

УДК: 530.145
DOI 10.26456/vtchem2021.2.10

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ 1,1,1,2 - ТЕТРАФТОРАЛКАНОВ

А.В. Котомкин^{1,2}, Н.П. Русакова¹, В.В. Туровцев², Ю.Д. Орлов¹

¹Тверской государственный университет, Тверь

²Тверской государственный медицинский университет, Тверь

Найдена равновесная структура молекул ряда тетрафторалканов вида $\text{CF}_3\text{-CFH-(CH}_2)_n\text{-CH}_3$, где $0 \leq n \leq 7$; в рамках QTAIM вычислены электронные параметры групп, рассмотрены внутримолекулярные взаимодействия, построена шкала электроотрицательностей групп.

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

В настоящее время существует множество моделей прогнозирования свойств соединений, основанных на корреляциях «строение-свойство». Повышение эффективности этих методов требует учета специфических внутримолекулярных взаимодействий, таких как индуктивный эффект. Индуктивный эффект – способность атома или группы атомов (R) в молекуле (M) влиять на распределение электронной плотности ($\rho(r)$) вдоль углеводородной цепи [1]. Существует непосредственная взаимосвязь между распределением $\rho(r)$ и свойствами соединения M [2-4]. Это зависимость между интегральными электронными параметрами R и 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 вносить неодинаковый вклад в свойства разных M . Признаком одинаковости вкладов $P(R)$ в общее $P(M)$ каждой M служит совпадение распределения $\rho_R(r)$. Это определяет суть и ограничения свойства «переносимости» R и $P(R)$.

Количественными мерами переносимости вклада $P(R)$ в общее свойство соединения могут служить такие характеристики $\rho_R(r)$, как заряд $q(R)$, энергия $E(R)$ и объем $V(R)$ [2-4]. Величины $q(R)$, $E(R)$ и $V(R)$ могут быть найдены в рамках «квантовой теории атомов в молекуле» QTAIM [3]. Описанный подход составляет основу теории методов прогнозирования свойств соединений, опирающихся на изучение распределения $\rho(r)$ [3-8]. Поэтому исследование электронного строения является одной из первостепенных задач феноменологического моделирования.

Качественное описание индуктивного эффекта фрагмента R базируется на понятии электроотрицательности χ [5]. Сравнение электроотрицательностей и построение шкал $\chi(R)$ проводится через сопоставления их парциальных зарядов $q(R)$. Ранее [6-25] в рамках *QTAIM* проводилось исследование индуктивного эффекта и построение шкалы $\chi(R)$ как для простых углеводородов, так и имеющих различные заместители, в том числе для молекул и радикалов фторалканов [9-20]. В работе [26] в рамках *QTAIM* методом HF/6-31++G**//HF/6-31G* выполнено исследование электронного строения молекул моно-, ди- и трифторалканов и проведены расчеты электронных параметров, в т.ч. заселенностей $N(\Omega)$, энергий $E(\Omega)$ и объемов $V(\Omega)$ отдельных атомов $\Omega = F, C, H$. Широкий диапазон использования фторуглеводородов и известные трудности реализации феноменологических моделей применительно к данному классу соединений [27-29] определяют актуальность детального исследования взаимосвязи их строения и свойств. Изучение электронного строения 1,1,1,2 - тетрафторалканов ранее не проводилось.

Цель работы – исследование индуктивного влияния фторсодержащего фрагмента на распределение $\rho(r)$ в молекулах гомологического ряда $CF_3-CF_n-(CH_2)_n-CH_3$, где $0 \leq n \leq 7$. Были рассчитаны электронные параметры функциональных групп исследуемых гомологов. Проведено сравнение этих параметров с таковыми в ранее изученных фторзамещенных алканах [10,13,14,19], что позволило выявить дальность распространения индуктивного эффекта, найти параметры переносимых, частично переносимых и уникальных групп, построить шкалу электроотрицательностей.

Равновесная геометрия и распределения $\rho(r)$ молекул ряда $CF_3-CF_n-(CH_2)_n-CH_3$, где $0 \leq n \leq 7$, найдены в программе GAUSSIAN 03 [30] методом DFT с использованием гибридного функционала B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd) 6d10f. Характеристики «топологических» атомов Ω - 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 программы AIMALL [31]. Заряды, энергии и объемы атомов 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 Å³. Величины $q(R)$, $E(R)$ и $V(R)$ молекул $CF_3-CF_n-(CH_2)_n-CH_3$ представлены в Таблицах 1-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значение $q(CH_2)$ становится равным заряду стандартной (невозмущенной) группы CH_2 при появлении между ней и

фторсодержащим фрагментом не менее чем 4 групп CH_2 . Таким образом, можно говорить об индуктивном влиянии $\text{CF}_3\text{-CFH-}$ вдоль углеводородной цепи на 4 ближайших группы CH_2 . Заряды структуры $\text{CF}_3\text{-CFH-}$ перестают изменяться при $n \geq 1$, то есть с появлением одной группы CH_2 и при этом составили $q(\text{CF}_3) = -0,150$ а.е. и $q(\text{CFH}) = 0,000$ а.е. (Таблица 1). Следовательно, их электроотрицательности соотносятся как: $\chi(\text{CFH}) < \chi(\text{CF}_3)$. Итоговая шкала электроотрицательностей для ряда имеет вид: $\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CFH}) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CF}_3)$.

Таблица 1
Заряды групп $q(R)$ ряда $\text{CF}_3\text{-CFH-(CH}_2)_n\text{-CH}_3$, где $0 \leq n \leq 7$, в а.е.

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CFH	CF_3
0	0,126								0,018	-0,145
1	0,045							0,102	0,001	-0,148
2	0,010	0,052						0,087	0,000	-0,149
3	0,000	0,026					0,037	0,086	0,000	-0,149
4	-0,006	0,022				0,011	0,036	0,087	0,000	-0,150
5	-0,009	0,018			0,007	0,010	0,037	0,086	0,000	-0,150
6	-0,011	0,017		0,004	0,006	0,011	0,037	0,086	0,000	-0,150
7	-0,012	0,016	0,003	0,003	0,007	0,011	0,036	0,086	0,000	-0,150

Абсолютное значение полной электронной энергии соединения (E_{total}) и его фрагментов зависит от используемого метода квантово-химического расчета и базиса, поэтому для качественного анализа берут относительные энергии ($\Delta E(R)$) 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). Значения $\Delta E(R)$ приведены в Таблице 2 (округление до 10 кДж/моль связано с погрешностью вириального отношения). Наибольшему индуктивному воздействию в $\text{CF}_3\text{-CFH-(CH}_2)_n\text{-CH}_3$ подвергаются первые две от атомов фтора и первая от CH_3 группы CH_2 . Отклонение $\Delta E(R)$ для других групп не выходит за рамки расчётной погрешности.

Таблица 2

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

<i>n</i>	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CFH	CF ₃
0	130								300	640
1	110							110	210	510
2	60	120						60	160	400
3	40	80					60	50	120	300
4	30	70				30	50	40	90	210
5	20	60			20	20	40	30	50	130
6	10	50		10	10	20	40	20	30	60
7	0	40	0	0	10	10	30	10	0	0

Влияние атомов фтора на углеводородную цепь приводит к перетеканию электронной плотности на фторсодержащий фрагмент. Это проявляется в значимом уменьшении объемов двух ближайших к нему групп CH₂ (Таблица 3) и небольшом уменьшении объемов третьей и четвертой CH₂ по сравнению со стандартной ($V(CH_2) = 23,5 \text{ \AA}^3$).

Таблица 3

Объем групп $V(R)$ ряда $CF_3-CFH-(CH_2)_n-CH_3$, где $0 \leq n \leq 7$, в Å^3

<i>n</i>	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CFH	CF ₃
0	31,2								28,9	49,3
1	32,3							22,3	28,7	49,3
2	32,8	23,1						22,2	28,7	49,3
3	32,9	23,5					23,0	22,2	28,7	49,3
4	33,0	23,6				23,4	23,0	22,2	28,7	49,3
5	33,0	23,6			23,4	23,4	23,0	22,2	28,7	49,3
6	33,0	23,6		23,5	23,4	23,4	23,0	22,2	28,7	49,3
7	33,1	23,6	23,5	23,5	23,4	23,4	23,0	22,2	28,7	49,3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление электронных параметров молекул ряда $CF_3-CFH-(CH_2)_n-CH_3$, где $0 \leq n \leq 7$, (Таблицы 1–3) позволило выделить переносимые группы, значения электронных параметров которых даны в Таблице 4.

Таблица 4

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

	CH ₃	CH ₂	CFH	CF ₃
Заряд, а.е.	-0,012	0,003	0,000	-0,150
Энергия, кДж/моль	-104690	-103120	-364110	-887870
Объем, Å^3	33,1	23,5	28,7	49,3

Сравнение влияния фрагмента $R = \text{CF}_3\text{-CFH}$ с воздействием концевых заместителей $R = \text{CH}_2\text{F}$ [10], CHF_2 [13], CF_3 [14], $\text{CF}_3\text{-CF}_2$ [19] на углеводородную цепь дано на Рисунке 1. Приведены зависимости $q(\text{CH}_2)$ в $R\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$ от их положения (k) относительно фторсодержащего фрагмента R (ближайшая к R группа CH_2 имеет $k = 1$, наиболее удаленная - $k = 7$). Видно, что $\text{CF}_3\text{-CFH}$ влияет на ближайшую CH_2 сильнее, чем CH_2F , CHF_2 , но уступает влиянию CF_3 и $\text{CF}_3\text{-CF}_2$.

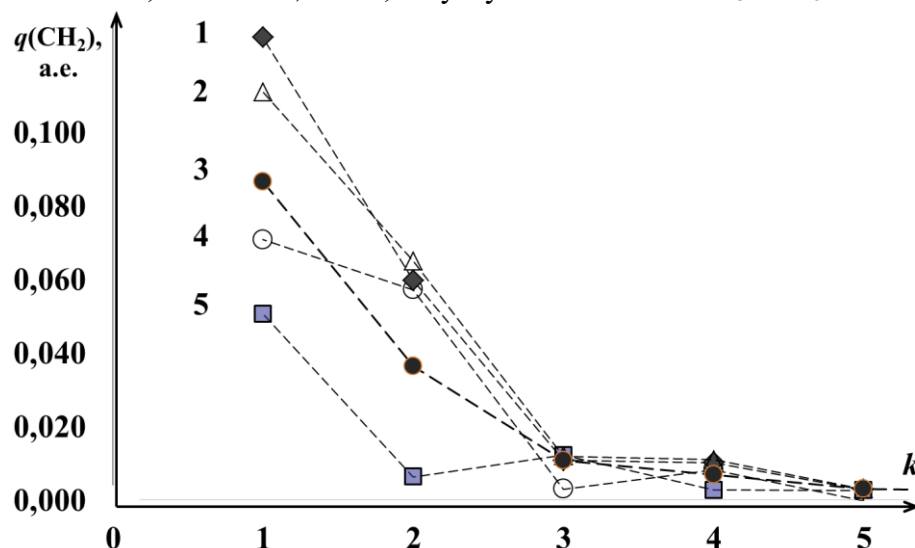


Рис. 1. Зависимость заряда группы CH_2 ($q(\text{CH}_2)$, в а.е.) от расположения групп (k) относительно концевых заместителей $R = \text{CF}_3$ (1), $\text{CF}_3\text{-CF}_2$ (2), $\text{CF}_3\text{-CFH}$ (3), CHF_2 (4), CH_2F (5) в соединениях $R\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$.

ВЫВОДЫ

Исследование электронных параметров гомологов ряда $\text{CF}_3\text{-CFH-(CH}_2)_n\text{-CH}_3$, где $0 \leq n \leq 7$, выявило индуктивное влияние фрагмента $\text{CF}_3\text{-CFH}$ на распределение электронной плотности четырех групп CH_2 . Выделен переносимый фрагмент $\text{CF}_3\text{-CFH-}$, определены 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 $\chi(R)$: $\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CFH}) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CF}_3)$.

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.: ГХИ, 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. 35–44.
13. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т 18. № 13. С. 23–25.
14. 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.
15. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2015. № 4. С. 5–12.
16. 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.
17. Русакова Н.П., Туровцев В. В., Орлов Ю.Д., Чернова Е.М., Котомкин А.В. // Вестник ТвГУ. Серия: Физика. 2014. № 3. С.3–13.
18. 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.
19. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2019. № 3. С. 7–13.
20. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. Т. 12. С. 438–445.
21. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник технологического университета. 2015. Т.18. №19. С. 19–21.
22. Русакова Н.П., Туровцев В. В., Орлов Ю.Д. // ЖСХ. 2015. Т. 56. № 1. С. 29–33. DOI: 10.1134/S0022476615010047
23. Туровцев В.В., Чернова Е.М., Орлов Ю.Д. // ЖСХ. 2015. Т.56. №2. С. 225–231.
24. Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Туровцев Р.В., Орлов Ю.Д. // ЖФХ. 2012. Т.86. №7. С. 1188–1193.
25. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Химическая физика. 2014. Т.33. №1. С. 3–9. DOI: 10.7868/S0207401X14010130
26. Patricia B. Quinonez, Antonio Vila, Ana M. Grana, Ricardo A. Mosquera. // Chemical Physics. 2003. № 287, p. 227–236.
27. Колесов В.П., Папина Т.С. // Успехи химии. 1983. Т. 52, № 5. С. 754–776.
28. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Корсунский Б.Л. // Известия Академии наук СССР. Серия химическая. 1984. № 7. С. 1550–1555.

29. Орлов Ю.Д., Зарипов Р.Х., Лебедев Ю.А. // Известия Академии наук. Серия химическая. 1998. №4. С. 643-646.
30. Frisch M.J., Trucks G.W. et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
31. Todd A. Keith AIMAll (Version 11.09.18, Professional), 2010 (<http://aim.tkgristmill.com>).

Об авторах:

КОТОМКИН Алексей Викторович – ассистент кафедры общей физики, Тверской государственной университет, ассистент кафедры физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной медицинской университет Минздрава России, e-mail: prospectpobedy@mail.ru

РУСАКОВА Наталья Петровна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, Тверской государственной университет, e-mail: a002186@mail.ru

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – доцент, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики, ФГБОУ ВО Тверской государственной медицинской университет Минздрава России, e-mail: turtsma@tversu.ru

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич – профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой общей физики, ФГБОУ ВО Тверской государственной университет, e-mail: Yurij.Orlov@tversu.ru

ELECTRON PARAMETERS OF 1,1,1,2 - TETRAFLUOROALKANES

A.V. Kotomkin^{1,2}, N.P. Rusakova¹, V.V. Turovtsev², Yu.D. Orlov¹

¹Tver State University, Tver

²Tver State Medical University, Tver

Within the «quantum theory of atoms in molecules» (QTAIM) the electron structure of molecules of the tetrafluoroalkane series $CF_3-CFH-(CH_2)_n-CH_3$, 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, fluorinealkanes.*