

Взаимосвязь строение-свойство для фторалканов

А.В. Котомкин, Ю.Д. Орлов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33

prospectpobedy@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.493

Аннотация: Методом G4 рассчитаны энтальпии образования (ΔH_f^0) для молекул $CH_3-(CH_2)_n-CH_2F$, где $3 \leq n \leq 5$, $CH_3-(CH_2)_n-CHF_2$, где $3 \leq n \leq 4$, $CH_2F-(CH_2)_3-CH_2F$, $CHF_2-(CH_2)_3-CHF_2$, $CF_3-(CH_2)_3-CHF_2$, $CF_3-(CH_2)_3-CF_3$, $CHF_2-(CH_2)_3-CH_2F$, $CF_3-(CH_2)_3-CH_2F$, фторзамещенных изобутана $C_4H_mF_k$, где $0 \leq m \leq 9$, $k=10-m$ и неопентана $C_5H_mF_k$, где $0 \leq m \leq 11$, $k=12-m$. Вместе с ранее вычисленными значениями ΔH_f^0 для молекул фторэтанов, фторбутанов и фторпропанов они образовали обучающее множество из 180 величин. Предложена схема вычисления энтальпии образования молекул M : $\Delta H_f^0(M)_{add} = \sum \Delta H_f^0(R) + a \cdot \Delta H_f^0(F-F)_{1,2} + b \cdot \Delta H_f^0(F-F)_{1,3} + c \cdot \Delta H_f^0(F-F)_{1,4}$, где $\Delta H_f^0(R)$ – вклады в энтальпию групп R ($R = CH_3, CH_2, CH, C, CH_2F, CHF_2, CF_3, CHF, CF_2, CF$), $\Delta H_f^0(F-F)_{1,2}$, $\Delta H_f^0(F-F)_{1,3}$, $\Delta H_f^0(F-F)_{1,4}$ – вклады взаимодействия двух атомов фтора, связанных с атомами углерода через одну, две и три связи C-C соответственно, a, b, c – количество фтор-фтор взаимодействий через одну, две и три связи C-C соответственно. Найдены величины всех вкладов. Сравнением показана значительно большая эффективность предложенной схемы по сравнению с простым аддитивно-групповым подходом.

Ключевые слова: взаимосвязь «строение-свойство», термодинамические свойства, аддитивная модель, электронное строение, энтальпия образования, квантовая теория атомов в молекуле, электронная плотность, фторалканы, изобутан, неопентан.

1. Введение

Фторсодержащих органические соединения широко применяются в промышленности для получения фреонов, тефлонов, термо- и химически стойких материалов, материалов для медицины и т.д. В то же время для этих веществ недостаточно экспериментальных данных по термодинамическим характеристикам, важнейшей из которых является стандартная энтальпия образования из простых веществ ΔH_f^0 .

Важным инструментом прогнозирования термодинамических свойств органических веществ служат аддитивные модели, основанные на взаимосвязи «строение-свойство» (Quantitative Structure – Property Relationship – QSPR) [1-2]. В подобных методах неизвестный экстенсивный параметр соединения может быть найден как сумма известных парциальных вкладов его фрагментов (атомов, групп, связей и т.д.). Использование аддитивных схем встречает ряд трудностей при оценке свойств некоторых классов веществ, в том числе для органических соединений фтора [3-5]. В рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (The quantum theory of atoms in molecules – QTAIM) [6-14] это объясняется сильным индуктивным влиянием фтора на распределении электронной

плотности $\rho(r)$. Химически одинаковые фрагменты, имеющие разное электронное строение, будут вносить разные вклады в термодинамические свойства молекул, то есть не будут переносимыми. Многообразие применения и недостаток данных по энтальпиям образования порождает необходимость в инструменте для быстрой и точной оценки ΔH_f^0 фторсодержащих соединений, что делает актуальным усовершенствование аддитивных схем с учетом внутримолекулярных взаимодействий.

2. Постановка задачи

Конкретизация феноменологических моделей «строение-свойство» для фторалканов [3-5] встретила ряд указанных затруднений. Во-первых, сильное индуктивное влияние фтора, распространяющееся на 4 соседние группы CH_2 [9-14] вдоль углеводородной цепи, которое ограничивает переносимость фрагментов. Во-вторых, экспериментальные значения термодинамических свойств найдены только для малой доли фторалканов. Так, в [16] имеются значения ΔH_f^0 только для 14 соответствующих соединений. Целью данной работы является поиск количественной корреляции «строение-свойство» для энтальпий образования фторалканов, учитывающей влияние атомов фтора вдоль цепи молекулы.

3. Результаты

Имеющихся в литературе экспериментальных значений ΔH_f^0 недостаточно для построения надежной корреляционной модели. Поэтому в качестве базы реперных значений было решено использовать величины энтальпий образования, рассчитанные современными квантово-механическими методами $\Delta_f H_{calc}^0$. Значения $\Delta_f H_{calc}^0$, найденные методом $G-4$ для молекул фторпропанов и фторэтанов взяты из [11], для фторбутанов - из [14]. Дополнительно в работе были рассчитаны значения энтальпий образования для фторалканов вида $CH_3-(CH_2)_n-CH_2F$, где $3 \leq n \leq 5$, $CH_3-(CH_2)_n-CHF_2$, $CH_3-(CH_2)_n-CF_3$ где $3 \leq n \leq 4$, $CH_2F-(CH_2)_3-CH_2F$, $CHF_2-(CH_2)_3-CHF_2$, $CF_3-(CH_2)_3-CHF_2$, $CF_3-(CH_2)_3-CF_3$, $CHF_2-(CH_2)_3-CH_2F$, $CF_3-(CH_2)_3-CH_2F$, фторзамещенных изобутана $C_4H_mF_k$, где $0 \leq m \leq 9$, $k=10-m$ и неопентана $C_5H_mF_k$, $0 \leq m \leq 11$, $k=12-m$. Для расчета энтальпии образования $\Delta_f H_{calc}^0$ молекул использовалось соотношение:

$$\Delta H_f^0(M) = H(M) - [\sum H(A) - \sum \Delta H_f^0(A)], \quad (1)$$

где $H(A)$ и $H(M)$ – соответственно энтальпии атомов A составляющих соединение M и энтальпии соединения, $\Delta H_f^0(A)$ – энтальпия образования

атомов. Значения $H(A)$ и $H(M)$ были получены методом $G-4$ [17]. Значения $\Delta H_f^0(A)$ взяты из [14]: $\Delta H_f^0(F) = 79,34$ кДж/моль, $\Delta H_f^0(H) = 218$ кДж/моль, $\Delta H_f^0(C) = 716,67$ кДж/моль. Все рассчитанные в работе величины $\Delta H_{f,calc}^0$ приведены в Таблицах 1-3. Всего обучающее множество включило энтальпии образования 180 фторсодержащих молекул.

Таблица 1. Рассчитанные значения энтальпий образования $\Delta H_{f,calc}^0$ (кДж/моль) фторзамещенных алканов.

Молекула	$\Delta H_{f,calc}^0$	Молекула	$\Delta H_{f,calc}^0$
$CH_3-(CH_2)_3-CH_2F$	-333,9	$CH_2F-(CH_2)_3-CH_2F$	-518,2
$CH_3-(CH_2)_4-CH_2F$	-355,4	$CHF_2-(CH_2)_3-CHF_2$	-978,4
$CH_3-(CH_2)_5-CH_2F$	-377,0	$CF_3-(CH_2)_3-CHF_2$	-1228,4
$CH_3-(CH_2)_3-CHF_2$	-564,8	$CF_3-(CH_2)_3-CF_3$	-1477,1
$CH_3-(CH_2)_4-CHF_2$	-586,4	$CHF_2-(CH_2)_3-CH_2F$	-749,7
$CH_3-(CH_2)_3-CF_3$	-815,8	$CF_3-(CH_2)_3-CH_2F$	-999,0
$CH_3-(CH_2)_4-CF_3$	-837,3		

Первым этапом было использование аддитивно-группового подхода, в котором значение ΔH_f^0 молекулы M находится как сумма вкладов групп:

$$\Delta H_f^0(M)_{add} = \sum \Delta H_f^0(R), \quad (2)$$

где $\Delta H_f^0(R)$ – вклады групп $R = CH_3, CH_2, CH, C, CH_2F, CHF_2, CF_3, CHF, CF_2, CF$. Значения $\Delta H_f^0(CH_3), \Delta H_f^0(CH_2), \Delta H_f^0(CH), \Delta H_f^0(C)$ были взяты из [18], остальные вклады были найдены методом наименьших квадратов. На примере молекулы $CHF_2-CHF-CHF-CHF_2$ энтальпия образования рассчитывается следующим образом:

$\Delta H_f^0(CHF_2-CHF-CHF-CHF_2)_{add} = 2 \cdot \Delta H_f^0(CHF_2) + 2 \cdot \Delta H_f^0(CHF) = -1308,7$ кДж/моль, рассчитанное значение энтальпии для этой молекулы $\Delta H_f^0(CHF_2-CHF-CHF-CHF_2)_{calc} = -1299,8$ [14], следовательно невязка $\Delta = |\Delta H_f^0_{add} - \Delta H_f^0_{calc}| = 8,9$ кДж/моль. Средняя невязка для метода $\Delta = 17,0$ кДж/моль, максимальная невязка – 53,8 кДж/моль. Такое большое расхождение подтверждает необходимость учета различий электронного строения соединений.

Для усовершенствования метода были введены вклады обусловленные установленным [9-14] взаимодействием атомов фтора: $\Delta H_f^0(F-F)_{1,2}$ – вклад взаимодействия двух атомов F , связанных с

соседними атомами углерода (через одну связь $C-C$), $\Delta H_f^0(F-F)_{1,3}$ – вклад взаимодействия двух атомов F , связанных с атомами углерода через две связи $C-C$, $\Delta H_f^0(F-F)_{1,4}$ – вклад взаимодействия атомов F , связанных с атомами углерода через три связи $C-C$. Вклад $\Delta H_f^0(F-F)_{1,5}$ (вклад взаимодействия атомов F , связанных с атомами углерода через четыре связи $C-C$) не был определен из-за ограниченного обучающего множества значений, однако полученные результаты позволяют полагать, что он должен быть достаточно мал.

Таблица 2. Рассчитанные значения энтальпий образования $\Delta H_{f\text{calc}}^0$ фторзамещенных изобутана, в кДж/моль.

Молекула	$\Delta H_{f\text{calc}}^0$	Молекула	$\Delta H_{f\text{calc}}^0$
$(CH_3)_2-(CH)-(CH_2F)$	-321,6	$(CH_3)_2-(CF)-(CH_2F)$	-533,5
$(CH_3)-(CH)-(CH_2F)_2$	-504,6	$(CH_3)-(CF)-(CH_2F)_2$	-706,9
$(CH_3)_2-(CH)-(CHF_2)$	-551,7	$(CH_3)_2-(CF)-(CHF_2)$	-751,2
$(CH_2F)_3-(CH)$	-684,1	$(CH_2F)_3-(CF)$	-877,8
$(CH_3)-(CH)-(CHF_2)(CH_2F)$	-730,5	$(CH_3)-(CF)-(CHF_2)(CH_2F)$	-926,8
$(CH_3)_2-(CH)-(CF_3)$	-801,6	$(CH_3)_2-(CF)-(CF_3)$	-999,1
$(CHF_2)-(CH)-(CH_2F)_2$	-898,4	$(CHF_2)-(CF)-(CH_2F)_2$	-1080,6
$(CH_3)-(CH)-(CH_2F)(CF_3)$	-977,9	$(CH_3)-(CF)-(CH_2F)(CF_3)$	-1165,9
$(CH_3)-(CH)-(CHF_2)_2$	-947,3	$(CH_3)-(CF)-(CHF_2)_2$	-1125,3
$(CH_3)-(CH)-(CHF_2)(CF_3)$	-1196,2	$(CH_3)-(CF)-(CHF_2)(CF_3)$	-1372,5
$(CHF_2)_2-(CH)-(CH_2F)$	-1111,0	$(CHF_2)_2-(CF)-(CH_2F)$	-1281,2
$(CH_2F)_2-(CH)-(CF_3)$	-1147,3	$(CH_2F)_2-(CF)-(CF_3)$	-1325,2
$(CHF_2)_3-(CH)$	-1324,6	$(CHF_2)_3-(CF)$	-1479,7
$(CH_3)-(CH)-(CF_3)_2$	-1435,7	$(CH_3)-(CF)-(CF_3)_2$	-1609,1
$(CH_2F)(CHF_2)-(CH)-(CF_3)$	-1359,5	$(CH_2F)(CHF_2)-(CF)-(CF_3)$	-1526,9
$(CHF_2)_2-(CH)-(CF_3)$	-1569,9	$(CHF_2)_2-(CF)-(CF_3)$	-1724,6
$(CH_2F)-(CH)-(CF_3)_2$	-1597,6	$(CH_2F)-(CF)-(CF_3)_2$	-1763,2
$(CHF_2)-(CH)-(CF_3)_2$	-1808,3	$(CHF_2)-(CF)-(CF_3)_2$	-1961,5
$(CF_3)_3-(CH)$	-2037,9	$(CF_3)_3-(CF)$	-2191,6
$(CH_3)_3-(CF)$	-356,8		

Таким образом, ΔH_f^0 представляется как:

$$\Delta H_f^0(M)_{add} = \sum \Delta H_f^0(R) + a \cdot \Delta H_f^0(F-F)_{1,2} + b \cdot \Delta H_f^0(F-F)_{1,3} + c \cdot \Delta H_f^0(F-F)_{1,4}, \quad (3)$$

где a , b , c – количество взаимодействий $F-F$ через одну, две и три связи $C-C$ соответственно.

Таблица 3. Рассчитанные значения энтальпий образования $\Delta H_{f,calc}^0$ фторзамещенных неопентана, в кДж/моль.

Молекула	$\Delta H_{f,calc}^0$	Молекула	$\Delta H_{f,calc}^0$
$(CH_3)_3-C-(CH_2F)$	-356,5	$(CH_3)-C-(CH_2F)(CHF_2)(CF_3)$	-1399,5
$(CH_3)_2-C-(CH_2F)_2$	-535,3	$(CH_2F)_3-C-(CF_3)$	-1353,4
$(CH_3)_3-C-(CHF_2)$	-586,2	$(CH_2F)_2-C-(CHF_2)(CF_3)$	-1562,9
$(CH_3)_3-C-(CF_3)$	-835,4	$(CH_3)(CH_2F)-C-(CF_3)_2$	-1635,0
$(CH_3)_2-C-(CH_2F)(CHF_2)$	-764,3	$(CH_2F)-C-(CHF_2)_3$	-1536,1
$(CH_3)-C-(CH_2F)_3$	-721,3	$(CH_3)-C-(CHF_2)_2(CF_3)$	-1612,8
$(CH_2F)_4-C$	-899,5	$(CH_3)-C-(CHF_2)(CF_3)_2$	-1842,9
$(CH_3)-C-(CHF_2)(CH_2F)_2$	-929,2	$(CH_2F)_2-C-(CF_3)_2$	-1790,0
$(CHF_2)_2-C-(CH_3)_2$	-975,3	$(CHF_2)_4-C$	-1745,2
$(CH_3)_2-C-(CH_2F)(CF_3)$	-1012,1	$(CH_2F)-C-(CHF_2)_2(CF_3)$	-1769,6
$(CH_3)_2-C-(CHF_2)(CF_3)$	-1232,0	$(CH_3)-C-(CF_3)_3$	-2078,6
$(CH_3)-C-(CH_2F)(CHF_2)_2$	-1160,0	$(CHF_2)_3-C-(CF_3)$	-1960,0
$(CH_3)-C-(CH_2F)_2(CF_3)$	-1176,9	$(CH_2F)-C-(CHF_2)(CF_3)_2$	-2005,2
$(CHF_2)_3-C-(CHF_2)$	-1103,3	$(CH_2F)-C-(CF_3)_3$	-2234,5
$(CH_3)-C-(CHF_2)_3$	-1373,7	$(CHF_2)_2-C-(CF_3)_2$	-2195,9
$(CHF_2)_2-C-(CHF_2)_2$	-1326,6	$(CHF_2)-C-(CF_3)_3$	-2436,9
$(CH_3)_2-C-(CF_3)_2$	-1470,4	$(CH_2F)_2-C-(CF_3)_2$	-1790,0

Таблица 4. Вклады в ΔH_f^0 фторалканов, в кДж/моль.

$\Delta H_f^0(CH_3)$	-41,04	$\Delta H_f^0(CH)$	-13,39
$\Delta H_f^0(CH_2F)$	-227,3	$\Delta H_f^0(CF)$	-228,45
$\Delta H_f^0(CHF_2)$	-455,14	$\Delta H_f^0(C)$	-1,69
$\Delta H_f^0(CF_3)$	-709,8	$\Delta H_f^0(F-F)_{1,2}$	8,83
$\Delta H_f^0(CH_2)$	-21,76	$\Delta H_f^0(F-F)_{1,3}$	3,57
$\Delta H_f^0(CHF)$	-227,34	$\Delta H_f^0(F-F)_{1,4}$	1,40
$\Delta H_f^0(CF_2)$	-471,15	$\Delta H_f^0(F-F)_{1,5}$?

Значения всех вкладов, найденные методом наименьших квадратов,

приведены в Таблице 4. Так например, энтальпия образования $CHF_2 - CHF - CHF - CHF_2$ рассчитывается следующим образом: $\Delta H_f^0(CHF_2 - CHF - CHF - CHF_2)_{add} = 2 \cdot \Delta H_f^0(CHF_2) + 2 \cdot \Delta H_f^0(CHF) + 5 \cdot \Delta H_f^0(F - F)_{1,2} + 4 \cdot \Delta H_f^0(F - F)_{1,3} + 4 \cdot \Delta H_f^0(F - F)_{1,4} = -1300,9$ кДж/моль, то есть невязка $\Delta = 1,1$ кДж/моль. Средняя невязка модели составила 3,8 кДж/моль, что имеет тот же порядок, что и средняя погрешность экспериментальных данных ΔH_f^0 фторалканов, максимальная невязка равна 18,3 кДж/моль.

4. Выводы

В работе рассчитаны энтальпии образования для фторалканов вида $CH_3 - (CH_2)_n - CH_2F$, где $3 \leq n \leq 5$, $CH_3 - (CH_2)_n - CHF_2$, где $3 \leq n \leq 4$, $CH_2F - (CH_2)_3 - CH_2F$, $CHF_2 - (CH_2)_3 - CHF_2$, $CF_3 - (CH_2)_3 - CHF_2$, $CF_3 - (CH_2)_3 - CF_3$, $CHF_2 - (CH_2)_3 - CH_2F$, $CF_3 - (CH_2)_3 - CH_2F$, фторзамещенных изобутана $C_4H_mF_k$, где $0 \leq m \leq 9$, $k = 10 - m$ и неопентана $C_5H_mF_k$, $0 \leq m \leq 11$, $k = 12 - m$. На основе 180 реперных значений $\Delta H_{f,calc}^0$ предложена корреляция «строение-свойство» для ΔH_f^0 молекул фторалканов. Показана большая точность модели в сравнении с простым аддитивно-групповым подходом.

Библиографический список:

1. Lang, L. Quantum definition of molecular structure / L. Lang, H.M. Cezar, L. Adamowicz, T.B. Pedersen // Journal of the American Chemical Society. – 2024. – V. 146. – I. 3. – P. 1760-1764. DOI: /10.1021/jacs.3c11467.
2. Leppanen, E. Structure – property relationship on carbon electrochemistry / E. Leppanen, M. Akhondian, S. Sainio, Ja. Etula, O. Pitkanen, T. Laurilla // Carbon. – 2022. – V. 200. – P. 375-389. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.08.076.
3. Колесов, В.П. Термохимия галогензамещенных этана / В.П. Колесов, Т.С. Папина // Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – Вып. 5. – С. 754-776. DOI: 10.1070/RC1983v052n05ABEH002829.
4. Орлов, Ю.Д. Расчет энтальпий образования свободных радикалов и энергий диссоциации химических связей по методу групповых вкладов. Сообщение 3. Соединения с электроотрицательными заместителями. / Ю.Д. Орлов, Ю.А. Лебедев, Б.Л. Корсунский // Известия Академии наук СССР. Серия химическая. – 1984. – № 7. – С. 1550-1555.
5. Орлов, Ю.Д. Определение энтальпий образования органических свободных радикалов по энергиям диссоциации связей. Сообщение 2. Галогензамещенные радикалы / Ю.Д. Орлов, Р.Х. Зарипов, Ю.А. Лебедев // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1998. – № 4. – С. 643-646.
6. Бейдер, Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
7. Mezey, P.G. Quantum chemical shape: new density domain relations for the topology of molecular bodies, functional groups, and chemical bonding / P.G. Mezey // Canadian Journal of Chemistry. – 1994. – V. 72. – № 3. – P. 928-935. DOI: 10.1139/v94-120.
8. 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 Computer Sciences. – 1999. – V. 39. – I. 2. – P. 224-230. DOI: 10.1021/ci980072y.
9. Котомкин, А.В. Электронные параметры 1,1,1-трифторалканов / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2019. – Т. 62. – № 1. – С. 31-37. DOI: 10.6060/ivkkt201962fp.5517.
10. 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.

11. **Котомкин, А.В.** Квантово-механический расчет структурных и энергетических характеристик C₂ и C₃ фторалканов / А.В. Котомкин, Ю.Д. Орлов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 456-464. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.456.
12. **Котомкин, А.В.** Электронные параметры монофторалканов / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2016. – № 4. – С. 88-94.
13. **Котомкин, А.В.** Электронные параметры структурных изомеров к,к-дифтороктана / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 438-445. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.438.
14. **Котомкин, А.В.** Квантово-механический расчет структурных и энергетических характеристик фторзамещенных бутана / А.В. Котомкин, Ю.Д. Орлов Е.М. Чернова, // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2024. – № 1. – С. 20-29. DOI: 10.26456/vtchem2024.1.3.
15. **Quiñónez, P.V.** AIM study on the influence of fluorine atoms on the alkyl chain / P.V. Quiñónez, A. Vila, A.M. Graña, R.A. Mosquera // Chemical Physics. – 2003. – V. 287. – I. 1-2. – P. 227-236. DOI: 10.1016/S0301-0104(02)00993-X.
16. NIST chemistry webbook, NIST standard reference database number 69. – Режим доступа: <http://webbook.nist.gov>. – 1.01.2024. DOI: 10.18434/T4D303.
17. **Curtiss, L.A.** Gaussian-4 theory / L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari // The Journal of Chemical Physics. – 2007. – V. 126. – I. 8. – P. 084108-1-084108-12. DOI: 10.1063/1.2436888.
18. **Орлов, М.Ю.** Энтальпии образования алкильных радикалов / М.Ю. Орлов, Е.М. Чернова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2014. – № 12. – С. 2620-2624.

References:

1. Lang L., Cezar H.M., Adamowicz L., Pedersen T.B. Quantum definition of molecular structure, *Journal of the American Chemical Society*, 2024, vol 146, № 3, pp. 1760-1764. DOI: /10.1021/jacs.3c11467.
2. Leppanen E., Akhoundian M., Sainio S. et al. Structure – property relationship on carbon electrochemistry, *Carbon*, 2022, vol. 200, pp. 375-389. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.08.076.
3. Kolesov V.P., Papina T.S. Thermochemistry of haloethanes, *Russian Chemical Reviews*, 1983, vol. 52, issue 5, pp. 425-429. DOI: 10.1070/RC1983v052n05ABEH002829.
4. Orlov Yu.D., Lebedev Yu.A., Korsunskii B.L. Calculation of the enthalpies of formation of free radicals and the energies of dissociation of chemical bonds by the group contribution method. Communication 3. Compounds with electronegative substituents, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 1984, vol. 33, issue. 7, pp. 1424-1428. DOI: 10.1007/BF00956518.
5. Orlov Yu.D., Zaripov R.Kh., Lebedev Yu.A. Determination of enthalpies of formation of organic free radicals from bond dissociation energies 2. Halosubstituted radicals, *Russian Chemical Bulletin*, 1998, vol. 47, issue 4, pp. 621-624. DOI: 10.1007/BF02495965.
6. Bader R.F.W. Atoms in molecules: a quantum theory, International series of monographs on chemistry,
7. Mezey P.G. Quantum chemical shape: new density domain relations for the topology of molecular bodies, functional groups, and chemical bonding, *Canadian Journal of Chemistry*, 1994, vol. 72, no. 3, pp. 928-935. DOI: 10.1139/v94-120.
8. Mezey P.G. Holographic electron density shape theorem and its role in drug design and toxicological risk assessment, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 1999, vol. 39, issue 2, pp. 224-230. DOI: 10.1021/ci980072y.
9. Kotomkin A.V., Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. Elektronnyye parametry 1,1,1–trifloralkanov [Electronic parameters of 1,1,1–trifluoroalkanes], *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya [The Journal ChemChemTech]*, 2019, vol. 62, no. 1, pp. 31-37. DOI: 10.6060/ivkkt201962fp.5517. (In Russian).
10. Kotomkin A.V., Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. Elektronnyye parametry molekul ryada 1,1 difloralkanov [Electronic parameters of molecules of the 1,1 difluoroalkanes series], *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of the Technological University]*, 2015, vol. 18, no. 13, pp. 23-25. (In Russian).
11. Kotomkin A.V., Orlov Yu.D. Kvantovo-mekhanicheskij raschet struktornykh i energeticheskikh kharakteristik C₂ i C₃ ftoralkanov [Quantum-mechanical calculation of the structural and energetic characteristics of the fluorinealkanes], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 456-464. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.456. (In Russian).
12. Kotomkin A.V., Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. Elektronnyye parametry monofloralkanov [The

electron parameters of the monofluoroalkanes], *Vestnik TvGU, seriya «Khimiya» [Bulletin of Tver State University, series «Chemistry»]*, 2016, no. 4, pp. 88-94. (In Russian).

13. Kotomkin A.V., Rusakova N.P., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. Elektronnyye parametry strukturnykh izomerov k,k-difloroktana [Electron parameters of the structural isomers of k,k-difluorooctane], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 438-445. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.438. (In Russian).

14. Kotomkin A.V., Orlov Yu.D. Kvantovo-mekhanicheskij raschet strukturnykh i energeticheskikh kharakteristik ftorzameshchennykh butana [Quantum-mechanical calculation of the structural and energetic characteristics of the fluorinated butanes], *Vestnik TvGU, seriya «Khimiya» [Bulletin of Tver State University, series «Chemistry»]*, 2023, issue 1, pp. 20-29. DOI: 10.26456/vtchem2024.1.3. (In Russian).

15. Quiñónez P.B., Vila A., Graña A.M., Mosquera R.A. AIM study on the influence of fluorine atoms on the alkyl chain, *Chemical Physics*, 2003, vol. 287, issue 1-2, pp. 227-236. DOI: 10.1016/S0301-0104(02)00993-X.

16. NIST chemistry webbook, NIST standard reference database number 69. Available at: <http://webbook.nist.gov>. (accessed 1.01.2024). DOI: 10.18434/T4D303.

17. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory, *The Journal of Chemical Physics*, 2007, vol. 126, issue 8, pp. 084108-1-084108-12. DOI: 10.1063/1.2436888.

18. Orlov M.Yu., Chernova E.M., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. Enthalpies of formation of alkyl radicals, *Russian Chemical Bulletin*, 2014, vol. 63, issue 12, pp. 2620-2624. DOI: 10.1007/s11172-014-0788-z.

Short Communications

Structure – property relationship for the fluorinealkanes

A.V. Kotomkin, Yu.D. Orlov

Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.493

Abstract: The enthalpy of formation ($\Delta_f H^0$) of molecules $CH_3-(CH_2)_n-CH_2F$, where $3 \leq n \leq 5$, $CH_3-(CH_2)_n-CHF_2$ ($3 \leq n \leq 4$), $CH_2F-(CH_2)_3-CH_2F$, $CHF_2-(CH_2)_3-CHF_2$, $CF_3-(CH_2)_3-CHF_2$, $CF_3-(CH_2)_3-CF_3$, $CHF_2-(CH_2)_3-CH_2F$, $CF_3-(CH_2)_3-CH_2F$, fluorinated isobutane $C_4H_mF_k$, where $0 \leq m \leq 9$, $k = 10 - m$, and neopentane $C_5H_mF_k$, where $0 \leq m \leq 11$, $k = 12 - m$ has been calculated by the G4 method. Within the $\Delta_f H^0$ for molecules of fluoroethanes, fluorobutanes, and fluoropropanes this values has been formed learning sample, which totally includes 180 values. The calculation scheme for the enthalpy of formation of fluorine-containing molecules M have been proposed: $\Delta_f H^0_{add}(M) = \sum \Delta_f H^0(R) + a \cdot \Delta_f H^0(F-F)_{1,2} + b \cdot \Delta_f H^0(F-F)_{1,3} + c \cdot \Delta_f H^0(F-F)_{1,4}$, where $\Delta_f H^0(R)$ is contribution of group- R into the enthalpy of formation ($R = CH_3, CH_2, CH, C, CH_2F, CHF_2, CF_3, CHF, CF_2, CF$), $\Delta_f H^0(F-F)_{1,2}$, $\Delta_f H^0(F-F)_{1,3}$, $\Delta_f H^0(F-F)_{1,4}$ are contributions of interaction of two fluorine atoms, which bounded with the carbon atoms from one, two and three C-C bounds, respectively, a , b , c are numbers of fluorine-fluorine interactions from one, two and three C-C bounds, respectively. All the group contributions have been computed. The comparison have been shown that new scheme is more effective than the simple group-additive methods.

Keywords: *structure – property relationship, thermodynamic properties, additive model, electron structure, enthalpy of formation, quantum theory of atoms in molecules, electron density, fluorine alkanes, isobutene, neopentane.*

Котомкин Алексей Викторович – старший преподаватель кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

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

Alexei V. Kotomkin – Senior Lecturer, General Physics Department, Tver State University

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

Поступила в редакцию/received: 05.09.2024; после рецензирования/reviced: 29.09.2024; принята/accepted 02.10.2024.