

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ФТОРАЛКАНОВ

Котомкин А.В., Н.П. Русакова, Ю.Д. Орлов, В.В. Туровцев

Актуальность исследования:

Актуальность работы:

Фторорганические соединения широко применяются в качестве основных негорючих хладагентов, термостойких и неокисляющихся смазочных масел, гидравлических жидкостей, новых материалов медицины – искусственных сосудов и клапанов сердца. Интермедиатами синтеза многих существующих и перспективных фторорганических соединений являются фторзамещенные алканы, что и послужило причиной их выбора в качестве объектов научной работы. Изучение свойств фторалканов, в первую очередь, это изучение их электронной структуры.

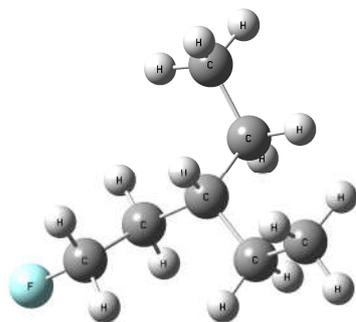


Рис 1. Молекула $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n)_2\text{-CH-(CH}_2)_n\text{CH}_2\text{F}$

Цель:

Целью работы является исследование электронного строения молекул $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n)_2\text{-CH-(CH}_2)_n\text{CH}_2\text{F}$, где $0 \leq n \leq 4$.

Методы исследования:

Равновесная геометрия (рис. 1) и распределение электронной плотности молекул были получены с помощью программы GAUSSIAN 03 методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) [1]. Заряды q , энергии E и объемы V «топологических» атомов были вычислены в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» QTAIM [2] с использованием программы AIMALL [3]. Исходя из полученной топологии распределения электронной плотности в изученных соединениях и «эффективных» атомов [2] были выделены «топологические» группы R: CH, CH₂, CH₃ и CH₂F. Интегральные электронные атомные характеристики q , E и V суммированы в параметры групп $q(R)$, $E(R)$ и $V(R)$. Погрешность расчёта зарядов составила не более 0,001 а.е. (1 а.е. заряда = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), энергий – не более 10 кДж/моль, объемов – не более 0,01 Å³.

Результаты:

Таблица 1: Заряды групп $q(R)$ молекул ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n)_2\text{-CH-(CH}_2)_n\text{CH}_2\text{F}$, где $0 \leq n \leq 4$, в а.е.

n	CH ₂ F	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH	CH ₂				
0	-0,088	-	-	-	-	0,082	-	-	-	-	-0,004
							-	-	-	-	0,010
1	-0,081	0,041	-	-	-	0,03	-	-	-	0,016	-0,010
							-	-	-	0,009	-0,010
2	-0,078	0,048	-0,003	-	-	0,041	-	-	-0,005	0,013	-0,011
							-	-	-0,007	0,015	-0,011
3	-0,078	0,051	0,003	0,001	-	0,03	-	-0,007	-0,002	0,016	-0,014
							-	-0,01	-0,001	0,016	-0,014
4	-0,078	0,051	0,006	0,009	-0,007	0,03	-0,007	-0,003	0,001	0,015	-0,014
							-0,009	-0,001	0,001	0,015	-0,014

Сравнение величин $q(R)$ позволило построить шкалу электроотрицательностей ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n)_2\text{-CH-(CH}_2)_n\text{CH}_2\text{F}$, где $0 \leq n \leq 4$:

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

Значение полной электронной энергии соединения и его фрагментов $E(R)$ зависит от используемых в квантовохимическом расчете метода и базиса, поэтому, в таблице 2 приведена относительная энергия $\Delta E(R)$. Её величина равна разности между полной электронной энергией группы и полной электронной энергией $E(R)$ переносимой или «стандартной» группы.

Таблица 2: Относительная энергия групп $E(R)$ молекул ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n)_2\text{-CH-(CH}_2)_n\text{CH}_2\text{F}$, где $0 \leq n \leq 4$, в кДж/моль

n	CH ₂ F	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH	CH ₂				
0	180	-	-	-	-	60	-	-	-	-	50
							-	-	-	-	50
1	100	20	-	-	-	40	-	-	-	80	30
							-	-	-	70	30
2	60	30	30	-	-	20	-	-	20	80	20
							-	-	10	80	20
3	20	40	50	20	-	10	-	10	30	80	10
							-	0	30	80	10
4	0	30	50	40	0	0	0	20	40	80	0
							0	30	30	80	0

Таблица 3: Объем групп $V(R)$ молекул ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n)_2\text{-CH-(CH}_2)_n\text{CH}_2\text{F}$, где $0 \leq n \leq 4$, в Å³

n	CH ₂ F	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH	CH ₂				
0	38,30					14,48	-	-	-	-	32,61
							-	-	-	-	32,31
1	38,35	22,45				14,44	-	-	-	22,90	32,62
							-	-	-	22,97	32,62
2	38,66	22,76	22,77			14,38	-	-	22,79	23,27	33,03
							-	-	22,80	23,25	33,03
3	38,67	23,11	23,08	22,73		14,40	-	22,80	23,14	23,61	33,07
							-	22,82	23,13	23,62	33,07
4	38,66	23,12	23,43	23,03	22,80	14,40	22,80	23,14	23,49	23,64	33,07
							22,82	23,12	23,48	23,63	33,07

В исследованных соединениях, начиная с $n = 3$ не происходит изменений $q(R)$ и $V(R)$ групп CH, CH₂ и CH₃ фрагмента $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n)_2\text{-CH-}$. Данное явление связано с отсутствием индуктивного и стерического эффектов группы CH₂F и прекращением пространственного влияния алкильных фрагментов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n)_2\text{-}$ и $\text{CH}_2\text{F(CH}_2)_n\text{-}$ друг на друга.

На основании анализа электронных характеристик ($q(R)$, $E(R)$ и $V(R)$) рассмотренных молекул гомологического ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n)_2\text{-CH-(CH}_2)_n\text{CH}_2\text{F}$, где $0 \leq n \leq 4$ были выделены переносимые групповые параметры (Табл. 4).

Таблица 4: Параметры переносимых групп молекул ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n)_2\text{-CH-(CH}_2)_n\text{CH}_2\text{F}$, где $0 \leq n \leq 4$

	CH	CH ₂	CH ₃	CH ₂ F
$q(R)$, а.е.	0,030	0,001	-0,010	-0,078
Энергия $E(R)$, кДж/моль	-101520	-103200	-104800	-366070
$V(R)$, Å ³	14,40	23,48	33,07	38,66

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. at all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP), Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
2. Бейдер Р, Атомы в молекулах: Квантовая теория, М.: Мир, 2001, 532 с.
3. AIMAll (Version 11.09.18. Professional), Todd A. Keith, 2010 (<http://aim.tkgristmill.com>)

Работа выполнена в рамках государственного задания № 4.6469.2017/8.9