

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК: 530.145

### ЭЛЕКТРОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ 1,1,1,2,2-ПЕНТАФТОРАЛКАНОВ

А.В. Котомкин<sup>1,3</sup>, Н.П. Русакова<sup>2</sup>, В.В. Туровцев<sup>3</sup>, Ю.Д. Орлов<sup>1</sup>

Тверской государственный университет

<sup>1</sup>Кафедра общей физики

<sup>2</sup>Кафедра физической химии

Тверской государственный медицинский университет,

<sup>3</sup>Кафедра физики, математики и медицинской информатики

В рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QTAIM) найдена равновесная структура и изучено электронное строение молекул ряда пентафторалканов вида  $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$ , где  $0 \leq n \leq 7$ . Рассмотрены внутримолекулярные взаимодействия. Построена шкала электроотрицательностей групп.

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

DOI 10.26456/vtchem2019.3.1

В настоящее время существует множество моделей прогнозирования свойств соединений, основанных на корреляциях «строение-свойство». Применение подобных моделей к галогеносодержащим молекулам и радикалам имеет определенные трудности, вызванные наличием специфических внутримолекулярных взаимодействий [1-3]. Наиболее существенный из них индуктивный эффект (ИЭ) – способность атома или группы атомов ( $R$ ) в молекуле ( $M$ ) влиять на распределение электронной плотности ( $\rho(r)$ ) вдоль углеводородного скелета [4]. Существует непосредственная взаимосвязь между распределением  $\rho(r)$  и свойствами соединения  $M$  [5-7]. Это зависимость между интегральными электронными параметрами  $R$  и ее вкладом  $P(R)$  в полное экстенсивное свойство  $P(M)$ , что выражается в аддитивности  $P(M)$ :

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

Идентичные  $R$  могут входить в неодинаковые  $M$  по-разному. Если распределение  $\rho_R(r)$  этих  $R$  совпадает, то вклады  $P(R)$  в общее  $P(M)$  каждой  $M$  одинаковы, а если  $\rho_R(r)$  различны, то вклады могут отличаться. Это определяет суть и ограничения свойства «переносимости»  $R$  и  $P(R)$ .

Согласно [5-7] электронные характеристики  $\rho_R(r)$ , такие как заряд  $q(R)$ , энергия  $E(R)$  и объем  $V(R)$ , определяют вклад  $P(R)$  в общее

свойство соединения. Указанные величины могут быть найдены в рамках «квантовой теории атомов в молекуле» *QTAIM* [6]. В рамках формализма *QTAIM* появляется возможность ввести количественные меры для такого свойства, как «переносимость» фрагмента. Описанный подход составляет основу теории методов прогнозирования свойств соединений, опирающихся на изучение распределения  $\rho(r)$  [6-11]. Поэтому исследование электронного строения является одной из первостепенных задач феноменологического моделирования.

Качественное описание ИЭ фрагмента  $R$  базируется на понятии электроотрицательности  $\chi$  [8]. Сравнение электроотрицательностей и построение шкал  $\chi(R)$  удобнее всего проводить через сопоставления их парциальных зарядов  $q(R)$ . Ранее [9-26] в рамках *QTAIM* проводилось исследование ИЭ и построение шкалы  $\chi(R)$  как для простых углеводородов, так и имеющих различные заместители, в том числе для моно- и дифторалканов и их радикалов [13-21]. В работе [27] в рамках *QTAIM* методом HF/6-31++G\*\*//HF/6-31G\* выполнено исследование электронного строения молекул моно, ди и трифторалканов и расчеты электронных параметров, в т.ч. заселенностей  $N(A)$ , энергий  $E(A)$  и объемов  $V(A)$  отдельных атомов  $A = F, C, H$ . Широкий диапазон использования фторуглеводородов и известные трудности реализации феноменологических моделей применительно к данному классу соединений определяют актуальность детального исследования взаимосвязи их строения и свойств. Изучение электронного строения 1,1,1,2,2-пентафторалканов ранее не проводилось.

Целью работы являлось исследование индуктивного влияния фторсодержащего фрагмента на распределение  $\rho(r)$  в молекулах гомологического ряда  $CF_3-CF_2-(CH_2)_n-CH_3$ , где  $0 \leq n \leq 7$ . Для этого были рассчитаны электронные параметры функциональных групп исследуемых гомологов. Проведено сравнение этих параметров как с характеристиками ранее изученных фторсодержащих соединений [13,16,17], так и с электронным строением дополнительно изученной молекулы  $CH_3-CF_2-(CH_2)_n-CH_3$ . Это позволило выявить дальность распространения индуктивного эффекта, найти параметры переносимых, частично переносимых и уникальных групп, построить шкалу электроотрицательностей.

Оптимизация электронного строения и расчет распределения  $\rho(r)$  молекул ряда  $CF_3-CF_2-(CH_2)_n-CH_3$ , где  $0 \leq n \leq 7$  проведены в программе GAUSSIAN 03 [28] методом DFT с использованием гибридного функционала B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd) 6d10f. Эффективность данного метода для расчёта равновесных состояний соединений показана в работе [29]. Характеристики «топологических» атомов  $\Omega$  (заряды  $q(\Omega)$ , энергии  $E(\Omega)$  и объемы  $V(\Omega)$ ) найдены в рамках *QTAIM* [3] численным интегрированием по атомным бассейнам в пределах

изоповерхностей электронной плотности 0,001 а.е. с использованием программного пакета AIMALL [30]. Атомные характеристики были суммированы в параметры функциональных групп  $R$  -  $q(R)$ ,  $E(R)$  и  $V(R)$ . Парциальные заряды  $q(R)$  рассчитаны с погрешностью не более 0,001 а.е. (1 а.е. заряда =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл), энергии  $E(R)$  – не более 10 кДж/моль, объемы  $V(R)$  – не более 0,01 Å<sup>3</sup>. Величины  $q(R)$ ,  $E(R)$  и  $V(R)$  молекул CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub> представлены в таблицах 1-3.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Группа CH<sub>2</sub>, имеющая заряд, практически равный заряду невозбужденной (стандартной) группы, появляется в CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub> (табл. 1). Таким образом, можно сделать вывод об индуктивном влиянии фторсодержащей структуры CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>- на четыре ближайшие группы CH<sub>2</sub>. Значения  $q(R)$  фторсодержащих групп стабилизируются при появлении двух CH<sub>2</sub>, начиная с CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>. Заряды групп при этом составили  $q(\text{CF}_3) = -0,089$  а.е. и  $q(\text{CF}_2) = -0,117$  а.е. (табл. 1), следовательно, их электроотрицательности соотносятся как:  $\chi(\text{CF}_3) < \chi(\text{CF}_2)$ . Итоговая шкала электроотрицательностей для ряда имеет вид:  $\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CF}_3) < \chi(\text{CF}_2)$ .

Таблица 1  
Заряды групп  $q(R)$  ряда CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub>, где  $0 \leq n \leq 7$ , в а.е.

	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
0	0,182								-0,098	-0,083
1	0,077							0,127	-0,115	-0,087
2	0,015						0,080	0,112	-0,117	-0,088
3	0,004					0,027	0,064	0,111	-0,117	-0,089
4	-0,005				0,026	0,012	0,064	0,112	-0,117	-0,089
5	-0,008	0,018			0,011	0,010	0,065	0,111	-0,117	-0,089
6	-0,011	0,018		0,004	0,009	0,012	0,063	0,111	-0,117	-0,089
7	-0,012	0,017	0,004	0,003	0,011	0,012	0,065	0,111	-0,117	-0,089

Полная энергия молекул ( $E_{total}$ ) и молекулярных фрагментов зависит от метода квантово-химического расчета и базиса, поэтому в табл. 2 приведены относительные энергии ( $\Delta E(R)$ ) (округление до 10 кДж/моль связано с погрешностью вириального отношения). Относительная энергия группы  $R$  равна разности  $E(R)$  этой группы и энергии «стандартной» или «переносимой» группы (как правило,  $E(R)$  невозмущенной группы в старшем гомологе). Наибольшему индуктивному воздействию в CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub> подвергаются вторая от фторов и первая от CH<sub>3</sub> группы CH<sub>2</sub>. Отклонение  $\Delta E(R)$  для других групп не превышает расчётной погрешности.

Таблица 2

Относительная энергия групп  $\Delta E(R)$  ряда  $CF_3-CF_2-(CH_2)_n-CH_3$ , где  $0 \leq n \leq 7$ , в кДж/моль

	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
0	130								460	610
1	130							100	340	490
2	70						130	40	270	380
3	50					80	80	30	200	290
4	30				70	30	70	20	140	210
5	20	60			20	20	60	10	90	130
6	10	50		10	10	20	60	0	40	60
7	0	40	0	0	10	10	50	0	0	0

Влияние фторов на углеводородную цепь приводит к перетеканию электронной плотности на фторсодержащий фрагмент. Это проявляется в значимом уменьшении объемов двух ближайших к нему групп CH<sub>2</sub> (табл. 2) и небольшом уменьшении объемов третьей и четвертой CH<sub>2</sub> по сравнению со стандартной ( $V(CH_2) = 23,46 \text{ \AA}^3$ ).

Таблица 3

Объем групп  $V(R)$  ряда  $CF_3-CF_2-(CH_2)_n-CH_3$ , где  $0 \leq n \leq 7$ , в  $\text{\AA}^3$

	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
0	30,66								35,12	48,73
1	31,81							21,98	34,79	48,69
2	32,77						22,66	21,86	34,78	48,69
3	32,87					23,50	22,56	21,85	34,79	48,68
4	32,97				23,53	23,36	22,52	21,85	34,79	48,68
5	33,00	23,60			23,38	23,41	22,52	21,85	34,78	48,68
6	33,03	23,60		23,46	23,39	23,34	22,56	21,85	34,78	48,68
7	33,04	23,61	23,46	23,45	23,37	23,35	22,52	21,85	34,78	48,68

Сопоставление электронных параметров молекул ряда  $CF_3-CF_2-(CH_2)_n-CH_3$ , где  $0 \leq n \leq 7$  (табл. 1–3) позволило выделить с учетом погрешности значения электронных параметров переносимых групп (табл. 4).

Таблица 4

Параметры переносимых групп ряда  $CF_3-CF_2-(CH_2)_n-CH_3$ , где  $1 \leq n \leq 7$

	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
Заряд, а.е.	-0,012	0,003	-0,117	-0,089
Энергия, кДж/моль	-104670	-103100	-625080	-887710
Объем, $\text{\AA}^3$	33,04	23,46	34,78	48,68

Проведено сравнение влияния фрагмента  $R = \text{CF}_3\text{-CF}_2$  с влиянием концевых заместителей  $R = \text{CH}_2\text{F}$  [13],  $\text{CHF}_2$  [16],  $\text{CF}_3$  [17],  $\text{CH}_3\text{-CF}_2$ . Графики зависимостей зарядов групп  $\text{CH}_2$  молекул  $R\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$  от их положения ( $k$ ) относительно фторсодержащего фрагмента  $R$  (ближайшая к  $R$  группа  $\text{CH}_2$  имеет  $k = 1$ , наиболее удаленная -  $k = 7$ ) приведены на рис. 1. Из них видно, что  $\text{CF}_3\text{-CF}_2$  влияет на ближайшую  $\text{CH}_2$  намного сильнее, чем  $\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{-CF}_2$ , но немного уступает влиянию  $\text{CF}_3$ . При  $k = 2$  воздействие  $\text{CF}_3\text{-CF}_2$  незначительно превосходит  $\text{CF}_3$  ( $q(\text{CH}_2) = 0,065$  а.е. против  $q(\text{CH}_2) = 0,060$  а.е.), а для  $k = 3$  и  $k = 4$ . Из сравнения можно сделать вывод, что группа  $\text{-CF}_2\text{-}$  не экранирует влияние концевой  $\text{CF}_3$ .

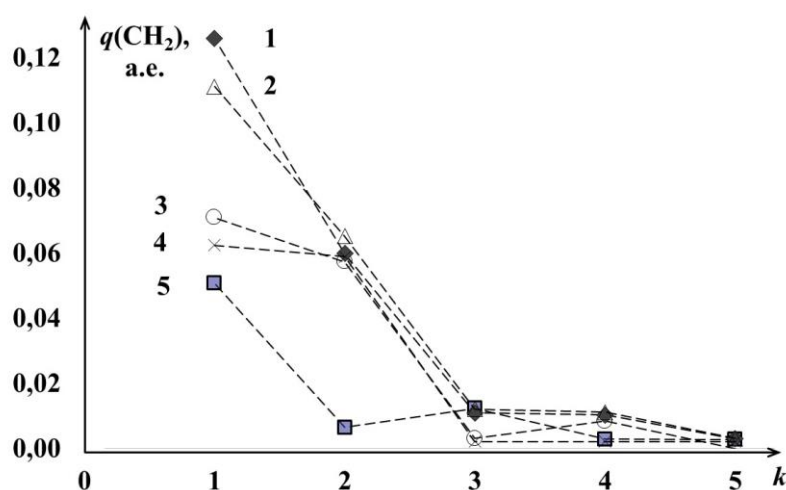


Рис. 1 Зависимость заряда группы  $\text{CH}_2$  ( $q(\text{CH}_2)$ , в а.е.) от расположения групп ( $k$ ) относительно концевого заместителя  $R = \text{CF}_3$  (1),  $\text{CF}_3\text{-CF}_2$  (2),  $\text{CHF}_2$  (3),  $\text{CH}_3\text{-CF}_2$  (4),  $\text{CH}_2\text{F}$  (5) в соединениях  $R\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$ .

### ВЫВОДЫ

Исследование электронных параметров гомологов ряда  $\text{CF}_3\text{-CF}_2$   $(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_3$ , где  $0 \leq n \leq 7$ , показало, что индуктивное влияние фрагмента  $\text{CF}_3\text{-CF}_2$  по  $q(R)$  и  $V(R)$  составляет четыре, а по  $E(\text{CH}_2)$  – две группы  $\text{CH}_2$ . На этом основании определен переносимый фрагмент  $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-}$  и его электронные параметры, что важно для фрагментации рассмотренных соединений и корректного поиска количественных корреляций «строение-свойство» в рамках аддитивно-групповой модели. Для исследованного ряда построена качественная шкала  $\chi(R)$ :  $\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CF}_3) < \chi(\text{CF}_2)$ .

Работа выполнена в рамках государственного задания № 4.6469.2017/8.9.

### Список литературы

1. Колесов В.П., Папина Т.С. // Успехи химии. 1983. Т. 52, № 5. С. 754–776.
2. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Корсунский Б.Л. // Известия Академии наук СССР. Серия химическая. 1984. № 7. С. 1550–1555.
3. Орлов Ю.Д., Зарипов Р.Х., Лебедев Ю.А. // Известия Академии наук. Серия химическая. 1998. №4. С. 643–646.
4. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Наука, 1987. 326 с.
5. Mezey P. G. // Can. J. Chem. 1994. V. 72. P. 928
6. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
7. Mezey P. G. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1999. V. 39. P. 224.
8. Паулинг Л. (Полинг). Природа химической связи. М.: ГХИ, 1947. 440 с.
9. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 2. С. 313–321.
10. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 6. С. 1074–1080.
11. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 7. С. 1296–1303.
12. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 9. С. 1578–1580.
13. Русакова Н.П., Котомкин А.В., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2014. № 1. С. 69–75.
14. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2014. № 2. С. 76–81.
15. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Физика. 2014. № 1. С. 35–44.
16. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т 18. № 13. С. 23–25.
17. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2019. Т. 62. № 1. С. 31–37.
18. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2015. № 4. С. 5–12.
19. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник НовГУ. Серия: Физико-математические науки. 2015. Т. 89. № 6. С. 48–51.
20. Русакова Н.П., Туровцев В. В., Орлов Ю.Д., Чернова Е.М., Котомкин А.В. // Вестник ТвГУ. Серия: Физика. 2014. № 3. С.3–13.
21. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2018. Т. 10. С. 368–373.
22. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник технологического университета. 2015. Т.18. №19. С. 19–21.
23. Русакова Н.П., Туровцев В. В., Орлов Ю.Д. // ЖСХ. 2015. Т. 56. № 1. С. 29–33. DOI: 10.1134/S0022476615010047
24. Туровцев В.В., Чернова Е.М., Орлов Ю.Д. // ЖСХ. 2015. Т.56. №2. С. 225–231.
25. Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Туровцев Р.В., Орлов Ю.Д. // ЖФХ. 2012. Т.86. №7. С. 1188–1193.
26. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Химическая физика. 2014. Т.33. №1. С. 3–9. DOI: 10.7868/S0207401X14010130

27. Patricia B. Quinonez, Antonio Vila, Ana M. Grana, Ricardo A. Mosquera. // Chemical Physics. 2003. № 287, P. 227–236.
28. Frisch M.J., Trucks G.W. et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
29. Turovtsev V.V., Orlov Yu.D., Kaplunov I.A. // Journal of Structural Chemistry. 2018. V. 59. №. 8. P. 1960–1966.
30. Todd A. Keith AIMAll (Version 11.09.18, Professional), 2010 (<http://aim.tkgristmill.com>).

## ELECTRON PARAMETERS OF 1,1,1,2,2 – PENTAFLUOROALKANES

**A.V. Kotomkin<sup>1,3</sup>, N.P. Ruskova<sup>2</sup>, V.V. Turovtsev<sup>3</sup>, Yu.D. Orlov<sup>1</sup>**

Tver State University

<sup>1</sup>*Department of General Physics*

<sup>2</sup>*Department of Physical Chemistry*

<sup>3</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 molecules of the 1,1 difluoroalkane series  $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$ , where  $1 \leq n \leq 7$ , was studied. Intramolecular interactions were considered. Series of electronegativity of the functional groups has been made.

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

*Об авторах:*

КОТОМКИН Алексей Викторович – ассистент, кафедра общей физики, ФГБОУ ВО Тверской государственной университет, [prospectpobedy@mail.ru](mailto:prospectpobedy@mail.ru)

РУСАКОВА Наталья Петровна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, ФГБОУ ВО Тверской государственной университет, [a002186@mail.ru](mailto:a002186@mail.ru)

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – доцент, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики, ФГБОУ ВО Тверской ГМУ Минздрава России, [turtsma@tversu.ru](mailto:turtsma@tversu.ru)

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич – профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой общей физики, ФГБОУ ВО Тверской государственной университет, [Yurij.Orlov@tversu.ru](mailto:Yurij.Orlov@tversu.ru).

Поступила в редакцию 9 июля 2019г.