCH <sub>2</sub>	CHF	CHF	CHF	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	F
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>					CH	
1	20	-10	20	10	0	0	40	0	860	0
2	-20	90	-30	20	0	0	40	0	50	-10
3	20	10	50	-30	20	0	40	0	10	-10
4	0	60	-40	50	-30	20	40	0	10	-10

\*Двойной линией обведены группы, содержащие фтор (FCH<sub>2</sub>, CHF) и соответствующие им значения  $E(R)$ .

Объем «стандартной» группы CH<sub>2</sub> равен 23.5 Å<sup>3</sup>. При этом объем CH<sub>2</sub> смежной с CH<sub>3</sub> и не подверженной влиянию группы CHF, отличается от стандартной CH<sub>2</sub> в пределах погрешности. Значение  $V(R)$  двух первых CH<sub>2</sub> от фторсодержащего фрагмента меньше объема невозбужденных аналогичных групп на 0.4 и 0.5 Å<sup>3</sup> соответственно. Таким образом, учитывая объем и заряд метиленовых групп во всех гомологах, можно говорить о «существенном» индуктивном влиянии CHF на две соседние группы CH<sub>2</sub>.

Таблица 4

Объемы групп  $V(R)^*$  молекул  $n-k$ -FC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, где  $1 \leq k \leq 4$ 

k	FCH <sub>2</sub>	CHF	CHF	CHF	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	F
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>					CH	
1	38.7	23.1	23.4	23.4	23.5	23.5	23.6	33.1	22.0	16.7
2	32.3	30.0	23.1	23.0	23.5	23.5	23.7	33.1	13.6	16.4
3	32.6	23.2	29.7	23.1	23.0	23.5	23.6	33.1	13.5	16.2
4	33.0	23.2	23.1	29.7	23.1	23.0	23.6	33.0	13.5	16.2

\* Двойной линией обведены группы, содержащие фтор (FCH<sub>2</sub>, CHF) и соответствующие им значения  $V(R)$ .

Проведенное исследование позволило выделить переносимые группы, их величины  $q(R)$ ,  $E(R)$ ,  $V(R)$  и  $\sigma(R)$  представлены в табл. 5.

Таблица 5

Параметры переносимых групп молекул  $n-k$ -FC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>,  $3 \leq k \leq 5$  и  $n-6$ -FC<sub>11</sub>H<sub>23</sub>

	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CHF	F
$q$ , а.е.	-0.014	0.001	-0.131	-0.667
$-E$ , кДж/моль	104780	103210	364460	263690
$V$ , Å <sup>3</sup>	33.1	23.5	29.7	16.2

В работе получены значения заряда, энергии и объема переносимых групп молекул  $n-k$ -FC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>,  $3 \leq k \leq 5$  и  $n-6$ -FC<sub>11</sub>H<sub>23</sub>. Показано, что индуктивное влияние фтора изменяет электронные параметры двух групп CH<sub>2</sub> по обе стороны от него вдоль углеводородного скелета. Построена качественная шкала  $\chi(R)$  для молекул  $n-k$ -FC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>,  $3 \leq k \leq 5$  и  $n-6$ -FC<sub>11</sub>H<sub>23</sub>. Выводы справедливы для молекул  $k$ -FC <sub>$n$</sub> H<sub>2 $n$ -1</sub>, где  $n \geq 8$ ,  $1 \leq k \leq n$ .

#### 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., Зипль 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. 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. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестн. Казан. технолог. ун-та. 2015. Т 18, № 13. С 23–25.
15. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.// Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2015. № 2, С. 5–11.
16. Русакова Н.П., Туровцев В. В., Орлов Ю.Д., Чернова Е.М., Котомкин А.В. // Вестник ТвГУ. Серия: «Физика». 2014. № 3. С.3–13.
17. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестн. Новгород. гос. ун-та им. Ярослава Мудрого. Серия: «Физико-математические науки». 2015. № 6 (89). С. 53–57.
18. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2015. № 4, С. 5–12.
19. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ Серия: «Химия». 2010. № 10, С. 4–8.
20. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ Серия: «Химия». 2013. № 16, С. 170–179.
21. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.// Вестник ТвГУ Серия: «Химия». 2013. № 16, С. 180–190.
22. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестн. Новгород. гос. ун-та им. Ярослава Мудрого. Серия: «Физико-математические науки». 2013. Т. 2, № 73. С. 110–113.
23. Frisch M.J., Trucks G.W. at all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
24. Туровцев В.В. Создание и применение квантовомеханической модели расчета термодинамических свойств веществ в широком интервале температур: дисс ... д-ра. физ.-мат. наук. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. 373 с.
25. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2010. URL: <http://aim.tkgristmill.com>

## THE ELECTRON PARAMETERS OF THE MONOFLUORALKANES

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>

<sup>1</sup> Tver state university

*Department of general physics*

<sup>2</sup> Tver state medical university

*Department of physics, mathematics and medical informatics*

Within the «quantum theory of atoms in molecules» (QTAIM) the electron structure of the *n*-6-fluorundekane and *n*-monofluorineoctanes (FC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>) 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, fluorine alkanes.*

*Об авторах:*

КОТОМКИН Алексей Викторович – ведущий инженер-лаборант кафедры общей физики Тверского государственного университета, *email:* [prospectpobedy@mail.ru](mailto:prospectpobedy@mail.ru); [Kotomkin.AV@tversu.ru](mailto:Kotomkin.AV@tversu.ru)

РУСАКОВА Наталья Петровна – кандидат химических наук, заведующая базовой учебной лабораторией общей физики тверского государственного университета, *email:* [Rusakova.NP@tversu.ru](mailto:Rusakova.NP@tversu.ru), [a002186@mail.ru](mailto:a002186@mail.ru)

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – доктор физико-математических наук, научный сотрудник кафедры общей физики Тверского госуниверситета, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверского государственного медицинского университета, *email:* [Turovtsev.VV@tversu.ru](mailto:Turovtsev.VV@tversu.ru)

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Тверского госуниверситета, *email:* [Orlov.YuD@tversu.ru](mailto:Orlov.YuD@tversu.ru)