

**ЭЛЕКТРОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ 1,1,1-ТРИФТОРАЛКАНОВ****А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов**

Алексей Викторович Котомкин \*, Юрий Дмитриевич Орлов

Кафедра общей физики, Тверской государственный университет, ул. Желябова, 33, Тверь, Российская Федерация, 170100

E-mail: prospectpobedy@mail.ru\*, kotomkin.AV@tversu.ru \*, Yuriy.Orlov@tversu.ru

Наталья Петровна Русакова

Кафедра физической химии, Тверской государственный университет, ул. Желябова, 33, Тверь, Российская Федерация, 170100

E-mail: a002186@mail.ru

Владимир Владимирович Туровцев,

Кафедра физики, математики и медицинской информатики, Тверской государственный медицинский университет, ул. Советская, 4, Тверь, Российская Федерация, 170100

E-mail: turtsma@tversu.ru

*На основании квантово-химических расчетов рассмотрены свойства групп гомологического ряда молекул третичных фторзамещенных углеводородов  $C_nH_{2n+1}-CF_3$  ( $n \leq 9$ ), полученные из распределения их электронной плотности. Проведена оптимизация геометрии десяти исследуемых структур, определены поверхности нулевого потока градиента электронной плотности и найдены бассейны атомных групп и атомов фтора. Для молекул трифторалканов получены и проанализированы групповые электронные интегральные характеристики: заряд  $q(R)$ , энергия  $E(R)$  и объем  $V(R)$ . Выявлена связь между длиной углеводородной цепи и переносимостью свойств выбранных групп  $CF_3$ ,  $CH_3$ ,  $CH_2$ , что нашло отражение в их переносимых параметрах. Построена качественная шкала групповых электроотрицательностей изучаемого ряда и рассмотрен индуктивный эффект (I-эффект) фторсодержащего концевго фрагмента. Выявлено затухание I-эффекта в  $C_nH_{2n+1}-CF_3$  ( $n \geq 6$ ) на молекулярных фрагментах  $CF_3-(CH_2)_4$  и  $CH_3-CH_2$ , в связи с чем, начиная с  $n > 6$ , отмечено появление «стандартной» группы  $CH_2$ . Описан выбор «стандартного» («переносимого») значения полной электронной энергии групп  $E(R)$  и вычисление относительной групповой энергии  $\Delta E(R)$ . Показано вызванное перетеканием электронной плотности уменьшение объемов двух групп  $CH_2$ , расположенных рядом с  $CF_3$ . Проведен сравнительный анализ зарядов всех выделенных в  $C_nH_{2n+1}-CF_3$  ( $n \leq 9$ ) групп с соответствующими  $q(R)$  в монофторзамещенных алканах, монофторалкильных радикалах, дифторзамещенных алканах, дифторалкильных радикалах. Данные по сравнению зарядовых характеристик идентичных групп и фторсодержащего фрагмента нонильных замещенных фтора и их радикалов изображены в виде графической зависимости, рассмотрение которой дает представление о затухании индуктивного эффекта от  $CF_3$ .*

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

## ELECTRON PARAMETERS OF 1,1,1 – TRIFLUOROALKANES

A.V. Kotomkin, N.P. Ruskova, V.V. Turovtsev, Yu.D. Orlov

Alexey V. Kotomkin\*, Yuriy D. Orlov

Department of General Physics, Tver State University, Zhelyabova st., 33, Tver, 170100, Russia  
E-mail: prospectpobedy@mail.ru\*, kotomkin.AV@tversu.ru\*, Yuriy.Orlov@tversu.ru

Natalia P. Ruskova

Department of Physical Chemistry, Tver State University, Zhelyabova st., 33, Tver, 170100, Russia  
E-mail: a002186@mail.ru

Vladimir V. Turovtsev

Department of Physics, Mathematics and Medical Informatics, Tver State Medical University, Sovetskaya st., 4, Tver, 170100, Russia  
E-mail: turtsma@tversu.ru

*On the basis of quantum-chemical calculations the properties of trifluoro-substituted hydrocarbon molecules  $C_nH_{2n+1}CF_3$  ( $n \leq 9$ ) received from their electron density distribution were considered. The geometry optimization of ten structures was carried out. The surfaces of zero flow electron charge density gradient were specified, and the basins of atomic groups and fluorine atoms were found. The electron integral parameters (charges  $q(R)$ , energies  $E(R)$  and volumes  $V(R)$ ) of atomic groups in trifluoroalkane molecules were calculated and analyzed. The relationship between the length of the hydrocarbon chains and the transferability of the properties of the selected groups ( $CF_3$ ,  $CH_3$ ,  $CH_2$ ) was revealed, that is reflected in their transferable parameters. For the studied homologous series the qualitative group electronegativity scale was made up and inductive effect ( $I$  - effect) of fluorine containing group was considered. The attenuation of  $I$  – effect in  $C_nH_{2n+1}CF_3$  ( $n \geq 6$ ) within molecular fragments  $CF_3-(CH_2)_4$  and  $CH_3-CH_2$  was identified. In this regard, the appearance of the «unperturbed»  $CH_2$  group was registered at  $n > 6$ . The «standard» (or «transferable») value of the total group energy  $E(R)$  was introduced and computing of the relative group energy  $\Delta E(R)$  was described. It was shown, that the reduction of the volumes of the nearest  $CH_2$  to the  $CF_3$  was caused by the electron density redistribution. The comparative analysis of the group charges  $q(R)$  in  $C_nH_{2n+1}CF_3$  ( $n \leq 9$ ) with corresponding  $q(R)$  in monofluorine alkanes, monofluorine alkane radicals, difluorine alkanes and difluorine alkane radicals was performed. The comparison of the charges of relevant groups and fluorine-containing fragments of the fluoro-substituted nonane and their radicals was presented as graphic dependence, which provides an understanding of the attenuation of  $I$  – effect from  $CF_3$ .*

**Key words:** inductive effect, electronegativity, quantum theory of atoms in molecules, electron charge density, effective charge, trifluoroalkanes

### Для цитирования:

Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Электронные параметры 1,1,1-трифторалканов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 1. С. 31–37

### For citation:

Kotomkin A.V., Ruskova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. Electron parameters of 1,1,1 – trifluoroalkanes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 1. P. 31–37

## ВВЕДЕНИЕ

Из множества существующих в настоящее время моделей прогнозирования свойств соединений, описываемых количественными корреляциями «строение-свойство», наиболее эффективными являются те, которые учитывают специфические внутримолекулярные взаимодействия, такие как

индуктивный эффект (ИЭ). ИЭ подразумевает способность атома или группы атомов ( $R$ ) в молекуле ( $M$ ) влиять на распределение электронной плотности ( $\rho(r)$ ) внутри  $M$  [1]. Существует непосредственная взаимосвязь между распределением  $\rho(r)$  и свойствами соединения  $M$  [2-3], и отсюда, между интегральными электронными параметра-

ми атомной группировки  $R$  и ее вкладом  $P(R)$  в полное экстенсивное свойство  $P(M)$ , что выражается в аддитивности  $P(M)$ :

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

Одинаковые по геометрической структуре  $R$  могут входить в разные  $M$ . Если для этих  $R$  распределения электронной плотности  $\rho_R(r)$  совпадают, то вклады фрагментов  $P(R)$  в общее свойство  $P(M)$  каждой  $M$  одинаковы. Это определяет суть и ограничения свойства «переносимости»  $R$  и  $P(R)$ .

Согласно [2-3] электронные характеристики  $\rho_R(r)$  (функционалы), такие как заряд  $q(R)$ , энергия  $E(R)$  и объем  $V(R)$ , определяют вклад  $P(R)$  в общее свойство соединения. Сопоставление парциальных зарядов  $q(R)$  различных групп  $R$  позволяет проследить их влияние на окружение, т.е. ИЭ, и сравнивать их электроотрицательности  $\chi(R)$ . Указанные характеристики однозначно рассчитываются в рамках «квантовой теории атомов в молекуле» QTAIM [2]. Таким образом, 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 электронной плотности [2-7]. Поэтому исследование электронного строения  $\rho_R(r)$  является одной из центральных задач феноменологического моделирования.

Качественное описание ИЭ фрагмента  $R$  базируется на понятии электроотрицательности  $\chi$  [4]. Сравнение электроотрицательностей функциональных групп удобнее проводить посредством сопоставления парциальных зарядов  $q(R)$ . Массовые сравнения  $q(R)$  позволяют строить шкалы электроотрицательностей  $\chi(R)$ . Ранее [5-21] в рамках QTAIM было проведено исследование ИЭ и построение шкалы  $\chi(R)$  как для простых углеводородов, так и для имеющих различные заместители, в том числе для моно- и дифторалканов и их радикалов [9-16]. Широкий диапазон использования фторуглеводородов и известные трудности реализации феноменологических моделей применительно к данному классу соединений [22] определяют актуальность детального исследования взаимосвязи их строения и свойств. В работе [23] в рамках QTAIM методом HF/6-31++G\*\*//HF/6-31G\* выполнено исследование электронного строения молекул 1,1,1-трифторалканов и расчеты электронных параметров, в т.ч. заселенностей  $N(A)$ , энергий

$E(A)$  и объемов  $V(A)$  отдельных атомов  $A = F, C, H$ . Эти значения, однако, были представлены не для всех членов гомологического ряда. Построение шкалы электроотрицательностей также не проводилось.

Целью данной работы являлось продолжение изучения индуктивного влияния F-заместителей на электронное строение молекул гомологического ряда  $CF_3-(CH_2)_n-H$ , где  $0 \leq n \leq 9$ . Были рассчитаны электронные параметры функциональных групп этих молекул. Проведено сопоставление влияния группы  $CF_3$  с ранее изученными фторсодержащими концевыми заместителями [9, 10, 12, 14]. Это позволило выявить дальность распространения индуктивного эффекта, найти параметры переносимых, частично переносимых и уникальных групп, построить шкалу электроотрицательностей.

#### ДЕТАЛИ ВЫПОЛНЕННЫХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Равновесная геометрия и распределение электронной плотности 1,1,1-трифторгептана (рис. 1) и других молекул ряда  $CF_3-(CH_2)_n-H$ , где  $0 \leq n \leq 9$ , были получены с помощью программы GAUSSIAN 03 [24] методом DFT с использованием гибридного функционала B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd) 6d 10f. Использование данного метода для расчета равновесных состояний соединений обосновано в работе [25]. Заряды  $q(\Omega)$ , энергии  $E(\Omega)$  и объемы  $V(\Omega)$  «топологических» атомов ( $\Omega$ ) были вычислены в рамках QTAIM [2] численным интегрированием по атомным бассейнам в пределах межатомных поверхностей и изоповерхностей электронной плотности 0,001 а.е. с использованием программы AIMALL [26]. Электронные параметры атомов  $\Omega$  были суммированы в параметры функциональных групп  $R - q(R), E(R)$  и  $V(R)$ . Погрешность расчета парциальных зарядов  $q(R)$  составила не более 0,001 а.е. (1 а.е. заряда =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл), энергий  $E(R)$  – не более 10 кДж/моль или не более 0,001 а.е., объемов  $V(R)$  не более  $0,1 \text{ \AA}^3$ . Величины  $q(R), E(R)$  и  $V(R)$  молекул  $CF_3-(CH_2)_n-H$  представлены в табл. 1-3. В табл. 4 представлены параметры для переносимых групп (переносимой является группа, свойства которой не изменяются (изменяются в пределах расчетной погрешности) с увеличением цепи [2]).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры H, выделяемого только в молекуле  $CF_3H$ , представлены в табл. 1-3 отдельно в верхней строке.

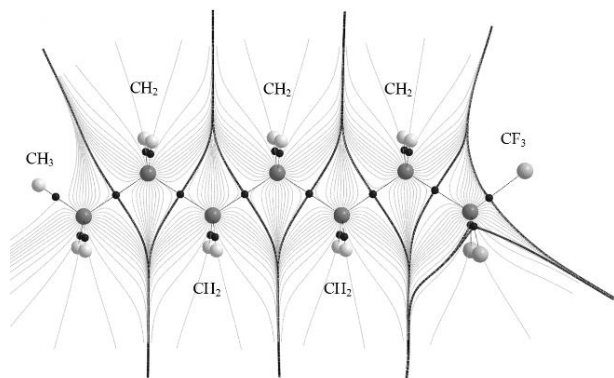


Рис. 1. Молекулярный граф и векторное поле градиента электронной плотности молекулы 1,1,1-трифторгептана. Указаны критические точки связывающих путей и межатомные поверхности групп CH<sub>2</sub>, F, CH<sub>3</sub>, C  
 Fig. 1. The molecular graph and vector field of electron density gradient of 1,1,1-trifluoroheptane. The critical points of the bond paths and interatomic surfaces of CH<sub>2</sub>, F, CH<sub>3</sub>, C groups have been given

Согласно данным табл. 1, «переносимая» группа CF<sub>3</sub> наблюдается в молекулах CF<sub>3</sub>-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>,

начиная с  $n \geq 4$ , ( $q(\text{CF}_3) = -0,215$  а.е.), и ее изменения при различных  $n \geq 4$  происходят в пределах расчётной погрешности. Начиная с CF<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>, в гомологах ряда появляется «стандартная» группа CH<sub>2</sub> [2]. Это позволяет говорить о распространении ИЭ от CF<sub>3</sub> на четыре группы CH<sub>2</sub> вдоль углеводородной цепи.

Индивидуальная шкала электроотрицательности  $\chi(R)$  для каждой молекулы изученного ряда была построена, исходя из сравнения их  $q(R)$  (табл. 1). Например, для 1,1,1-трифторэтана (CF<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>, строка таблицы с  $n = 2$ ) заряды групп составляют:  $q(\text{CF}_3) = -0,191$  а.е. и  $q(\text{CH}_3) = 0,193$  а.е., т.е. соотношение между зарядами есть:  $q(\text{CF}_3) < q(\text{CH}_3)$ , в таком случае на шкале  $\chi(R)$  группы CF<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> располагаются в следующем порядке:  $\chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CF}_3)$ . И итоговая шкала электроотрицательности для ряда CF<sub>3</sub>-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, где  $0 \leq n \leq 9$ , принимает вид:  $\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CF}_3)$ .

Таблица 1

Заряды групп  $q(R)$  ряда CF<sub>3</sub>-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, где  $0 \leq n \leq 9$ , в а.е.  
 Table 1. Group charges  $q(R)$  of series CF<sub>3</sub>-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, where  $0 \leq n \leq 9$ , in a.u.

n	Группы									
	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>	CH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
0	$q(\text{H}) = 0,082$ а.е.									
1	0,193									-0,191
2	0,071								0,142	-0,212
3	0,014							0,075	0,126	-0,214
4	0,004	0,027						0,060	0,126	-0,215
5	-0,005	0,025					0,012	0,058	0,126	-0,215
6	-0,008	0,018				0,010	0,011	0,059	0,126	-0,215
7	-0,011	0,018			0,003	0,008	0,011	0,059	0,126	-0,216
8	-0,012	0,016		0,003	0,003	0,010	0,011	0,060	0,126	-0,216
9	-0,013	0,016	0,002	0,003	0,003	0,010	0,011	0,060	0,126	-0,216

Таблица 2

Относительная энергия групп  $\Delta E(R)$  ряда CF<sub>3</sub>-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, где  $0 \leq n \leq 9$ , в кДж/моль  
 Table 2. Relative group energies  $\Delta E(R)$  of series CF<sub>3</sub>-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, where  $0 \leq n \leq 9$ , kJ/mol

n	Группы									
	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>	CH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
0	$E(\text{H}) = -1610$ кДж/моль									
1	170									890
2	150								140	670
3	80							150	70	530
4	60	100						90	60	400
5	40	80					40	80	50	300
6	30	70				30	40	70	40	210
7	20	60			20	20	30	60	30	130
8	10	50		10	10	20	20	50	20	60
9	0	40	0	0	0	10	10	50	20	0

Значения полной электронной энергии ( $E_{total}$ ) молекул  $CF_3-C_nH_{2n+1}$  и их фрагментов зависят от выбранного базиса и метода квантово-химического расчета, поэтому в табл. 2 отражены относительные (разностные) энергии групп ( $\Delta E(R)$ ).  $\Delta E(R)$  – это величина, на которую отличается энергия групп в изученном заместителе от «переносимого» или «стандартного» значения  $E(R)$  (в данном случае «стандартным» является значение соответствующего параметра невозмущенной группы в старшем гомологе). Таким образом, «стандартная» энергия  $CH_2$  составляет -103140 кДж/моль, у  $CH_3$  она равна -104712 кДж/моль, для  $CF_3$  получено -888060 кДж/моль (округление до 10 кДж/моль связано с погрешностью вириального отношения). Сравнение  $E(CH_2)$  (табл. 2) для  $CF_3-C_nH_{2n+1}$ , где  $4 \leq n$ , показало сильное индуктивное воздействие фтора на вторую от  $CF_3$  группу  $CH_2$ , отклонение же  $\Delta E(CH_2)$  на первой, третьей и четвертой группах не превышает расчетной погрешности.

Возмущение фторами углеводородной цепи (табл. 3) приводит к «перетеканию» на  $CF_3$  электронной плотности и уменьшению объемов  $CH_2$  (у первой  $V(CH_2) = 22,3 \text{ \AA}^3$  и у второй  $V(CH_2) = 22,6 \text{ \AA}^3$ , объем «стандартного» метилена примерно  $23,4 \text{ \AA}^3$ ). Таким образом, электронная плотность данных групп занимает в пространстве значительно меньший объем, чем стандартная  $CH_2$  (табл. 3).

Таблица 3

Объем групп  $V(R)$  ряда  $CF_3-C_nH_{2n+1}$ , где  $0 \leq n \leq 9$ , в  $\text{Å}^3$   
 Table 3. Group volumes  $V(R)$  of series  $CF_3-C_nH_{2n+1}$ , where  $0 \leq n \leq 9$ ,  $\text{Å}^3$

n	Группы									
	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>	CH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
0	$V(H) = 6,5 \text{ \AA}^3$									
1	31,1	-	-	-	-	-	-	-	-	50,3
2	31,9	-	-	-	-	-	-	-	22,4	50,0
3	32,8	-	-	-	-	-	-	22,8	22,3	50,0
4	32,9	-	-	-	-	-	23,5	22,6	22,3	50,0
5	33,0	23,5	-	-	-	-	23,4	22,7	22,3	50,0
6	33,0	23,6	-	-	-	23,4	23,4	22,6	22,3	50,0
7	33,0	23,6	-	-	23,5	23,5	23,4	22,6	22,3	50,0
8	33,0	23,6	-	23,5	23,5	23,4	23,4	22,6	22,3	50,0
9	33,1	23,6	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	22,6	22,3	50,0

Сравнение электронных параметров молекул ряда  $CF_3-(CH_2)_n-H$ , где  $0 \leq n \leq 9$  (табл. 1-3) позволило выделить  $q(R)$ ,  $E(R)$ ,  $V(R)$  переносимых групп с учетом погрешности (табл. 4).

Проведено сравнение электронных параметров молекул ряда  $CF_3-(CH_2)_n-H$  с параметрами ранее изученных фторсодержащих молекул и радикалов [9, 10, 12, 14]. На рис. 2 представлены

сравнительные графики зависимостей зарядов групп  $CH_2$  в соединениях  $R-(CH_2)_7-CH_3$ , где  $R = CH_2F, CHF_2, CF_3, C^*HF, C^*F_2$ , в зависимости от их положения ( $k$ ) относительно концевого заместителя ( $k = 1$  соответствует самой приближенной к  $R$  группе  $CH_2$ ,  $k = 7$  – наиболее удаленной). Наибольшее индуктивное влияние концевые заместители оказывают на первые две группы  $CH_2$  (с  $k = 1,2$ ), на  $CH_2$  с  $k > 4$  индуктивное воздействие не отмечено. Сравнение величин  $q(CH_2)$  показывает, что  $CF_3$  оказывает наибольший индуктивный эффект на углеводородную цепь среди рассматриваемых заместителей  $R$ .

Таблица 4

Параметры переносимых групп ряда  $CF_3-C_nH_{2n+1}$ , где  $0 \leq n \leq 9$

Table 4. Parameters of transferable groups of series  $CF_3-C_nH_{2n+1}$ , where  $0 \leq n \leq 9$

Параметр	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
Заряд $q(R)$ , а.е.	-0,013	0,002	-0,216
Полная энергия $-E(R)$ , а.е.	-39,883	-39,283	-338,245
Объем $V(R)$ , $\text{Å}^3$	33,1	23,4	50,0

Замена одного из фторов в  $CF_3-(CH_2)_n-CH_3$  на свободную валентность ( $R = C^*F_2$ ) приводит к уменьшению влияния  $R$  на первую и вторую группы  $CH_2$  (рис. 2).

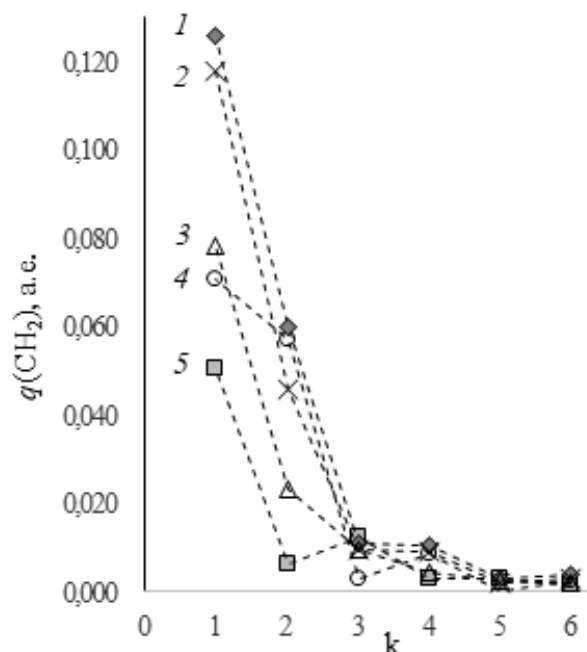


Рис. 2. Зависимость заряда группы ( $q(CH_2)$ , в а.е.) от расположения групп ( $k$ ) относительно концевого заместителя  $R = CF_3(1), C^*F_2(2), C^*HF(3), CHF_2(4), CH_2F(5)$  в соединениях  $R-(CH_2)_7-CH_3$

Fig. 2. The relationship between the group charges ( $q(CH_2)$ , in a.u.) and the position of the group ( $k$ ) from end group  $R = CF_3(1), C^*F_2(2), C^*HF(3), CHF_2(4), CH_2F(5)$  in connections  $R-(CH_2)_7-CH_3$

Это явление выражается в снижении их  $q(\text{CH}_2)$  на 0,008 а.е. и 0,014 а.е. соответственно. Заряды на  $\text{CH}_2$  с  $k \geq 3$  для  $R\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$ , где  $R = \text{C}^*\text{F}_2$  и  $\text{CF}_3$ , совпадают. Похожее изменение на  $q(\text{CH}_2)$  наблюдается в  $\text{CHF}_2\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$  (рис. 2): заряд на первой от  $\text{CHF}_2$  группе  $\text{CH}_2$  значительно меньше, чем при  $R = \text{CF}_3$  ( $q(\text{CH}_2) = 0,071$  а.е.), в то время как влияние на вторую группу почти одинаково ( $q(\text{CH}_2) = 0,057$  а.е. в  $\text{CHF}_2\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$  и  $q(\text{CH}_2) = 0,059$  а.е. (табл. 1)). В  $\text{CHF}_2\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$  на третьей группе  $\text{CH}_2$  отмечено понижение заряда по сравнению с четвертой группой (если  $k = 3$ , то  $q = 0,003$  а.е., при  $k = 4 - q = 0,008$  а.е.). Подобный эффект так же присутствует на второй группе от  $R = \text{CH}_2\text{F}$  (рис. 2). Это явление нельзя отнести к действию вдоль углеводородной цепи, судя по всему, оно является проявлением стерического эффекта.

#### ВЫВОДЫ

Проведенное изучение электронного строения молекул ряда  $\text{CF}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-H}$ , где  $0 \leq n \leq 9$ , показало, что индуктивное влияние  $\text{CF}_3$  исходя из

$q(\text{CH}_2)$  распространяется на четыре группы  $\text{CH}_2$ , а для  $E(\text{CH}_2)$  и  $V(\text{CH}_2)$  – на две группы  $\text{CH}_2$  углеводородной цепи трифторалканов. На этом основании определены переносимые группы  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и их электронные параметры, что важно для фрагментации рассмотренных соединений и корректного поиска количественных корреляций «строение-свойство» в рамках аддитивно-групповой модели. Построена качественная шкала  $\chi(R)$  для гомологического ряда трифторалканов:  $\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{CF}_3)$ .

Статья выполнена в рамках выполнения научно-исследовательской работы «Разработка программного комплекса для расчета термодинамических свойств органических соединений» по договору с Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере №9498ГУ/2015 от 28.12.2015.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 4.6469.2017/8.9.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Верещагин А.Н.** Индуктивный эффект. М.: Наука. 1987. 326 с.
2. **Бейдер Р.** Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 532 с.
3. **Mezey P.G.** An Introduction to Molecular Shape and Topology. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1999. V. 39. P. 224.
4. **Полинг Л.** Природа химической связи. М.: ГХИ. 1947. 440 с.
5. **Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А.** Индуктивный эффект радикального центра и переносимость свойств функциональных групп в n-алкильных радикалах. *ЖФХ.* 2009. Т. 83. № 2. С. 313-321.
6. **Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Квантово-механическое изучение индуктивного и стерического эффектов на примере трет-бутилалканов. *ЖФХ.* 2010. Т. 84. № 6. С. 1074-1080.
7. **Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Квантово-механическое изучение индуктивного и стерического эффектов в изоалканах. *ЖФХ.* 2010. Т. 84. № 7. С. 1296-1303.
8. **Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Сравнение электроотрицательностей групп некоторых органических и неорганических молекул. *ЖЛХ.* 2011. Т. 84(9). С. 1578-1580.
9. **Русакова Н.П., Котомкин А.В., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Квантовохимическое изучение электронных эффектов в молекулах фторалканов. *Вестн. ТвГУ. Сер.: Химия.* 2014. № 1. С. 69-75.
10. **Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Исследование электронных параметров и электроотрицательностей групп радикалов монофторалканов  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-C}^*\text{HF}$ . *Вестн. ТвГУ. Сер.: Химия.* 2014. № 2. С. 76-81.
11. **Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Исследование электронных параметров и электроотрицательностей групп радикалов монофторалкильных радикалов  $\text{C}^*\text{H}_2\text{-(CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{F}$ . *Вестн. ТвГУ. Сер.: Физика.* 2014. № 1. С. 35-44.
12. **Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Электронные параметры молекул ряда 1,1 дифторалканов. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2015. Т. 18. № 13. С. 23-25.

#### REFERENCES

1. **Vereshagin A.N.** Inductive effect. M.: Nauka. 1987. 326 p. (in Russian).
2. **Bader R.** Atoms in molecules: a quantum theory. M.: Mir. 2001. 532 p. (in Russian).
3. **Mezey P.G.** An Introduction to Molecular Shape and Topology. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1999. V. 39. P. 224.
4. **Pauling L.** The nature of the chemical bond. M.: GHI. 1947. 440 p. (in Russian).
5. **Turovtsev V.V., Orlov Yu.D., Lebedev Yu.A.** The inductive effect of a radical center and transferability of the properties of functional groups in n-alkyl radicals. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 83. N 2. P. 245-253. DOI: 10.1134/S0036024409020174.
6. **Turovtsev V.V., Orlov Yu.D.** A quantum-mechanical study of the inductive and steric effects for the example of tert-butylalkanes. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 84. N 6. P. 965-970. DOI: 10.1134/S0036024410060142.
7. **Turovtsev V.V., Orlov Yu.D.** A quantum-mechanical study of inductive and steric effects in isoalkanes. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 84. N 7. P. 1174-1181. DOI: 10.1134/S0036024410070174.
8. **Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Y.D.** Comparison of electronegativities of groups of certain organic and inorganic molecules. *Russ. J. Appl. Chem.* 2011. V. 84(9). N 9. P. 1626-1628.
9. **Rusakova N.P., Kotomkin A.V., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D.** Quantum-chemical study of electronic effects in molecules of fluoroalkanes. *Vestn. TvGU. Ser.: Khimiya.* 2014. N 1. P. 69-75 (in Russian).
10. **Kotomkin A.V., Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D.** Investigation of electronic parameters and electro-negativity of groups of monofluoroalkane radicals  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-C}^*\text{HF}$ . *Vestn. TvGU. Ser.: Khimiya.* 2014. N 2. P. 76-81 (in Russian).
11. **Kotomkin A.V., Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D.** Investigation of electronic parameters and electro-negativity of radical groups of monofluoroalkyl radicals  $\text{C}^*\text{H}_2\text{-(CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{F}$ . *Vestn. TvGU. Ser.: Fizika.* 2014. N 1. P. 35-44 (in Russian).

13. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Электронные параметры дифторалканов. *Вестн. ТвГУ. Сер.: Химия*. 2015. № 2. С. 5-11.
14. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Электронные параметры радикалов дифторалканов. *Вестн. ТвГУ. Сер.: Химия*. 2015. № 4. С. 5-12.
15. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Сравнение влияния F-заместителей и свободной валентности на электронные параметры молекул и радикалов фторалканов. *Вестн. НовГУ. Сер.: Физ.-математ. науки*. 2015. № 6 (89). С. 48-51.
16. Русакова Н.П., Туровцев В. В., Орлов Ю.Д., Чернова Е.М., Котомкин А.В. Распределения электронной плотности соединений n-нонана с фтор-, сера- и кислород-содержащими заместителями. *Вестн. ТвГУ. Сер.: Физика*. 2014. № 3. С. 3-13.
17. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Изучение влияния свободной валентности на электронное строение в n-алкенах. *Вестн. технол. ун-та*. 2015. Т. 18. № 19. С. 19-21.
18. Русакова Н.П., Туровцев В. В., Орлов Ю.Д. Сравнительный анализ электронного строения и электроотрицательности групп неразветвленных простых эфиров сульфокислотной кислоты. *Журн. структур. химии*. 2015. Т. 56. № 1. С. 29-33. DOI: 10.1134/S0022476615010047.
19. Туровцев В.В., Чернова Е.М., Орлов Ю.Д. Изучение индуктивного и стерического эффектов в нормальных спиртах. *ЖСХ*. 2015. Т. 56. № 2. С. 225-231.
20. Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Туровцев Р.В., Орлов Ю.Д. Распределение электронной плотности в n-мононитроалканах. *ЖФХ*. 2012. Т. 86. № 7. С. 1188-1193.
21. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Электронное строение n-мононитроалкильных радикалов. *Химич. физика*. 2014. Т. 33. № 1. С. 3-9. DOI: 10.7868/S0207401X14010130.
22. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш. Термохимия органических свободных радикалов. М.: Наука. 2001. 304 с.
23. Quinonez P.B., Vila A., Grana A.M., Mosquera R.A. AIM study on the influence of fluorine atoms on the alkyl chain. *Chem. Phys.* 2003. N 287. P. 227-236.
24. Frisch M.J., Trucks G.W. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA. 2007.
25. Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Зависимость расчетных значений длин связей от метода расчета и базиса. *Вестн. Башкирск. ун-та*. 2008. Т. 13. № 3 (I). С. 758-760.
26. Keith T.A. AIMAll (Version 11.09.18, Professional). 2010. <http://aim.tkgristmill.com>.
12. Kotomkin A.V., Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. Electronic parameters of 1,1 difluoroalkane molecules. *Vestn. Kazan. tekhnol. un-ta*. 2015. V. 18. N 13. P. 23-25 (in Russian).
13. Kotomkin A.V., Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. Electronic parameters of difluoroalkanes. *Vestn. TvGU. Ser.: Khimiya*. 2015. N 2. P. 5-11 (in Russian).
14. Kotomkin A.V., Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. Electronic parameters of difluoroalkane radicals. *Vestn. TvGU. Ser.: Khimiya*. 2015. N 4. P. 5-12 (in Russian).
15. Kotomkin A.V., Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. Comparison of the effect of F-substituents and free valency on the electronic parameters of the molecules and radicals of fluoroalkanes. *Vestn. NovSU. Ser.: Fiz.-matemat. nauki*. 2015. N 6 (89). P. 48-51 (in Russian).
16. Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D., Chernova E.M., Kotomkin A.V. Distributions of electron density of n-nonane compounds with fluorine, sulfur- and oxygen-containing substituents. *Vestn. TvGU. Ser.: Fizika*. 2014. N 3. P.3-13 (in Russian).
17. Chernova E.M., Sitnikov V.N., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. Study of the effect of free valence on the electron structure in n-alkenes. *Vestn. Tekhnol. Un-ta*. 2015. V. 18. N 19. P. 19-21 (in Russian).
18. Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Y.D. Comparative analysis of the electronic structure and electronegativity of groups of unbranched ethers of sulphonylate acid. *J. Struct. Chem.* 2015. V. 56. N 1. P. 22-26. DOI: 10.1134/S0022476615010047.
19. Turovtsev V.V., Chernova E.M., Orlov Yu.D. A study of inductive and steric effects in normal alcohols. *J. Struct. Chem.* 2015. V. 56. N 2. P. 209-215. DOI: 10.1134/S002247661502002X.
20. Turovtsev V.V., Orlov M.Yu., Turovtsev P.V., Orlov Y.D. Distribution of electronic density in n-monoalkanes. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2012. V. 86. N 7. P. 1073-1078. DOI: 10.1134/S0036024412070308.
21. Turovtsev V.V., Orlov Y.D. Electronnoe stroenie n-monoalkilnykh radikalov. *Zhurn.Fizich. Khim.* 2014. V. 33. N 1. P. 3-9 (in Russian). DOI: 10.7868/S0207401X14010130.
22. Orlov Yu.D., Lebedev Yu.A., Saifullin I.Sh. Thermochemistry of organic free radicals. M.: Nauka. 2001. 304 p. (in Russian).
23. Quinonez P.B., Vila A., Grana A.M., Mosquera R.A. AIM study on the influence of fluorine atoms on the alkyl chain. *Chem. Phys.* 2003. N 287. P. 227-236.
24. Frisch M.J., Trucks G.W. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA. 2007.
25. Orlov M.Ju., Turovcev V.V., Orlov Yu.D. Dependence of calculated values of bond lengths on the calculation method and basis. *Vestn. Bashkirsk. un-ta*. 2008. V. 13. N 3 (I). P. 758-760 (in Russian).
26. Keith T.A. AIMAll (Version 11.09.18, Professional). 2010. <http://aim.tkgristmill.com>.

Поступила в редакцию 27.10.2017  
Принята к опубликованию 08.10.2018

Received 27.10.2017  
Accepted 08.10.2018