Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК: 530.145

ЭЛЕКТРОННЫЕ ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРУПП ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ИЗОБУТАНА И НЕОПЕНТАНА

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

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170100, Тверь, ул. Желябова, 33

²ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет»

170100, Тверь, ул. Советская, 4

prospectpobedy@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.368

Аннотация: В рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QTAIM) найдена равновесная структура и изучено электронное строение молекул моно-, ди- и трифторзамещённых изобутана и неопентана вида $(CH_3)_2-CH-CH_{(3-n)}F_n$ и $(CH_3)_3-C-CH_{(3-n)}F_n$, где $1 \leq n \leq 3$. Рассмотрены внутримолекулярные взаимодействия.

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

1. Введение

Множество современных моделей расчета физико-химических свойств соединений основано на количественных корреляциях «строение-свойство». Важнейшей задачей этих методов является нахождение границ «переносимости» свойств атомных групп (R), составляющих молекулы (M). «Переносимость» выражается в равенстве вкладов $P(R)$ фрагмента R в полное экстенсивное свойство молекулы $P(M)$. Полученная таким образом схема отражает аддитивный подход к вычислению $P(M)$:

$$P(M) = \sum_{R \in M} P(R). \quad (1)$$

Согласно [1, 2] свойства соединения $P(M)$ обусловлены особенностями распределения его электронной плотности $\rho(r)$. Электронное строение фрагмента ($\rho_R(r)$) определяет вклад и величину $P(R)$ в полное свойство $P(M)$. Следовательно, интегральные характеристики $\rho_R(r)$ (функционалы), такие как заряд групп $q(R)$ и объем $V(R)$, могут использоваться в качестве дескрипторов переносимости соответствующих R . Одновременно QTAIM дает возможность увеличить надежность используемых моделей прогнозирования свойств соединений – скорректировать дескрипторы с учетом внутримолекулярных взаимодействий, таких как индуктивный и стерический эффекты [3]. Органические соединения фтора (в том числе фторалканы) в настоящее время применяются в качестве медицинских материалов, термостойких смазок, материалов, покрытий, хладагентов и т.д. [4]. Разнообразие использования этих веществ обусловлено их высокой химической и термической стабильностью, что является следствием

большой электроотрицательности фтора. Широкий диапазон использования фторуглеводородов и связанные с сильным индуктивным влиянием фтора [5] трудности реализации феноменологических моделей для данного класса соединений определяют актуальность детального исследования взаимосвязи строения этих молекул с их свойствами.

2. Постановка цели

Электронное строение изобутана и неопентана рассмотрено в работах [6, 7], индуктивный эффект фтора на углеводородную цепь в алканах представлен в [8, 9]. Однако влияние галогена на электронное строение разветвлённых алканов изучено недостаточно. В связи с вышеизложенным, целью работы стало изучение электронного строения и внутримолекулярных невалентных взаимодействий во фторзамещенных изобутана $(CH_3)_2-CH-CH_{(3-n)}F_n$ и неопентана $(CH_3)_3-C-CH_{(3-n)}F_n$, где $1 \leq n \leq 3$.

3. Результаты

Оптимизация геометрий $(CH_3)_2-CH-CH_{(3-n)}F_n$ и $(CH_3)_3-C-CH_{(3-n)}F_n$, где $1 \leq n \leq 3$, выполнена в программе GAUSSIAN 03 [10] методом функционала плотности с использованием алгоритма B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd)6d10f. Вычисление объёмов $V(\Omega)$ и зарядов $q(\Omega)$ «топологических атомов» Ω проводилось с помощью программы AIMALL [11] в рамках QTAIM [1] численным интегрированием. Параметры Ω суммировались в характеристики функциональных групп $R-q(R)$ и $V(R)$. Погрешность расчёта $q(R)$ составляла не более 0,001 а.е. (1 а.е. заряда = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), для $V(R)$ – не более $0,1 \text{ \AA}^3$.

Рис. 1. Молекулы: а – $(CH_3)_2-CH-CH_2F$, б – $(CH_3)_2-CH-CHF_2$, в – $(CH_3)_2-CH-CF_3$.

Значения $q(R)$ и $V(R)$ для молекул $CH(CH_3)_3$, $(CH_3)_2-CH-CH_2F$, $(CH_3)_2-CH-CHF_2$ и $(CH_3)_2-CH-CF_3$ (см. рис. 1) приведены в Таблице 1. Для

каждой структуры в силу симметрии обе группы CH_3 имеют одинаковые величины рассматриваемых свойств, поэтому в Таблице 1 для каждого соединения приведены значения только одной CH_3 . Замена одного из водородов метильной группы на фтор приводит к оттоку электронной плотности от CH_3 на атомы F . Данное явление характеризуется увеличением заряда CH_3 и уменьшением их объема. Электронные параметры группы CH в $(CH_3)_2-CH-CHF_2$ при этом почти не изменяются по сравнению с $CH(CH_3)_3$. В $(CH_3)_2-CH-CHF_2$ и $(CH_3)_2-CH-CF_3$ добавление второго и третьего фторов приводит, как и ожидалось, к значительному перетеканию электронной плотности на F с CH_3 и с CH .

Таблица 1. Электронные параметры фторзамещенных изобутана

Группы	$CH(CH_3)_3$		$(CH_3)_2-CH-CH_2F$			$(CH_3)_2-CH-CHF_2$			$(CH_3)_2-CH-CF_3$		
	CH_3	CH	CH_3	CH	CHF_2	CH_3	CH	CHF_2	CH_3	CH	CF_3
$q(R)$, а.е.	-0,024	0,072	0,008	0,073	-0,089	0,027	0,099	-0,156	0,054	0,118	-0,228
$V(R)$, Å ³	32,8	14,7	32,4	14,6	38,2	32,1	14,3	44,0	31,7	14,1	49,5

В молекулах $(CH_3)_2-C-CH_2F$, $(CH_3)_3-C-CHF_2$ и $(CH_3)_3-C-CF_3$ (см. рис. 2) параметры обеих групп $CH_3(1)$ одинаковы, но отличаются от $CH_3(2)$, поэтому в Таблице 2 отражены значения для одной $CH_3(1)$.

Рис. 2. Молекулы: а – $(CH_3)_3-C-CH_2F$, б – $(CH_3)_3-C-CHF_2$, в – $(CH_3)_3-C-CF_3$. Одной цифрой показаны метильные группы (CH_3) с одинаковым распределением электронной плотности.

Добавление фтора приводит к снижению $V(R)$ и увеличению $q(R)$, где $R=CH_3(1)$, $CH_3(2)$ и C . По сравнению с CH_3 в неопентане, в молекуле $(CH_3)_3-C-CH_2F$ параметры групп $CH_3(1)$ изменяются в большей степени, чем $CH_3(2)$. Однако в $(CH_3)_3-C-CHF_2$ наоборот, изменение электронных

характеристик группы $CH_3(2)$ относительно метильной группы в $C(CH_3)_4$ заметнее по сравнению с $CH_3(1)$. Полученное различие свойств метильных групп, судя по всему, обусловлено стерическим воздействием фторсодержащих групп. Наличие такого типа влияния фтора подтверждается совпадением параметров $CH_3(1)$ и $CH_3(2)$ в молекуле $(CH_3)_3-C-CF_3$. Изменения объема центрального углерода с добавлением фторов не превышают расчетной погрешности.

Таблица 2. Электронные параметры фторзамещенных неопентана

$(CH_3)_3-C-CH_2F$				
Группы	C	$CH_3(1)$	$CH_3(2)$	CH_2F
$q(R)$, а.е.	0,105	0,002	-0,013	-0,096
$V(R)$, Å ³	6,1	31,9	32,2	37,8
$(CH_3)_3-C-CHF_2$				
Группы	C	$CH_3(1)$	$CH_3(2)$	CHF_2
$q(R)$, а.е.	0,102	0,015	0,032	-0,163
$V(R)$, Å ³	6,1	31,7	31,4	43,4
$(CH_3)_3-C-CF_3$				
Группы	C	$CH_3(1)$	$CH_3(2)$	CF_3
$q(R)$, а.е.	0,111	0,042	0,042	-0,239
$V(R)$, Å ³	6,1	31,2	31,3	48,9
$C(CH_3)_4$				
Группы	C		CH_3	
$q(R)$, а.е.	0,114		-0,028	
$V(R)$, Å ³	6,2		32,4	

4. Выводы

В работе исследовано электронное строение молекул геометрий $(CH_3)_2-CH-CH_{(3-n)}F_n$ и $(CH_3)_3-C-CH_{(3-n)}F_n$, где $1 \leq n \leq 3$. Показано изменение зарядов и объемов групп необутана и изопропана при замене водородов на атомы фтора. Выявлен стерический эффект в $(CH_3)_3-C-CH_2F$ и $(CH_3)_3-C-CHF_2$.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект № 4.6469.2017/8.9).

Библиографический список:

1. **Бейдер, Р.** Атомы в молекулах: Квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
2. **Mezey, P.G.** Holographic electron density shape theorem and its role in drug design and toxicological risk assessment / P.G. Mezey // *Journal of Chemical Information and Modeling*. – 1999. – V. 39. – I. 2. – P. 224-230.
3. **Верещагин, А.Н.** Индуктивный эффект / А.Н. Верещагин. – М.: Наука. 1987. – 326 с.
4. **Беленький, Г.Г.** Синтез фторорганических соединений / Г.Г. Беленький, В.М. Власов, Г.Ф. Гребенщикова и др.; под ред. И.Л. Кнунянца, Г.Г. Якобсона. – М.: Химия, 1973. – 312 с.
5. **Орлов, Ю.Д.** Термохимия органических свободных радикалов / Ю.Д. Орлов, Ю.А. Лебедев, И.Ш. Сайфулин. – М.: Наука, 2001. – 304 с.
6. **Туровцев, В.В.** Квантово-механическое изучение индуктивного и стерического эффектов в изоалканах / В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // *Журнал физической химии*. – 2010. – Т. 84. – № 7. – С. 1296-1303.
7. **Туровцев, В.В.** Квантово-механическое изучение индуктивного и стерического эффектов на примере трет-бутилалканов / В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // *Журнал физической химии*. – 2010. – Т. 84. – № 6. – С. 1074-1080.
8. **Quinonez, P.B.** AIM study on the influence of fluorine atoms on the alkyl chain / P.B. Quinonez, A. Vila, A.M. Grana, R.A. Mosquera // *Chemical Physics*. – 2003. – V. 287. – I. 1-2. – P. 227-236.
9. **Котомкин, А.В.** Электронные параметры молекул ряда 1,1-дифторалканов / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2015. – Т. 18. – № 13. – С. 23-25.
10. **Frisch, M.J.** Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP) / M.J. Frisch, G.W. Canceucks, H.B. Schlegel, et al. – Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2007.
11. **Keith, T.A.** AIMAll (Version 11.09.18, Professional). – Режим доступа: [www.url: http://aim.tkgristmill.com](http://aim.tkgristmill.com). – 11.09.2018.

References:

1. **Bader, R.** Atomy v molekulah: Kvantovaya teoriya / R. Bader. – M.: Mir, 2001. – 532 p.
2. **Mezey, P.G.** Holographic electron density shape theorem and its role in drug design and toxicological risk assessment / P.G. Mezey // *Journal of Chemical Information and Modeling*. – 1999. – V. 39. – I. 2. – P. 224-230.
3. **Vereshchagin, A.N.** Induktivnyj effekt / A.N. Vereshchagin. – M.: Nauka. 1987. – 326 p.
4. **Belen'kij, G.G.** Sintez fluororganicheskikh soedinenij / G.G. Belen'kij, V.M. Vlasov, G.F. Grebenshchikova i dr.; pod red. I.L. Knunyanca, G.G. Yakobsona. – M.: Himiya, 1973. – 312 p.
5. **Orlov, Yu.D.** Termohimiya organicheskikh svobodnyh radikalov / Yu.D. Orlov, Yu.A. Lebedev, I.Sh. Sajfulin. – M.: Nauka, 2001. – 304 p.
6. **Turovtsev, V.V.** Kvantovo-mekhanicheskoe izuchenie induktivnogo i stericheskogo effektivov v izoalkanah / V.V. Turovtsev, Yu.D. Orlov // *Zhurnal fizicheskoy himii*. – 2010. – V. 84. – no. 7. – P. 1296-1303.
7. **Turovtsev, V.V.** Kvantovo-mekhanicheskoe izuchenie induktivnogo i stericheskogo effektivov na primere tret-butylalkanov / V.V. Turovtsev, Yu.D. Orlov // *Zhurnal fizicheskoy himii*. – 2010. – V. 84. – no. 6. – P. 1074-1080.

8. **Quinonez, P.B.** AIM study on the influence of fluorine atoms on the alkyl chain / P.B. Quinonez, A. Vila, A.M. Grana, R.A. Mosquera // Chemical Physics. – 2003. – V. 287. – I. 1-2. – P. 227-236.
9. **Kotomkin, A.V.** Elektronnyye parametry molekul ryada 1,1 diftoralkanov / A.V. Kotomkin, N.P. Rusakova, V.V. Turovtsev, Yu.D. Orlov // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. – 2015. – V. 18. – no. 13. – P. 23-25.
10. **Frisch, M.J.** Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP) / M.J. Frisch, G.W. Canceucks, H.B. Schlegel, et al. – Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2007.
11. **Keith, T.A.** AIMAll (Version 11.09.18, Professional). – Режим доступа: [www.url: http://aim.tkgristmill.com](http://aim.tkgristmill.com). – 11.09.2018.

ELECTRONIC INTEGRAL CHARACTERISTICS OF GROUPS IN THE FLUORO-SUBSTITUTED OF ISOBUTAN AND NEOPENTAN

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

¹Tver State University

²Tver State Medical University

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.368

Abstract: Within a «quantum theory of atoms in molecules» (QTAIM) the equilibrium geometry and the electron structure of fluoro-substituted molecules $(CH_3)_2-CH-CH_{(3-n)}F_n$ and $(CH_3)_3-C-CH_{(3-n)}F_n$, where $1 \leq n \leq 3$, were studied. Intramolecular interactions also discussed.

Keywords: branched fluorinealkanes, electronegativity, quantum theory of atoms in molecules, electron charge density, steric effect.

Котомкин Алексей Викторович – аспирант, ассистент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Русакова Наталья Петровна – к.х.н., доцент кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Туровцев Владимир Владимирович – д.ф.-м.н., доцент, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет Росздрава РФ»

Орлов Юрий Димитриевич – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Alexei V. Kotomkin – graduate student, assistant of the General Physics Department, Tver State University

Natalya P. Rusakova – Ph. D., Docent of the General Physics Department, Tver State University

Vladimir V. Turovtsev – Dr. Sc., docent, Head of the Department of Physics, Mathematics and Medical Informatics, Tver State Medical University

Yury D. Orlov – Dr. Sc., Professor, Head of the General Physics Department, Tver State University